

УДК 541.123

**МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА "ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК"  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ**

© 2007 Я.О. Шабловский\*

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого**Статья поступила 28 марта 2007 г.**С доработки — 3 мая 2007 г.*

Предложена модель структурных переходов "порядок—беспорядок" в разбавленных водных растворах низших алифатических спиртов. Получены аналитические выражения для термодинамического потенциала раствора, приращения его изобарической теплоемкости и для зависимости температуры перехода раствора в структурно-упорядоченное состояние от концентрации спирта. Доказано существование линейной корреляции между зависимостью теплоемкости и сжимаемости раствора от его концентрации.

**Ключевые слова:** водные растворы спиртов, структура растворов, переходы "порядок—беспорядок".

**ВВЕДЕНИЕ**

В середине прошлого века М.Ф. Вукс и Л.В. Шурупова обратили внимание на особенность разбавленных водных растворов метилового, этилового, *n*-пропилового, *изо*-пропилового и *трет*-бутилового спиртов [ 1—3 ]. Результаты проведенных исследований термодинамических свойств, светорассеяния и поглощения ультразвука указывали на формальное сходство названных растворов с кристаллическими бинарными сплавами, а именно, на способность этих растворов перейти из состояния с неупорядоченной структурой в состояние с упорядоченной структурой и обратно.

Принято считать, что при  $x \ll 1$  (здесь  $x$  — мольная доля растворенного вещества) растворение в воде неэлектролитов сопровождается внедрением их молекул в пустоты каркаса воды с вытеснением оттуда молекул  $H_2O$ , достраивающих каркас и теряющих трансляционную подвижность [ 4—6 ]. В свете этих представлений наблюдения [ 1—3 ] изначально истолковывались как проявление стабилизации структуры водных растворов молекулами растворенных неэлектролитов (см., например, [ 7 ]). Однако в таком случае закономерности, обнаруженные М.Ф. Вуксом и Л.В. Шуруповой, должны были наблюдаться в растворах низкомолекулярных неэлектролитов с полярными группами —COOH, —NH<sub>2</sub> и т.п., способными замещать узел в решетке каркаса воды при одновременном заполнении полости каркаса гидрофобной частью молекулы неэлектролита [ 6 ]. Между тем, вещества неспиртовой природы, растворы которых подобны упорядочивающимся сплавам, обнаружены не были (предположение, что такими веществами являются диоксан и тетрагидрофуран [ 8 ], было опровергнуто [ 9, 10 ]). опыты показали: природа и стереоконфигурация атомных групп в молекуле растворенного неэлектролита, гидрофобность или гидрофильность межмолекулярных взаимодействий и даже способность неэлектролита образовывать клатратные гидраты не являются предпосылками упорядочения структуры раствора [ 11—13 ]. С другой стороны, детальные исследования теплоемкости [ 14, 15 ], светорассеяния и поглощения ультразвука [ 16 ] подтвердили формальное сходство водных растворов спиртов с упорядочивающимися сплавами. В дальнейшем данная проблема

---

\* E-mail: shablov@gstu.gomel.by

не затрагивалась ни при обсуждении эффектов упорядоченности в жидкостях [ 17, 18 ], ни в более поздних публикациях, посвященных спирто-водным системам (см. [ 19, 20 ] и имеющуюся там библиографию).

Цель настоящего исследования — разработка модели перехода "порядок—беспорядок" в разбавленных водных растворах алифатических спиртов и выявление с ее помощью количественных закономерностей влияния этих переходов на термодинамические свойства изучаемых растворов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Опираясь на экспериментальные результаты [ 14, 15 ], мы *a priori* принимаем существование температуры  $T = T_\lambda$ , при которой разбавленный спирто-водный раствор испытывает структурную перестройку подобно полиморфному бинарному сплаву: при  $T < T_\lambda$  структура раствора упорядочена, а при  $T \geq T_\lambda$  — разупорядочена. Неспособность молекул спирта образовать четыре тетраэдрически направленные водородные связи, свойственные молекулам  $H_2O$ , исключает возможность упорядоченности пространственных ориентаций молекул спирта, внедрившихся в полости каркаса воды. Вследствие непостоянства координационного числа молекул  $H_2O$  сетка водородных связей в структуре жидкой воды дефектна и содержит узлы, участвующие в образовании отличного от четырех числа связей. Наиболее вероятным механизмом упорядочения структуры спирто-водных растворов представляется упрочнение сетки водородных связей, обусловленное "взаимозаменяемостью" Н-атомов молекул  $H_2O$  и Н-атомов гидроксильных групп молекул спирта. В предлагаемой модели принимается, что упомянутая взаимозаменяемость обеспечивает "залечивание" дефектов собственной структуры воды, в результате которого и достигается упорядочение структуры спирто-водных растворов — трансляционно-симметричная ("решеточная") регулярность положений молекул спирта в водном каркасе.

Пусть на 1 моль  $H_2O$  в растворе приходится  $N$  молекул спирта, из которых  $N'$  молекул занимают в каркасе воды решеточные положения. Считаем, что раствор по определению обладает упорядоченной структурой, если  $N' > N''$ , где  $N''$  — число молекул спирта, занимающих свободные положения, не подчиняющиеся трансляционной симметрии ( $N'' = N - N'$ ). Мерой упорядоченности структуры раствора служит параметр

$$q = \frac{N' - N''}{N}, \quad (1)$$

удовлетворяющий соотношениям

$$-1 < q < 1, \quad q|_{T=T_\lambda} = 0. \quad (2)$$

При  $x \ll 1$  расстояние между молекулами спирта в рассматриваемых растворах составляет  $\sim 60 \text{ \AA}$ , поэтому взаимодействие молекул спирта может осуществляться только через растворитель [ 11 ]. Здесь принимается, что молекулы спирта взаимодействуют только с растворителем, так что величины  $N'$  и  $N''$  удовлетворяют соотношению Больцмана

$$\frac{N''}{N'} = e^{-\frac{w}{k_B T}}, \quad (3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $w$  — изменение энергии молекулы спирта при ее переходе из решеточного положения в свободное положение. Из (1)—(3) следует, что

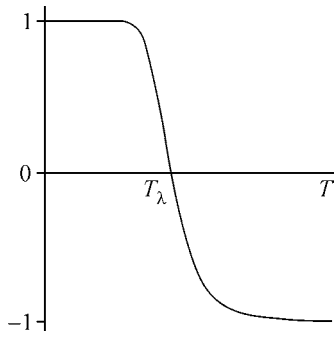
$$w|_{T < T_\lambda} > 0, \quad w|_{T = T_\lambda} = 0, \quad w|_{T > T_\lambda} < 0. \quad (4)$$

С учетом этого полагаем

$$w = 2bk_B(T_\lambda - T), \quad (5)$$

где  $b$  — безразмерная константа. Подставив (3) и (5) в вытекающее из (1) равенство

$$q = \left(1 - \frac{N''}{N'}\right) / \left(1 + \frac{N''}{N'}\right),$$

Рис. 1. Общий вид температурной зависимости параметра  $q$ 

получим:

$$q = \text{th}(b\theta), \quad (6)$$

где  $\theta = \frac{T_\lambda}{T} - 1$  (рис. 1).

Поскольку  $q|_{T \geq T_e} = -1$ , где  $T_e$  — температура кипения, можно считать, что понижение температуры от точки  $T_e$  переводит спиртоводный раствор из состояния  $q = -1$  в состояние  $q > -1$ . Тогда при заданном  $N$  термодинамический потенциал раствора  $\phi$  можно выразить суммой вида [ 21 ]

$$\phi = [\phi] + \{\phi\}, \quad (7)$$

где  $[\phi] = \phi|_{q=-1}$  — термодинамический потенциал раствора с неупорядоченной структурой,  $\{\phi\}$  — составляющая, обусловленная решеточным упорядочением молекул спирта. Если состояние системы характеризует параметр  $\tilde{q}$ , определяющий некоторое ее свойство, приобретаемое либо утрачиваемое ею при неизотермическом фазовом превращении, то температуре  $T$  соответствует значение  $\tilde{q} = \tilde{q}_0$ , для которого [ 21 ]

$$\left( \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{q}} \right)_{T, \tilde{q}=\tilde{q}_0} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial \tilde{q}^2} \right)_{T, \tilde{q}=\tilde{q}_0} > 0, \quad (8)$$

где  $\tilde{\phi}$  — термодинамический потенциал системы. Применительно к нашему случаю ( $\tilde{\phi} = \phi$ ,  $\tilde{q} = q$ , причем  $q$  выражается равенством (6)) из (8) следует, что

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial q} \right)_{T, p} = (q - \text{th}(b\theta)) \Gamma(p), \quad \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial q^2} \right)_{T, p} = \Gamma(p), \quad (9)$$

где  $\Gamma(p) > 0$  при  $-1 < q < 1$ ;  $p$  — давление. С учетом (7) и (9) приходим к следующему выражению для термодинамического потенциала:

$$\phi \Big|_{\substack{N=\text{const} \\ p=\text{const}}} = [\phi] + \Gamma q \left( \frac{q}{2} - \text{th}(b\theta) \right). \quad (10)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Упорядочение структуры системы изменяет ее изобарическую теплоемкость на величину [ 21 ]

$$\Delta C_p = \left( \frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial \tilde{q}^2} \right)_{p, T} \cdot \left( \frac{\partial \tilde{q}}{\partial T} \right)_p^2. \quad (11)$$

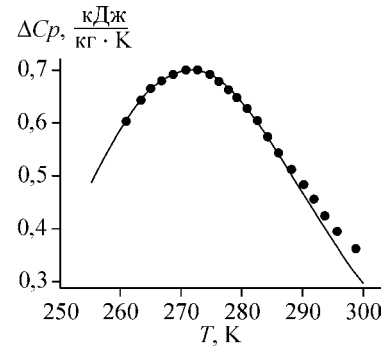
Для рассматриваемых здесь растворов из (6), (10), (11) находим:

$$\Delta C_p = \frac{\Gamma b^2 T_\lambda^2}{(T \text{ch}(b\theta))^4}. \quad (12)$$

Форма температурной зависимости  $\Delta C_p$  (рис. 2) позволяет выдвинуть гипотезу: неизотермические структурные превращения "порядок—беспорядок" разбавленных водных растворов низших алифатических спиртов суть размытые фазовые переходы. Обсудим интересное следствие этой гипотезы.

Если вещество имеет две фазы, разделенные линией фазового перехода (ФП), то для каждой из этих фаз, вообще говоря, возможны только два случая: 1) профиль  $\tilde{\phi}(\tilde{q})$  имеет единственный минимум; 2) профиль  $\tilde{\phi}(\tilde{q})$  имеет два минимума. Во втором случае минимумы профиля

Рис. 2. Температурная зависимость избыточной теплоемкости водного раствора третичного бутанола ( $x \approx 0,074$ ): сплошная линия — расчет по формуле (12), точки — экспериментальные данные [ 15 ]



$\tilde{\varphi}(\tilde{q})$  могут располагаться по отношению к оси  $\tilde{\varphi}$  симметрично либо несимметрично. Симметричное расположение минимумов указывает на то, что альтернативой фазы  $\tilde{q} = 0$  является фаза  $|\tilde{q}| \neq 0$ . Тогда при одних и тех же значениях  $p$  и  $T$  может реализоваться как состояние  $|\tilde{q}| \neq 0$ , так и состояние  $-\tilde{q} \neq 0$ , что

возможно лишь при наличии доменной структуры. В свою очередь, несимметричное расположение минимумов имеет место только при ФП I рода. Следовательно, если раствор испытывает размытый ФП, то у потенциального профиля  $\tilde{\varphi}(\tilde{q})$  раствора имеется единственный минимум.

Применительно к нашей задаче сказанное означает, что при нагревании раствора, имевшего упорядоченную структуру ( $T < T_\lambda$ ,  $q > 0$ ), положение минимума профиля  $\varphi(q)$  с повышением температуры непрерывно смещается влево. В области "обычного" (не размытого) ФП такое смещение происходило бы только при  $T \leq T_\lambda$ ; при  $T \geq T_\lambda$  минимум профиля  $\varphi(q)$  сохранял бы положение, соответствующее  $q = 0$  и достигаемое в точке  $T = T_\lambda$ . Размытость ФП проявляется отсутствием такой пороговой температуры: при изобарическом нагревании раствора в области  $T \geq T_\lambda$  минимум профиля  $\varphi(q)$  непрерывно смещается влево в области значений  $-1 < q < 0$ . В неизобарических условиях размытость ФП проявляет себя аналогично; на оси давлений пороговая точка также отсутствует. В то же время пороговую точку должна иметь ось концентраций: очевидно существование такого значения  $x_*$ , что при  $x \leq x_*$  трансляционно-симметричная регулярность положений молекул спирта не может проявиться. Следовательно, при заданных  $p$  и  $T$  влияние изменения концентрации на выпуклость изобарического и изотермического сечений поверхности  $\varphi(T, p)$  должно быть одинаковым, т.е.

$$\left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2} \right)_T = L \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_p, \quad (13)$$

где  $L$  не зависит от концентрации. Равенство (13) позволяет заключить: зависимости изобарической теплоемкости  $C_p$  и изотермической сжимаемости  $\beta$  раствора от его концентрации удовлетворяют соотношению

$$\beta = kC_p, \quad (14)$$

где  $k = -L/T$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $\beta = \beta(C_p)$  для водных растворов *n*-пропилового спирта при  $T = 25$  °С. На плоскость наносили точки, координатами которых служили пары значений  $C_p$  и  $\beta$  [ 3 ], взятые при одной и той же мольной доле спирта, изменявшейся от 0,075 до 0,96. Полученная таким построением зависимость оказалась прямолинейной, как этого и следовало ожидать, исходя из равенства (14).

Выше уже отмечалось, что упорядочение структуры раствора может проявиться только при  $x \geq x_*$ . Вместе с тем, очевидно существование такого значения  $x_+$ , что при  $x > x_+$  упорядочение структуры подавляется процессом разрушения водного каркаса избытком спирта, выраженным тем сильнее, чем больше разность  $(x - x_+)$ . Пусть температура раствора поддерживается равной  $T_\lambda(N)$ , где  $N$  — некоторое исходное число молекул спирта. Тогда при изменении этого числа на  $dN$  энергия  $w$ , имевшая нулевое значение (см. (4)), приобретет приращение  $dw$ , величина и знак которого определяются разностью  $(\tilde{N}_0 - \tilde{N})$ , где  $\tilde{N} = N - N_-$ ,  $\tilde{N}_0 = N_+ - N_-$ ,  $N_- = N|_{x=x_*}$ ,  $N_+ = N|_{x=x_+}$ . Обозначив  $\hat{V}$  приращение эффективного объема молекулы спирта при переходе из решеточного положения в свободное положение, запишем:

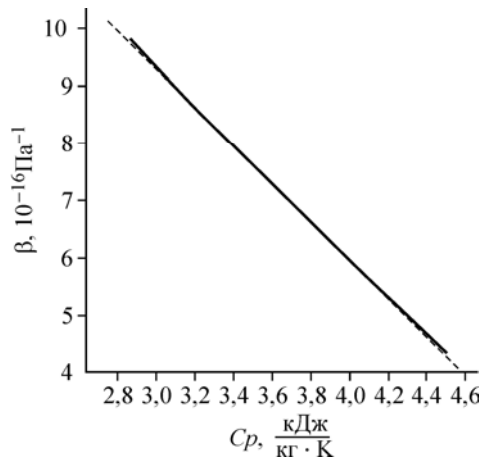


Рис. 3. Зависимость  $\beta = \beta(C_p)$  для водных растворов *n*-пропилового спирта ( $0,075 \leq x \leq 0,96$ ), построенная по данным измерений [3] при  $T = 25^\circ\text{C}$  (сплошная линия); штриховой линией проведена прямая

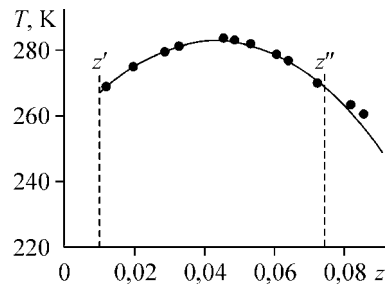


Рис. 4. Зависимость температуры структурного перехода водного раствора третичного бутанола от концентрации спирта: сплошная линия — расчет по формуле (16), точки — экспериментальные данные [15]

$$dw = (\tilde{N}_0 - \tilde{N}) p \hat{V} d\tilde{N}. \quad (15)$$

С учетом (5) из (15) получаем

$$T_\lambda(z) = T_- + l_\lambda (z - z_-)(2z_+ - (z + z_-)), \quad (16)$$

где  $z = x/(1-x)$  — отношение числа молей неэлектролита к числу молей воды,  $T_- = T_\lambda|_{x=x_-}$ ,

$$z_- = z|_{x=x_-}, \quad z_+ = z|_{x=x_+}, \quad l_\lambda = \frac{p\hat{V}}{4bk_B}.$$

Интервал  $[z_-, z_+]$  является окрестностью значения  $z = 0,105$  для этанола,  $z = 0,0526$  для *n*-пропанола и  $z = 0,062$  для *изо*-пропанола [16]. Точно границы этого интервала пока удалось установить только для третичного бутанола: по данным [15],  $z_- = 0,0113$ ,  $z_+ = 0,0727$  (рис. 4). Примечательно, что по результатам изучения дифракции нейтронов [22] дейтерированный аналог третичного бутанола спирт  $(\text{CD}_3)_3\text{COD}$  в указанном диапазоне концентраций (а именно, при  $z \approx 0,031$ ) не образует растворов с упорядоченной структурой. Как уже отмечалось выше, упорядочение структуры спирто-водных растворов, по-видимому, связано с упрочнением сети водородных связей за счет "взаимозаменяемости" Н-атомов молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и Н-атомов гидроксильных групп молекул спирта. В воде и водных растворах атомы Н и D существенно неэквивалентны [23], поэтому замещение  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  в любом из компонентов спирто-водного раствора устраняет упомянутую взаимозаменяемость, тем самым исключая возможность упорядочения структуры этого раствора посредством обсуждаемого механизма. В свете сказанного представляется вполне закономерным отсутствие упорядоченности структуры растворов  $(\text{CD}_3)_3\text{COD}$  не только в обычной, но и в тяжелой воде [22].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель переходов "порядок—беспорядок" в разбавленных водных растворах алифатических спиртов основана на предположении взаимозаменяемости Н-атомов молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и Н-атомов гидроксильных групп молекул спирта, обеспечивающей упрочнение сети водородных связей и "залечивание" дефектов собственной структуры воды. При этом упорядочение структуры спирто-водных растворов отождествляется с трансляционно-симметричной регулярностью положений молекул спирта в каркасе воды.

Получены следующие результаты.

1. Предложены аналитические выражения (10) и (12) для термодинамического потенциала раствора и для обусловленного упорядочением его структуры приращением изобарической теплоемкости.

2. Найдена зависимость температуры  $T_\lambda$  от концентрации спирта (формула (16)).

3. Доказано существование линейной корреляции между зависимостью изобарической теплоемкости и изотермической сжимаемостью раствора от его концентрации (формула (14)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукс М.Ф., Шурупова Л.В. // Журн. структур. химии. – 1971. – **12**, № 4. – С. 712 – 713.
2. Вукс М.Ф. // Там же. – 1973. – **14**, № 4. – С. 730 – 731.
3. Вукс М.Ф. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 2. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. – С. 16 – 22.
4. Яикичев В.И., Самойлов О.М. // Журн. структур. химии. – 1962. – **3**, № 4. – С. 211 – 213.
5. Буслаева М.Н., Самойлов О.М. // Там же. – 1963. – **4**, № 4. – С. 502 – 506.
6. Маленков Г.Г. // Там же. – 1966. – **7**, № 3. – С. 331 – 336.
7. Белоусов В.П. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 4. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. – С. 55 – 64.
8. Вукс М.Ф., Шурупова Л.В. Структура и роль воды в живом организме. Вып. 3. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. – С. 63 – 70.
9. Анисимов М.А., Оводов Г.И. // Журн. структур. химии. – 1981. – **22**, № 2. – С. 183 – 185.
10. Шурупова Л.В., Куликова Э.П. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 6. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. – С. 153 – 157.
11. Кочнев И.Н., Сидорова А.И. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 2. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. – С. 29 – 59.
12. Шуйский С.И., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 1. – С. 182 – 184.
13. Roux G., Perron G., Desnoyers J. // Canad. J. Chem. – 1978. – **56**, № 22. – P. 2808 – 2814.
14. Анисимов М.А., Заугольникова Н.С., Оводов Г.И. и др. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 3. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. – С. 79 – 84.
15. Анисимов М.А., Есипов В.С., Запрудский В.М. и др. // Журн. структур. химии. – 1977. – **18**, № 5. – С. 835 – 843.
16. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – С. 184 – 214.
17. Горбачев М.Ю. // Журн. общей химии. – 1988. – **58**, № 10. – С. 2185 – 2189.
18. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 958 – 965.
19. Зеленин Ю.М. // Там же. – 2003. – **44**, № 1. – С. 155 – 161.
20. Королев В.П. // Там же. – 2006. – **47**, № 2. – С. 295 – 302.
21. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. – 2001. – **75**, № 7. – С. 1217 – 1220.
22. Turner J., Soper A.K. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**, № 7. – P. 6116 – 6125.
23. Зацепина Г.Н. Структура и свойства воды. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – С. 168 – 174.