

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

на правах рукописи

КАРЦЕВ ВАЛЕРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

О СВЯЗИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ С ИХ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ И СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

(Специальность 02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1979

Работа выполнена в Саратовском государственном университете
им. Н.Г. Чернышевского

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

доктор химических наук, профессор О.А. Самойлов,
кандидат физ.-мат. наук, доцент В.А. Забелин

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор М.И. Шапаронов,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Е.Е. Виноградов.

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:

Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени НИИ физико-техни-
ческих и радиотехнических измерений

Защита диссертации состоится "19" декабря 1979 г.
на заседании Специализированного Совета по присуждению
ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР
по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "19" ноября 1979 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук

Аленчикова

/И.Ф.Аленчикова/

Актуальность темы. Научно-технический прогресс требует решения ряда общих, фундаментальных проблем науки. К таким проблемам относятся физика жидкого состояния и физико-химия растворов. Решение этих проблем весьма важно для химии и химической технологии современных производств, теплофизики, биофизики, медицины, геологии и других отраслей науки и народного хозяйства, непосредственно связанных с процессами, протекающими в жидких средах. Так как теория жидкого состояния вещества еще далека от завершения и наши сведения о структуре жидкостей неглубоки, то на передний план выступают экспериментальные методы исследования и анализа состояния структуры жидкостей. При этом весьма важно знать температурные зависимости исследуемых величин, поскольку температура является одной из основных переменных биологических и технологических процессов.

Общеизвестно, что каким-либо одним из методов невозможно провести всеобъемлющий анализ структуры жидкости и её изменений при различного рода воздействиях. Положительный результат может принести только использование комплекса методов. По этой причине следует считать целесообразным развитие новых и усовершенствование известных физических и физико-химических методов анализа структуры жидкостей. К таковым следует отнести изучение объемных свойств жидкостей, и, в частности, их изотермического коэффициента сжимаемости как функции температуры при давлениях близких к атмосферному. Именно в этом актуальном направлении выполнены экспериментальные и теоретические исследования диссертации.

Цель работы заключалась в создании прецизионной установки для измерения изотермического коэффициента сжимаемости - β_T жидкостей при малых перепадах давлений - ΔP в широком диапазоне температур и в проведении измерений $\beta_T = f(T)$ широкого класса индивидуальных жидкостей и водных (H_2O и D_2O) растворов различных неэлектролитов. Поставленная цель исследования преследовала решение следующих задач:

1. Установление связи между изотермической сжимаемостью жидкостей и их энергетическими и структурными характеристиками.
2. Анализ действия малых добавок различных неэлектролитов на структуру воды.
3. Изучение изотопного эффекта в изотермической сжимаемости водных растворов неэлектролитов.

В соответствии с этим выбор объектов исследования определял-

ся тремя обстоятельствами: 1. Их широким использованием в народном хозяйстве и лабораторной технике; 2. Постепенным усложнением характеристик межмолекулярных взаимодействий /типа и величины энергии связи/ и разнообразием структур веществ, что необходимо для установления общих закономерностей в поведении температурных и концентрационных зависимостей β_T , а также для выбора модели жидкого состояния вещества; 3. Наличием результатов исследования состояния структуры жидкостей, выполненных иными методами, что необходимо для проверки и контроля справедливости модельных представлений, а также для полноты анализа состояния структуры жидкости при заданных параметрах.

Научная новизна. Создана установка для измерения изотермического коэффициента сжимаемости жидкостей пикнометрическим методом в широком диапазоне температур и давлений близких к атмосферному. Разработана методика измерения β_T при $\Delta P = 4 \cdot 10^5$, Па в интервале температур 3-90°C. Ошибка измерений составляет менее 1% измеряемой величины при доверительной вероятности 0,99. Впервые проведены высокоточные измерения изотермической сжимаемости 18 индивидуальных жидкостей и 9 водных (H_2O и D_2O) растворов различных неэлектролитов прямым методом при малых перепадах давления в температурном интервале 5-90°C. Для жидких n-парафинов и n-спиртов получены уравнения, связывающие изотермическую сжимаемость с числом атомов углерода - n в молекулах указанных жидкостей. Аналогичное уравнение получено для среднего термического коэффициента объёмного расширения - $\bar{\alpha}$ жидких n-парафинов. Предложена модель жидкого состояния вещества и в её рамках установлена связь между изотермической сжимаемостью жидкостей, с одной стороны, их энергетическими и структурными характеристиками, с другой. В работе развит метод анализа влияния температуры и добавок неэлектролитов на структуру воды по результатам исследования изотермической сжимаемости. Объяснены особенности поведения политерм и изотерм β_T водных (H_2O и D_2O) растворов различных неэлектролитов малой концентрации.

Практическая ценность. Описанная в диссертации аппаратура может быть использована для лабораторных исследований $\beta_T = f(T, P)$ жидкостей. Полученные эмпирические зависимости для $\beta_T = f(n)$ жидких n-спиртов и $\beta_T = f(n)$, $\bar{\alpha} = f(n)$ жидких n-парафинов могут быть использованы в двух случаях: 1. Для расчёта β_T и $\bar{\alpha}$ указанных жидкостей в интервале температур 10-90°C и 2. Для идентифи-

кации вещества. Данные по $\beta_T = f(T)$ индивидуальных жидкостей и водных растворов различных неэлектролитов могут найти практическое применение в отраслях народного хозяйства, связанных с процессами, протекающими в жидких средах, и, в частности, при создании теории строения жидкости и водных растворов. Так, полученные результаты исследования $\beta_T = f(T, X)$, где X - концентрация неэлектролита в водном растворе, были использованы для экспериментальной проверки кинетической теории гидрофобной гидратации О.А. Самойлова (эффект препятствий) и развития представлений о гидратации молекул неэлектролитов. Обнаруженная связь изотермической сжимаемости с энергией межмолекулярного взаимодействия (ММВ) позволяет оценить изменение последней в результате каких-либо воздействий на жидкости и указать причину её изменения.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научной конференции ИОНХ АН СССР им. Н.С. Курнакова (Москва, 1977), на семинаре лаборатории растворов МГУ (Москва, 1978), на общеуниверситетском Семинаре МГУ по физике и физической химии жидкостей (Москва, 1978), на Семинаре по изучению структуры жидких растворов (ИОНХ АН СССР, 1979), опубликованы в семи печатных работах.

Объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения. В работе содержится 120 страниц машинописного текста, 28 рисунков, 36 таблиц (17 таблиц вынесены в приложение). Список литературы включает 232 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ КОЭФФИЦИЕНТА СЖИМАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

В этой главе проведен обзор литературы по исследованию сжимаемости жидкостей (индивидуальных жидкостей и разбавленных водных растворов неэлектролитов). Выполнен анализ точности измерений литературных данных по β_T . Основной итог рассмотрения материала данной главы состоит в следующем. Измерения сжимаемости проводились в адиабатических и изотермических условиях. Методика прецизионных измерений адиабатического коэффициента сжимаемости $\beta_s = f(T, P)$ хорошо отработана. Измерения β_s индивидуальных жидкостей и водных растворов весьма обширны, чего нельзя сказать в отношении к β_T . Исследования β_T и β_s не исключают, а до-

полняют друг друга, т.к. эти величины связаны термодинамическим соотношением:

$$\frac{\beta_T}{\beta_s} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma.$$

В большинстве работ по изучению β_T изотермическая сжимаемость определялась при больших перепадах давлений ($\Delta P > 100 \cdot 10^5$ Па) и очень мало измерений было выполнено при давлениях близких к атмосферному. Вместе с тем, для нужд теории и практики необходимо знать не средний, а истинный коэффициент сжимаемости.

Экстраполяция значений β_T , полученных при больших ΔP , на малые давления затруднена из-за нелинейной зависимости β_T от P . Имеющиеся немногочисленные измерения изотермической сжимаемости, проведенные при малых ΔP , как правило, не отличаются высокой точностью (ошибка достигает 10%), что исключает возможность их использования для решения выше сформулированных задач диссертационной работы. Кроме того, весьма ограниченное число экспериментальных работ посвящено изучению изотермической сжимаемости жидкостей как функции температуры (особенно растворов) и изотопному эффекту в β_T водных растворов неэлектролитов.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ методик и аппаратуры, применяемых для измерений β_T при малых значениях ΔP , позволил выявить ряд причин, которые являются наиболее существенными и часто неучтенными при высокоточных измерениях $\beta_T = f(T)$: трудность верного учёта изменения объёма сосуда, содержащего жидкость, в результате пьезовоздействий, что приводит к постоянному сдвигу политерм β_T одной и той же жидкости, полученных на различных пьезометрах; наличие соединений в измерительном сосуде и необходимость использования уплотнений приводит к тому, что возникают нелинейные деформации, приводящие к аномальным, трудно учитываемым и плохо воспроизводимым изменениям объёма измерительного сосуда; влияние растворимости воздуха, адсорбированного на стенках измерительного сосуда, на сжимаемость жидкостей; при измерениях $\beta_T = f(T)$ исключительную роль играет особая тщательность термостатирования и контроль температуры исследуемого образца (так при $\Delta P = 4 \cdot 10^5$ Па ошибка в $0,01^\circ\text{C}$ равносильна ошибке в определении давления в 2,5%); испарение рабочей жидкости из измерительного сосуда.

Для измерения $\beta_T = f(T)$ жидкостей при малых значениях ΔP нами был разработан пикнометрический датчик изменения объёма (В.И. Карцев, П.К. Иванов, В.Г. Теплов, Ж. физ. химии, 49, 2708,

Изомерическая сжимаемость ($10^4 \Pi$, β_T , Πa^{-1})
некоторых индивидуальных жидкостей

Вещество	$10^0, C$	$20^0, C$	$30^0, C$	$40^0, C$	$50^0, C$	$60^0, C$	$70^0, C$	$80^0, C$	$90^0, C$
CCl_4	-	104,7	112,4	123,0	132,4	143,5	-	-	-
C_6H_6	90,7*	92,9	101,6	110,0	115,2	128,5	143,3	-	-
C_7H_8	84,3	91,2	96,4	101,4	109,2	119,5	128,6	138,1	145,5
$\Pi-C_8H_{10}$	83,3*	85,9	92,0	97,9	103,9	112,2	120,8	130,9	141,0
$M-C_8H_{10}$	79,1	83,9	87,7	92,1	101,1	109,2	115,8	124,4	130,6
$O-C_8H_{10}$	73,8	78,7	83,9	90,0	94,7	100,3	105,3	112,1	120,0
$H-C_6H_{14}$	-	164,5	180,1	199,2	224,1	248,1	-	-	-
$H-C_7H_{16}$	-	142,4	156,7	170,4	186,9	203,9	225,4	248,2	273,3
$H-C_8H_{18}$	-	126,8	136,8	148,6	161,5	178,4	193,5	213,9	235,1
$H-C_9H_{20}$	-	114,5	125,6	135,2	144,7	158,5	174,3	189,9	204,0
$H-C_{10}H_{22}$	-	108,7	117,1	125,6	135,0	145,1	158,5	170,0	185,0
$H-C_{16}H_{34}$	-	86,3	-	-	-	-	-	-	132,3
$H-C_2H_5OH$	103,3	112,0	119,9	128,9	139,0	150,5	165,6	-	-
$H-C_3H_7OH$	91,9	100,3	106,4	113,7	123,1	132,2	140,7	154,2	168,6
$H-C_4H_9OH$	85,9	92,1	98,4	103,9	112,0	120,5	130,4	140,8	153,1
$H-C_5H_{11}OH$	80,7	87,7	92,7	99,9	105,5	112,9	122,0	131,3	141,0

* - указанные значения β_T относятся к $15^0, C$

Т а б л и ц а 2

Изотермическая сжимаемость ($10^{II} \cdot \beta_T$, Па^{-I}) воды

t°, C	β_T	t°, C	β_T	t°, C	β_T	t°, C	β_T
3	50,15	11	47,56	30	44,65	50	44,26
4	49,68	12	47,47	35	44,26	55	44,38
5	49,36	13	47,11	40	44,24	60	44,50
6	48,95	14	47,00	41	44,10	65	44,81
7	48,69	15	46,60	42	44,01	70	45,21
8	48,53	20	45,89	43	43,95	75	45,58
9	48,21	25	45,28	44	44,18	80	46,16
10	47,72	29	44,66	45	44,18	90	47,31

Т а б л и ц а 3

Изотермическая сжимаемость ($10^{II} \cdot \beta_T$, Па^{-I})
тяжеловодных растворов неэлектролитов

X, м.д.	5 ^o ,C	10 ^o ,C	20 ^o ,C	50 ^o ,C
0(D ₂ O)	51,68	49,65	47,36	44,98
	Тяжёлая вода - ацетонитрил			
0,022	46,6	45,6	44,3	44,2
0,047	44,5	44,5	44,3	44,7
0,062	43,7	44,1	44,5	45,8
0,093	45,4	45,4	46,7	49,4
	Тяжёлая вода - гексаметилфосфортриамид			
0,021	38,2	36,9	36,4	40,3
0,040	33,3	34,4	35,5	39,6
0,065	32,4	33,6	36,1	41,8
0,092	35,2	36,1	38,0	44,3

X - мольная доля второго компонента в растворе

Т а б л и ц а 4

Изотермическая сжимаемость ($10^{II} \cdot \beta_T \cdot \text{Па}^{-I}$)
водно-спиртовых растворов

X, м.д.: 5⁰,С : 10⁰,С: 20⁰,С: 30⁰,С: 40⁰,С: 50⁰,С: 60⁰,С: 70⁰,С

Вода - метанол

0,027	47,4	46,2	44,9	43,7	43,8	44,2	44,8	45,6
0,048	46,3	45,3	44,1	43,6	44,0	44,6	44,9	46,6
0,065	44,7	44,5	43,6	43,5	43,8	44,5	46,1	-
0,098	43,8	43,5	42,9	43,2	43,7	44,8	46,4	-
0,201	42,6	43,4	44,9	45,8	47,9	49,2	51,2	54,2
0,292	45,8	46,4	48,3	50,7	53,3	55,9	58,4	60,6

Вода-третичнобутиловый спирт

0,012	44,1	44,0	42,2	42,1	42,0	42,8	43,3	45,3
0,023	41,4	41,6	40,5	40,9	41,6	42,0	43,8	46,7
0,041	36,7	37,0	38,2	41,0	42,7	44,4	46,8	50,6
0,055	37,4	38,8	40,0	43,4	46,4	47,9	51,6	55,7
0,105	47,8	48,5	50,7	52,6	55,5	57,8	61,5	65,7
0,187	57,0	58,8	62,9	66,0	69,8	72,9	77,2	80,1

X, м.д. 10⁰,С : 20⁰,С: 30⁰,С: 40⁰,С: 50⁰,С: 60⁰,С: 70⁰,С: 80⁰,С

Вода-этанол

0,012	45,8	44,2	43,0	42,9	43,2	44,0	45,0	46,5
0,030	43,1	42,2	42,3	42,4	43,0	44,6	45,3	46,6
0,046	41,0	41,0	41,1	42,1	42,6	43,5	45,4	47,2
0,070	40,1	40,4	40,9	42,4	43,6	45,3	47,1	49,1
0,100	39,1	40,8	42,1	43,5	45,2	47,4	49,6	52,8
0,199	45,8	47,3	49,8	52,3	55,5	58,8	62,3	65,4
0,306	56,1	57,8	60,1	62,8	67,0	71,2	76,7	82,2

Изотермическая сжимаемость ($10^{II} \cdot \beta_T, \text{Па}^{-I}$)
водных растворов различных неэлектролитов

$X, \text{м.д.}$	5°C	10°C	20°C	50°C
Вода-ацетонитрил				
0,024	45,4	44,7	44,1	43,3
0,047	43,7	43,6	43,5	43,3
0,062	43,4	43,4	44,2	44,3
0,095	44,9	45,1	46,6	48,0
Вода-гексаметилфосфортриамид				
0,021	38,1	37,9	37,8	40,2
0,039	34,5	35,3	35,7	40,9
0,065	32,9	34,7	36,3	42,6
0,091	35,5	36,7	38,5	45,5
Вода-ацетамид				
0,023	44,5	43,8	43,0	42,8
0,096	38,8	38,2	38,8	41,8
0,148	36,7	36,5	37,1	41,3
Вода-мочевина				
0,020	45,1	43,8	42,7	42,0
0,050	41,9	41,2	40,8	40,5
0,098	37,0	37,0	37,1	37,9
0,147	-	33,6	33,6	35,3
0,199	-	31,5	31,6	33,6

1975). Конструкция датчика, меры принятые для исключения или сведения к минимуму перечисленных ошибок, возникающих при измерениях β_T , подробно изложены в диссертации и освещены в цитированной работе. Выполненный анализ возможных погрешностей аппаратуры, используемой для измерений β_T , статистическая обработка результатов измерений, сопоставление полученных результатов с эталонными значениями β_T показали, что ошибка измерений $\beta_T = f(T)$ пикнометрическим методом составляет менее 1% при доверительной вероятности 0,99.

Исследованию подвергались следующие жидкости: четыреххлористый углерод, n-парафины, бензол и некоторые его производные, n-спирты, вода (H_2O и D_2O), водные и тяжеловодные растворы различных неэлектролитов. Основные результаты экспериментальных исследований диссертационной работы представлены в таблицах I-5.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В обзорной части главы рассмотрены современные представления о структуре^ж жидкостей, некоторые особенности жидкого состояния вещества, строение индивидуальных жидкостей, выбранных в качестве объектов исследования. Обращается внимание на следующее. В жидкости "свободный" объем может распределяться двумя способами: 1. В виде локальных разрежений и 2. В виде изменения расстояний между ближайшими молекулами - r . Рентгеноструктурные и косвенные методы анализа структуры "нормальных" жидкостей обнаруживают, что изменение их "свободного" объема происходит, в основном, не за счёт изменения r , а в результате изменения числа локальных разрежений в упаковке молекул или среднего координационного числа Z . Для жидкостей, молекулы которых имеют сильно выраженное несферическое распределение электронной плотности (вода), существенны как первый, так и второй способы изменения объема.

Обработка результатов изучения изотермической сжимаемости жидких n-парафинов и n-спиртов, плотности жидких n-парафинов

^ж В диссертационной работе под структурой жидкостей понимается пространственное расположение молекул ближнего порядка во временном интервале большего времени их "оседлой жизни".

позволила установить закономерности:

$$\beta_T = \beta_0 \cdot \exp(A/n); \quad \bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 \cdot \exp(B/n) \quad \text{для } n\text{-парафинов и}$$

$$\beta_T = \beta_0 \cdot \exp(C \cdot n^{-1/2}) \quad \text{для } n\text{-спиртов, где } A, B, C - \text{функции}$$
 температуры; n - число атомов углерода в молекулах; $\bar{\alpha}$ - средний термический коэффициент объёмного расширения; β_0 - определяется как величина изотермической сжимаемости предельного линейного полимера ($n \rightarrow \infty$). Причина наличия указанных закономерностей состоит в том, что n -парафины и n -спирты объединяются в группы со сходным молекулярным строением.

Значимость и вклад любого метода анализа структуры в разрешенные задачи о строении вещества, помимо чувствительности исследуемого параметра к изменению структуры, зависит от двух факторов: 1) точности метода исследования, 2) развитости теории, устанавливающей связь между результатами измерений и строением жидких фаз. Нами был разработан пикнометрический метод измерения β_T при давлениях близких к атмосферному и проведены достаточно точные измерения β_T ряда индивидуальных жидкостей и водных растворов различных неэлектролитов. Но к сожалению в настоящее время нет практически действенной теории, позволяющей интерпретировать исследования β_T в терминах структуры жидкости или судить об изменениях её структуры под влиянием различного рода воздействий по результатам исследования β_T . Некоторый прогресс в этом направлении может быть достигнут, по-нашему мнению, на основе следующих соображений. Время "оседлой жизни" молекул жидкости определяется уравнением: $\tau = \tau_0 \cdot \exp(E/R \cdot T)$. При $E < R \cdot T$, $\tau \cong \tau_0$ и в этом случае, видимо, бессмысленно говорить об упорядоченном расположении молекул жидкости. Структура жидкости зарождается при $E > R \cdot T$. Максимальную температуру, при которой еще можно говорить об упорядоченном расположении молекул в пределах ближнего порядка, обозначим T_0 . Пусть при фиксированном давлении и $T=T_0$ некоторое число молекул N занимает объем V_0 . Энергию взаимодействия N молекул при указанных параметрах состояния обозначим W_0^N . Это минимальная энергия ММВ, при которой образуется определенная структура жидкости. Очевидно, что при $T=T_0$ каркас структуры жидкости имеет максимально большое число локальных разрежений. Указанному состоянию соответствуют определенные r , обнаруживаемые на функциях радиального распределения. Понижение температуры приводит к изменениям в структуре жидкос-

ти, что рентгенографически, в общем случае, фиксируется по изменениям r и z . Значениями этих же параметров определяется величина "свободного" объёма. Выше было указано два способа изменения "свободного" объёма вещества. Поскольку свойства жидкостей определяются ММВ, то для фиксированного числа молекулы представляется возможным выделить составляющие средней интегральной энергии ММВ W^N , ответственные за перечисленные способы распределения "свободного" объёма. Для выполнения этой задачи в качестве "нулевой" модели структуры жидкости выберем структуру при $T=T_0$. Будем говорить, что наблюдаемая при $T=T_0$ структура жидкости не изменилась, если понижение температуры не привело к изменениям расстояний до ближайших соседей. Ясно, что в этом случае

W_0^N не зависит от температуры. Вызванное понижением температуры изменение полной энергии системы W^N на величину W_z^N , при данной "нулевой" модели структуры жидкости, будем связывать с изменением числа локальных разрежений. Указывалось, что для жидкостей со сравнительно плотной упаковкой молекул понижение температуры приводит к упорядочению структуры, а повышение - к её разрыхлению за счёт, соответственно, увеличения, уменьшения z ; при этом r практически не изменяются. Изменение z молекул жидкости связано с их трансляционным движением. При трансляционном движении имеет место флуктуационный разрыв связей, поэтому оно приводит к изменениям в z и только. Причина изменения r заключается либо в изменении характера сил ММВ (как, например, при плавлении металлов с некомпактной упаковкой молекул в твёрдом состоянии), либо, как в случае воды, - в изменении потенциальной энергии межмолекулярных сил. Конечно, уменьшение энергии межмолекулярных сил, сопровождаемое увеличением r , облегчает трансляционное движение, но непосредственно r и z между собой не связаны. Это видно и из следующих экспериментальных фактов; с ростом температуры r могут только увеличиваться, в то время как z может и увеличиваться и уменьшаться. Изложенное позволяет предположить независимость изменений r и z . В таком случае энергию ММВ W^N можно представить как сумму энергии образования структуры жидкости W_0^N и энергии перестройки структуры за счёт изменения числа локальных разрежений W_z^N :

$$W^N = W_0^N + W_z^N \quad (I)$$

Согласно экспериментальным данным, при увеличении температуры β_T "нормальных" жидкостей возрастает (табл. I), а z убывает.

Политерма β_T H_2O в области 0-43°C является монотонно убывающей функцией температуры (табл. 2), а χ молекул воды в этой области температур увеличивается. Правило $\beta_T \sim \frac{1}{T}$ соблюдается и в группах жидкостей со сходным молекулярным строением. Так β_T жидких n -спиртов уменьшается при переходе от низших к высшим членам гомологического ряда, а χ молекул n -спиртов - увеличивается. То же самое имеет место для жидких n -алканов. При равных температурах структура D_2O выражена сильнее, чем структура H_2O . По этой причине следует ожидать, что при равных температурах χ молекул D_2O несколько меньше χ молекул H_2O . В свою очередь, β_T D_2O больше β_T H_2O . Так как в обсуждаемой модели изменения χ обусловлены изменениями энергии W_z^V , то естественно предположить, что $W_z^V = \frac{\chi}{\beta_T} \cdot V$ или для моля вещества $W_z = \frac{\chi}{\beta_T} \cdot \bar{V}$, где χ - отрицательный безразмерный коэффициент пропорциональности, V - объём моля вещества. Это предположение физически оправдано: чем прочнее межмолекулярные связи и чем больше межмолекулярных контактов, тем большую работу нужно совершить для уменьшения объёма жидкости, то есть сжимаемость её будет меньше. Таким образом, для моля вещества уравнение (1) примет вид:

$$W = W_0 + \frac{\chi}{\beta_T} \cdot \bar{V} \quad (2)$$

Проверка уравнения (2) проведена в диссертации на жидкостях со сравнительно плотной упаковкой молекул и на жидкостях с ажурной структурой (H_2O и D_2O). Результаты проверки позволяют заключить, что уравнение (2) выполняется для всех исследованных жидкостей; параметр χ не зависит от температурных изменений энергии ММВ и плотности упаковки молекул, а определяется родом жидкости.

Анализ политермы β_T воды с использованием уравнения (2) показал, что увеличение температуры воды сопровождается двумя обстоятельствами: 1) уменьшением прочности каркаса структуры воды, образованного тетраэдрически координированными водородными связями (H -связями), что приводит к увеличению плотности упаковки молекул (уменьшению ажурности структуры); 2) разрыхлением структуры H_2O тепловым движением молекул, что, как и в случае жидкостей со сравнительно плотной упаковкой молекул, приводит к уменьшению χ . Температурный ход β_T отражает температурный ход результирующего процесса: при температурах, меньших минимума β_T преобладает разрушение каркаса структуры воды (уменьшение ажурности), при температурах, больших температуры минимума, преобладает нарушение упорядоченного расположения молекул всё

возрастающим тепловым движением (разрыхление структуры); область температуры минимума β_T является переходной областью.

ГЛАВА IV. ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Экспериментальное исследование изотермической сжимаемости водных растворов различных неэлектролитов (табл. 4, 5) обнаруживает следующие закономерности:

1. При малых X политермы β_T проходят через минимум, который смещён относительно минимума $\beta_T(T)$ воды в сторону меньших температур. При средних концентрациях политермы $\beta_T(T)$ растворов минимума не имеют.

2. Кривые изотерм $\beta_T(X)$ разбавленных водных растворов всех неэлектролитов убывают при увеличении концентрации, но с разной скоростью. При дальнейшем повышении концентрации неэлектролита $\beta_T(X)$ растворов мочевины и ацетамида продолжают убывать, а водных растворов спиртов, ацетонитрила и ГМФТ начинают увеличиваться (кривые $\beta_T(X)$ с минимумом). Описанная картина изменений $\beta_T(X)$ наблюдается при температурах меньших 70°C . 70°C является температурой, выше которой растворы с водой ведут себя как "нормальные" (монотонные функции $\beta_T(X)$). Концентрация, соответствующая минимуму $\beta_T(X)$, не находится в прямой зависимости от размеров растворимой частицы. Минимум кривых $\beta_T(X)$ смещается с ростом температуры в сторону меньшей концентрации, а его глубина убывает.

Перечисленные закономерности поведения β_T водных растворов неэлектролитов объясняются на основе кинетических представлений ближней гидратации частиц, развиваемых О.Я. Самойловым (Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, АН СССР, М., 1957; Ж. физ. химии, 52, 1857, 1978).

В III главе диссертации было показано, что энергия активации скачка молекулы $\varphi = -\xi \cdot W_z$. Коэффициент пропорциональности ξ появляется в результате того, что в жидкостях перемещения молекул совершаются на конечные расстояния ($0 < \xi < 1$). Ближняя гидратация частиц сопровождается изменением потенциального барьера, преодолеваемого молекулой воды, совершающей трансляционное движение, на величину $\delta E_i = \delta \varphi$. Поэтому

$$\delta E_i = -\xi \cdot d_x W_z |_{x \rightarrow 0} = -\frac{\xi \cdot X \cdot \bar{V}}{\beta} \cdot d_x \ln \frac{\bar{V}}{\beta_T} |_{x \rightarrow 0} \quad (3)$$

Расчёт δE_i и $B = (-d_x \cdot \beta_T)_{x \rightarrow 0}$ показал, что их изменения синбатны. Таким образом, вид кривых $\beta_T(X)$ при малых X отражает характер гидратации молекул неэлектролитов. Это и следовало ожидать. Изотермическая сжимаемость непосредственно связана с плотностью упаковки молекул (см. главу III), а связь гидратации частиц с плотностью расположения вокруг них молекулы воды раствора обоснована О.Я. Самойловым в цитированных работах.

Величина δE_i частиц гидратирующихся в целом гидрофобно возрастает с увеличением их размера и убывает с ростом температуры, а частиц гидратирующихся гидрофильно - с увеличением напряженности поля, создаваемого частицами растворенного вещества. Понятно, что при прочих равных условиях напряженность поля частицы будет тем больше, чем меньше собственный её объём. Поэтому гидрофильная гидратация возрастает обратно пропорционально собственному объёму растворяющихся частиц.

Исследование гидратации молекул спиртов, ацетонитрила и ГМФТ показало, что она, в основном, гидрофобна и возрастает в ряду: метанол, ацетонитрил, этанол, трет-бутанол, ГМФТ. Наряду с гидрофобной составляющей молекулы указанных неэлектролитов имеют гидрофильную составляющую гидратации. Она максимальна для ацетонитрила и минимальна для ГМФТ. От величин обеих составляющих гидратации зависит концентрация минимума $\beta_T(X)$.

Гидратация молекул ацетамида, мочевины в основном гидрофильна. Так как δE_i молекул мочевины и ацетамида ведёт к торможению трансляционного движения, то гидрофильная гидратация этих молекул положительна. Она возрастает от ацетамида к мочеvine.

ГЛАВА У. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ (ПЕРЕХОД ОТ РАСТВОРОВ В H_2O К РАСТВОРАМ В D_2O)

Под изотопным эффектом в изотермической сжимаемости понимается разница $\Delta \beta_T = \beta_T(D) - \beta_T(H)$, где $\beta_T(D)$ и $\beta_T(H)$ - изотермические сжимаемости тяжеловодной и водной систем соответственно.

Изотермическая сжимаемость D_2O в интервале 5-65°C превышает $\beta_T(H)$; кривая температурной зависимости $\beta_T(D)$ как и в случае H_2O имеет минимум, но при более высокой температуре; наклон кривой $\beta_T(T)$ для D_2O слева от минимума больше соответствующего наклона для H_2O . Эти экспериментальные факты могут быть

объяснены большей ажурностью структуры D_2O в сравнении с H_2O , которая, в свою очередь, обусловлена большей структурированностью D_2O (по сравнению с H_2O) за счёт более прочных межмолекулярных связей. Поэтому величина гидрофобной гидратации в растворах D_2O больше, чем в растворах H_2O . Молекулы ацетонитрила и ГМФТ гидратируются в целом гидрофобно. Следовательно, величина B , характеризующая гидратацию молекул, для растворов в D_2O будет больше, чем в H_2O . В результате чего мы должны наблюдать уменьшение изотопного эффекта $\Delta \beta_T$ при добавлении неэлектролитов. Более того, при больших значениях B изотопный эффект может даже претерпевать инверсию.

Эксперимент (табл. 3 и 5) подтверждает изложенные соображения. В случае растворов ацетонитрила мы имеем уменьшение изотопного эффекта, а для растворов ГМФТ - его инверсию. Заметим, что гидрофобная гидратация молекул ГМФТ значительно больше гидрофобной гидратации молекул ацетонитрила (см. IV главу).

Изложенное указывает на следующий молекулярный смысл инверсии изотопного эффекта в изотермической сжимаемости водных растворов ГМФТ. Большая величина сжимаемости D_2O по сравнению с H_2O , как указывалось, обусловлена большей ажурностью D_2O по сравнению с H_2O . Когда ажурность сильно уменьшена добавками ГМФТ и перестаёт вносить заметный вклад в значение изотермической сжимаемости, то проявляется большая прочность связей между молекулами D_2O , что и приводит к инверсии изотопного эффекта.

Итоги работы. 1. Создана установка для измерения изотермического коэффициента сжимаемости жидкостей пикнометрическим методом в широком диапазоне температур и давлений близких к атмосферному.

2. Разработана методика измерения β_T при малых перепадах давления ($\Delta P = 4 \cdot 10^5$, Па) в интервале температур 3-90°C. Ошибка измерений составляет менее 1% измеряемой величины при достоверной вероятности 0,99.

3. Измерена изотермическая сжимаемость четырёххлористого углерода, бензола, толуола, о-, м-, п-ксилолов, н-гексана, н-гептана, н-октана, н-нонана, н-декана, н-гексадекана, н-этилового, н-пропилового, н-бутилового, н-амилового спиртов, воды в области температур 3-90°C. Пикнометрическим методом измерена плотность (ошибка $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³) и определен термический коэффициент объёмного расширения н-гексана, н-октана, н-декана, н-гексадекана при температурах 20-90°C.

4. Найденны эмпирические уравнения, позволяющие рассчитать изотермическую сжимаемость жидких *n*-парафинов и *n*-спиртов, средний термический коэффициент объемного расширения *n*-парафинов в интервале 20-90°C.

5. Предложена модель жидкого состояния вещества и в рамках этой модели установлена связь (уравн. 2) между изотермической сжимаемостью жидкостей, с одной стороны, и их энергетическими характеристиками, с другой.

6. Опираясь на уравнение (2), проанализирована температурная зависимость изотермической сжимаемости воды. Полученные выводы не противоречат имеющимся экспериментальным данным о влиянии температуры на структуру воды и, в частности, согласуются с моделью структуры воды О.Я. Самойлова.

7. В интервале температур 5-80°C измерена изотермическая сжимаемость следующих водных растворов неэлектролитов при концентрациях второго компонента от 0 до 0,3 м.д.: H₂O - метанол, H₂O - этанол, H₂O - трет.-бутанол, H₂O - ацетонитрил, H₂O - ГМФТ, H₂O - ацетамид, H₂O - мочевина.

8. Гидратация молекул неэлектролитов может быть определена из уравнения (3). Начальный ход кривых $\beta_T(X)$ является характеристикой действия молекул неэлектролитов на ажурность структуры воды, поэтому величина $-\frac{\partial \beta_T}{\partial X} \Big|_{X \rightarrow 0}$ характеризует гидратацию молекул неэлектролитов.

Подтверждено, что вне зависимости от того, каков общий результат гидратации частиц (гидрофобен или гидрофилен), гидратация молекул всегда имеет две составляющие: гидрофобную и гидрофильную. Только такой подход позволяет объяснить особенности поведения политерм и изотерм сжимаемости растворов. Установлено, что гидратация молекул спиртов, ацетонитрила и ГМФТ в основном гидрофобна (при малых *X*), и она возрастает в ряду: метанол, ацетонитрил, этанол, трет.-бутанол, ГМФТ. Гидратация молекул ацетамида и мочевины в основном гидрофильна и возрастает от ацетамида к мочеvine. Гидрофильная составляющая гидратации молекул последних неэлектролитов положительная, а молекул спиртов, ацетонитрила, ГМФТ - отрицательная, причём она максимальна для ацетонитрила и минимальна для ГМФТ.

9. Измерена изотермическая сжимаемость тяжеловодных растворов ацетонитрила и ГМФТ при концентрациях второго компонента от 0 до 0,4 м.д. в температурном интервале 5-50°C.

10. Результаты анализа изотопного эффекта в изотермической сжимаемости водных растворов неэлектролитов подтверждают заключения об увеличении гидрофобной гидратации при переходе от растворов в H_2O к растворам в D_2O . Выявлен молекулярный смысл инверсии изотопного эффекта $\Delta \beta_T$ в растворах ГМФТ.

Таким образом, завершен комплекс исследований изотермической сжимаемости индивидуальных жидкостей и водных (H_2O и D_2O) растворов неэлектролитов. Большая часть результатов эксперимента представляет самостоятельный метрический интерес, так как в литературе данных измерений β_T с ошибкой менее 1% при малых перепадах давлений ($\Delta P = 4 \cdot 10^5$, Па) в широком диапазоне температур практически нет.

Выполненная работа убеждает, что изучение изотермической сжимаемости (при малых ΔP) жидких систем позволяет получить дополнительную информацию о состоянии их структуры при данных T , P , X и т.д. Это является важным доводом в пользу больших возможностей применения изучения изотермического коэффициента сжимаемости для исследования структурных особенностей индивидуальных жидкостей и растворов.

Основное содержание диссертации изложено в
следующих статьях:

1. В.Н. КАРЦЕВ, П.К. ИВАНОВ, В.Г. ТЕПЛОВ. Ж.физ.химии, 49, 2708, 1975.
2. В.Н. КАРЦЕВ. Ж.физ.химии, 50, 764, 1976.
3. В.Н. КАРЦЕВ, В.А. ЗАБЕЛИН, Н.А. АНДРЮШЕНКО. Ж.физ.химии, 51, 1563, 1977.
4. В.Н. КАРЦЕВ, В.А. ЗАБЕЛИН. Ж.физ.химии, 52, 2113, 1978.
5. В.Н. КАРЦЕВ, О.Я. САМОЙЛОВ, В.А. ЗАБЕЛИН. Ж.физ.химии, 53, 757, 1979.
6. В.Н. КАРЦЕВ, В.А. ЗАБЕЛИН, О.Я. САМОЙЛОВ. Ж.физ.химии, 53, 1774, 1979.
7. О.Я. САМОЙЛОВ, В.Н. КАРЦЕВ, В.А. ЗАБЕЛИН. Ж.физ.химии, 53, 1846, 1979.

Ответственный за выпуск
кандидат физ.-мат. наук Цымбалов Г.М.

НГ 29588. Подписано к печати 5 октября 1979 г.
Тираж 100 экз. Объем I печ. лист. Заказ № 145.
Ротапринт СГУ. г. Саратов.