

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> В.Я. ГОЦУЛЬСЬКИЙ,<sup>1</sup> М.П. МАЛОМУЖ,<sup>2</sup> М.В. СТИРАНЕЦЬ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра молекулярної фізики  
(Просп. Глушкова, 4, Київ 03127; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

<sup>2</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, фізичний факультет  
(Вул. Пастера, 42, Одеса 65026)

## РЕФРАКТОМЕТРІЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕТАНОЛУ ПОБЛИЗУ ОСОБЛИВОЇ ТОЧКИ КОНТРАКЦІЇ

УДК 538.9

*Робота присвячена експериментальному дослідженню концентраційної залежності показника заломлення в рівноважних водних розчинах етанолу. Увага приділяється околу особливої точки, яка визначається як точка перетину кривих концентраційних залежностей контракції при різних температурах або як точка, в якій спостерігається максимум інтенсивності молекулярного розсіяння світла. Показано, що в околі особливої точки  $0,05 < x < 0,1$  спостерігається помітне відхилення показника заломлення від його довідкових значень ( $x$  – мольна частка етанолу у розчині). Цей ефект відображає той факт, що рівноважні властивості розчинів встановлюються за декілька тижнів. Представлено аргументи на користь того, що при зазначених концентраціях система стає мікронеоднорідною.*

*Ключові слова:* водні розчини етанолу, коефіцієнт заломлення, мікронеоднорідна структура.

### 1. Вступ

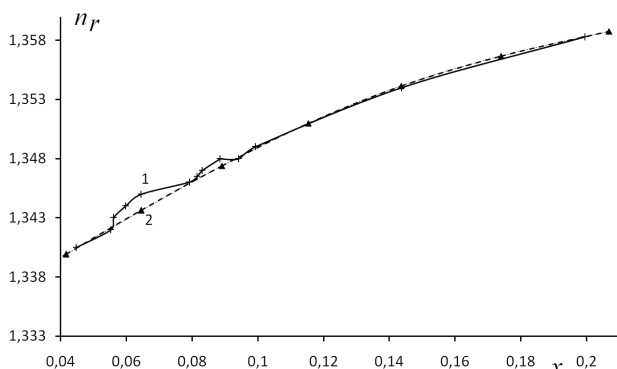
Аналіз поведінки контракції та молекулярного розсіяння світла у розбавлених водно-спиртових розчинах [1–4] показав, що в околі  $0,05 < x < 0,1$  мольних часток спирту формується область особливих термодинамічних станів. У цій області криві концентраційної залежності контракції за різних температур перетинаються в одній точці, так званій особливої точці. В її околі інтенсивність молекулярного розсіяння світла зростає на порядок і, навіть, більше [5–7].

Це свідчить про те, що в околі особливої точки розчин стає нестійким, внаслідок чого ступінь оптичної неоднорідності істотно зростає. У роботах [8–10] визначено, що розмір цих неоднорідностей: 100–1000 Å. Припущення про формува-

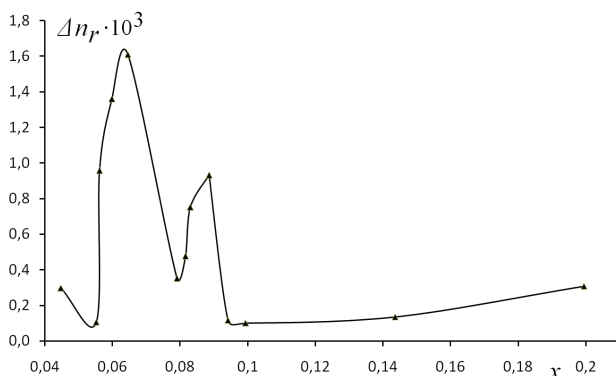
ння вказаних неоднорідностей підкріплюється також аргументами, що представлені у роботах [2, 4]. У них показано, що особливої точці розчину можна співставити розташування молекул води номолекулярними шарами навколо молекул спирту. Розчину з таким розподілом молекул відповідає мінімум ентропії, що стимулює перехід в мікронеоднорідний стан. Іншими словами, в розчині з однорідним розподілом молекул води і спирту відбувається зародження мікрообластей з децю іншим типом локальної структури або крапельок метастабільної фази [11]. Саме їх існування дозволяє природно пояснити результати експериментів [8–10] та комп'ютерних розрахунків [12].

У роботі подаються результати проведеного нами дослідження показника заломлення світла у водному розчині етанолу. Ми виходимо з того, що показник заломлення визначається поляризовно-стями різних порядків: одночастинковими, двочастинковими і т.д. Далі буде показано, що враху-

© Л.А. БУЛАВІН, В.Я. ГОЦУЛЬСЬКИЙ,  
М.П. МАЛОМУЖ, М.В. СТИРАНЕЦЬ, 2015



**Рис. 1.** Залежність показника заломлення водного розчину етанолу від мольної частки спирту в розчині при 17 °С: 1 – хрестиками позначені результати наших вимірів, 2 – трикутниками позначені довідкові дані [14, 16]. Розмір хрестика відповідає максимальній похибці вимірювання



**Рис. 2.** Різниця між виміряними значеннями показника заломлення водних розчинів етанолу та довідковими даними в околі особливої точки [14, 16]

вання лише внесків низьких порядків призводить до регулярної концентраційної залежності показника заломлення для різних температур. Разом з тим, якщо в системі будуть формуватися зародки мезоскопічних масштабів, то регулярний характер концентраційної залежності показника заломлення має порушуватись. Ми покажемо, що помітні відхилення показника заломлення від регулярної залежності спостерігаються саме в околі особливої точки.

## 2. Результати дослідження концентраційної залежності показника заломлення

Метод рефрактометрії традиційно належить до експрес-методів аналізу концентрації розчинів, в

тому числі, і водних розчинів етанолу [13–15]. Незважаючи на це, існуючі довідкові дані, як правило, являють собою таблиці з кроком концентрації в 0,05 масової частки [14]. Використовують також екстраполяційні залежності для оптичного показника заломлення типу [16]:

$$n_r = 1 + (0,3336 + 0,1239C_1 + 0,081C_2) \frac{\rho}{\rho_W(4^\circ\text{C})}, \quad (1)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – масові частки етанолу і метанолу в потрібному водному розчині, а  $\rho$ ,  $\rho_W$  – масові густини розчину і води відповідно. Відзначимо, що наведена формула задовільно описує експериментальні дані лише за концентрацій  $x < 0,1$ . У більш широкій області концентраційна залежність показника заломлення є нелінійною.

Надалі ми обмежимося вимірами показника заломлення водного розчину етанолу в інтервалі концентрацій  $0 < x < 0,2$ . Показник заломлення в подальшому тексті позначається як  $n_r$  на відміну від  $n$  – густини числа частинок. Використовується водний розчин етанолу, який було витримано після виготовлення протягом не менше двох тижнів. Згідно з [17] цей час необхідний для встановлення рівноважного стану розчину. Дотримання процедури витримання протягом декількох тижнів важливо і для водних розчинів усіх інших спиртів. Виміри проводили на рефрактометрі ІРФ-22 з похибкою  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 1 показано порівняльний хід концентраційних залежностей показника заломлення, отриманого в наших вимірах (крива 1) і побудованого за довідковими даними (крива 2) [14, 16] при 17 °С.

Як бачимо, при концентраціях  $0 < x < 0,05$  і  $x > 0,1$  наші дані повністю збігаються зі стандартними. У той самий час, в областях концентрацій  $0,05 < x < 0,08$  і  $0,08 < x < 0,1$  спостерігаються відхилення, що істотно виходять за межі похибки вимірювань. Більш рельєфно характер відхилення отриманих даних від стандартних наведено на рис. 2.

Виміри показника заломлення на розчинах, які не витримувались тривалий час, також призводять до такого ж ефекту, але результати залежать від часу, що пройшов після приготування розчину. Більш детально ці результати будуть опубліковані

окремо. Очевидно, що нетривіальний характер поведінки концентраційної залежності показника заломлення не може бути пояснений в рамках уявлень, які використовуються для опису властивостей мікрооднорідних розчинів. Це питання обговорюється в наступному параграфі.

### 3. Аналіз заломлення світла водно-спиртовими розчинами

За визначенням [18], діелектрична проникність  $\varepsilon$  однорідної і ізотропної системи визначається таким загальним виразом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{P}{E_0}, \quad (2)$$

де  $P$  – складова вектора поляризації  $\mathbf{P}$ , спрямована уздовж напруженості однорідного зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$ . В однорідних і ізотропних рідинах  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{E}_0$  і вектор поляризації системи має структуру

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \left( \langle \overleftrightarrow{\alpha}_N \rangle + \frac{\beta}{3} \langle \mathbf{D}_N^2 \rangle \overleftrightarrow{I} \right) E_0, \quad (3)$$

де  $\overleftrightarrow{\alpha}_N$  і  $\mathbf{D}_N$  – поляризованість і дипольний момент  $N$ -частинкової системи,  $V$  – її об'єм,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\overleftrightarrow{I}$  – ізотропний тензор,  $\langle \dots \rangle$  – символ усереднення по положеннях і орієнтаціях молекул.

У двочастковому наближенні поляризованість системи визначається виразом

$$\overleftrightarrow{\alpha}_N = \sum_{i=1}^N \overleftrightarrow{\alpha}_i^{(1)} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \overleftrightarrow{\alpha}_{i,j}^{(2)} + \dots, \quad (4)$$

де верхні індекси вказують порядок поляризованостей: одночастинкових, двочастинкових і т.д. Відзначимо, що розкладання поляризованості системи по парціальних внесках вперше було виконано професором І.З. Фішером, але, на жаль, не було опубліковано.

Середні значення одночастинкових внесків однакові і є добре відомими:

$$\langle \overleftrightarrow{\alpha}_i^{(1)} \rangle \Rightarrow \alpha^{(1)} \overleftrightarrow{I}, \quad \alpha^{(1)} = \frac{1}{3} \text{Sp} \overleftrightarrow{\alpha}_1^{(1)}, \quad (5)$$

де  $\text{Sp}$  – символ обчислення сліду матриці.

Поведінка двочастинкових внесків у літературі практично не обговорювалась. Тому коротко зупинимось на деяких їх важливіших властивостях.

Особливо простий вигляд тензор двочастинкової поляризованості має для благородних газів. Можна показати, що в цьому випадку має місце така оцінка:

$$\frac{1}{3} \text{Sp} \overleftrightarrow{\alpha}_2(r_{12}) \approx 4 \frac{\alpha^3}{r_{12}^6} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r_{12}^3} - \frac{2\alpha^2}{r_{12}^6}}, \quad (6)$$

де  $\alpha$  – одночастинкова поляризованість. На відстані  $\sigma$  прямого контакту між сферичними атомами знаходимо:

$$\frac{1}{3} \frac{\text{Sp} \overleftrightarrow{\alpha}_2(\sigma)}{\alpha^{(1)}} \equiv \frac{\alpha^{(2)}(\sigma)}{\alpha^{(1)}} \approx 0,01, \quad (7)$$

Неважко побачити, що середнє значення двочастинкових внесків для однорідної і ізотропної системи визначається виразом

$$\langle \overleftrightarrow{\alpha}_2(r_{ij}) \rangle = \langle \overleftrightarrow{\alpha}_2(r_{12}) \rangle = \gamma^{(2)} \overleftrightarrow{I}, \quad (8)$$

$$\gamma^{(2)} = \frac{1}{3V} \int \text{Sp} \overleftrightarrow{\alpha}_2(r_{12}) g(r_{12}) d\mathbf{r}_2,$$

де  $g(r_{12})$  – бінарна функція розподілу. Згідно з (6)

$$\text{Sp} \overleftrightarrow{\alpha}_{12}(r_{12}) g(r_{12}) = \begin{cases} 0, & r_{12} < \sigma, \\ K/r_{12}^6, & r_{12} > \sigma, \end{cases} \quad K = 4\alpha^3, \quad (9)$$

тому

$$\gamma^{(2)} \approx \frac{1}{V} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \alpha^{(2)}(\sigma). \quad (10)$$

Звідси випливає, що в двочастковому наближенні

$$\langle \overleftrightarrow{\alpha}_N \rangle = \overleftrightarrow{I} V n \left[ \alpha^{(1)} + \frac{1}{2} z \alpha^{(2)} + \dots \right], \quad (11)$$

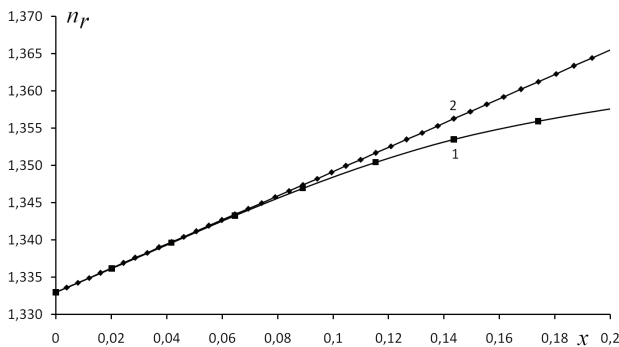
де

$$z = \frac{4\pi}{3} \sigma^3 n \quad (12)$$

– число найближчих сусідів. Комбінуючи (2), (3) та (11), для діелектричної проникності  $\varepsilon = n_r^2$  благородних газів, знаходимо

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left[ \alpha^{(1)} + \frac{1}{2} z \alpha^{(2)} + \dots \right]. \quad (13)$$

Таку ж структуру та порядок величини буде мати і внесок електронних поляризованостей молекул води та спирту.



**Рис. 3.** Залежність показника заломлення водного розчину етанолу  $n_r$  від мольної частки спирту в розчині при 20 °С: крива 1 – табличні дані згідно з [14], крива 2 – розрахунок за (17)

Аналогічно можна представити і внесок, який породжується флуктуаціями дипольних моментів молекул води і спиртів. Однак, з прийнятною точністю цим внеском на частотах видимого світла можна нехтувати. Тому показники заломлення чистих води і спиртів описуються формулами типу (13).

Роль двочастинкових внесків у поляризованість системи виявляється помітно меншою порівняно з такими, що зумовлені одночастинковими внесками, разом з тим не малою, аби нею знехтувати. Так, у випадку води для відтворення експериментальних значень її показника заломлення необхідно покласти:  $\frac{1}{2}z\alpha^{(2)}(\sigma) \sim \frac{1}{70}\alpha^{(1)}$ , що при  $z = 4$  призводить до оцінки  $\alpha^{(2)}(\sigma)/\alpha^{(1)} \approx 0,01$ , яка практично збігається з (7) (приймається, що  $\alpha_w^{(1)} = 1,45 \text{ \AA}^3$  [14]).

Для мікрооднорідної суміші молекул двох сортів можна написати аналогічний вираз:

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{n_r^2(w) - 1}{n_r^2(w) + 2} + \frac{4\pi}{3}n(x) \left[ (1-x)\alpha^{(1)} + x\alpha_2^{(1)} + \frac{1}{2}z \left( (1-x)^2\alpha_{11}^{(2)} + 2(1-x)x\alpha_{12}^{(2)} + x^2\alpha_{22}^{(2)} \right) + \dots \right]. \quad (14)$$

Концентраційна залежність показника заломлення в цьому випадку має регулярний характер. За малих концентрацій та нехтуванні двочастковими ефектами показник заломлення визначається таким виразом:

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{n_r(w)^2 - 1}{n_r^2(w) + 2} + \frac{4\pi}{3}xn_w \left[ \alpha_a^{(1)} - \alpha_w^{(1)} + \right.$$

$$\left. + \frac{b}{n_w} \left( \alpha_w^{(1)} + \frac{1}{2}z\alpha_w^{(2)} \right) + z(\alpha_{aw}^{(2)} - \alpha_w^{(2)}) \right] + \dots, \quad x \ll 1, \quad (15)$$

де  $b$  – коефіцієнт, що визначається рівнянням  $n(x) = n_w + bx + \dots$  і

$$\frac{n_r^2(w) - 1}{n_r^2(w) + 2} = \frac{4\pi}{3}n_w \left[ (1-x)\alpha_w^{(1)} + z_w \frac{1}{2}\alpha_w^{(2)} + \dots \right]. \quad (16)$$

Враховуючи те, що за малих концентрацій  $n_r$  відрізняється від  $n_r(w)$  на малу величину  $\Delta n_r$ , для останньої з (11) і (12) отримуємо таке рівняння:

$$\Delta n_r(x) = x \frac{(n_r^2(w) + 2)^2}{6n_r(w)} \left[ \left( \frac{b}{n_w} - 1 \right) \frac{n_r^2(w) - 1}{n_r^2(w) + 2} + \frac{n_w}{n_a} \frac{n_r^2(a) - 1}{n_r^2(a) + 2} + z \left( \alpha_{aw}^{(2)} - \frac{1}{2}\alpha_a^{(2)} + \alpha_w^{(2)} \right) \right] + \dots \quad (17)$$

Залежність показника заломлення  $n_r$  мікрооднорідного розчину від концентрації ( $x < 0,1$ ), розрахована за формулами (14) або (17), наведена на рис. 3 (значення останнього внеску в (17) є меншим від 0,001 згідно з наведеними вище оцінками,  $b = -6,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ).

Порівняння з експериментальними даними на рис.1 приводить до висновку, що при концентраціях  $0,06 < x < 0,1$  водний розчин стає мікронеоднорідним, тобто в ньому відбувається утворення мезо-крапельок, в яких концентрація молекул спирту дещо відрізняється від їх концентрації в навколишньому розчині. Ефективний показник заломлення  $n_{\text{eff}}$  мікронеоднорідного середовища визначається формулою [19, 20]:

$$\frac{n_{\text{eff}}^2(x|s) - n_r^2(x|a)}{n_{\text{eff}}^2(x|s) + 2n_r^2(x|a)} = \frac{n_r^2(d) - n_r^2(x|a)}{n_r^2(d) + 2n_r^2(x|a)}\zeta + \dots, \quad (18)$$

в якій  $n_r(d)$  і  $n_r(x|a)$  позначають показники заломлення всередині зародків нової фази і оточуючого їх розчина,  $\zeta = \frac{V_N}{V}$  – величина відносного об'єму, який займають зародки в системі. Необхідно відзначити, що утворення зародків призводить до перерозподілу молекул спирту і відхиленню концентрацій спирту всередині зародків та їх оточення від початкового значення.

Оскільки властивості зародків і їх оточення близькі до властивостей рівноважної (мікрооднорідної) фази, формулу (14) можна істотно спро-

стити. Нехай

$$\begin{aligned} n_{\text{eff}}(x|s) &= n_R(x) + \Delta n_{\text{eff}}(x|s), \\ n_r(d) &= n_R(x) + \Delta n_d(x_2), \\ n_r(x|a) &= n_R(x) + \Delta n_r(x_1), \end{aligned} \quad (19)$$

де  $n_R(x)$  – показник заломлення, який визначається при заданій концентрації за апроксимаційною кривою (1),  $\Delta n_{\text{eff}}(x|s)$  – відхилення від  $n_R(x)$ , що визначається експериментально,  $\Delta n_d(x_2) = n_R(x + x_2) - n_R(x)$  і  $\Delta n_r(x_1) = n_R(x + x_1) - n_R(x)$ . Тут припускається, що значення показника заломлення розчину всередині зародків і поза ними визначається апроксимаційною кривою (1) зі зміщеними значеннями концентрації (величини зміщень  $x_1$  та  $x_2$  є функціями від  $x$ ). Неважко перекоонатися, що  $\Delta n_{\text{eff}}(x|s)$  визначається рівнянням

$$\Delta n_{\text{eff}}(x|s) = A [x_1(x) + \zeta(x)(x_2(x) - x_1(x))] + \dots, \quad (20)$$

де  $A = \frac{dn_r(x)}{dx}$  – константа за малих концентрацій.

Повне рішення поставленої задачі є досить громіздким. Воно містить розрахунок термодинамічних потенціалів конкуруючих фаз, а також дослідження умов їх рівноваги за різних концентрацій. Разом з тим, характер розв'язків, як це впливає з експериментальних даних, є нескладним. З прийнятною точністю, в точках  $p_i$  і  $q_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$  надлишкове значення ефективного показника заломлення  $\Delta n_{\text{eff}}(x|s)$  є нульовим, тому функції  $x_1(x)$ ,  $x_2(x)$  та  $\zeta_i(x)$  можна апроксимувати простішими поліномами:

$$\begin{aligned} x_i(x) &= r_i(x - p)(x - q_i), \\ \zeta_i(x) &= s_i(x - p_i)(x - q_i), \\ i &= 1, 2. \end{aligned} \quad (21)$$

Значення  $r_i$  і  $s_i$  можна підібрати методом найменших квадратів.

Необхідно відзначити, аби не порушувався закон збереження числа частинок, повинно бути  $r_1 < 0$  і  $r_2 > 0$ .

#### 4. Обговорення отриманих результатів

Зіставимо експериментально отриману особливість поведінки коефіцієнта заломлення з особливостями інтенсивності молекулярного розсіювання

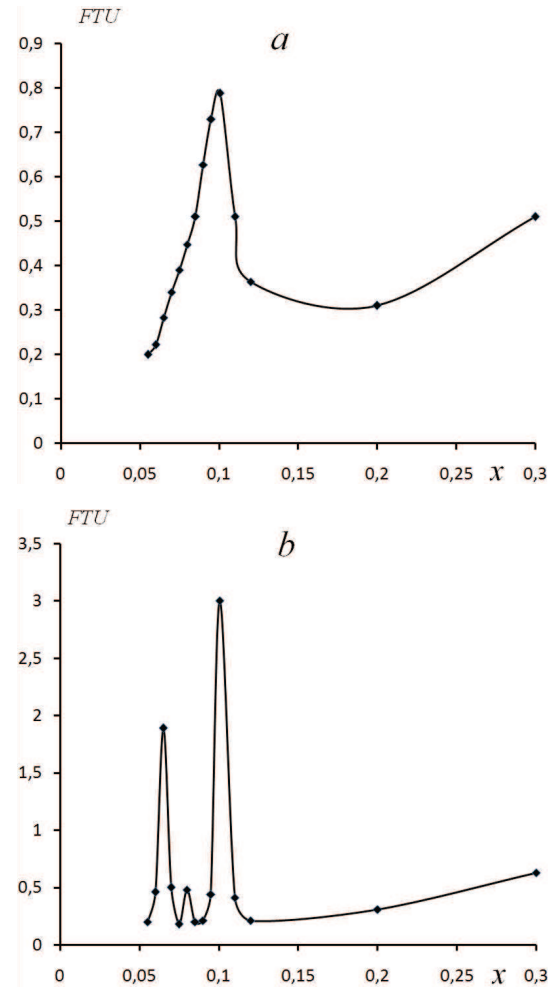


Рис. 4. Залежність мутності (turbidity) водних розчинів етанолу від його мольної доли, отримана відносним методом в залежності від мольної частки етанолу: *a* – в першу добу після змішання розчину, *b* – через тиждень після приготування розчину

світла [21, 22] і поведінкою контракції [1–4]. Як бачимо, центр області концентрацій, в якій поведінка показника заломлення відхиляється від стандартного, збігається з положенням особливої точки водного розчину етанолу. Нагадаємо, що остання визначається як точка перетину кривих концентраційних залежностей контракції за різних температур [1] або як точка положення аномального максимуму інтенсивності молекулярного розсіювання світла [6]. В околі особливої точки, згідно з [4], мікрооднорідний стан розчину є термодинамічно нестійким і прагне до розшарування. Разом з тим,

мікронеоднорідний стан, в який переходить система, є близьким до мікрооднорідного, тому між ними відбуваються флуктуаційні переходи. Формування мікронеоднорідної фази підтверджується аномальним, але обмеженим, зростанням інтенсивності молекулярного розсіювання світла. На флуктуаційний характер переходу вказують і результати динамічного розсіювання світла [8–10], які дозволяють оцінити і розмір мікронеоднорідностей ( $10^3 \text{ \AA}$ ).

Малі відхилення показника заломлення від регулярних значень також вказують на близькість властивостей мікрооднорідної і мікронеоднорідної фаз. Однак наведені нами результати не дозволяють однозначно визначити відносний об'єм  $\zeta$ , який займають зародки, а також значення концентрації спирту всередині зародків і в їх оточенні. Вивчення цього питання буде виконано окремо.

Підкреслимо, що для отримання відтворюваних результатів необхідно тривале витримання розчину після його приготування. Ця обставина також вказує на те, що перерозподіл молекул спирту в розчині зумовлений не простим дифузійним механізмом, а має більш складний характер, який пов'язаний з виникненням і руйнуванням зародків метастабільної фази.

Отримані нами результати підкріплюються і даними нефелометрії, наведеними на рис. 4. Концентраційна залежність мутності розчину (turbidity), що визначена в початковий момент часу (рис. 4, *a*) і має один максимум, через два тижні трансформується у сукупність піків (рис. 4, *b*), положення яких повністю узгоджується з положеннями областей відхилень показника заломлення розчину від довідкових значень.

## 5. Висновки

Проведені нами експериментальні дослідження водних розчинів етанолу поблизу особливої точки контракції підтвердили необхідність тривалого витримання виготовленого розчину. Специфіка поведінки показника заломлення в околі особливої точки водного розчину етанолу свідчить про нестійкість термодинамічних станів розчинів. На нашу думку, це пояснюється наявністю в розчині зародків метастабільної фази з властивостями, близькими до властивостей однорідної фази. Подібні аномалії поведінки концентраційних залежно-

стей показника заломлення за різних температур слід очікувати і в інших водно-спиртових розчинах. Запропонована модель для розрахунку показника заломлення в околі особливої точки водних розчинів етанолу базується на точних розкладах  $N$ -частинкової поляризованості за незвідними одно-, дво-, тричастинковими і т.п. внесками.

1. В.Я. Гоцульський, Н.П. Маломуж, В.Е. Чечко, ЖФХ **87**, 1660 (2013).
2. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsulsky, and M.P. Malomuzh, *Condensed Matter Physics* **16**, 1 (2013).
3. В.Я. Гоцульський, Н.П. Маломуж, М.В. Тимофеев, В.Е. Чечко, ЖФХ **89**, 50 (2015).
4. V.Ya. Gotsulskiy, N.P. Malomuzh, and V.E. Chechko, *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 207 (2015).
5. М.Ф. Вукс, *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (ЛГУ, Ленинград, 1977).
6. M.F. Vuks and L.V. Shurupova, *Opt. Commun.* **5**, 277 (1972).
7. G.W. Beer and D.J. Jolly, *Opt. Commun.* **11**, 150 (1974).
8. D. Subramanian and M.A. Anisimov, *JPC B* **115**, 9179 (2011).
9. D. Subramanian, J.B. Klauda, J. Leys, M.A. Anisimov, *Вестник СПбГУ. Сер. 4 № 1*, 139 (2013).
10. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsulskiy, and V.G. Zaremba, *J. Mol. Liq.* **105**, 211 (2003).
11. V.M. Byakov, L.V. Lanshina, O.P. Stepanova, and S.V. Stepanov, *Russ. J. Phys. Chem. A* **83**, 214 (2009).
12. A.A. Atamas, N.A. Atamas, and L.A. Bulavin, *Ukr. J. Phys.* **48**, 1068 (2003).
13. *Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах*, тех. ред. С.Ф. Прохорова (Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, Москва, 1972).
14. *Справочник химика Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы*, под ред. Б.П. Никольского (Химия, Москва, 1965).
15. В.Ф. Барковский, С.М. Горелик, Т.Б. Городенцова, *Физико-химические методы анализа* (Высшая школа, Москва, 1972).
16. В.Н. Стабников, И.М. Ройтер, Т.Б. Процок, *Этиловый спирт* (Пищевая промышленность, Москва, 1976).
17. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskiy, and V.E. Chechko, *Ukr. J. Phys.* **59**, 689 (2014).
18. V.L. Kulinskii and N.P. Malomuzh, *Phys. Rev. E* **65**, 1506 (2002).
19. Т.В. Локотш, Н.П. Маломуж, ЖФХ **68**, 984 (1994).
20. J.C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. A* **203**, 385 (1904).
21. М.Ф. Вукс, Л.В. Шурупова, *Опт. и спектр.* **40**, 154 (1976).
22. Г.П. Роцина, *Критические явления и флуктуации в растворах* (Издательство АН СССР, Москва 1960).

Одержано 28.02.15

Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульский,  
Н.П. Маломуж, М.В. Стиранец

РЕФРАКТОМЕТРИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ЭТАНОЛА ВБЛИЗИ ОСОБОЙ ТОЧКИ КОНТРАКЦИИ

Резюме

Работа посвящена экспериментальному исследованию концентрационной зависимости показателя преломления в равновесных водных растворах этанола. Уделяется внимание окрестности особой точки, определяемой как точка пересечения кривых контракции при разных температурах или как точка, в которой наблюдается максимум интенсивности молекулярного рассеяния света. Показано, что в окрестности особой точки  $0,05 < x < 0,1$  ( $x$  – мольная доля этанола в растворе) наблюдается заметное отклонение показателя преломления от его справочных значений. Этот эффект отражает тот факт, что равновесные свойства растворов устанавливаются только спустя несколько недель. Представлены аргументы в пользу того, что в указанной области концентраций система становится микронеоднородной.

L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskiy,  
N.P. Malomuzh, M.V. Stiranets

REFRACTOMETRY OF WATER-ETHANOL  
SOLUTIONS NEAR THEIR CONTRACTION POINT

Summary

The concentration dependences of the refractive index in aqueous ethanol solutions at equilibrium have been studied experimentally. Special attention was paid to their behavior in a vicinity of the peculiar point defined as the intersection point of the concentration dependences of the contraction measured at different temperatures or as a point, at which the intensity of molecular light scattering has a maximum. The refractive index is found to noticeably deviate from its reference values in a vicinity of the peculiar point,  $0.05 < x < 0.1$  ( $x$  is the mole fraction of ethanol). This effect reflects the fact that the equilibrium properties of the solutions concerned are established only during a few weeks. Arguments that the system becomes microinhomogeneous in this concentration interval are presented.