

УДК 547.495.2:(54–145.2:544.35.03)

**СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЧЕВИНЫ ВПЛОТЬ ДО СИНГУЛЯРНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ. ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПИИ**

© 2008 В.П. Королев\*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 15 ноября 2007 г.*

В соотношениях для водного раствора мочевины (парциальных объемов, расширяемости, теплоемкости, адиабатической сжимаемости) проведена "привязка" свойств к сингулярной температуре  $T_s$  переохлажденной воды  $T_s = 227,15$  К (Speedy R.J. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – Р. 3354). Переход к соотношениям для расчета характеристик систем  $D_2O-(ND_2)_2CO$  и  $T_2O-(NT_2)_2CO$  осуществлен путем изменения единственного параметра — скейлингом температуры на 6 и 9,4 К соответственно. Свойства бесконечно разбавленных растворов не обнаруживают смены знака изотопного эффекта. Изоконцентраты парциальных объемов, расширяемости образуют "веер" линий, расходящихся в области низких температур. Зависимости свойств от температуры имеют экстремумы, точки перегибов, а изотопные эффекты в растворах конечных концентраций претерпевают смену знака. Температура максимальной плотности раствора (ТМП) понижается с ростом концентрации мочевины и при переходе от  $D_2O-(ND_2)_2CO$  к  $H_2O-(NH_2)_2CO$ . Так, для 8*m* раствора ТМП равна 259,6 К (противная система) и 266,7 К (дейтериевая система). Разность этих величин практически равна сдвигу ТМП при переходе  $H_2O \rightarrow D_2O$  (7,2 К).

**Ключевые слова:** мочевины, водные растворы, свойства, структура, изотопия.

В работе [ 1 ] нами исследованы объемные свойства водных растворов мочевины в широком интервале температур, включая  $T < 273$  К, и концентраций. Зависимости от температуры парциальных характеристик (объемов, расширяемости, температурных коэффициентов объемов) имеют характеристические точки (экстремумы, точки перегибов), положение которых смещается в область более низких температур при разбавлении раствора. Однако для парциального молярного объема воды минимум  $\bar{V}_1(T)$  смещается в область более низких температур при увеличении содержания мочевины. Настоящее исследование обусловлено стремлением далее продвинуться в низкотемпературную область, обсудить более широкий спектр характеристик водного раствора мочевины и влияние на эти характеристики изотопии.

Проведенный в [ 1 ] анализ основан на данных [ 2 ]. Оказалось [ 1 ], что кажущийся молярный объем мочевины  $\phi$  в водном растворе линейно зависит от  $m^{1/2}$  ( $m$  — моляльность):

$$\phi = \phi^0 + bm^{1/2}. \quad (1)$$

В работах [ 3, 4 ] определены значения  $\phi$  для систем  $H_2O-(NH_2)_2CO$  и  $D_2O-(ND_2)_2CO$  при 288, 298 и 313 К\*\*. Исследован весь интервал концентраций от разбавленных растворов до близких к насыщению (табл. 1). Уравнение (1) во всех случаях воспроизводит  $\phi(m)$  с высокой точностью (см. табл. 1). Отметим, что для d-системы  $m$  означает аквамоляльность (количество

\* E-mail: korolev@isuct.ru

\*\* Будем далее называть  $H_2O-(NH_2)_2CO$  h-системой, а  $D_2O-(ND_2)_2CO$  d-системой.

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения (1) для кажущегося молярного объема ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) в системах  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$

$T, \text{K}$	$m$	$\phi^0$	$b$	$s_f$
$\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$				
273,15	1—10 [ 2 ]	$41,557 \pm 0,013$	$0,6753 \pm 0,0058$	0,010
288,15	0,6—15 [ 4 ]	$43,233 \pm 0,018$	$0,4155 \pm 0,0076$	0,020
298,15	0,4—16,8 [ 3 ]	$44,053 \pm 0,008$	$0,3093 \pm 0,0033$	0,020
313,15*	0,6—18 [ 4 ]	$45,050 \pm 0,018$	$0,2182 \pm 0,0061$	0,018
323,15	1—10 [ 2 ]	$45,474 \pm 0,005$	$0,1920 \pm 0,0024$	0,004
$\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$				
288,15	0,6—15 [ 4 ]	$42,658 \pm 0,041$	$0,5012 \pm 0,0173$	0,047
298,15	1,2—18 [ 4 ]	$43,675 \pm 0,025$	$0,3599 \pm 0,0092$	0,023
313,15	2,4—18 [ 4 ]	$44,779 \pm 0,021$	$0,2465 \pm 0,0069$	0,014

\* Исключена точка при  $m = 1,1965$ . Для параметров указаны их стандартные отклонения;  $s_f$  — стандартное отклонение подгонки.

$(\text{ND}_2)_2\text{CO}/55,508$  молей  $\text{D}_2\text{O}$ ). Одинаковая аквамолярность растворенного вещества в h- и d-системах означает одинаковое молярное отношение и одинаковую молярную долю. Из табл. 1 видно, что (1) выполняется вплоть до молярного отношения мочевины : вода  $\sim 1 : 3$ .

Коэффициент  $b$  в (1) можно считать параметром взаимодействия между гидратированными молекулами мочевины в водном растворе. Во всем интервале концентраций объемная характеристика воспроизводится уравнением с единственным параметром взаимодействия. Он увеличивается от h- к d-системе и обнаруживает асимптотический рост при понижении температуры. В дальнейшем нашем анализе зависимости  $\phi(m, T)$ , направленном на решение задачи экстраполяции объемных характеристик в область низких температур, важное значение имеют результаты, полученные в работах [ 5—8 ]. В указанных работах развиты представления о предельной температуре устойчивости переохлажденной воды  $T_s$  (сингулярной температуре). Ее значение находят из условия, что при  $T \rightarrow T_s$  электрическая проводимость иона  $\text{H}^+$  стремится к нулю [ 5 ]. По данным [ 6 ]  $T_s = 227,15 \text{ K}^*$ . В области переохлаждения обнаруживают [ 5, 6 ] асимптотический рост электрического сопротивления водных растворов  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ , изотермической сжимаемости  $K_T$  и теплоемкости  $C_p$  воды, ее коэффициента объемного расширения (в абсолютном значении). При  $T \rightarrow T_s$   $K_T \rightarrow +\infty$ ,  $C_p \rightarrow +\infty$ ,  $\alpha_p \rightarrow -\infty$  [ 6 ].

С учетом сказанного для зависимости константы уравнения (1) от температуры получено соотношение ( $r = 0,9998$ ), где  $T_0 = T_s = 227,15 \text{ K}$ :

$$\phi^0(\text{h}) = 54,39 \pm 0,11 - (87,08 \pm 0,93)/(T - 227,15)^{1/2}, \quad s_f = 0,033 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (2)$$

Значение показателя степени  $1/2$  принято таким же, как в работах [ 6, 8 ], где приведено обоснование такого выбора. Что касается зависимости от температуры параметра взаимодействия, то соответствующее уравнение имеет вид

$$b(\text{h}) = (547,8 \pm 3,7)/(T - 227,15)^{7/4}, \quad s_f = 0,006. \quad (3)$$

В случае d-системы интервал температур весьма ограничен, особенно со стороны низких температур, где параметры (1) сильно зависят от  $T$ . В этой ситуации интуитивно, а также из общих соображений принято, что параметры (1) для d-системы должны отличаться только температурой сравнения ( $T_0$ ). Подгонка  $\phi^0(\text{d})$  по (2) дала  $T_0 = 232,43 \pm 0,52 \text{ K}$  ( $r = 0,997$ ). Подгонка

\* В опыте температура  $T_s$  не достигается, так как переохлажденная вода замерзает при  $232 \text{ K}$  [ 5 ].

$b(d)$  по (3) дала  $T_0 = 233,13 \pm 0,53$  К ( $r = 0,997$ ). Оба значения хорошо согласуются между собой с учетом стандартных отклонений. Они также укладываются в рамки  $T_s(d) - T_s(h) = 7 \pm 5$  К [7]\*. Следует отметить, что при описании объемных свойств  $D_2O$  авторы [9] принимали  $T_0 = 232$  К. Из двух значений  $T_0$  следовало выбрать одно. Мы приняли  $T_0 = 233,15$  К, тогда уравнения для параметров d-системы запишутся:

$$\phi^0(d) = 54,39 - 87,08/(T - 233,15)^{1/2}, \quad (4)$$

$$b(d) = 547,8/(T - 233,15)^{7/4}. \quad (5)$$

Таким образом, переход от h- к d-системе осуществлен путем изменения лишь одного параметра — "скейлингом" температуры. В этом плане заслуживает упоминания работа [10], в которой "скейлинги" температуры были проведены для плотности  $D_2O$  и  $T_2O$ . При полном отсутствии данных для системы  $T_2O-(NT_2)_2CO$  оценить для нее значение  $\phi^0$  можно по уравнению

$$\phi^0(t) = 54,39 - 87,08/(T - T_0)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $T_0 = 236,6$  К [10].

Рассмотрим далее величины избыточных молярных характеристик. Они соответствуют изменению свойств при переходе кристаллической мочевины в растворитель (воду) с образованием бесконечно разбавленного раствора

$$\Delta Y_2^0 = \bar{Y}_2^{0E} = \bar{Y}_2^0 - Y_2, \quad (7)$$

где  $Y_2$  — свойство кристаллической мочевины.

В работах [11, 12] отмечена интересная особенность поведения функции  $\bar{V}_2^{0E}$ , а именно наличие максимума при  $T \sim 330$  К. В работе [1] мы использовали для расчета  $V_2$  уравнение, приведенное в [11, 12], и также получили функцию  $\bar{V}_2^{0E}(T)$  с максимумом, но при более высокой температуре. Согласно [11, 12], темп роста  $V_2$  с температурой увеличивается ( $E_2 = \partial V_2 / \partial T$  линейно растет с температурой). Однако это противоречит данным [4] о молярном объеме кристаллической мочевины при различных температурах. Для этих данных зависимость  $V_2(T)$  описывается уравнением ( $T = 273, 298, 323$  К)

$$V_2 = 46,087 \pm 0,002 - (418,2 \pm 1,3)(100/T)^6, \quad s_f = 0,001 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (8)$$

Согласно (8), темп роста  $V_2$  с температурой уменьшается ( $E_2(T)$  монотонно уменьшается, как и  $\alpha_2 = E_2/V_2$ ). Это представляет определенный интерес в связи с тем, что в [1] нами обнаружено аналогичное поведение жидких метанола и этанола при температурах, близких к температурам их плавления, а также формамида при 298—323 К.

В работах [11, 12] обнаружена смена знака в изотопных эффектах для  $\Delta \bar{V}_2^0 = \bar{V}_2^0(d) - \bar{V}_2^0(h)$  при  $\sim 297$  К и  $\Delta \bar{E}_2^0 = \bar{E}_2^0(d) - \bar{E}_2^0(h)$  при  $\sim 320$  К. По нашим данным, все обсуждаемые характеристики (табл. 2), включая величины  $\bar{V}_2^{0E}$ , рассчитанные по (7) с учетом (8), изменяются с температурой монотонно. На основе этих данных мы не находим подтверждения гипотезы о том, что гидрофильный характер гидратации мочевины претерпевает качественные изменения в области умеренных температур [11, 12].

Рассмотрим теплоемкостные характеристики. По данным калориметрического эксперимента [13] кажущаяся молярная изобарная теплоемкость при всех исследованных концентрациях растет как с повышением температуры, так и с увеличением содержания в растворе мочевины, причем изотермы сближаются\*\*.

Зависимость от температуры теплоемкости кристаллической мочевины (данные [15]) воспроизводится уравнением (240—310 К)

\* На  $\sim 7$  К отличаются температуры максимальной плотности  $D_2O$  и  $H_2O$ .

\*\* Это согласуется с данными [14], где измерения выполнены при 298, 303 и 313 К.

Т а б л и ц а 2

Свойства кристаллической мочевины и ее водных бесконечно разбавленных растворов при различных температурах

Свойство	Температура, К				
	273,15	298,15	323,15	348,15	373,15
$V_2$	45,08	45,49	45,72	45,85	45,93
$10^3 \cdot E_2$	22	12,0	6,8	4,0	2,5
$10^3 \cdot \alpha_2$	0,49	0,26	0,15	0,09	0,05
$C_2$	86,3	93,1	99,9	106,6	113,4
$\bar{V}_2^0$	41,55	44,06	45,50	46,47	47,18
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$	140	72,8	46,3	32,7	24,7
$10^3 \cdot \bar{\alpha}_2^0$	3,36	1,65	1,02	0,70	0,52
$\bar{C}_2^0$	29,6	82,2	102,9	113,6	119,9
$\bar{V}_2^{0E}$	-3,53	-1,43	-0,22	0,62	1,25
$10^3 \cdot \bar{E}_2^{0E}$	118	60,8	39,5	28,7	22,2
$10^3 \cdot \bar{\alpha}_2^{0E}$	2,87	1,39	0,87	0,61	0,47
$\bar{C}_2^{0E}$	-56,7	-10,9	3,0	7,0	6,5
$\Delta \bar{V}_2^0$	-0,93	-0,47	-0,29	-0,20	-0,15
$10^3 \cdot \Delta \bar{E}_2^0$	32	10,3	4,7	2,6	1,6
$10^3 \cdot \Delta \bar{\alpha}_2^0$	0,87	0,26	0,11	0,06	0,04

Примечание.  $\bar{V}_2^0 = \phi^0$ . Единицы измерения:  $V$  — см<sup>3</sup>/моль;  $E$  — см<sup>3</sup>/(моль·К),  $\alpha$  — 1/К,  $C$  — Дж/(моль·К). Изотопная разность  $\Delta \bar{Y}_2^0 = \bar{Y}_2^0(d) - \bar{Y}_2^0(h)$ .

$$C_2 = 12,42 \pm 0,11 + (0,27063 \pm 0,00041)T, \quad s_f = 0,03 \text{ Дж/(моль·К)}. \quad (9)$$

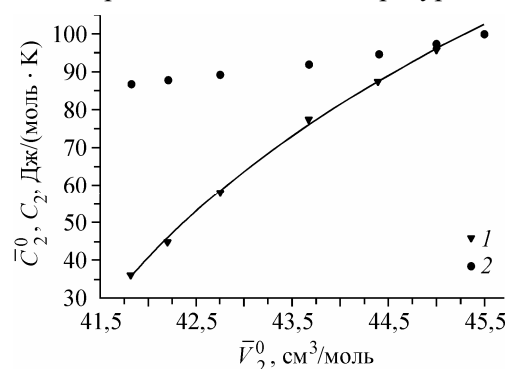
Тогда стандартная теплоемкость растворения мочевины в воде

$$\bar{C}_2^{0E} = \Delta C^0 = \bar{C}_2^0 - C_2, \quad (10)$$

рассчитанная из данных [13], будет становиться все более отрицательной величиной при понижении температуры (рис. 1). Теплоемкость  $\bar{C}_2^0$ , определенная из измерения активности при различных температурах [4], линейно уменьшается от 162 до 13 Дж/(моль·К) при повышении температуры от 278 до 318 К. Из этих данных следует, что  $\Delta C^0 > 0$  при пониженной температуре.

Поскольку теплоемкость является важной характеристикой, чувствительной к структурным изменениям в растворе, обусловленным гидрофильными и гидрофобными эффектами, необходимо определиться с тем, какие данные верны. Авторы [12] отдают предпочтение работе [4] как более поздней.

Рис. 1. Зависимость парциальной молярной теплоемкости мочевины (1) или кристаллической мочевины (2) от парциального молярного объема. Значения  $C_2$  рассчитаны по уравнению (9), линия — расчет по уравнению (11)



На наш взгляд, найти истину можно, опираясь на результаты, полученные в [16, 17]. В этих работах установлено, что  $\bar{C}_2^0$  растет пропорционально росту  $\bar{V}_2^0$ , причем линейная корреляция  $\bar{C}_2^0(\bar{V}_2^0)$  в случае растворителя воды выполняется для 188 веществ, относящихся к разным классам органических соединений. Более того, анализ показывает, что изотопное замещение действует аналогичным образом. Так, при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{D}_2\text{O}$  рост молярного объема сопровождается увеличением теплоемкости [18]. При переходе от системы  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  к  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  уменьшение  $\bar{V}_2^0 = \phi^0$  (см. табл. 1, 2) сопровождается уменьшением  $\bar{C}_2^0$  (данные [19] при 298 К). При увеличении концентрации мочевины растут и кажущийся объем (см. табл. 1), и кажущаяся теплоемкость [13].

Учитывая рост  $\bar{V}_2^0$  с температурой (см. табл. 1) и сказанное выше, можно сделать вывод, что правильная зависимость  $\bar{C}_2^0(T)$  получена в [13]. Однако эта функция не является линейной в координатах  $\bar{C}_2^0, \bar{V}_2^0$ , как следует из приводимого ниже соотношения ( $r > 0,999$ ):

$$\bar{C}_2^0(h) = (114 \pm 16)[(\bar{V}_2^0(h) - 40,32 \pm 0,51)^{1/3} - 0,83 \pm 0,17], \quad s_f = 1,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (11)$$

При подгонке были использованы значения  $\bar{C}_2^0$  из [13] при 275, 278, 293, 303 и 313 К и значения  $\bar{V}_2^0$  для тех же температур, рассчитанные по уравнению (2). Сопоставление опытных и расчетных величин приведено на рис. 1. Из графика видно, что при пониженных температурах  $\bar{C}_2^0$  уменьшается быстрее, чем  $\bar{V}_2^0$ , т.е. с большим темпом. Теплоемкость — это скорость изменения энтальпии по координате температура. Скорость изменения объема с температурой — это расширяемость ( $\bar{E}_2^0 = \partial \bar{V}_2^0 / \partial T$ ). Логично предположить, что эти величины могут быть связаны между собой линейной зависимостью. Действительно, зависимость  $\bar{C}_2^0(\bar{E}_2^0)$  оказывается линейной ( $r > 0,999$ ):

$$\bar{C}_2^0(h) = (783 \pm 16)(0,1777 \pm 0,0018 - \bar{E}_2^0(h)), \quad s_f = 1,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (12)$$

Уравнение (12) содержит на один параметр меньше, чем (11), но является не менее точным\*. Это уравнение позволяет оценить парциальные теплоемкости систем  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{T}_2\text{O}-(\text{NT}_2)_2\text{CO}$ , если подставить вместо  $\bar{E}_2^0(h)$  соответственно  $\bar{E}_2^0(d)$  или  $\bar{E}_2^0(t)$ , рассчитываемые по (4) или (6), учитывая, что  $\bar{V}_2^0 = \phi^0$ ,  $\bar{E}_2^0 = \partial \bar{V}_2^0 / \partial T$ . Однако есть более точный вариант расчета.

Выше упоминалось, что изотопная разность  $\bar{C}_2^0(d) - \bar{C}_2^0(h) = -4,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$  при 298,15 К [19]\*\*. Можно из общих соображений допустить, что изотопный эффект в теплоемкости прямо пропорционален изотопному эффекту в расширяемости (см. табл. 2). Тогда получаем

$$\bar{C}_2^0(d) - \bar{C}_2^0(h) = -427(\bar{E}_2^0(d) - \bar{E}_2^0(h)). \quad (13)$$

Величину парциальной молярной теплоемкости необходимо знать, в частности, чтобы перейти от адиабатической сжимаемости к изотермической. Обе характеристики являются структурочувствительными [12]. В указанной работе приведены значения предельной парциальной адиабатической сжимаемости h- и d-систем при 278—338 К. Мы нашли, что для обеих систем  $\bar{K}_{S,2}^0$  линейно зависят от  $\bar{E}_2^0$  ( $r = 0,999$ ):

\* Результаты расчета приведены в табл. 2.

\*\* Авторы [12] ошиблись, приписав величине  $\bar{C}_2^0(d) - \bar{C}_2^0(h)$  знак плюс (см. оригинальную работу [19]). Они также необоснованно принимали, что изотопная разность не зависит от температуры.

$$10^9 \cdot \bar{K}_{S,2}^0(h) = 12,06 \pm 0,43 - (205,8 \pm 5,2) \bar{E}_2^0(h), \quad s_f = 0,37 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{Па}), \quad (14)$$

$$10^9 \cdot \bar{K}_{S,2}^0(d) = 12,94 \pm 0,48 - (198,9 \pm 5,0) \bar{E}_2^0(d), \quad s_f = 0,44 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{Па}). \quad (15)$$

Параметры в (14) и (15) различаются незначительно на фоне их стандартных отклонений. В первом приближении можно считать, что изотопная разность  $\bar{K}_{S,2}^0(d) - \bar{K}_{S,2}^0(h)$  находится в прямо пропорциональной зависимости от разности  $\bar{E}_2^0(d) - \bar{E}_2^0(h)$ . Это косвенно подтверждает справедливость соотношения (13). Действительно, совместная обработка данных о  $\bar{K}_{S,2}^0$  для h- и d-систем приводит к уравнению ( $r = 0,994$ ):

$$10^9 \bar{K}_{S,2}^0 = 12,2 \pm 0,7 - (198 \pm 8) \bar{E}_2^0, \quad s_f = 0,9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{Па}). \quad (16)$$

Это означает, что  $\bar{K}_{S,2}^0(d) - \bar{K}_{S,2}^0(h) = -198 \cdot 10^{-9} (\bar{E}_2^0(d) - \bar{E}_2^0(h))$ . Для тритиевой системы  $\bar{K}_{S,2}^0(t)$  можно рассчитать так:  $10^9 \bar{K}_{S,2}^0(t) = 12,2 - 198 \bar{E}_2^0(t)$ .

Переход от  $\bar{K}_S^0$  к  $\bar{K}_T^0$  выполняется в соответствии с уравнением [ 12 ]:

$$\bar{K}_{T,2}^0 = \bar{K}_{S,2}^0 + TE_1(2\bar{E}_2^0 - E_1\bar{C}_2^0/C_1)/C_1. \quad (17)$$

Результаты расчетов даны в табл. 3 и 4. Следует подчеркнуть, что все рассчитанные свойства получены, с учетом приведенных выше соотношений, путем "скейлинга" единственной переменной — температуры.

Рассмотрим парциальные молярные объемы мочевины  $\bar{V}_2$  и воды  $\bar{V}_1$  в растворе. С учетом (1) их рассчитывают по известным соотношениям

$$\bar{V}_2 = \phi + 1/2m^{1/2}(\partial\phi/\partial m^{1/2}), \quad (18)$$

$$\bar{V}_1 = V_1 - 1/2(1/55,508)m^{3/2}(\partial\phi/\partial m^{1/2}), \quad (19)$$

причем

$$\phi = 54,39 - 87,08/(T - T_0)^{1/2} + 547,8m^{1/2}/(T - T_0)^{7/4}, \quad (20)$$

где  $T_0(h) = 227,15$  К,  $T_0(d) = 233,15$  К,  $T_0(t) = 236,6$  К,  $m$  — аквамоляльность.

В работе [ 1 ], где была только система  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , нам не удалось осуществить "привязку" объемных характеристик к  $T_0 = T_s = 227,15$  К. При получении уравнения для  $\phi(m, T)$  в [ 1 ] был использован менее представительный набор данных. Однако для целей описания уравнение [ 1 ] является не менее точным, чем (20). Стоксом [ 2 ] получены два значения  $\phi$  при  $T < 273$  К. Их сопоставление с результатами расчета подтверждает сказанное (табл. 5).

На рис. 2 показаны изомолярные серии  $\bar{V}_2(T)$  для h- и d-систем. На всем интервале температур  $\bar{V}_2(d)$  заметно меньше, чем  $\bar{V}_2(h)$ , т.е. "дейтерирование ... приводит к образованию более плотноупакованной структуры" [ 12 ]. С ростом концентрации кривые для h- и d-систем сближаются.

В бесконечно разбавленном растворе мочевины существует в форме гидратированных мономеров. В растворах конечных концентраций предполагают равновесие с константой, равной  $K_2$  [ 2, 4 ]\*:



Согласно [ 4 ],  $K_2(h) = 0,06$  при 283 К в шкале молярности. При повышении температуры на 10 К  $K_2(h)$  уменьшается на 0,006, и на такую же величину она уменьшается при переходе

\* Результаты компьютерного моделирования концентрированных растворов мочевины в воде противоречивы. В [ 20 ] сделан вывод, что даже при концентрации больше 10 моль/л прямое взаимодействие между молекулами амида отсутствует. В [ 21 ], напротив, отмечается тенденция к образованию мочевиной димеров с ростом ее концентрации, хотя энергия взаимодействия  $U-U$  в лучшем случае составляет около 3 % от общей энергии взаимодействия.

Свойства воды, тяжелой воды и водных растворов мочевины при различных температурах

Свойство	Температура, К				
	278,15	283,15	298,15	318,15	338,15
H <sub>2</sub> O—(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO					
$\bar{V}_2^0$	42,20	42,75	44,06	45,26	46,12
$10^3 \cdot E_1$ [ 12 ]	0,288	1,584	4,645	7,688	10,182
$C_1$ [ 12 ]	75,70	75,52	75,30	75,30	75,42
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$	120	104	72,8	50,2	37,2
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$ [ 12 ]	106,7	98,8	75,2	43,8	12,3
$\bar{C}_2^0$	45,2	57,8	82,2	100	110
$10^9 \cdot \bar{K}_{S,2}^0$ [ 12 ]	-12,45	-9,43	-3,35	2,14	4,32
$10^9 \cdot \bar{K}_{T,2}^0$	-12,2	-8,2	-0,8	5,1	7,0
$10^9 \cdot \bar{K}_{T,2}^0$ [ 12 ]	-12,2	-8,3	-0,7	4,9	5,8
D <sub>2</sub> O—(ND <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO					
$\bar{V}_2^0$	41,41	42,08	43,59	44,94	45,89
$10^3 \cdot E_1$ [ 12 ]	-2,046	-0,37	3,481	7,049	9,896
$C_1$ [ 12 ]	84,82	84,60	84,21	84,10	84,31
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$	144	123	83,1	55,6	40,5
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$ [ 12 ]	129,1	118,6	87,1	45,2	3,2
$\bar{C}_2^0$	35,0	49,7	77,8	97,6	109
$10^9 \cdot \bar{K}_{S,2}^0$ [ 12 ]	-15,48	-11,80	-3,80	2,44	4,59
$10^9 \cdot \bar{K}_{T,2}^0$	-17,4	-12,1	-1,8	5,2	7,3
$10^9 \cdot \bar{K}_{T,2}^0$ [ 12 ]	-17,2	-12,1	-1,7	4,8	5,1
T <sub>2</sub> O—(NT <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO					
$\bar{V}_2^0$	40,88	41,63	43,29	44,75	45,75
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$	163	137	90	48	43
$\bar{C}_2^0$	27	44	77	96	108
$10^9 \cdot \bar{K}_{S,2}^0$	-20	-15	-5,6	2,7	3,7

Примечание. Единицы измерения: сжимаемости — см<sup>3</sup>/(моль·Па), остальных величин — как в табл. 2. Парциальная теплоемкость тритиевой системы рассчитана по уравнению:  $\bar{C}_2^0(t) = \bar{C}_2^0(d) - 427(\bar{E}_2^0(t) - \bar{E}_2^0(d))$ .

к d-системе [ 4 ]. В 6*m* растворе при 293 К в случае h-системы 16,3 % молекул мочевины существует в виде димеров. При повышении температуры h-системы до 293 К или при переходе к d-системе степень димеризации уменьшается до 15,4 %. Однако изменение парциальных

Т а б л и ц а 4

Свойства воды и водных растворов мочевины при пониженных температурах

Свойство	Температура, К					
	273,15	263,15	253,15	243,15	233,15	$T_0 = T_s = 227,15$
$V_1$	18,018	18,049	18,128	18,292	18,655	19,578
$10^3 \cdot E_1$	-1,24	-5,17	-11,3	-22,9	-58,5	$-\infty$
$10^6 \cdot \alpha_1 [6]$	-68,7	-286	-624	-1252	-3136	$-\infty$
$C_1 [6]$	75,93	77,13	79,99	87,46	116,6	$+\infty$
$10^9 \cdot K_{T,1} [6]$	9,19	10,09	11,60	14,58	23,73	$+\infty$
$\bar{V}_2^0$	41,55	39,88	37,31	32,62	18,84	$-\infty$
$10^3 \cdot \bar{E}_2^0$	140	202	328	680	2963	$+\infty$
$10^3 \cdot \bar{\alpha}_2^0$	3,37	5,06	8,79	20,8	157	$-\infty$
$\bar{C}_2^0$	30	-19	-118	-393	-2181	$-\infty$
$10^9 \cdot \bar{K}_{S,2}^0$	-17	-30	-55	-128	-598	$-\infty$
$10^9 \cdot \bar{K}_{T,2}^0$	-18	-37	-78	-208	-1163	$-\infty$

Примечание. Значения  $V_1$ ,  $E_1$  и  $K_{T,1}$  рассчитаны нами из данных [6]. Единицы измерения приведены в табл. 2 и 3.

объемов не согласуется с одинаковым изменением степени димеризации при переходах  $h(283 \rightarrow 293)$  и  $h \rightarrow d$ . Для  $6m$  раствора  $h$ -системы переходу  $283 \rightarrow 293$  К соответствует  $\Delta \bar{V}_2 = +0,48$  см<sup>3</sup>/моль, а переходу  $h \rightarrow d$  при 283 К соответствует  $\Delta \bar{V}_2 = -0,29$  см<sup>3</sup>/моль. Из рис. 2 видно, что дейтерирование действует на  $\bar{V}_2$  в том же направлении, что и понижение температуры, однако эти изменения не определяются взаимодействиями между молекулами мочевины. Стоит также отметить, что изотопная разность в парциальном молярном объеме мочевины меняет знак. Для  $6m$  раствора соответствующая температура равна  $\sim 263$  К. При разбавлении раствора смена знака изотопного эффекта происходит при более низкой температуре (см. рис. 2).

Изомолярные серии для парциальной молярной расширяемости  $\bar{E}_2^0$  в  $h$ - и  $d$ -системах показаны на рис. 3. На всем интервале температур изотопная разность  $\Delta \bar{E}_2^0$  больше нуля, т.е.  $d$ -система, имеющая более плотноупакованную структуру ( $\Delta \bar{V}_2^0 < 0$ , см. рис. 2), характеризуется бóльшим темпом изменения объема. Ситуация, однако, меняется при переходе к растворам конечных концентраций. Так, в случае  $6m$  раствора при  $T > 285$  К  $\Delta \bar{E}_2^0 \sim 0$ . Ниже указанной температуры  $\Delta \bar{E}_2^0 < 0$ . В более разбавленных растворах отрицательный изотопный эффект в расширяемости наблюдается при более низкой температуре, например, для  $1m$  раствора при  $T < 257$  К.

Следует обратить внимание на явление отрицательной расширяемости ( $\bar{E}_2 < 0$ ), что соответствует увеличению  $\bar{V}_2$  при охлаждении (см. рис. 2). Для  $6m$  раствора отрицательная рас-

Т а б л и ц а 5

Опытные и расчетные значения  $\phi$  (см<sup>3</sup>/моль) при пониженных температурах

T, К	m	$\phi [2]$	Расчет	
268,37	4	42,47	42,46*	42,46**
264,04	8	42,73	42,82*	42,85**

\* Уравнение (8) из [1].

\*\* Уравнение (20) настоящей работы.



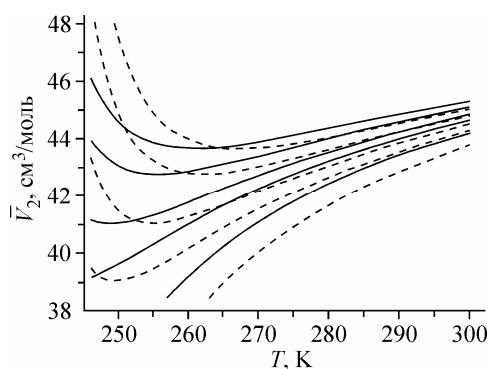


Рис. 2. Парциальные объемы мочевины в h-системе (сплошные линии) и d-системе (прерывистые линии). Аквемоляльности снизу вверх: 0, 1, 2, 4, 6

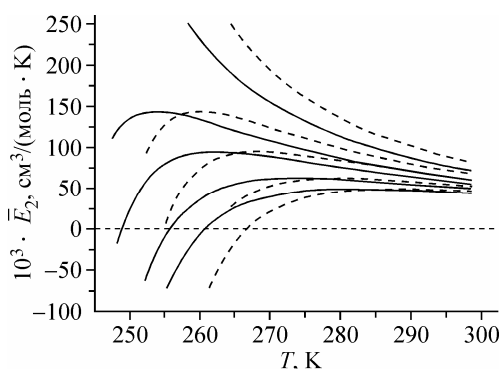


Рис. 3. Парциальная расширяемость мочевины в h-системе (сплошные линии) и d-системе (прерывистые линии). Аквемоляльности сверху вниз: 0, 1, 2, 4, 6

ширяемость наблюдается при  $T < 261$  К (h-система) и  $T < 267$  К (d-система). Ранее феномен отрицательной парциальной расширяемости растворенного вещества наблюдали в случае бесконечно разбавленных растворов мочевины в метаноле [22], воды в метаноле и *трет*-бутиловом спирте [23]. Пока эти экспериментальные факты не получили должного объяснения.

На рис. 4 показаны изомоляльные серии  $\bar{V}_1(T)$ . Чистая вода после прохождения точки минимума обнаруживает рост объема при охлаждении. Разбавленные растворы ведут себя подобным образом, но только до определенной температуры, ниже которой парциальный объем  $\bar{V}_1$  уменьшается при охлаждении. В результате кривые  $\bar{V}_1(T)$  имеют два экстремума: минимум в области более высокой температуры и максимум в области более низкой. С ростом концентрации "седло" исчезает и уже для 10*m* раствора  $\bar{V}_1(T)$  представляет монотонно убывающую функцию. Все эти отмеченные особенности более "выпукло" отражены на зависимостях  $\bar{E}_1(T)$  (рис. 5).

На рис. 6 показано изотопное отношение  $\bar{V}_1(d)/\bar{V}_1(h)$ . Для чистых растворителей  $V_1(d)/V_1(h)$  только растет при охлаждении, оставаясь больше единицы. Уже 2*m* раствор обнаруживает максимум в низкотемпературной области (~245 К). Более концентрированные растворы обнаруживают ниспадающие ветви, пересекающие линию  $\bar{V}_1(d) = \bar{V}_1(h)$ .  $\bar{V}_1(d) < \bar{V}_1(h)$  для 4*m* раствора при  $T < 243$  К, 6*m* —  $T < 248$  К и 10*m* —  $T < 258$  К. Характеризуя в целом поведение системы вода—мочевина в области низких температур (см. рис. 2—6), можно сказать, что здесь-то и начи-

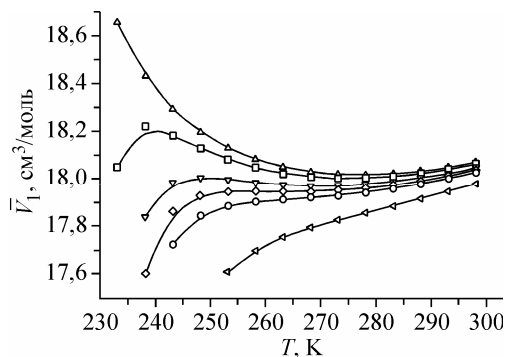


Рис. 4. Парциальные объемы воды в водном растворе мочевины. Моляльности сверху вниз: 0, 2, 4, 5, 6, 10. Линии проведены для наглядности

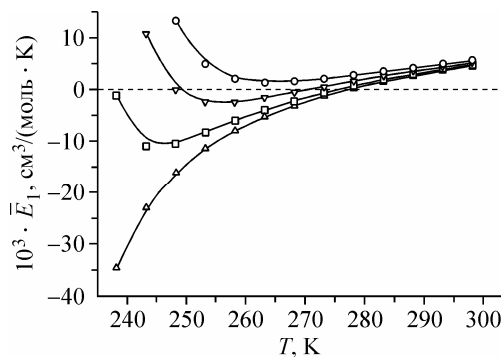
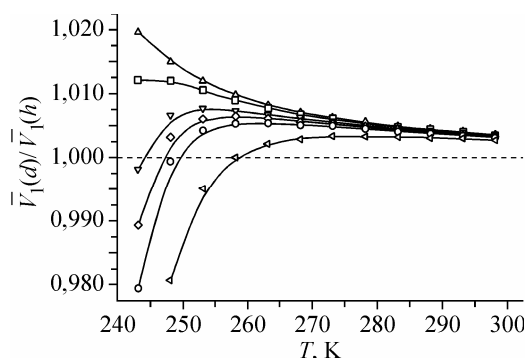


Рис. 5. Парциальная расширяемость воды в водном растворе мочевины. Моляльности снизу вверх: 0, 2, 4, 6. Линии проведены для наглядности

Рис. 6. Изотопное отношение объемов. Аквамоляльности сверху вниз: 0, 2, 4, 5, 6, 10. Линии проведены для наглядности



нается самое интересное: уникальное по диапазону изменение свойств, скорость изменений, необычные изотопные эффекты. Очевидно, что этим изменениям соответствует структурная реорганизация системы, которая даже в общих чертах остается непонятной.

В заключение статьи вкратце рассмотрим такое интересное явление, как достижение жидкостью максимальной плотности при определенной температуре. Для изотопных разновидностей воды температура максимальной плотности (ТМП) растет в ряду  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  [23, 24]. Возможен ли эффект существования максимальной плотности для достаточно концентрированных растворов мочевины? Как изменяется ТМП при изменении содержания мочевины в растворе и как на ТМП растворов влияет изотопия? Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют дать ответы на эти вопросы.

Из определения кажущегося молярного объема следует выражение для объема  $V$ , содержащего 55,508 молей растворителя и  $m$  молей растворенного вещества

$$V = \phi \cdot m + 55,508M_1/\rho_1, \quad (22)$$

где  $M$  — молярная масса,  $\rho$  — плотность. Имея соотношение (20) для  $\phi(T)$  и данные [6, 10, 23] для  $\rho_1(T)$ , можно рассчитать ТМП с учетом того, что в этой точке  $\partial V/\partial T = 0$ . Мы провели такие расчеты для нескольких выбранных концентраций ( $m$  — аквамоляльность), результаты расчетов представлены в табл. 6. Наблюдаются интересные эффекты. Для обеих систем ТМП заметно уменьшаются с ростом концентрации до  $m = 4$ , а далее температуры сравнительно слабо зависят от концентрации. Следует, однако, отметить, что после достижения точки минимума при  $m \sim 6$  температуры в обоих случаях незначительно, но *повышаются* с ростом  $m$ . Это совершенно неожиданный результат, который, конечно же, нуждается в экспериментальной проверке. Если этот эффект и не найдет подтверждения, то сам факт наличия ТМП для весьма концентрированных водных растворов мочевины ранее никем не прогнозировался и представляется нетривиальным. Нужно также обратить внимание на то, что немонотонное изменение ТМП с изменением концентрации косвенным образом подтверждается поведением изотопной разности в ТМП (см. табл. 6). Эта величина сначала увеличивается до  $m = 4$ , а затем уменьшается. Для раствора  $8m$  переход от  $H_2O-(NH_2)_2CO$  к  $D_2O-(ND_2)_2CO$  сопровождается таким же сдвигом ТМП, как при переходе от  $H_2O$  к  $D_2O$  (см. табл. 6)\*.

Т а б л и ц а 6

Температуры максимальной плотности (К) для растворов мочевины различной концентрации

Система	$m$							
	0	0,5	1	2	4	6	8	10
$H_2O-(NH_2)_2CO$	277,1	273,6	270,3	264,4	259,0	258,6	259,6	261,0
$D_2O-(ND_2)_2CO$	284,3	281,1	278,0	272,3	267,0	266,1	266,7	267,9
$T(d)-T(h)$	7,2	7,5	7,7	7,9	8,0	7,5	7,1	6,9

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 06-03-96320 р-центр-а.

\* Уравнение для растворимости мочевины в воде [4] получено для  $T > 273$  К. Используя его как экстраполяционное, находим  $m = 8,7$  в насыщенном растворе при 263 К. Таким образом, температуры в случае  $10m$  растворов (см. табл. 6) находятся в области пересыщения, однако они приведены для полноты картины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 688 – 695.
2. Stokes R.H. // Austral. J. Chem. – 1967. – **20**, N 10. – P. 2087 – 2100.
3. Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – **60**. – P. 2582 – 2588.
4. Jakli Gy., Van Hook W.A. // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, N 23. – P. 3480 – 3493.
5. Cornish B.D., Speedy R.J. // Ibid. – 1984. – **88**, N 9. – P. 1888 – 1892.
6. Speedy R.J. // Ibid. – 1987. – **91**, N 12. – P. 3354 – 3358.
7. Speedy R.J. // Ibid. – 1982. – **86**, N 6. – P. 982 – 991.
8. Speedy R.J. // Ibid. – № 15. – P. 3002 – 3005.
9. Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W. // Ibid. – 1994. – **98**, N 34. – P. 8591 – 8593.
10. Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W. // Ibid. – 1996. – **100**, N 9. – P. 3825 – 3827.
11. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. общей химии. – 2000. – **70**, Вып. 3. – С. 408 – 419.
12. Иванов Е.В., Абросимов В.К. Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
13. Gucker F.T. Jr., Ayres F.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1937. – **59**. – P. 2152 – 2155.
14. Cabani S., Conti G., Martinelli A., Matteoli E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1973. – **69**. – P. 2112 – 2123.
15. Ruehrwein R.A., Huffman H.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – **68**. – P. 1759 – 1761.
16. Кесслер Ю.М., Столыгин В.Ф., Зайцев А.Л. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **293**. – С. 619 – 622.
17. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. – Л.: Химия, 1989.
18. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. – М.: Наука, 1968.
19. Philip P.R., Perron G., Desnoyers J.E. // Canad. J. Chem. – 1974. – **52**. – P. 1709 – 1713.
20. Cristinziano P., Lelj F., Amodeo P. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1989. – **85**. – P. 621 – 632.
21. Bertran C.A., Cirino J.J.V., Freitas L.C.G. // J. Bras. Chem. Soc. – 2002. – **13**, N 2. – P. 238 – 244.
22. Hamilton D., Stokes R. H. // J. Solut. Chem. – 1972. – **1**, N 3. – P. 213 – 221.
23. Абросимов В.К., Иванов Е.В. Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
24. Goldblatt M. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 1. – P. 147 – 151.