

УДК 538.9

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2022.9.1.001

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ И МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА СИСТЕМЫ АЦЕТОН-ЭТАНОЛ

© Джамбулатов Роман Суламбекович (а), Абдуллаев Рамзан Магомедович (b),
Альтемиров Магомед Алхазурович (с)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; отдел физико-математических исследований, заведующий отделом, научный сотрудник. Чеченский Государственный Университет им. А.А. Кадырова, г. Грозный, asldzam@mail.ru

(b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; отдел физико-математических исследований, младший научный сотрудник, ramzan007abd@mail.ru

(с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; отдел физико-математических исследований, младший научный сотрудник, m_altemirov@bk.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментального изучения зависимости плотности ацетона, этанола и их бинарных растворов от температуры и состава. Результаты проведенных измерений показали, что зависимость плотности от температуры как ацетона и этанола, так и всех растворов двойной системы ацетон-этанол имеет линейный характер. Анализ концентрационной зависимости плотности в бинарной системе ацетон-этанол при различных температурах показывает, что изотермы плотности при изученных температурах совпадают с аддитивными прямыми.

Ключевые слова: Плотность, этанол, ацетон, раствор ацетон-этанол, изотермы плотности, изотермы молярных объемов, органические вещества.

CONCENTRATION DEPENDENCE OF DENSITY AND MOLAR VOLUME OF THE ACETONE-ETHANOL SYSTEM

© Dzhambulatov Roman Sulambekovich (a), Abdullayev Ramzan Magomedovich (b),
Altemirov Magomed Alkhazurovich (c)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; department of physics and mathematics research, head of department, researcher. Chechen State University named after A.A. Kadyrov, asldzam@mail.ru

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; department of physics and mathematics research, junior researcher,

ramzan007abd@mail.ru

(c) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; department of physics and mathematics research, junior researcher, m_altemirov@bk.ru

Abstract. The paper presents the results of experimental studies of the density dependence of acetone, ethanol and their binary solutions on temperature and composition. The results of the measurements have shown that the density dependence on the temperature of acetone and ethanol, as well as of all the solutions of acetone-ethanol dual system has a linear character. Analysis of the concentration dependence of density in the acetone-ethanol binary system at different temperatures shows that the density isotherms at the studied temperatures coincide with the additive straight lines.

Key words: Density, ethanol, acetone, acetone-ethanol solution, density isotherms, molar volume isotherms, organic substances.

Введение. Данные о растворах имеют важное значение для многих областей прикладных наук: от химической инженерии до геохимии, экологии и биомедицинских технологий. Кроме того, за последние несколько десятилетий, значительные достижения в области разработки прецизионных методов измерения физико-химических свойств [1-3,5-9] и экспериментальных исследований двойных и многокомпонентных растворов, позволили накопить массив экспериментальных данных и значительно расширить арсенал методов определения объемных свойств (плотности, молярных и парциально молярных объемов) в различных диапазонах температуры и давления. Вместе с тем, несмотря на большое количество экспериментальных исследований плотности двойных систем, плотности некоторых двухкомпонентных растворов, в их числе и системы ацетон-этанол, изучены недостаточно.

Плотность является одним из важнейших физико-химических свойств термодинамической системы. Точные данные по значениям плотностей жидких и твердых тел могут дать, в некоторых случаях, неоценимую информацию о строении и структуре материала. Плотность является структурно-чувствительным термодинамическим параметром термодинамической системы, которая позволяет найти температурную зависимость таких свойств материала, как удельный, молярный объем. По температурной зависимости плотности определяют критическую температуру вещества, в которой значения плотности жидкости и равновесного пара равны друг к другу. Знание плотности материалов необходимы при решении огромного количества практически важных проблем. Поэтому неудивительно, что разработке методов измерения плотности и исследованию зависимости плотности от различных факторов уделяется большое внимание.

К настоящему времени имеется множество надежных методов измерения плотности металлов и сплавов в широких температурных интервалах [1,3,5-8,11]. В последние годы интенсивное развитие получили новые методы измерения, основанные на использовании зависимости различных физических величин от плотности вещества. К ним относятся методы, основанные на изменении: излучения (радиоактивного, рентгеновского) при прохождении через вещество; скорости распространения звука; частоты и амплитуды вибраций

вспомогательного тела, соприкасающегося с испытуемым веществом и др. Сравнительный анализ и подробное описание основных методов и приборов для измерения плотности имеются в работе [9].

Теоретическая часть

Среди методов измерения плотности наибольшее распространение, при исследовании жидких материалов, получили пикнометрический и ареометрические методы измерения плотности [4]. Поэтому рассмотрим некоторые принципиально важные вопросы, касающиеся истории развития пикнометрического и ареометрического методов измерения плотности жидких многокомпонентных растворов.

Пикнометрический метод измерения плотности основан на измерении массы жидкости, залитой в сосуд известного объема. Зная массу и объем, занимаемой жидкостью не сложно найти плотность. Первоначально были сконструированы различные пикнометры, позволяющие измерить плотность при комнатной температуре. Однако для определения температурной зависимости плотности эти приборы не были приспособлены. Для этих целей были сконструированы специальные пикнометры, которые состоят из сосуда определенного объема и тонкого капилляра. При нагревании жидкости её объём увеличивается, и мениск жидкости в тонком капилляре поднимается, что легко фиксировать измерительными приборами. Этот вариант пикнометра оказался очень удобным и практичным, чем обусловлено широкое использование его на практике и в настоящее время.

Однако при изучении свойств металлов и сплавов приходится учитывать окисление металла, что оказывает заметное влияние на физико-химические свойства. Поэтому точные измерения физико-химических свойств металлов и сплавов проводят в глубоком вакууме, что в свою очередь создает большие проблемы. В частности, металлы не смачивают стекло и даже при наличии вакуума в капиллярах, происходит формирование газовых пузырьков. Указанную проблему удалось решить Х.И. Ибрагимову, которым был разработан для этих целей двухкапиллярный пикнометр [7], в дальнейшем существенно усовершенствованный [8,4].

При изучении свойств многокомпонентных систем экспериментатор сталкивается с необходимостью проведения большого числа опытов. Осуществление измерений свойств каждого сплава в отдельности задача крайне трудоемкая, так как связана с необходимостью предварительной подготовки (промывка, сушка, получение высокого вакуума) прибора к измерениям. Поэтому в лабораториях физического факультета Чечено-Ингушского государственного университета были сконструирована серия комбинированных приборов [1,3,5,6,11], которые широко используются в различных лабораториях РФ и других стран.

Для успешного проведения исследований плотности чистых жидкостей и растворов необходимо выбрать наиболее оптимальный метод измерения. Выбор метода измерения определяется свойствами и молекулярной природой исследуемой жидкости, особенностями границы раздела, температурным интервалом и давлением, при которых производятся измерения.

В работе показано, что оптимальными для изучения концентрационной и температурной зависимости плотности растворов ацетон-этанол являются вибрационный метод измерения плотности, который основан на принципах определения периодичности резонансных колебаний в измерительной трубке (измерительной ячейки) во время нахождения в ней

исследуемого образца жидкости. По результатам измерения величины периодичности колебания измерительной трубки, определяется плотность исследуемой жидкости с погрешностью, не превышающей 0.001 г/см^3 .

По своим свойствам жидкие растворы являются промежуточным этапом между твердым веществом, имеющего объем и строго определенную периодичность структуры во всем объеме и газовым состоянием вещества, которое характеризуется отсутствием определенной формы и каких-либо структурных единиц в объеме. Кроме того, данный процесс сопровождается изменениями в характере межмолекулярного взаимодействия. Обусловлено это тем, что в растворе, кроме взаимодействия между молекулами растворителя, наблюдается возникновение различных видов взаимодействия, связанного с наличием разноименных молекул, различающихся между собой набором химических свойств и параметров. В одних процессах может происходить ионизация молекул. В других процессах в результате межмолекулярного взаимодействия между растворителем и растворенным веществом может приводить к образованию более сложных комплексных молекул или кластеров. Все эти процессы отражаются на температурной и концентрационной зависимости плотности.

По знаку и величине отклонения плотности (молярных объемов) от аддитивных значений можно судить об особенностях взаимодействия атомов или молекул компонентов в растворе. Если на изотермах молярных объемов двойной системы наблюдаются положительные отклонения от аддитивных прямых, то этот результат свидетельствует о том, что силы взаимодействия между одноименными атомами в растворе доминируют над силами взаимодействия разноименных атомов. И, наоборот, отрицательные отклонения являются свидетельством доминирования сил взаимодействия разноименных атомов.

Для определения молярных и парциально-молярных величин необходимо иметь данные по концентрационной зависимости плотности в растворе исследуемых веществ. Для этой цели нами были проведены измерения величины плотности ацетона, этанола при различных температурах и определены зависимости плотности от состава бинарного раствора ацетон-этанол.

Экспериментальная часть

Исследования плотности чистых веществ и растворов различных концентрации были проведены вибрационным методом измерения плотности на установке ВИП-2 МР.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость плотности веществ от температуры

Раствор	Плотность, г/см^3										
	273К	283К	293К	303К	313К	323К	333К	343К	353К	363К	373К
Ацетон	0.812	0.801	0.790	0.778	0.766	0.754	0.742	0.729	0.716	0.702	00.689
Этанол	0.812	0	0.801	0.790	0.779	0.768	0.756	0.744	0.732	0.720	0.707

По полученным данным (рис. 1) построены политермы плотности ацетона и этанола в исследованном диапазоне температур.

Как видно из полученных экспериментальных данных (рис. 1), с увеличением температуры плотность чистых веществ (ацетона и этанола) уменьшается и зависимость плотности от температуры, в целом имеет линейный характер. Кроме того, температурные коэффициенты плотности в изученном диапазоне температур (273-373К) в пределах погрешности измерения совпадают. Обусловлено это тем, что значения плотностей ацетона и этанола во всем изученном интервале температур в пределах погрешности эксперимента совпадают. Линейной зависимостью от температуры характеризуются и температурные зависимости плотностей всех изученных растворов.

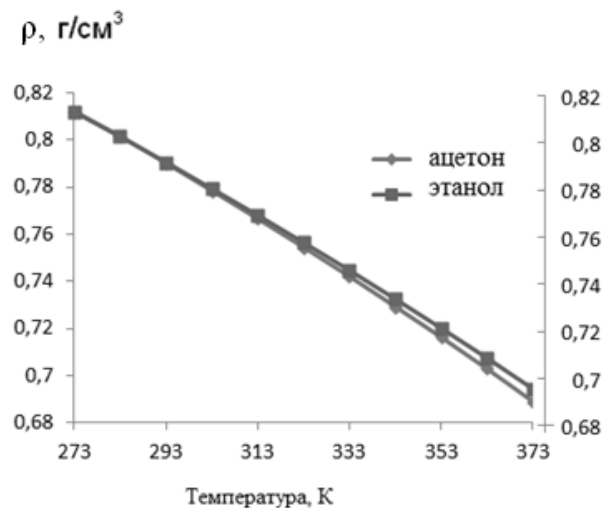


Рис. 1. Политермы плотности ацетона и этанола

При этом экспериментально установлено, что зависимость температурного коэффициента плотности от состава в исследуемой системе представляет собой прямые линии параллельные оси составов. Следует отметить, что это редкий случай, когда плотности и температурные коэффициенты плотностей чистых компонентов практически совпадают. Установлено, что растворы, образованные такими компонентами, как правило, близки к идеальным. Однако, как показано автором [4], несмотря на близость к идеальным растворам, на изотермах таких систем, наблюдаются особенности в виде пологих минимумов [4]. Такие экстремумы были обнаружены на концентрационной зависимости поверхностного натяжения двойных металлических систем индий-олово и таллий-свинец. Отметим, что чистые компоненты индий, олово и таллий-свинец близки по значениям всех физико-химических свойств. Термодинамические активности компонент этих растворов подчиняются законам Рауля, т.е. эти системы, согласно имеющимся экспериментальным данным близки к идеальным. Исходя из этого, можно ожидать, что и изотермы поверхностного натяжения исследуемой системы характеризуются подобными экстремумами. Однако это отдельная экспериментальная задача, решение которой выходит за рамки данного исследования.

Важную информацию о строении растворов, во всем интервале составов, могут дать изотермы плотности, молярных и парциально-молярных объемов. В связи с этим по полученным экспериментальным данным нами построены зависимости плотности, молярных

объемов и парциально-молярных объемов от состава при разных температурах в двойной системе ацетон-этанол (рис. 2-4).

На рисунке 2 представлены изотермы концентрационной зависимости плотности бинарной системы ацетон-этанол при различных температурах.

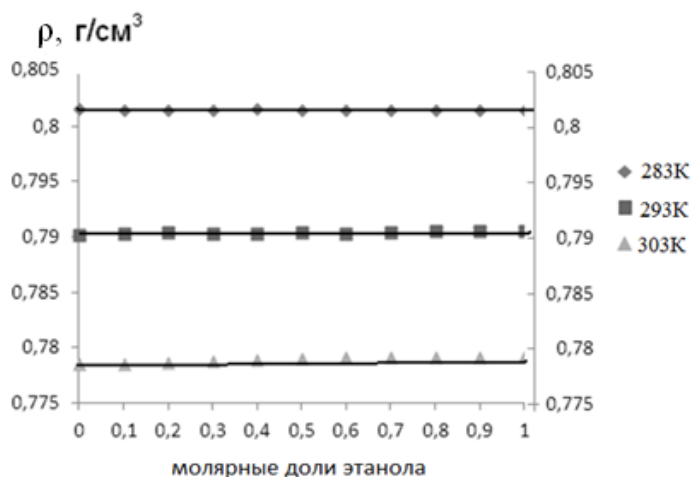


Рис. 2. Зависимость плотности от молярных долей этанола в бинарной системе ацетон-этанол при различных температурах

Как видно из полученных данных, изотермы плотности в бинарной системе ацетон-этанол практически совпадают с аддитивной прямой. Равенство значений плотностей чистых веществ приводит к тому, что эти прямые при всех температурах параллельны оси составов. Полученные результаты можно объяснить тем, что величина плотности компонентов раствора имеют очень близкие значения (± 0.005 г/см³), поэтому является вполне закономерным, что и значения плотности для их бинарного раствора также будут иметь характер прямой без наклона к оси составов.

При выражении состава раствора в молярных долях для многих систем более информативными являются изотермы молярных объемов. Поэтому по полученным экспериментальным данным нами проведены расчеты молярных объемов экспериментально изученных растворов. Полученные результаты по концентрационной зависимости молярных объемов бинарной в системе ацетон-этанол при 293К представлены на (рис.3).

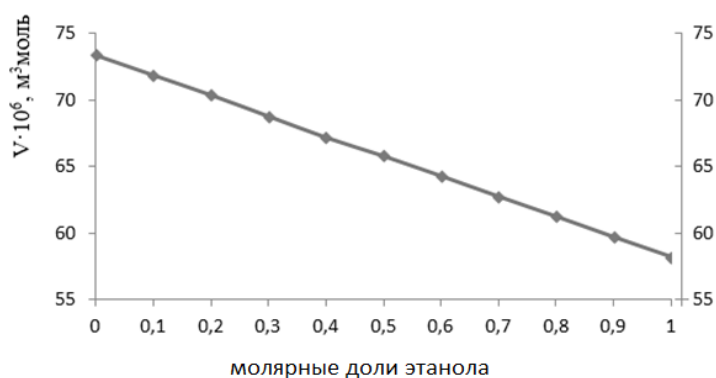


Рис. 3. Зависимость молярных объемов от молярных долей этанола в системе ацетон-этанол при 293К

Как видно из полученных данных, кривая зависимости молярного объема от концентрации второго компонента (этанола) имеет тенденцию к снижению при увеличении концентрации этанола. Весьма важным и ценным результатом этих исследований является то, что изотермы молярных объемов в двойной системе ацетон-этанол в пределах погрешности эксперимента совпадают с аддитивной прямой. Такой результат является свидетельством того, что эти растворы близки к идеальным. Однако для окончательного вывода относительно отклонений физико-химических свойств этих растворов от идеальных (от закона Рауля), необходимы данные по термодинамическим активностям компонентов в этих растворах. Такие исследования активно проводятся в различных научно-исследовательских лабораториях и имеющиеся данные о равновесии жидкости с паром в этих растворах свидетельствуют о том, что эти растворы действительно близки к идеальным [10].

Для определения парциально молярного объема растворов ацетон – этанол нами использован графический метод, который позволяет по концентрационной зависимости молярных объемов вычислить парциально молярный объем в двойных системах. Если зависимость молярной величины (в нашем случае молярного объема) от состава выражена через молярную долю одного из компонентов (для определенности пусть от первого компонента). Проведем касательную к этой кривой в той точке, в которой мы определяем парциально-молярный объем. Однако, полученная нами на основе экспериментальных данных зависимость молярного объема от состава, в пределах погрешности эксперимента совпадает с аддитивной прямой. Отсюда вытекает, что частная производная от функциональной зависимости молярного объема от состава постоянна во всем интервале составов от 0 до 1 и парциально молярные объемы компонентов равны их молярным объемам. Этот результат, пусть и косвенным, является подтверждением вывода о том, что исследуемые растворы являются идеальными. Для определенности рассмотрим понятие парциально-молярного объема. В общем случае парциально -молярная величина (в нашем случае парциально-молярный объем) в бинарных системах определяется выражением:

$$M_i = V_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} . \quad (1)$$

В последнем выражении M_i парциально-молярный объем i компонента в бинарном растворе; x -молярные доли компонента в растворе; V_m - молярный объем m -го компонента в растворе.

Из полученного выражения вытекает, что парциальные молярные величины будут равны отрезкам, отсекаемым на осях координат касательной в данной точке к кривой зависимости молярного объема от состава. Из этого выражения следует, что при постоянстве частной производной от молярного объема по молярным долям компонента, зависимость молярного объема раствора от состава передается аддитивной прямой. При этом значение частной производной в этом выражении равна разности молярных объемов чистых компонентов, откуда вытекает, что парциально-молярные объемы (M_m) при всех концентрациях равны молярным объемам компонентов ($M_m=V_m$).

С использованием данного уравнения были вычислены значения парциально-молярного объема ацетона и этанола при температуре 293К (рис. 4). Для определения парциально-молярной величины объема системы ацетон – этанол был использован графический метод,

позволяющий определять парциально-молярную величину в двойных системах. Проведенные расчеты показали, что парциально-молярные объемы компонентов в исследуемой двойной системе равны молярным объемам чистых компонент.

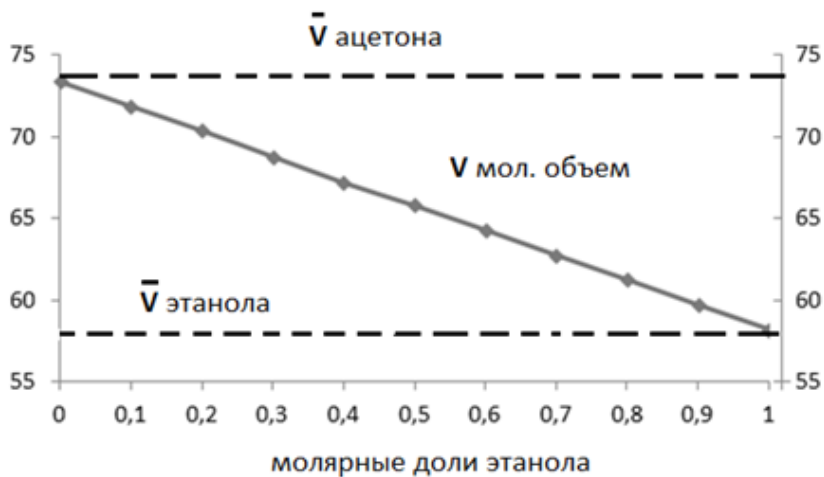


Рис. 4. Зависимость парциально молярного объема этанола от концентрации в системе ацетон-этанол, при температуре 293К

Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные данные по концентрационной зависимости плотности растворов ацетон-этанол и проведенные на базе этих данных вычисления изотерм молярного объема и парциально молярных объемов компонент дают основание для вывода о том, что растворы ацетон-этанол по концентрационной зависимости физико-химических свойств близки к идеальным.

Об этом свидетельствуют:

- концентрационные зависимости плотности и температурного коэффициента плотности в двойной системе ацетон-этанол. Эти зависимости совпадают с аддитивными прямыми и представляют собой прямые параллельные оси составов;
- изотермы молярных объемов при всех изученных температурах, которые совпадают с аддитивными прямыми;
- изотермы парциально-молярных объемов компонентов в бинарной системе, которые описываются линейной зависимостью. Парциально-молярные объемы компонентов равны молярным объемам чистых компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алчагиров, Б.Б. Дадашев Р. Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов: учеб. Пособие. Нальчик: КБГУ, 2000. 260 с.
2. Басин А.С., Бачинский А.В., Колотов Я.А. и др. Высокотемпературный гамма-плотномер и дилатометр // Гамма-метод в металлургических экспериментах. Новосибирск: ИТФ. СО АН СССР. 1981. С. 11-22.
3. Дадашев, Р.Х. Способ определения истинной плотности твердой фазы дисперсной системы / Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, Р.С. Джамбулатов, И.В. Мусханова // Патент. – 2014. – 2572295.

4. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев. М.: Физматиздат, 2008. 278 с.
5. Дадашев, Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З., Дадашев И.Н. Усовершенствованная методика измерения плотности и поверхностного натяжения суспензий // 5 Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». СПб., 2019. 42 с.
6. Ибрагимов Х.И., Дадашев Р.Х. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. СОГУ, 1989. С. 68-71.
7. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для измерения плотности металлических расплавов // Журнал физической химии. 1966. Т.40. № 4. С. 957-959.
8. Ибрагимов, Х.И. Прибор для определения плотности жидких металлических растворов / Х. И. Ибрагимов, В. С Саввин, Р. Х. Дадашев // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. №8. С. 2158–2159.
9. Кивилис С.С Плотномеры. М.: Энергия, 1980. 278 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Гетерогенные системы. СПб.: «Лань» 2015. 192 с.
11. Dadashev R.Kh., Elimkhanov D.Z., Dzhambulatov R.S., Mezhidov V.K Concentration dependences of the surface tension and density of solutions of acetone–ethanol–water systems at 293 K. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. Т. 92. № 5. Pp. 1041-1042.

REFERENCES

1. Alchagirov, B.B. Dadashev R.Kh. big drop method for determining the density and surface tension of metals and alloys: textbook - Nalchik: KBGU, 2000. 260 p.
2. Basin A.S., Bachinskiy A.V., Kolotov Y.A., etc. High-Temperature Gamma-Density Meter and Dilatometer // Gamma Method in Metallurgical Experiments. Novosibirsk: ITP. SB AS USSR. 1981. Pp. 11-22.
3. Dadashev, R.Kh. Method of definition of true density of solid phase of disperse system / R.Kh. Dadashev, D.Z. Elimkhanov, R.S. Dzhambulatov, I.V. Muskhanova // Patent. - 2014. - 2572295.
4. Dadashev, R.Kh. Thermodynamics of surface phenomena / R.Kh. Dadashev. М.: Fizmatizdat, 2008. 278 p.
5. Dadashev, R.H., Dzhambulatov R.S., Elimkhanov D.Z., Dadashev I.N. Improved method of measuring density and surface tension of suspensions // 5 International Scientific and Technical Conference "Modern methods and means of research of thermophysical properties of substances". St. Petersburg, 2019. 42 p.
6. Ibragimov Kh.I., Dadashev R.Kh. Combined device for measuring surface tension, electron yield work and density of liquid metals and alloys// To the study of surface phenomena in metallic melts. SOGU, 1989. Pp.68-71.
7. Ibragimov H.I., Pokrovsky N.L., Pugachevich P.P. Vacuum two-capillary pycnometer for measuring density of metallic melts // Journal of Physical Chemistry. 1966. Т.40. № 4. Pp. 957-959.

8. Ibragimov H.I. Device for determination of density of liquid metal solutions / H.I. Ibragimov, V.S. Savvin, R.H. Dadashev // Journal of Physical Chemistry. 1976. Т. 50. №8. Pp. 2158-2159.
9. Kivilis S.S. Density meters. Moscow: Energia, 1980. 278 с.
10. Morachevsky A.G., Firsova E.G. Physical Chemistry. Heterogeneous systems. SPb: Lan' 2015. 192 p.
11. Dadashev R.Kh., Elimkhanov D.Z., Dzhambulatov R.S., Mezhidov V.K. Concentration dependences of the surface tension and density of solutions of acetone-ethanol-water systems at 293 K. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. Т. 92. № 5. Pp. 1041-1042.