

В.Є. ЧЕЧКО,^{1,2} В.Я. ГОЦУЛЬСКИЙ,³ Т.В. ДІЄВА⁴

¹ ОНУ імені І.І. Мечникова, кафедра теоретичної фізики та астрономії
(Вул. Пастера, 42, Одеса 65082; e-mail: AstandPPWT@ukr.net)

² ОНУ імені І.І. Мечникова, НДІ фізики
(Вул. Пастера, 27, Одеса 65082)

³ ОНУ імені І.І. Мечникова, кафедра загальної та хімічної фізики
(Вул. Дворянська, 2, Одеса, Одеса, 65000; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

⁴ Інститут стоматології та щелепно-лицевої хірургії НАМН України
(Вул. Рішельєвська, 11, Одеса, 65026; e-mail: lenkarpenkaaaaa@gmail.com)

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ В СПИРТОВО-ВОДНИХ РОЗЧИНАХ. II

УДК 538.9

В роботі обговорюються особливості кластеризації в водних розчинах одноатомних спиртів. Основна увага фокусується на деталях кластеризації в розчинах вода-етанол. Передбачається, що ступень кластеризації залежить не тільки від характеру взаємодії між молекулами етанолу і води, а також і від ступеня впорядкування сітки водневих зв'язків у воді, що змінюється з температурою та концентрацією спиртів. Приймається, що об'єм елементарного кластера, виявляється меншим за сумарний молекулярний об'єм компонент, що утворюють цей кластер. Визначено ступень кластеризації у водних розчинах метанолу та етанолу в залежності від їх концентрацій та температур.

Ключові слова: розчини, вода, одноатомні спирти, елементарні кластери, особлива точка.

1. Вступ

Добре відомо, що властивості водних розчинів одноатомних спиртів дуже істотно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів [1–3]. Це явище проявляється в поведінці таких фізичних властивостей, як інтенсивність молекулярного розсіяння світла в околі особливих точок розчинів [4–6], адіабатична стисливість [7] та теплоємність [8], у виникненні аномально великих часів релаксації [3, 9] та навіть у поведінці найпростішої термодинамічної характеристики системи – її контракції (зменшення об'єму при утворенні розчину) [10–14]. З точки зору теорії молекулярної будови, всі ці та інші особливості поведінки розчинів [15] зумовлено процесами кластеризації в них. Перші чіткі та систематичні уявлення про роль кластерів у поведінці властивостей розчинів були сформульовані Д.І. Менделєєвим [16] вже близько 150 років тому. В подальшому ці погляди розвивалися та уточнювалися. Зокрема, в [12–14] встановлено, що в околі особливої точки у во-

дних розчинах етанолу за мольної частки спирту $x_p = 0,077$, відбувається взаємний перетин концентраційних залежностей контракцій, що відповідають різним температурам експерименту. Саме так ж залежність має надлишковий об'єм розчину [17, 18].

В особливій точці водного розчину етанолу кожна його молекула є оточеною 25–26 молекулами води так, що не зв'язаних молекул води вже не залишається (див. [3, 14]). Фактично, утворюється ансамбль елементарних кластерів, які складаються з молекул етанолу та моношару молекул води у вказаному вище співвідношенні. Елементарні кластери утворюють щільну систему, тому кожна з молекул води фактично належить до двох сусідніх молекул етанолу. Вона може бути віднесеною або до однієї молекули етанолу, або до іншої, тобто на молекулу етанолу в середньому припадає 12–13 молекул води. Було показано [3, 14], що рівномірний розподіл молекул води за моношарами з термодинамічної точки зору є нестабільним. Як наслідок, в особливій точці зростають флуктуації концентрації та відбувається утворен-

ня мікронеоднорідної структури розчину [4, 14, 15, 19, 20].

Здавалося б природним вважати, що за малих концентрацій етанолу $x \ll x_p$ кожна його молекула буде пов'язаною з усіма молекулами води, що утворюють її найближче оточення. Але таке припущення не є цілком задовільним, оскільки не відображає той факт, що введення молекул етанолу до води є пов'язаним з витратами енергії на зміну її локальної структури. Оскільки енергія взаємодії між молекулами води та етанолу лише незначно перевищує енергію взаємодії між молекулами вода-вода та етанол-етанол (див. [18, 21]), то кожна молекула етанолу буде пов'язаною лише з частиною молекул води із її оточення. Це можна переформулювати еквівалентним чином: тільки частина молекул етанолу буде утворювати елементарні кластери, а інша їх частина буде залишатись некластеризованою.

Відзначимо тут, що для інтерпретації отриманих результатів ми використовуємо поняття водневих зв'язків. Однак під ними ми будемо розуміти звичайні електростатичні взаємодії [22–27], які приводять до такої ж локальної тетраедричної структури води, яка спостерігається експериментально [28]. В [26, 29] показано, що складові, які зумовлені ефектами перекриття електронних оболонок молекул, не перевищують 15% від електростатичних внесків.

Додамо, що, використовуючи поняття елементарного кластера, ми ніде не використовуємо його конкретну структуру. Більше того, ми вважаємо, що всі елементарні кластери мають різні моментальні структури з часом існування, який не набагато перевищує час життя водневого зв'язку [30]. Фактично, основне значення для нас матиме тільки середня кількість молекул води, що входить до кластерів, і та обставина, що утворення кластерів призводить до деякого зменшення об'єму розчину.

Важливою характеристикою водного розчину спиртів є ступень його кластеризації $Z_a(x, T)$, або відношення числа молекул алкоголю $N_a^{(c)}$, які є кластеризованими, до повного їх числа N_a : $Z_a(x, T) = N_a^{(c)}/N_a$. Поведінка $Z_a(x, T)$ в інтервалі концентрацій $x_p < x < 1$ була визначена в роботі [31].

Основна увага в представленій роботі буде сфокусована на визначенні 1) ступеня кластеризації

в розчинах вода-етанол в усьому інтервалі зміни концентрації спирту і 2) звідної частини надлишкової ентальпії розчинів.

2. Моделювання властивостей водно-спиртових кластерів

Інтерпретуючи властивості водних розчинів етанолу, в першу чергу поведінку їх контракції, Д.І. Менделєєв [16] прийшов до висновку про те, що змішування компонентів розчину супроводжується гідратацією, або утворенням в них молекулярних асоціатів певного складу: $C_2H_5OH-12H_2O$, $C_2H_5OH-3H_2O$ та $H_2O-3C_2H_5OH$. Пізніше Я.В. Зельцер [32] знайшов значення теплоти змішування розчинів відповідного складу, що дорівнюють 8,700 кДж/моль, 3,077 кДж/моль і 0,934 кДж/моль.

Більш доречним є подання цих теплот утворення [32] у розрахунку на одну частинку: $3,57k_B T$, $1,26k_B T$ та $0,383k_B T$. Бачимо, що молекулярні асоціати другого і третього типів є нестійкими: значення теплоти змішування не перевищує суттєво енергію теплового руху, як це повинно бути для утворення більш-менш стійких асоціатів. Таким чином, праворуч від особливої точки можна говорити тільки про утворення асоціатів першого типу ($C_2H_5OH-12H_2O$).

Це твердження явно суперечить запропонованому в роботі [32] поділенню концентраційного інтервалу на декілька відрізків: 1) $0 \leq x \leq 0,0766$, де розчин складається з асоціатів першого типу ($C_2H_5OH-12H_2O$) та надлишку води; 2) $0,0766 \leq x \leq 0,25$, де розчин містить суміш асоціатів першого та другого типу ($C_2H_5OH-12H_2O$ та $C_2H_5OH-3H_2O$); 3) $0,25 \leq x \leq 0,75$, де розчин складається з суміші асоціатів другого та третього типу ($C_2H_5OH-3H_2O$ та $H_2O-3C_2H_5OH$). Додамо, що ліва границя цього інтервалу ($x = 0,25$) збігається з мінімумом контракції розчину; 4) $0,75 \leq x \leq 1$, де розчини складають гідрати третього типу ($H_2O-3C_2H_5OH$) та надлишок спирту.

Як і раніше [31] будемо вважати, що об'єм розчину складається з об'ємів води та спирту ($V_w^{(nc)}$, $V_a^{(nc)}$), що не належать до складу кластерів та об'єму кластерів ($V_{wa}^{(c)}$):

$$V_s = V_w^{(nc)} + V_a^{(nc)} + V_{wa}^{(c)}.$$

Передбачається, що до складу елементарного кластера входять z_w молекули води та z_a молеку-

ли спирту. Склад кластера буде характеризуватися числом $k = z_w/z_a$.

Праворуч же від особливої точки для формування елементарних кластерів молекул води недостатньо. Внаслідок цього поведінка k в роботі [31] моделювалась виразом:

$$k = \frac{1-x}{x}, \quad x > x_p,$$

в якому приймалось, що $z_a \sim x$, а $z_w \sim 1-x$. Ліворуч від особливої точки проблема дефіциту води відсутня і тому слід вважати, що k буде фіксованою величиною, яка дорівнює її значенню в особливій точці:

$$k = \frac{1-x_p}{x_p}.$$

У згоді з цим, ми приймаємо, що в усій області концентрацій параметр складу кластерів змінюється за законом:

$$k(x) = \begin{cases} (1-x)/x, & x > x_p \\ (1-x_p)/x_p, & x \leq x_p \end{cases}$$

і є неперервною функцією концентрації. Оскільки її похідна є розривною, це може супроводжуватись певними непорозуміннями в околі особливої точки.

При додаванні до N_w молекул води N_a молекул спирту деяка їх частина буде входити до складу кластерів. Як наслідок цього, об'єм, що обіймають некластеризовані молекули води, виявляється рівним:

$$V_w^{(nc)} = V_w^{(0)} - v_w k(x) Z_a(x, T) N_a,$$

де $V_w^{(0)} = v_w N_w$ – початковий об'єм води, $v_w = m_w/\rho_w$ – молекулярний об'єм води, m_w, ρ_w – молекулярна маса і густина води відповідно, $Z_a(x, T)$ є ступень кластеризації.

Відзначимо, що ступень кластеризації розчину може бути визначено також за допомогою теорії хімічної рівноваги [33]. Однак, для цього необхідно знати величину зміни енергії системи при утворенні елементарного кластера. Цю можливість ми будемо намагатися розглянути в окремій роботі.

Об'єм спирту, що не належить до складу кластерів, визначається виразом:

$$V_a^{(nc)} = (1 - Z_a(x, T)) v_a N_a,$$

де $v_a = m_a/\rho_a$, m_a , та ρ_a – молекулярна маса і густина спирту відповідно.

Сумарний об'єм $V_{wa}^{(c)}$, що займають елементарні кластери, дорівнює:

$$V_{wa}^{(c)} = \frac{1}{x_p} v_c Z_a(x, T) N_a,$$

де $v_c = (m_w(1-x_p) + m_a x_p)/\rho_c$, ρ_c – густина розчину в особливій точці.

Ступень кластеризації може бути отримано з густини розчину згідно з рівнянням

$$\rho_s = \frac{m_w(1-x) + m_a x}{V_s}, \quad (1)$$

де $V_s = v_w(1-x) - v_w k(x) Z_a(x, T) x + v_a(1 - Z_a(x, T)) x + \frac{1}{x_p} v_c Z_a(x, T) x$ – сумарний молярний об'єм розчину, ρ_s – експериментально вимірювана величина.

З (1) можна отримати рівняння для ступеня кластеризації $Z_a(x, T)$:

$$Z_a = \frac{x_p \frac{m_w(1-x) - m_a x}{\rho_s(x, T)} - v_w(1-x) - v_a x}{x \frac{v_c - v_w k(x) x_p - v_a x_p}{x_p}}. \quad (2)$$

Надлишковий об'єм розчину визначається співвідношенням

$$V^E = V_s - V_{id},$$

де V_s, V_{id} – відповідно, молярні об'єми реального та ідеального розчинів.

Можна переконатись, що V^E ліворуч від особливої точки набуває вигляду:

$$V^E = V_p^E Z_a(x, T) \frac{x}{x_p}, \quad (3)$$

$$V_p^E = v_c - v_w(1-x_p) - v_a x_p,$$

де $V_p^E = 20,078 \text{ см}^3$ – надлишковий об'єм розчину в особливій точці водного розчину етанолу [12–14, 34], v_c, v_w, v_a – молярні об'єми елементарних кластерів, води та спирту відповідно, за температури 25°C .

З урахуванням результатів, отриманих у [31], зв'язок між $Z_a(x, T)$ і контракцією розчину $\varphi(x, T)$ задається співвідношенням:

$$Z_a(x, T) = \frac{x_p}{x} \frac{v_{id}(x, T)}{v_{id}(x_p, T)} \frac{\varphi(x, T)}{\varphi(x_p, T)}, \quad (4)$$

де $v_{id}(x, T)$ – молярний об'єм ідеального розчину.

2.1. Ступень кластеризації водних розчинів етанолу

Результати розрахунків $Z_a(x, T)$ наведено на рис 1. Бачимо, що ліворуч від особливої точки ступень

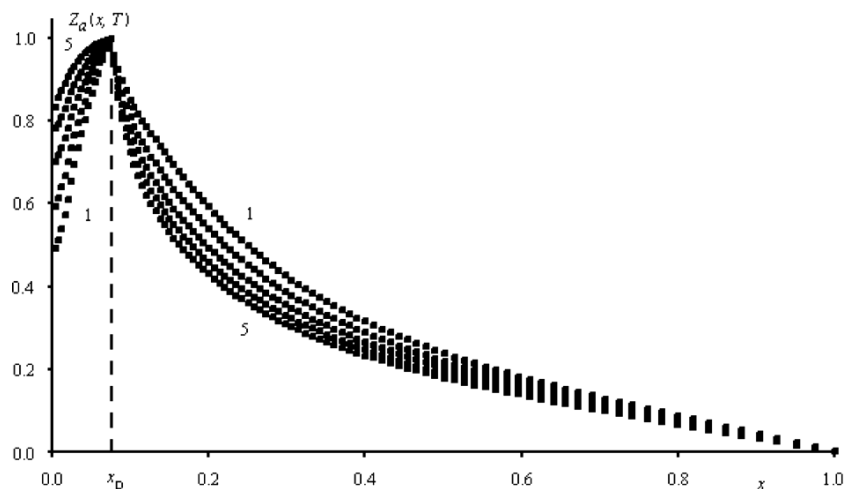


Рис. 1. Концентраційна залежність ступеня кластеризації молекул етанолу у водних розчинах за температур: 0 °С, 10 °С, 20 °С, 30 °С, 40 °С, яким відповідають номери 1, ..., 5, що змінюються знизу до гори ліворуч від особливої точки, та з гори до низу праворуч від неї. Експериментальні дані взяті з [34]. Пунктиром позначено концентраційне положення особливої точки x_p

кластеризації молекул спирту (рис. 1) монотонно зростає як із зростанням концентрації, так і з підвищенням температури. Цей факт повністю корелює з висновками робіт [35–37], в яких показано, що квазікристалічні властивості в рідкій воді простежуються до характеристичної температури $T_d \approx 42 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$. Поблизу цієї температури, при $T = 40 \text{ °C}$, починаючи з низьких концентрацій етанолу $Z_a(x, T)$ наближується до одиниці (див. рис. 1). Праворуч же від особливої точки внаслідок дефіциту молекул води ступень кластеризації молекул спирту, навпаки, зменшується зі зростанням температури.

Доповнимо отримані результати деякими міркуваннями. Наше базове припущення полягає в тому, що водний розчин етанолу можна розглядати як трикомпонентний розчин, який складається з молекул води, спирту та кластерів. Елементарні кластери являють собою динамічні утворення з молекул спирту та води в співвідношенні 1:12. Формування кластерів відрізняє реальні водні розчини спиртів від ідеальних. При цьому формування кластерів відбувається за усіх концентрацій.

2.2. Ступень кластеризації водних розчинів метанолу

Наявність експериментальних даних для густини водних розчинів метанолу в залежності від концентрації та температури [38] дозволила розрахувати

відповідні залежності параметра $Z_a(x, T)$. В цих розчинах особлива точка спостерігається за концентрації $x_p = 0,165$ [12–14].

Концентраційну залежність параметра $Z_a(x, T)$ для розчинів вода-метанол наведено на рис. 2.

3. Зв'язок ступеня кластеризації і ентальпії змішування розчинів

Подібно до кластеризації, вважатимемо, що ентальпію розчину H_s також можна представити у вигляді

$$H_s = H_w^{(nc)} - H_a^{(nc)} - H_{wa}^{(c)},$$

де $H_w^{(nc)}$, $H_a^{(nc)}$, $H_{wa}^{(c)}$ – ентальпії некластеризованих або вільних води і спирту та кластеризованого компонента відповідно.

У такий самий спосіб, як у випадку контракції, можемо отримати зв'язок звідної складової $H^{(\varphi)}(x)$ надлишкової ентальпії з її значенням в особливій точці:

$$H^{(\varphi)}(x) = H_p^E Z_a(x, T) \frac{x}{x_p}, \tag{5}$$

$$H_p^E = H_p - H_w(1 - x_p) - H_a x_p,$$

де $H_p = -285,796 \text{ кДж/моль}$ (див. [39]) – ентальпія розчину в особливій точці, H_w , H_a – ентальпії води та етанолу за температури 25 °С. Тут приймається, що з термодинамічної точки зору, на-

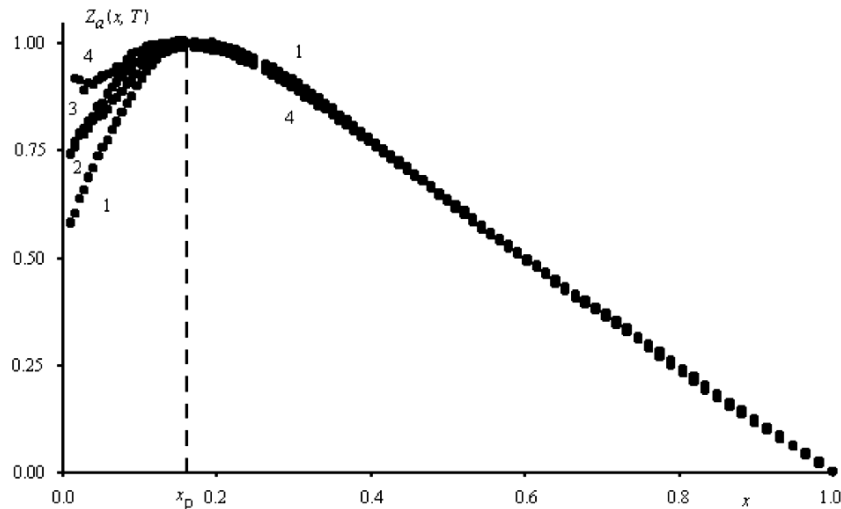


Рис. 2. Концентраційна залежність ступеня кластеризації молекул метанолу у водних розчинах за температур: 1 – 0 °С, 2 – 10 °С, 3 – 20 °С, 4 – 30 °С, яким відповідають номери 1, ..., 4, що змінюються знизу до гори ліворуч від особливої точки, та з гори до низу праворуч від неї. Експериментальні дані взяті з роботи [38]. Пунктиром позначено концентраційне положення особливої точки x_p

длишкова ентальпія розчину визначається об'ємною та тепловою складовими:

$$H^E = H^{(\varphi)}(x) + H^{(h)}(x),$$

де перший доданок відповідає об'ємній (звідній) складовій ентальпії, а другий – теплової.

Співставлення (3) і (5) призводить до висновку, що значення звідної складової надлишкової ентальпії, що розглядається як функція концентрації, виявляється пропорційною надлишковому об'єму системи:

$$H^{(\varphi)}(x) = \alpha V^E, \quad (6)$$

де $\alpha = H_p^E/V_p^E$. Використання безрозмірних величин шляхом нормування на їх значення в особливій точці: $\tilde{H}^{(\varphi)} = H^{(\varphi)}/H_p^{(\varphi)}$ і $\tilde{V}^E = V^E/V_p^E$, дозволяє переписати (6) у вигляді тривіального рівняння:

$$\tilde{H}^{(\varphi)}(x) = \tilde{V}^E(x).$$

Порівняльна поведінка $H^E(x)$ і $H^{(\varphi)}(x)$ наведена на рис. 3.

Як бачимо з рис. 3, праворуч від точки перетину кривих 1 та 2 ($x = x'$), а також ліворуч від особливої точки розчину ($x = x_p$), звідна складова надлишкової ентальпії є меншою від експериментальних значень $H^E(x, T)$. Це значить, що теплова складова ентальпії, як і повинно бути, є додатною.

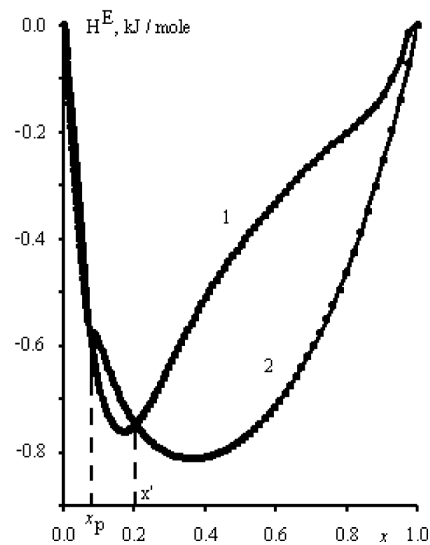


Рис. 3. Залежність надлишкової ентальпії (крива 1) водного розчину етанолу та її звідної складової (крива 2) від концентрації за температури 25 °С. Значення надлишкової ентальпії взяті з [39, 40]. Пунктиром відмічено концентрацію особливої точки x_p та точки перетину x' кривих 1 і 2

Ситуація є протилежною між двома цими точками, що можливо пов'язано з дещо неточним визначенням значень звідної складової поблизу особливої точки. До речі, наслідком цього є не зовсім задовільне спряження лівої і правої частин кривої 2 в околі особливої точки.

4. Обговорення отриманих результатів

Можливо, що наше припущення про формування кластерів лише одного типу є дещо спрощеним. Однак, його достатньо для опису концентраційної та температурної залежностей густини розчину, а також його контракції [12–14].

Тут належить звернути увагу на значення об'ємної частки кластерів:

$$x_v^{(c)} = \frac{V_c}{V_s} = \frac{v_c Z_a(x, T)x}{V_s}$$

Легко переконалися, що $x_v^{(c)} \approx (0,2-0,22)$ для водних розчинів перших трьох спиртів гомологічного ряду одноатомних спиртів. Це значення практично збігається з питомим об'ємом твердих сфер [41] в точці формування ними нескінченного перколяційного кластера. Цей факт дозволяє нам інтерпретувати особливу точку у водних розчинах спиртів як точку, в якій молекули спирту утворюють нескінченний перколяційний кластер.

Подібний висновок робиться також в роботі [42], в якій локальна структура водних розчинів етанолу вивчається за допомогою комбінаційного розсіяння світла та комп'ютерного моделювання. В обох цих випадках автори роботи [42] відзначають, що найбільш значна зміна структури розчину спостерігається при $x_v^{(p)} \approx 0,2$. Утворення молекулами етанолу просторово протяжних кластерів безпосередньо проявляється при комп'ютерному моделюванні на прикладі розташування твердих сфер більшого розміру у середовищі сфер меншого розміру (див. [42] рис. 12). Структура зображеного там кластера нагадує структуру перколяційного кластера.

З нашого аналізу ступеня кластеризації водних розчинів спиртів випливає, що ліворуч і праворуч від їх особливої точки $Z_a(x, T)$ є меншим від одиниці. Фактично, тільки в особливій точці розчинів $Z_a(x_p, T) = 1$, тобто, тільки в ній розчини можна вважати кластеризованими. Ліворуч від неї, ступень кластеризації зменшується внаслідок намагання води зберегти свою льодоподібну структуру, праворуч все відбувається навпаки – свою локальну структуру намагається зберегти спирт. При цьому, за однакових концентрацій $Z_a(x, T)$ зростає із підвищенням температури, праворуч – зменшується.

Зазначимо, що ступень кластеризації метанолу є дещо більшим у порівнянні з етанолом. Це природно пояснюється тим, що розмір молекули метанолу є помітно меншим, ніж розмір молекули етанолу, тому в околі молекули метанолу її електричне поле впливає на впорядкування оточення більш сильно. Дійсно, це підкріплюється значеннями діаметрів молекул метанолу та етанолу (3,89 Å, 4,41 Å відповідно, [43, 44]) та значеннями їх дипольних моментів (1,706 D, 1,68 D відповідно, [45]).

Автори висловлюють глибоку подяку за постійну увагу до наших робіт, всебічну допомогу, надихання та стимулювання протягом багатьох років академіку НАНУ Л.А. Булавину та сердечно дякують професору М.П. Маломузжу за плідне обговорення результатів роботи та допомогу у написанні статті.

1. I. Prigogine. *The Molecular Theory of Solution* (North-Holland, 1957) [ISBN: 5-229-00473-8].
2. A.A Tager, L.V Adamova. The volumes of mixing of liquids and their importance for the modern theory of solutions. *Russ. Chem. Rev.* **49**, 325 (1980).
3. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols. *Russ. Chem. Bull., Intern. Edition* **65**, 851, (2016).
4. М.Ф. Вукс. *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (ЛГУ, 1977).
5. М.Ф. Вукс, Л.В Шурупова. Рассеяние света растворами пропиловых спиртов в воде и тяжелой воде. *Журнал структурной химии* **12**, 712 (1971).
6. G.W. Beer, D.J. Jolly. Comments on "The scattering of light and phase transition in solution of tertiary butyl alcohol in water". *Optics Commun.* **11**, 150 (1974).
7. L.V. Lanshina, A.I. Abramovich, The compressibility, molecular light scattering, and structure of alcoholic solutions of benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A* **79**, 608 (2005).
8. M.A. Anisimov. *Critical phenomena in liquid crystals* (CRC Press, 1988).
9. D. Subramanian, J.B. Klauda, J. Leys, M.A. Anisimov. Thermodynamic anomalies and structural fluctuations in aqueous solutions of tertiary butyl alcohol. *Vestn. Sankt. Peterburg Univ.* **4**, 139 (2013).
10. E.S. Balankina. The influence of the size and packing of molecules on the volume-thermal properties of solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 1104 (2008).
11. Е.С. Баланкина. *Теоретическое исследование взаимосвязи "плотность упаковки – термодинамические свойства" конденсированных систем. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук* (ТГУ, 2010).
12. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Features of the temperature and concentration dependences of the

- contraction of aqueous solutions of ethanol. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 1638 (2013).
13. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev, V.E. Chechko. Contraction of aqueous solutions of monoatomic alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 51 (2015).
 14. V.Ya. Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Particular points of water-alcohol solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 207 (2015).
 15. V.M. Byakov, L.V. Lanshina, O.P. Stepanova, S.V. Stepanov. The nanoheterogeneous structure of aqueous solutions of *n*-propanol. *Russ. J. Phys. Chem. A* **83**, 214 (2009).
 16. Д.И. Менделеев. *Растворы* (Изд-во Академии наук СССР, 1956).
 17. K.N. Marsh, A. E.Richards. Excess volumes for ethanol + water mixtures at 10-K intervals from 278.15 to 338.15 K. *Australian J. Chem.* **33**, 2121 (1980).
 18. G.C. Benson, O. Kiyohara. Thermodynamics of mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-*n*-alcohol mixtures at several temperatures. *J. Sol. Chem.* **9**, 791 (1980).
 19. Y. Koga. *Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solution* (Elsevier, 2007).
 20. G.C. Pimentel, A.L. McClellan. *The Chemical Bond* (W.H. Freeman, 1960).
 21. N.P. Malomuzh, E.L. Slinchak. The cluster structure of dilute aqueous-alcoholic solutions and molecular light scattering in them. *Russ. J. Phys. Chem. A* **81**, 1777 (2007).
 22. Н.Д. Соколов. Водородная связь. *УФН* **57**, 205 (1955).
 23. М.Д. Долгушин. *Об универсальном межмолекулярном потенциале. Препринт ИТФ-77-83Р, АН УССР* (Ин-т теоретической физики, 1977).
 24. J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration. In *Intermolecular Forces*. Edited by B. Pullman (Springer, 1981), p. 331.
 25. R.L. Fulton, P. Perhacs. Sharing analysis of the behavior of electrons in some simple molecules. *J. Phys. Chem. A* **102**, 8988 (1998).
 26. N.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk, M.V. Timofeev. Nature of H-bonds in water vapor. *J. Mol. Liq.* **242**, 175 (2017).
 27. D. Eisenberg, W. Kauzmann. *The structure and properties of water* (Oxford University Press, 2005).
 28. В.П. Волошин, Е.А. Желиговская, Г.Г. Маленков и др. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах. *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева* **45**, 31 (2001).
 29. P.V. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk. Nature of hydrogen bond in water. *Ukr. J. Phys.* **57**, 113 (2012).
 30. G. G. Malenkov. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 283101 (2009).
 31. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy. Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions. *Ukr. J. Phys.* **63**, 521 (2018).
 32. Я.В. Зельцер. Теплота смешения растворов этанол-вода. *Ферментная и спиртовая промышленность* **4**, 11 (1966).
 33. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics* (Butterworth-Heinemann, 1980), Vol. 5 [ISBN: 978-0-7506-3372-7].
 34. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах, (Изд-во стандартов, 1972).
 35. L.A. Bulavin, N. P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of living matter. *J. Mol. Liquids* **124**, 136 (2006).
 36. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, The role of the H-bond network in the creation of the life-giving properties of water. *Chem. Phys.* **345**, 164 (2008).
 37. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах. *Физиока живого* **18**, 2, 16 (2010).
 38. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 44th edition*. Edited by C.D. Hodgman (CRC Press, 1962).
 39. J.A. Boyne, A.G. Williamson. Enthalpies of mixing of ethanol and water at 25°C. *J. Chem. Eng. Data* **12**, 318 (1967).
 40. R.F. Lama, Benjamin C.-Y. LU. Express thermodynamic property of aqueous alcohol solution. *J. Chem. Eng. Data* **10**, 216 (1965).
 41. E.G. Birgin, F.N.C. Sobral. Minimizing the object dimensions in circle and sphere packing problems. *Computers & Operations Research* **35**, 2357 (2008).
 42. S. Banerjee, R. Ghosh, B. Bagchi. Structural transformations, composition anomalies and a dramatic collapse of linear polymer chains in dilute ethanol-water mixtures. *J. Phys. Chem. B* **116**, 3713 (2012).
 43. V.E.Chechko, V.Ya Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh. Surprising thermodynamic properties of alcohols and water on their coexistence curves. *J. Mol. Liq.* **272**, 590 (2018).
 44. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Properties of hydrogen bonds in water and monohydric alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **92**, 1516 (2018).
 45. *Справочник химика* (Химия, 1982), т. 1, р. 963.

Одержано 10.12.18

V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy, T.V. Diieva

QUALITATIVE ANALYSIS OF CLUSTERING IN AQUEOUS ALCOHOL SOLUTIONS. II

S u m m a r y

Specific features of the clustering in aqueous solutions of monoatomic alcohols have been discussed. Main attention is focused on details of the clustering in water-ethanol solutions. The clustering degree is supposed to depend on the interaction between ethanol and water molecules, as well as on the ordering degree of the H-bond network in water, which changes with the temperature and concentration of the alcohol. The elementary cluster volume is assumed to be smaller than the sum of the molecular volumes of components that form this cluster. The clustering degree in aqueous solutions of methanol and ethanol and its concentration and temperature dependences are determined.