



МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

М. Е. Соловьев, В. В. Макарьин

Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор; Валерий Владимирович Макарьин, канд. техн. наук, доцент
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, soloviev56@gmail.com, vfak@yandex.ru

Ключевые слова: водно-спиртовые растворы, концентрационные характеристики, квантово-химические расчеты, метод функционала плотности, межмолекулярные взаимодействия, избыточный мольный объем, полиномы Лежандра

Аннотация. Водно-спиртовые растворы находят широкое применение в самых различных областях: в фармацевции, пищевой промышленности, технике. Исследование их физико-химических свойств имеет длительную историю. Тем не менее, в силу сложности данных систем, интерес к их исследованиям не ослабевает и в настоящее время и стимулируется развитием биохимии в плане изучения и защиты окружающей среды, глобального изменения климата, возобновляемых энергетических ресурсов и космохимии. Целью настоящей работы явилось квантово-химическое исследование кластеров воды с молекулами метилового и этилового спирта, а также моделирование концентрационных зависимостей избыточного мольного объема раствора этилового спирта в воде при различных температурах. На основании квантово-химических расчетов парных и смешанных комплексов воды с метанолом и этанолом с учетом сольватационных эффектов показано, что в жидкости, в отличие от состояния идеального газа, образование комплексов будет термодинамически выгодным, а в смеси в равновесии будут находиться как индивидуальные сольватированные молекулы спирта, так и комплексы. Отмечено относительное различие в свободных энергиях сольватации парных и смешанных комплексов метанола и этанола. Предложена методика вычисления избыточного мольного объема в смесях вода-спирт путем аппроксимации экспериментальных зависимостей полиномами Лежандра девятой степени. Результаты расчета показали высокую точность, при этом зависимости рассчитанных коэффициентов полиномов Лежандра от температуры могут быть описаны непрерывными функциями.

Для цитирования:

Соловьев М.Е., Макарьин В.В. Моделирование структуры и концентрационных характеристик водно-спиртовых растворов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 19-28. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-4>

Введение

Изучение физико-химических свойств водно-спиртовых растворов имеет полутора-вековую историю, если считать с систематических работ Д. И. Менделеева [1]. Тем не менее интерес к этим объектам не ослабевает. Экспериментальные исследования избыточных термодинамических функций смешения водных растворов спиртов,



выполненные в конце двадцатого века [2-5], показали существенные аномалии в их свойствах, обусловленные изменением ассоциативной структуры раствора с его концентрацией вследствие наличия сильных водородных связей между компонентами, с одной стороны, и дифильного характера молекул спирта, с другой. Как показано в работе [6], простая модель ассоциативного равновесия не позволяет описать концентрационную зависимость контракции объема водно-спиртового раствора и для количественного описания данной кривой требуется введение дополнительных поправок. Авторы работы [7] на основании измерений плотности и калориметрии концентрированных водных растворов разных спиртов сделали вывод, что в области высоких концентраций спирта его молекулы образуют кластеры, в которых гидроксильные группы направлены во внешнюю область, где они взаимодействуют с молекулами воды.

Однако для того, чтобы более детально судить о структуре растворов, термодинамических данных недостаточно и необходимо дополнять их более тонкими физико-химическими методами и компьютерным моделированием. Так, в работе [8] метод лазерной интерферометрии был применен для изучения структуры водно-спиртовых кластеров в приповерхностных слоях. На основе проведенных исследований показаны возможные механизмы перехода фрактально-кластерных структур воды при взаимодействии с этанолом в пространственные клатраты. Авторы работы [9] с использованием методов терагерцевой спектроскопии и импульсного ЯМР с градиентом магнитного поля показали, что существуют три различающихся концентрации водно-спиртового раствора, при которых ассоциативная структура раствора критическим образом изменяется.

Метод молекулярной динамики использовался для расчета теплоемкости водно-спиртовых смесей [10-11], моделирования межмолекулярных взаимодействий и ассоциативных структур [12-13] и диэлектрической проницаемости [14]. Вместе с тем эмпирические потенциальные функции силового поля, которые применяются в классической молекулярной динамике, не дают адекватного описания геометрической структуры и энергетических параметров межмолекулярных комплексов и для этих целей необходимо использование квантово-химических методов. Примеры использования квантово-химических расчетов для этих целей имеются в работах [15-17].

На практике наиболее распространенным методом изучения водно-спиртовых растворов является измерение плотности. В силу того, что водные растворы этилового спирта широко применяются в пищевой промышленности и фармацевтике издательством стандартов РФ опубликованы подробные таблицы плотности водно-спиртовых растворов при разных температурах и концентрациях [18]. На основе концентрационных зависимостей плотности вычисляются зависимости контракции объема, которые используются в теоретических расчетах. Важной аномалией водно-спиртовых растворов является наличие особых точек на концентрационных зависимостях контракции, в которых кривые, построенные для разных температур, пересекаются [19-20]. На основании данных по светорассеянию показано, что возникновение особых точек зависит от ориентационных корреляций в воде и обусловлено образованием и разрушением водородных связей [21].

Целью настоящей работы явилось квантово-химическое исследование молекулярных комплексов воды и метилового и этилового спиртов и анализ концентрационных зависимостей избыточного мольного объема водных растворов этанола.



Основная часть

В работе [17] методом функционала плотности было проведено квантово-химическое моделирование геометрии и энергетических характеристик, а также выполнен расчет термодинамических функций в состоянии идеального газа, кластеров воды с метанолом и этанолом для различного числа атомов воды. Установлено, что энергия образования кластеров (binding energies) растет практически линейно с увеличением числа атомов воды в кластере. Это говорит о том, что энергия водородных связей, приходящаяся на пару атомов, практически не зависит от числа атомов в кластере. Несмотря на то, что образование кластеров энергетически выгодно (происходит с уменьшением электронной энергии с коррекцией на энергию нулевых колебаний), расчет изменений свободной энергии показывает, что в стандартных условиях в состоянии идеального газа изменение свободной энергии Гиббса при реакции образования кластеров положительно. То есть в газовой фазе при нормальной и повышенных температурах кластеры не должны существовать. Тем не менее приведенные во введении статьи сведения показывают, что для водно-спиртовых растворов характерна ассоциативная структура, а следовательно, кластеры существуют в жидкой фазе. Очевидно, что в стабилизации кластеров в жидкой фазе существенную роль играют эффекты сольватации (гидратации в рассматриваемом случае). В этой связи в настоящей работе были проведены квантово-химические расчеты водно-спиртовых кластеров с учетом эффектов сольватации.

В качестве объектов исследования были рассмотрены бинарные кластеры молекул воды, метанола и этанола и смешанные кластеры вода-спирт. Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций участвующих в реакциях соединений производили квантово-химическим методом функционала плотности [22, 23] с различными гибридными функционалами с использованием программного комплекса ORCA [24, 25]. При расчете проводилась оптимизация геометрии исходных соединений и продуктов реакций, в результате чего были найдены конформации с минимальной потенциальной энергией. Наличие минимумов контролировали по отсутствию отрицательных собственных значений матрицы Гессе в критических точках. В данных конформациях рассчитывались полная электронная энергия соединения и энергия сольватации с использованием неявной модели сольватации C-PCM [26]. Расчет свободной энергии Гиббса при различных температурах производился на основании колебательного анализа [27].

Поскольку выбор функционала плотности при проведении расчетов методом DFT не является однозначным [28], были проведены предварительные тестовые расчеты с целью выбора функционала, адекватного решаемой задаче. Пример таких расчетов приведен в табл. 1. Как видно, при расчете энергий гидратации популярный гибридный функционал B3LYP/6-311G** в данной задаче подходит лучше по сравнению с более высокоразрешенными функционалами, несмотря на то что уступает им при расчете энергий атомизации [28]. Данный функционал был использован в работе [31]. Тем не менее в дальнейшем при расчетах нами был выбран гибридный функционал TPSS/6-311G**, поскольку при его использовании средняя относительная ошибка для всех соединений оказалась несколько меньше.



Таблица 1. Свободные энергии гидратации (в кДж/моль), рассчитанные в модели C-PCM с использованием различных функционалов для трех соединений, а также соответствующие экспериментальные значения

Метод	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₃ O ⁺
B3LYP/6-311G**	-30,22	-21,36	-378,13
M0/62X/6-311G**	-31,39	-23,18	-379,94
wB97X-D3/6-311G**	-31,08	-22,92	-379,94
SAM-B3LYP/6-311G**	-31,08	-22,92	-379,67
TPSS/6-311G**	-29,58	-21,21	-380,16
B2PLYP/6-311G**	-30,49	-22,23	-380,54
Эксперимент [29, 30]	-26,36	-21,34	-432,63

Хотя метод C-PCM несколько уступает в точности расчета энергий сольватации методу SMD [32], также реализованному в пакете ORCA, в рассматриваемой задаче он является более удобным, так как в нем не требуются экспериментально определяемые физико-химические параметры растворителя, меняющиеся при его концентрации, такие как поверхностное натяжение, индексы кислотности и основности. В случае модели C-PCM варьируемым параметром является только диэлектрическая постоянная, которая при изменении концентрации раствора достаточно хорошо аппроксимируется по аддитивной схеме.

В табл. 2 и 3 приведены вычисленные энергии сольватации индивидуальных молекул метанола и этанола, а также их парных комплексов и комплексов с водой при различных температурах и двух мольных долях растворителя (вода): $X_1 = 1$ (бесконечное разбавление) и $X_1 = 0,5$ (равные мольные доли). С увеличением мольной доли спирта энергия сольватации несколько уменьшается вследствие уменьшения диэлектрической постоянной. Повышение температуры, хотя и не слишком сильно, но по-разному влияет на свободную энергию сольватации индивидуальных молекул и комплексов: увеличивает абсолютную величину ΔG_{solv} для индивидуальных молекул метанола и смешанных комплексов с водой и уменьшает для парных комплексов метанола. В случае этанола увеличение абсолютной величины ΔG_{solv} наблюдается только для индивидуальных молекул, а для парных и смешанных комплексов наблюдается ее уменьшение.

Важно отметить, что как в случае метанола, так и этанола, свободная энергия сольватации по абсолютной величине больше для комплексов (особенно для смешанных) по сравнению с ее величиной для индивидуальных молекул. Поэтому в жидкости, в отличие от состояния идеального газа, образование комплексов будет термодинамически выгодным, а в смеси в равновесии будут находиться как индивидуальные сольватированные молекулы спирта, так и комплексы. Также можно отметить относительное различие в свободных энергиях сольватации парных и смешанных комплексов метанола и этанола. В случае метанола парных комплексов должно быть в растворе меньше, чем смешанных и индивидуальных молекул, тогда как для этанола парных комплексов должно быть больше, чем индивидуальных молекул, что свидетельствует в пользу того, что этанол должен быть более ассоциированной жидкостью по сравнению с метанолом, что представляется вполне очевидным.

**Таблица 2.** Свободные энергии сольватации молекул и комплексов метанола и метанола с водой при различных температурах и мольных долях растворителя

Молекула / ассоциат	T, К	ΔG_{soln} , кДж/моль	
		$X_1 = 1$	$X_1 = 0,5$
CH ₃ OH	273,15	-21,59	-21,48
CH ₃ OH	283,15	-21,59	-21,48
CH ₃ OH	293,15	-21,60	-21,49
CH ₃ OH	303,15	-21,61	-21,50
CH ₃ OH	313,15	-21,62	-21,51
CH ₃ OH_H ₂ O	273,15	-44,13	-43,96
CH ₃ OH_H ₂ O	283,15	-44,13	-43,97
CH ₃ OH_H ₂ O	293,15	-44,13	-43,97
CH ₃ OH_H ₂ O	303,15	-44,14	-43,98
CH ₃ OH_H ₂ O	313,15	-44,14	-43,99
CH ₃ OH_CH ₃ OH	273,15	-17,88	-20,23
CH ₃ OH_CH ₃ OH	283,15	-17,75	-20,20
CH ₃ OH_CH ₃ OH	293,15	-17,62	-20,16
CH ₃ OH_CH ₃ OH	303,15	-17,49	-20,13
CH ₃ OH_CH ₃ OH	313,15	-17,36	-20,10

Таблица 3. Свободные энергии сольватации молекул и комплексов этанола и этанола с водой при различных температурах и мольных долях растворителя

Молекула / ассоциат	T, К	ΔG_{soln} , кДж/моль	
		$X_1 = 1$	$X_1 = 0,5$
C ₂ H ₅ OH	273,15	-21,77	-21,57
C ₂ H ₅ OH	283,15	-21,78	-21,58
C ₂ H ₅ OH	293,15	-21,80	-21,59
C ₂ H ₅ OH	303,15	-21,81	-21,60
C ₂ H ₅ OH	313,15	-21,82	-21,62
C ₂ H ₅ OH_H ₂ O	273,15	-41,22	-40,81
C ₂ H ₅ OH_H ₂ O	283,15	-41,21	-40,79
C ₂ H ₅ OH_H ₂ O	293,15	-41,19	-40,78
C ₂ H ₅ OH_H ₂ O	303,15	-41,18	-40,76
C ₂ H ₅ OH_H ₂ O	313,15	-41,16	-40,74
C ₂ H ₅ OH_C ₂ H ₅ OH	273,15	-31,13	-32,17
C ₂ H ₅ OH_C ₂ H ₅ OH	283,15	-31,08	-32,13
C ₂ H ₅ OH_C ₂ H ₅ OH	293,15	-31,02	-32,10
C ₂ H ₅ OH_C ₂ H ₅ OH	303,15	-30,95	-32,06
C ₂ H ₅ OH_C ₂ H ₅ OH	313,15	-30,89	-32,02

Геометрическая структура комплексов метанола и этанола с водой при вычислениях с учетом сольватации аналогична таковой, полученной в работе [17] при расчетах в состоянии идеального газа, что свидетельствует о том, что характер водородных связей принципиально не изменяется.



Таким образом, квантово-химический расчет доказывает существование кластеров, образуемых молекулами спирта и воды в водно-спиртовых растворах, а также позволяет описать их структуру. Вместе с тем такие расчеты не позволяют получить количественных зависимостей термодинамических функций от состава раствора в силу ограничений на размер модели из-за недостатка вычислительных ресурсов.

Рассмотренные комплексы с водородными связями являются причиной неидеального поведения раствора в смысле отклонения от аддитивности термодинамических функций. Приведенная выше в таблицах свободная энергия сольватации может являться примером такого отклонения. Математически отклонение от аддитивного поведения в зависимостях термодинамических функций от мольной доли компонентов может быть представлено в виде абсолютного отклонения (избыточные термодинамические функции) или относительного, примером которого является контракция объема [19-21]. В настоящей работе на основе данных по плотности растворов этанола в воде, приведенных в таблицах [18], рассчитаны зависимости избыточного мольного объема компонентов от состава смеси и предложены аппроксимирующие функции для этих зависимостей. Избыточный мольный объем смеси двух компонентов характеризует отклонение раствора от идеального и рассчитывается по формуле

$$V_E = (V - V_1^0 n_1 - V_2^0 n_2) / (n_1 + n_2), \quad (1)$$

где V - экспериментально измеренный объем смеси, содержащей n_1 молей воды и n_2 молей спирта; V_1^0 и V_2^0 - мольные объемы спирта и воды соответственно.

Зависимость избыточного мольного объема смеси от термодинамических параметров (температуры и давления) может быть рассчитана из объема смеси на основе вириального разложения для уравнения состояния. Однако следует заметить, что многочлен вириального разложения не является набором ортогональных функций. Поэтому коэффициенты вириального разложения, вычисляемые методом наименьших квадратов на основании экспериментальных данных, оказываются скоррелированными, и их не удастся аппроксимировать непрерывными функциями от состава смеси. В этом можно убедиться из анализа коэффициентов вириального разложения уравнения состояния водно-спиртовых смесей, приведенных в [33]. Более рациональным является аппроксимация зависимости избыточного мольного объема от мольных долей компонентов с помощью ортогональных полиномов. Например, в работе [34] зависимость избыточной свободной энергии Гиббса от состава смесей этанол-вода аппроксимировали полиномами Лежандра шестого порядка. Наши расчеты показали, что для качественной аппроксимации зависимости избыточного мольного объема от состава смеси этанол-вода полиномов шестого порядка недостаточно. Поэтому в настоящей работе для описания данной зависимости был использован полином Лежандра девятого порядка.

Обозначив мольную долю спирта посредством x , зависимости $V_E(x)$ можно представить в виде

$$V_E(x) = \sum_{i=0}^9 a_i(T) L_i(x), \quad (2)$$

где $L_i(x)$ - полиномы Лежандра (3); $a_i(T)$ - зависимости коэффициентов полиномов от температуры, которые в настоящей работе также аппроксимировались полиномами Лежандра четвертого порядка. Таким образом, для аппроксимации зависимостей



избыточного мольного объема от состава смеси и температуры было вычислено 50 коэффициентов (по 5 коэффициентов для каждой зависимости $a_i(T)$, $i = 0, \dots, 9$).

$$\begin{aligned}L_0 &= 1; \\L_1 &= x; \\L_2 &= (3x^2 - 1)/2; \\L_3 &= (5x^3 - 3x)/2; \\L_4 &= (35x^4 - 30x^2 + 3)/8; \\L_5 &= (63x^5 - 70x^3 + 15x)/8; \\L_6 &= 231/16 x^6 - 315/16 x^4 + 105/16 x^2 - 5/16; \\L_7 &= 429/16 x^7 - 693/16 x^5 + 315/16 x^3 - 35/16 x; \\L_8 &= 6435/128 x^8 - 3003/32 x^6 + 3465/64 x^4 - 315/32 x^2 + 35/128; \\L_9 &= 12155/128 x^9 - 6435/32 x^7 + 9009/64 x^5 - 1155/32 x^3 + 315/128 x.\end{aligned}\tag{3}$$

Как видно на рис. 1, функции (2) очень хорошо аппроксимируют экспериментальные данные, в том числе и вблизи особой точки (рис. 2), в которой температурные зависимости имеют инверсию. Максимальное абсолютное отклонение расчетных и экспериментальных значений не превысило $0,006 \text{ см}^3/\text{моль}$ при всех изученных температурах.

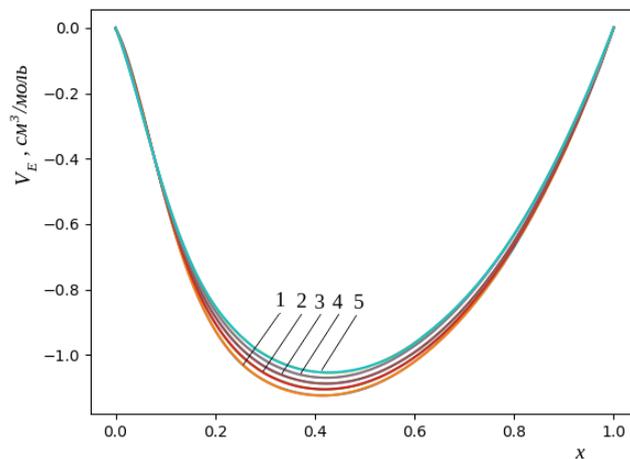


Рис. 1. Зависимости избыточного мольного объема в смеси вода-этанол (экспериментальные и расчетные кривые неразличимы), температура, °С: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 35

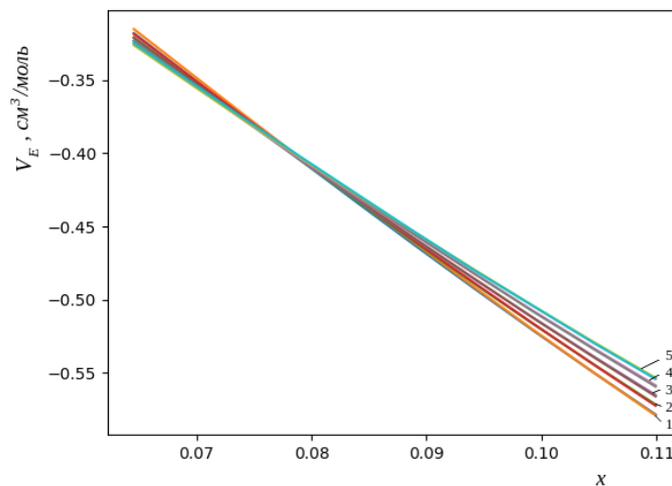


Рис. 2. Зависимости избыточного мольного объема в смеси вода-этанол вблизи особой точки. Обозначение кривых, как на рис. 1

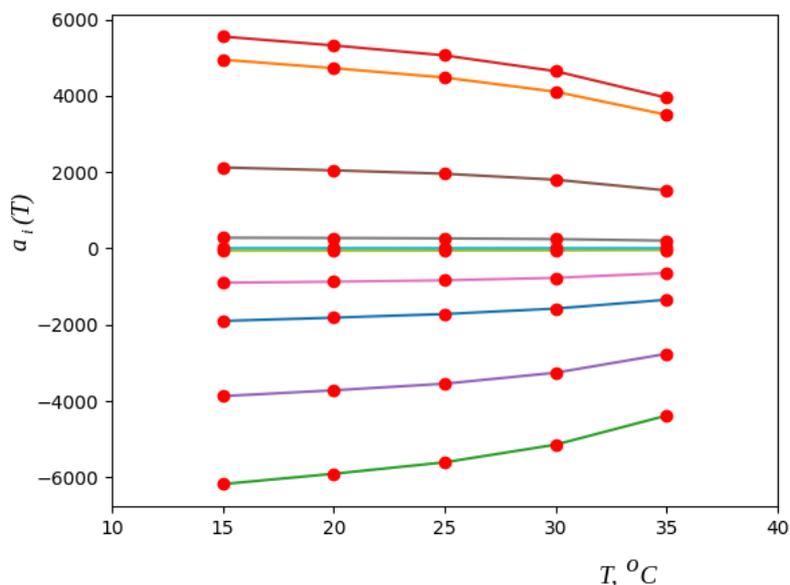


Рис. 3. Зависимости коэффициентов Лежандра функций $a_i(T)$ от температуры

Как видно из рис. 3, температурные зависимости коэффициентов Лежандра хорошо описываются монотонными функциями. Это позволяет практически использовать модель (2) для расчета мольного объема смесей вода-этанол при различных концентрациях и температурах.

Выводы и рекомендации

Квантово-химические расчеты парных и смешанных комплексов воды с метанолом и этанолом с учетом сольватационных эффектов доказывают, что в жидкости, в отличие от состояния идеального газа, образование комплексов будет термодинамически выгодным, а в смеси в равновесии будут находиться как индивидуальные сольватированные молекулы спирта, так и комплексы. На основании вычисленных значений свободной энергии Гиббса могут быть рассчитаны константы равновесия для различных комплексов и определены их относительные концентрации.

Отмечается относительное различие в свободных энергиях сольватации парных и смешанных комплексов метанола и этанола. В случае метанола парных комплексов должно быть в растворе меньше, чем смешанных и индивидуальных молекул, тогда как для этанола парных комплексов должно быть больше.

Предложенная методика вычисления избыточного мольного объема в смесях вода-спирт путем аппроксимации экспериментальных зависимостей полиномами Лежандра девятой степени показывает высокую точность, а зависимости рассчитанных коэффициентов полиномов от температуры могут быть описаны непрерывными функциями. Это позволяет рекомендовать предложенную математическую модель для практических расчетов мольного объема, а также плотности растворов спирта для разных концентраций и температур.



Список источников

1. Менделеев Д.И. Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 1163 с.
2. Lama R.F., Lu B.C.-Y. Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohol Solutions // *Journal of chemical and engineering data*. 1965. Vol. 10, no. 3. P. 216-219. URL: <https://doi.org/10.1021/jc60026a003>
3. Benson G.C., Kiyohara O. Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. excess volumes of water-n-alcohol mixtures at several temperatures // *Journal of Solution Chemistry*. 1980. Vol. 9, no. 10. P. 791-804. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00646798>
4. Benson G.C., D'Arcy P.I., Kiyohara O. Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes ii. isobaric heat capacities of water-n-alcohol mixtures at 25 °C // *Journal of Solution Chemistry*. 1980. Vol. 9, no. 12. P. 931-938. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00646404>
5. Kiyohara O., Benson G.C. Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. III. Compressibilities and isochoric heat capacities of water-n-alcohol mixtures at 25°C // *Journal of Solution Chemistry*. 1981. Vol. 10, no. 4. P. 281-290. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00645017>
6. Roux A. H., Desnoyers J.E. Association models for alcohol-water mixtures // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 1987. Vol. 98, no. 5-6. P. 435-451. URL: <https://doi.org/10.1007/BF02861539>
7. Liltorp K, Westh P., Koga Y. Thermodynamic properties of water in the water-poor region of binary water + alcohol mixtures // *Can. J. Chem.* 2005. Vol. 83. P. 420-429. URL: <https://doi.org/10.1139/V05-050>
8. Shostka V.I., Shostka N.V. Metastable states of the fractal-cluster structure of alcohol-containing aqueous solutions // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1400, no. 6. ID 066036. URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1400/6/066036>
9. Li R., D'Agostino C., McGregor J., Mantle M. D., Zeitler J.A., Gladden L. F. Mesoscopic Structuring and Dynamics of Alcohol/Water Solutions Probed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy and Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance // *J. Phys. Chem. B*. 2014. Vol. 118. P.10156-10166. URL: <https://doi.org/10.1021/jp502799x>
10. Носков С.Ю., Киселев М.Г., Колкер А.М. Изучение аномального поведения теплоемкости в смеси метанол-вода методом молекулярной динамики // *Журнал структурной химии*. 1999. Т. 40, №2. С. 304-313.
11. Stephenson S.K., Offeman R.D., Robertson G.H., Orts W.J. Ethanol and water capacities of alcohols: A molecular dynamics study // *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61, iss. 17. P. 5834-5840. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.004>
12. Zhong Y., Warren G.L., Patel S. Thermodynamic and structural properties of methanol-water solutions using non-additive interaction models // *J. Comput. Chem.* 2008. Vol. 29, iss. 7. P. 1142-1152. URL: <https://doi.org/10.1002/jcc.20877>
13. Kholmurodov K., Dushanov E., Yasuoka K., et. al. Molecular dynamics simulation of the interaction of ethanol-water mixture with a Pt surface // *Natural Science*. 2011. Vol. 3, № 12. P. 1011-1021. URL: <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2011.312126>
14. Дубовкина И.А. Моделирование процессов гидратации и структурирования этанола в условиях обработки ДИВЭ // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. Т. 6/6 (60). С. 50-52.
15. Gereben O., Pusztai L. Investigation of the structure of ethanol-water mixtures by molecular dynamics simulation I: analyses concerning the hydrogen-bonded pairs // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015. Vol. 119(7). P. 3070-3084. URL: <https://doi.org/10.1021/jp510490y>
16. Cardona J., Sweatman M.B., Lue L. Molecular Dynamics Investigation of the Influence of the Hydrogen Bond Networks in Ethanol/Water Mixtures on Dielectric Spectra // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2018. Vol. 122(4). P. 1505-1515. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12220>
17. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Квантово-химическое изучение системы вода-одноатомные спирты // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Химия, биология, экология*. 2006. Т. 6, вып. 1/2. С. 14-18.
18. Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Гиричев Г.В. Структура и энергетика метановых гидратов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2014. Т. 57, № 9. С. 3-9.



19. **Pal J., Patla A., Subramanian R.** Thermodynamic properties of forming methanol-water and ethanol-water clusters at various temperatures and pressures and implications for atmospheric chemistry: A DFT study // *Chemosphere*. 2021. Vol. 272. ID 129846. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129846>
20. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. М.: Изд-во стандартов, 1999. 142 с.
21. **Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.** Features of the Temperature and concentration dependences of the contraction of aqueous solutions of ethanol // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013. Vol. 87, no. 10. P. 1638–1644. URL: <https://doi.org/10.1134/S0036024413100087>
22. **Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P.** Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // *Condensed Matter Physics*. 2013. Vol. 16, no. 2. P. 23006. URL: <https://doi.org/10.5488/CMP.16.23006>
23. **Булавин Л.А., Гоцульский В. Я., Маломуж Н.П., Чечко В.Е.** Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2016. № 4. С. 851–876.
24. **Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. 3B. P. B864–B871. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
25. **Kohn W., Sham L.J.** Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. 4A. P. A1133–A1138. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
26. **Neese F.** The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2012. Vol. 2, iss. 1. P. 73–78. URL: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
27. **Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U.** Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A “chain-of-spheres” algorithm for the Hartree–Fock exchange // *Chemical Physics*. 2008. Vol. 356, iss. 1–3. P. 98–109. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>
28. **Barone V., Cossi M.** Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102, no. 11. P. 1995–2001. URL: <https://doi.org/10.1021/jp9716997>
29. Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data. Ed. Jerzy Cioslowski. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. 247 p. URL: <https://doi.org/10.1007/0-306-47632-0>
30. **Perdew J.P., Schmidt K.** Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy // *AIP Conf. Proc.* 2001. 577. 1–20 p. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1390175>
31. **Ben-Naim A., Marcus Y.** Solvation thermodynamics of nonionic solutes // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. P. 2016–2027. <https://doi.org/10.1063/1.447824>
32. **Palascak M.W., Shields G.C.** Accurate Experimental Values for the Free Energies of Hydration of H⁺, OH⁻, and H₃O⁺ // *J. Phys. Chem. A* 2004. Vol. 108, no. 16. P. 3692–3694 URL: <https://doi.org/10.1021/jp049914o>
33. **Варваркин С.В., Соловьев М.Е., Герасимова Н.П.** Квантово-химическое исследование реакции карбоксилирования 4-аминофенола, 4- ацетиламинофенола и их солей в синтезе 5-аминосалициловой кислоты // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, № 3. С. 27–33. URL: https://doi.org/10.52957/27821900_2022_03_27
34. **Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.** Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *J. Chem. Phys. B*. 2009. Vol. 113. P. 6378–6396. URL: <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
35. **Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р.** Термодинамические свойства систем вода-алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10, № 1. С. 35–60.
36. **Kolbe B., Gmehling J.** Thermodynamic properties of ethanol + water II. potentials and limits of G_c models // *Fluid Phase Equilibria*. 1985. Vol. 23, iss. 2–3. P. 227–242. URL: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)90008-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)90008-1)

Поступила в редакцию 07.09.2023

Одобрена после рецензирования 18.09.2023

Принята к опубликованию 25.09.2023