

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.495.2:(54-145.2:544.35.03)

ПОВЕДЕНИЕ $\bar{v}_2^0(T)$ ВОДНОГО РАСТВОРА МОЧЕВИНЫ ОКОЛО ТОЧКИ СИНГУЛЯРНОСТИ

© 2009 В. П. Королёв*

Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 5 ноября 2008 г.

Получены соотношения для расчета кажущегося молярного объема мочевины ϕ в водном растворе. В отличие от предложенных ранее [3, 4], новые соотношения приводят к тому, что при температуре сингулярности T_s величины ϕ сохраняют конечные значения, а $\phi^0 = 0$. При $T \rightarrow T_s$ парциальная расширяемость \bar{E}_2^0 имеет конечное значение, тогда как термический коэффициент $\bar{\alpha}_2^0 \rightarrow +\infty$. Переход к расчету объемных характеристик систем $D_2O-(ND_2)_2CO$ и $T_2O-(NT_2)_2CO$ осуществлен путем скейлинга температур.

Ключевые слова: мочевины, водные растворы, объемные свойства.

При пониженных температурах наблюдаются резкие изменения ряда структурно-чувствительных свойств жидкой воды: коэффициента термического расширения, изотермической сжимаемости, теплоемкости [1, 2]. При $T \rightarrow T_s$ (T_s — температура сингулярности, 227,15 К [2]) $\alpha_p \rightarrow -\infty$, $\beta_T \rightarrow +\infty$, $c_p \rightarrow +\infty$ [2].

В работе [3] показано, что для кажущегося молярного объема мочевины в водном растворе выполняется соотношение:

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

где m — моляльность.

Темп изменения параметров (1) существенно увеличивается при понижении температуры. Эта аналогия с поведением свойств жидкой воды позволила провести "привязку" указанных параметров к $T_0 = T_s$ [4]:

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

$$b = 547,8/(T - T_0)^{7/4}. \quad (3)$$

Было показано [4], что соотношения (2) и (3) пригодны для описания параметров системы $D_2O-(ND_2)_2CO$. Для этого нужно всего лишь провести скейлинг температуры, а при использовании (1) иметь в виду, что для этой системы m — аквамоляльность.

Соотношения (2) и (3) показывают очень быстрое изменение значений параметров при $T \rightarrow T_0$. Рассмотрим сначала поведение функции $\phi^0(T)$. При $T \rightarrow T_0$ $\phi^0 \rightarrow -\infty$. Кажется, никакого "подводного камня" здесь нет. Действительно, функция $\phi^0(T)$ является непрерывной и монотонно изменяющейся. Однако в работе [4] мы не обратили внимание на то, что этому требованию должна, видимо, удовлетворять и такая характеристика, как температурный коэффициент предельного парциального объема мочевины $\bar{\alpha}_2^0 = \bar{E}_2^0 / \bar{V}_2^0$, где $\bar{E}_2^0 = \partial \bar{V}_2^0 / \partial T$, $\bar{V}_2^0 = \phi^0$. Зависимость $\bar{\alpha}_2^0(T)$, соответствующая соотношению (2), показана на рис. 1. При $T = 229,71$ К функ-

* E-mail: korolev@isuct.ru

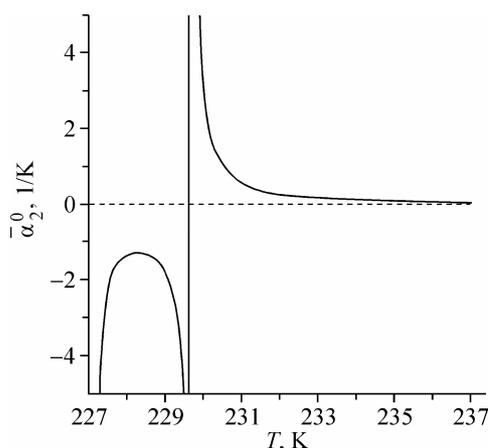


Рис. 1. Температурный коэффициент предельного парциального объема мочевины в водном растворе. В расчете использовано уравнение (2) при $T_0 = 227,15$ К

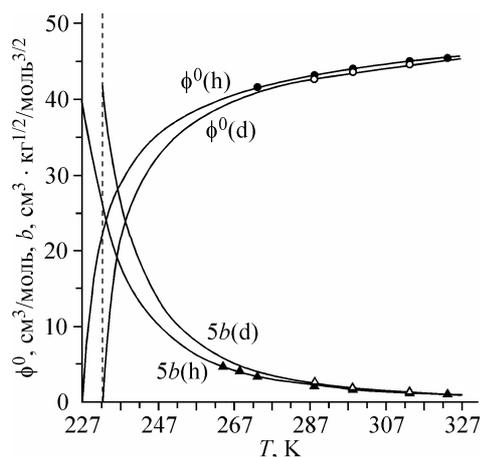


Рис. 2. Параметры уравнения (1). Линии — расчет по уравнениям (4), (5) в тексте. Для системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $T_0 = 227,15$ К, для $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ $T_0 = 232,37$ К

ция $\bar{\alpha}_2^0(T)$ претерпевает разрыв в точке, где $\bar{V}_2^0 = 0$, что выглядит физически мало обоснованным. Можно полагать, что "правильное" соотношение для ϕ^0 должно обеспечивать монотонность и непрерывность $\bar{\alpha}_2^0(T)$ при $T > T_0$, т.е. нужно постулировать, что $\bar{\alpha}_2^0 \rightarrow +\infty$ при $T \rightarrow T_0$, а значит $\phi^0 \rightarrow 0$. Указанному условию удовлетворяет соотношение, полученное в настоящей работе:

$$\phi^0 = \phi_\infty^0 [1 - \theta_\phi^{1/2} / (T - T_0 + \theta_\phi)^{1/2}], \tag{4}$$

где $\phi_\infty^0 = 54,873 \pm 0,140$ $\text{см}^3/\text{моль}$ — высокотемпературный предел ($T \rightarrow \infty$), $\theta_\phi = 2,874 \pm 0,061$ К.

Таким образом значения ϕ^0 принадлежат отрезку от нуля до ϕ_∞^0 .

Подгонку (4) проводили для пяти значений параметра ϕ^0 при 273—323 К [4]. Стандартное отклонение составило 0,036 $\text{см}^3/\text{моль}$ для $T_0 = 227,15$ К. Зависимость (4) показана на рис. 2*.

Для системы $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ величины ϕ^0 были определены только при трех температурах [4]. Эти данные описываются уравнением (4) со стандартным отклонением 0,075 $\text{см}^3/\text{моль}$ для $T_0 = 232,37 \pm 0,51$ К (см. рис. 2). Мы полагаем, что ради общности подхода можно допустить некоторую потерю точности. Следует отметить, что указанное выше значение T_0 почти точно совпадает с величиной $T_0 = 232,43 \pm 0,52$ К, полученной [4] при подгонке по уравнению (2).

Объемные характеристики системы $\text{T}_2\text{O}-(\text{NT}_2)_2\text{CO}$ экспериментально не исследованы. В работе [4] для этой системы принято $T_0 = 236,6$ К в соответствии с [5]. Это значение представляется, однако, завышенным, исходя из следующего соображения. Разность $T_0(\text{d}) - T_0(\text{h}) = 5,2$ К оказывается даже меньшей, чем разность температур максимальной плотности D_2O и H_2O (~7,2 К [6]). Разность указанных температур для T_2O и D_2O составляет всего 2,2 К [7]. Мы полагаем, что разность $T_0(\text{t}) - T_0(\text{d})$ не должна превышать эту величину. Исходя из сказанного, было принято $T_0(\text{t}) = 234,6$ К.

Результаты расчетов ряда свойств бесконечно разбавленных растворов представлены в табл. 1. Их уточнение по отношению к полученным ранее данным [4] представляется важным, так как, например, парциальную расширяемость $\bar{E}_2^0 = \partial \bar{V}_2^0 / \partial T$ считают структурно-чувствительной характеристикой [8], но производная весьма "чувствительна" и к выбору функции $\bar{V}_2^0(T)$. В работе [4] ряд других структурно-чувствительных свойств (сжимаемость,

* Буква h относится к системе $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Системы $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ и $\text{T}_2\text{O}-(\text{NT}_2)_2\text{CO}$ будем обозначать соответственно буквами d и t [4].

Т а б л и ц а 1

Свойства бесконечно разбавленных растворов при различных температурах ($\text{см}^3/\text{моль}$, $\text{см}^3/(\text{моль К})$, $1/\text{К}$), рассчитанные с использованием уравнений (2), (4)

$T, \text{К}$	373,15	323,15	273,15	248,15	T_0	$T, \text{К}$	373,15	323,15	273,15	248,15	T_0
H ₂ O—(NH ₂) ₂ CO ($T_0 = 227,15 \text{ К}$)						D ₂ O—(ND ₂) ₂ CO ($T_0 = 232,43 \text{ К}$ (2), $232,37 \text{ К}$ (4))					
\bar{V}_2^0	47,18	45,50	41,55	35,39	—∞	\bar{V}_2^0	47,05	45,25	40,74	32,43	—∞
	47,25	45,52	41,57	35,83	0		47,11	45,26	40,79	33,33	0
$10^3 \bar{E}_2^0$	24,7	46,3	140	452	+∞	$10^3 \bar{E}_2^0$	26,1	50,4	168	699	+∞
	25,6	47,3	136	399	9546		27,0	51,3	161	577	9546
$10^4 \bar{\alpha}_2^0$	5,2	10,2	33,7	128	—∞	$10^4 \bar{\alpha}_2^0$	5,5	11,1	41,1	215	—∞
	5,4	10,4	32,7	111	+∞		5,7	11,3	39,5	173	+∞
T ₂ O—(NT ₂) ₂ CO ($T_0 = 234,6 \text{ К}$)											
\bar{V}_2^0	46,99	45,14	40,36	30,73	—∞	Примечание. Первая строка для каждого свойства — расчет по уравнению (2), вторая — по уравнению (4). $\bar{E}_2^0 = \partial \bar{V}_2^0 / \partial T$, $\bar{\alpha}_2^0 = \bar{E}_2^0 / \bar{V}_2^0$, $\bar{V}_2^0 = \phi^0$ (уравнение (1)).					
	47,05	45,14	40,42	31,92	0						
$10^3 \bar{E}_2^0$	26,7	52,3	182	873	+∞						
	27,7	53,2	174	699	9546						
$10^4 \bar{\alpha}_2^0$	5,7	11,6	45,1	284	—∞						
	5,9	11,8	43,2	219	+∞						

теплоемкость) обсуждаемых здесь систем был рассчитан из обнаруженных нами корреляций между этими свойствами и параметром \bar{E}_2^0 .

Переход $h \rightarrow d \rightarrow t$ путем скейлинга температур (T_0 227,15 \rightarrow 232,37 \rightarrow 234,6 К) означает, что для всех трех систем значения ϕ^0 принадлежат единому отрезку от нуля до $\phi_\infty^0 = 54,873 \text{ см}^3/\text{моль}$. При $T = T_0$ $\bar{E}_2^0 = 9,546 \text{ см}^3/(\text{моль К})$ для любой из систем (см. табл. 1). В соответствии с корреляциями, полученными в [4], конечные значения \bar{E}_2^0 при $T = T_0$ должны привести к конечному значению, например, такой характеристики как парциальная адиабатическая сжимаемость $\bar{K}_{s,2}^0$. Однако обсуждение связанных с этим вопросов мы выносим за рамки данной статьи.

Рассмотрим теперь параметр взаимодействия b уравнения (1). В соответствии с (3) $b \rightarrow +\infty$ при $T \rightarrow T_0$. Поскольку для параметра ϕ^0 мы постулировали, что $\phi^0 = 0$ при $T = T_0$, то нужно сделать следующий шаг: предположить, что значения ϕ при $m \neq 0$ должны быть конечными при $T = T_0$.

В работе [4] величина b определена для пяти значений температуры в интервале 273—323 К. На основе этих данных получено соотношение (3). Стоксом [9] получены два значения ϕ при пониженных температурах ($\text{см}^3/\text{моль}$): ϕ ($m = 4$) = 42,47 (268,37 К), ϕ ($m = 8$) = 42,73 (264,04 К). Имея теперь более надежное уравнение (4), получаем с учетом (1) значения b для этих температур, соответственно равные 0,8031 и 0,9225 $\text{см}^3 \text{ кг}^{1/2}/\text{моль}^{3/2}$. Таким образом, по сравнению с [4] мы несколько продвинулись в область более низких температур. Далее значение $b = b_0$ при $T = T_0$ легко найти путем подгонки

$$b = b_0 [\theta_b / (T - T_0 + \theta_b)]^{5/2}, \quad (5)$$

где $b_0 = 8,065 \pm 0,699 \text{ см}^3 \text{ кг}^{1/2}/\text{моль}^{3/2}$, $\theta_b = 26,93 \pm 1,51 \text{ К}$, $T_0 = 227,15 \text{ К}$, $s_f = 0,01$.

Уравнение (5) можно использовать для расчета параметра b систем D₂O—(ND₂)₂CO и T₂O—(NT₂)₂CO, если провести скейлинг температуры. Для дейтерированной системы это утверждение поддается проверке. Подгонка по (5) параметра $b(d)$ из [4] приводит к $T_0 = 232,67 \pm$

Т а б л и ц а 2

Значения кажущегося молярного объема мочевины в водном растворе (ϕ , см³/моль) при различных температурах и двух концентрациях мочевины

Температура, К						
264,04	268,37	273,15	288,15	298,15	313,15	323,15
$m = 4$ моль/кг						
42,04	42,46	42,91	44,04 44,06**	44,66	45,43 45,49**	45,86
41,99	42,45 42,47*	42,90	44,07	44,69	44,45	45,88
$m = 8$ моль/кг						
42,82	43,14	43,48	44,40 44,41**	44,93	42,62 45,67**	46,01
42,76 42,73*	43,10	43,46	44,41	44,95	45,64	46,03

* Экспериментальные значения [9].

** Расчет по уравнению $\phi = \phi^0 + bm^{1/2}$, полученному [4] для данных [10]. Первая строка — расчет по уравнению (4) или (5) работы [3], вторая строка — расчет по уравнениям (1), (4), (5) настоящего исследования ($T_0 = 227,15$ К).

$\pm 0,55$ К, $s_f = 0,01$. Эта величина превосходно согласуется с $T_0 = 232,37 \pm 0,51$ К, полученной выше для $\phi^0(d)$. Зависимости $b(T)$ также показаны на рис. 2.

В работе [3] были получены очень точные уравнения для $\phi(T)$ h-системы при $m = 4$ ($s_f = 0,005$ см³/моль) и $m = 8$ ($s_f = 0,007$ см³/моль). Они основаны на данных Стокса [9] при 273—323 К. В табл. 2 сопоставляются результаты расчета кажущихся объемов по уравнениям [3] и уравнениям (1), (4) и (5) настоящего исследования. Следует обратить внимание на два существенных момента. Во-первых, удалось с хорошей точностью ($\delta = 0,03$ см³/моль) воспроизвести низкотемпературную точку [9] при 264,04 К. Уравнения, полученные ранее [4], такой точности не обеспечивают. В работе [3] было даже высказано мнение, что значение ϕ , о котором идет речь, является заниженным. Видимо, это не так. Во-вторых, следует сказать о том, насколько согласованы данные разных источников. В работе [4] величины ϕ^0 были получены по уравнению (1) для пяти значений температуры [9—11] со стандартным отклонением $\leq 0,02$ см³/моль. Уравнение (4) для этого набора данных о ϕ^0 дает стандартное отклонение, почти в 2 раза больше. Получается, что при переходе от (1) к (4) мы теряем в точности. Дело здесь в том, что данные [9—11] для 273, 288 и 298 К согласуются очень хорошо, чего нельзя сказать о данных [9], [10] для 313 К. Данные [10] на 0,05—0,07 см³/моль выше, чем данные [9], что подтверждают и результаты, приведенные в табл. 2. Однако изотопные эффекты изучали именно в работе [10], и уровень этой работы весьма высокий. Как компромиссный вариант мы использовали данные [10] при 313 К и данные [9] при 323 К.

Т а б л и ц а 3

Кажущиеся молярные объемы мочевины (ϕ , см³/моль) при различной аквамолярности (m) при 273,15 К

Система	m						
	0,5	1	2	3	5	7	10
H ₂ O—(NH ₂) ₂ CO	42,13	42,24	42,51	42,72	43,06	43,33	43,68
D ₂ O—(ND ₂) ₂ CO	41,36	41,60	41,93	42,19	42,59	42,92	43,34
T ₂ O—(NT ₂) ₂ CO	41,04	41,29	41,66	41,93	42,38	42,73	43,19

Примечание. Расчет по уравнениям (1), (4), (5) настоящего исследования: $T_0(h) = 227,15$, $T_0(d) = 232,37$, $T_0(t) = 234,6$ К.

Для бесконечно разбавленных растворов $\phi^0(h) > \phi^0(d) > \phi^0(t)$ (см. табл. 1). Интересно выяснить, будет ли иметь место смена знака изотопной разности для растворов конечных концентраций. Расчет показывает, что нет. В качестве примера приводим данные для $T = 273,15$ К (табл. 3).

Таким образом, в настоящем исследовании рассмотрено поведение кажущихся объемных свойств, в том числе в окрестности точки сингулярности, для систем $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ и $\text{T}_2\text{O}-(\text{NT}_2)_2\text{CO}$. В следующих публикациях мы намерены более детально обсудить теплоемкостные характеристики протиевой и дейтериевой систем, объемные (термические) коэффициенты, такое фундаментальное свойство как внутреннее давление [12—15], а также его производную по температуре в качестве структурно-чувствительной характеристики [13, 16].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вода* и водные растворы при температурах ниже нуля °С. / Под ред. Ф. Фрэнкса: /пер. с англ. – Киев: Наукова думка, 1985.
2. *Speedy R.J.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**, N 12. – P. 3354 – 3358.
3. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 688 – 695.
4. *Королев В.П.* // Там же. – С. 696 – 706.
5. *Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 9. – P. 3825 – 3827.
6. *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.
7. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. – М.: Наука, 1968.
8. *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.
9. *Stokes R.H.* // Austral. J. Chem. – 1967. – **20**, N 10. – P. 2087 – 2100.
10. *Jakli Gy., Van Hook W.A.* // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, N 23. – P. 3480 – 3493.
11. *Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – **60**. – P. 2582 – 2588.
12. *Blandamer M.S., Burgess J., Hakin A.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. – 1987. – **83**. – P. 1783 – 1793.
13. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 99 – 102.
14. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Там же. – 2005. – **46**, № 5. – С. 887 – 893.
15. *Королев В.П.* // Там же. – 2007. – **48**, № 3. – С. 613 – 617.
16. *Карцев В.Н.* // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 877 – 882.