

УДК 541.8:532.12

**АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

© 2010 В.Н. Афанасьев\*, В.А. Голубев

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 27 ноября 2009 г.*

На основании данных по скорости ультразвука, плотности и теплоемкости водных растворов мочевины, уротропина, ацетонитрила и ряда амидов N-ацетиламино кислот с привлечением теоретической модели сольватации определены структурные характеристики гидратных комплексов неэлектролитов: числа гидратации  $h$ , молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов  $\beta_h V_h$ , молярный объем воды в гидратной сфере  $V_{1h}$ , молярный объем растворенного вещества без гидратного окружения  $V_{2h}$  и другие. Сравнение гидратного окружения уротропина с молекулами мочевины и ацетонитрила в водной среде показало существенное гидрофобное взаимодействие его с растворителем.

**Ключевые слова:** гидратация, числа гидратации, молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов, свободный растворитель.

В настоящее время одним из методов, позволяющих определять структурные характеристики сольватных комплексов как электролитов, так и неэлектролитов, является метод адиабатической сжимаемости. Универсальность данного метода определяется тем, что определенные на его основе параметры сольватации относятся не к стехиометрической смеси ионов (числа сольватации, мольный объем), а к молекулам растворенного вещества. Однако работы, использующие метод адиабатической сжимаемости, были посвящены по большей части растворам электролитов. Поэтому представляло интерес провести сравнение параметров гидратации изученных электролитных систем с соответствующими величинами для неэлектролитов различной природы.

В данной работе были использованы мочевина (Harnstoff,  $\geq 99,5\%$ ), уротропин (Sigma-aldrich, 99%), ацетонитрил ЧДА без дополнительной очистки и ряд амидов N-ацетиламино кислот. Содержание воды в ацетонитриле, определенное методом Фишера, составляло менее 0,04 вес.%. Сушку мочевины и уротропина проводили в течение двух суток под вакуумом при  $T \leq 75^\circ\text{C}$  для мочевины и  $T \leq 50^\circ\text{C}$  для уротропина. Термогравиметрическое исследование (термомикровесы TG 209F1 фирмы Netzsch) показало отсутствие воды в образцах. Водные растворы указанных выше неэлектролитов готовили весовым методом на весах Sartorius-ME215S. Измерения плотности  $d$  проводили на вибрационном денсиметре (А. Paar-602) с погрешностью  $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>. Скорость звука  $U$  измеряли на специально сконструированном ультразвуковом лазерном интерферометре с погрешностью 1 см/с. Измерения выполнены в температурном интервале от 278,15 до 308,15 К через 5 град. Точность поддержания температуры составляла  $1-2 \times 10^{-3}$  К. Данные по плотности и скорости распространения ультразвука представлены в табл. 1. Данные по плотности водных растворов ацетонитрила были взяты из [1]. Значения плотности и скорости ультразвука для амидов N-ацетиламино кислот были заимствованы из [2].

---

\* E-mail: vna@isc-ras.ru

Т а б л и ц а 1

Концентрационная и температурная зависимости плотности ( $d$ , кг/м<sup>3</sup>) и скорости ультразвука ( $U$ , м/с) водных растворов мочевины, уротропина, ацетонитрила и амидов N-ацетиламиноокислот

| Температура, К   | Параметр     | Мочевина—вода |         |         |         |         |         |
|------------------|--------------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                  |              | 3             |         |         |         |         |         |
| 278,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00824       | 0,01980 | 0,02856 | 0,05348 | 0,07583 | 0,11031 |
|                  | $d$          | 1007,88       | 1018,49 | 1026,19 | 1046,63 | 1063,31 | 1086,60 |
|                  | $U$          | 1442,83       | 1464,58 | 1480,23 | 1520,96 | 1553,56 | 1597,93 |
| 283,16           | $X_2$ , м.д. | 0,00739       | 0,01416 | 0,01899 | 0,04317 | 0,07856 | 0,12469 |
|                  | $d$          | 1006,61       | 1012,74 | 1017,01 | 1037,20 | 1063,54 | 1093,31 |
|                  | $U$          | 1460,84       | 1472,79 | 1481,18 | 1519,55 | 1568,30 | 1621,80 |
| 288,15           | $X_2$ , м.д. | 0,01033       | 0,02051 | 0,02908 | 0,05636 | 0,07250 | 0,11123 |
|                  | $d$          | 1008,44       | 1017,27 | 1024,44 | 1045,72 | 1057,38 | 1082,81 |
|                  | $U$          | 1483,25       | 1499,39 | 1512,35 | 1550,19 | 1570,50 | 1614,14 |
| 293,15           | $X_2$ , м.д. | 0,01481       | 0,04977 | 0,07622 | 0,10617 | 0,13334 | —       |
|                  | $d$          | 1011,18       | 1039,06 | 1057,93 | 1077,37 | 1093,42 | —       |
|                  | $U$          | 1504,88       | 1552,08 | 1583,33 | 1614,92 | 1640,69 | —       |
| 298,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00979       | 0,02322 | 0,03044 | 0,05308 | 0,07272 | 0,11234 |
|                  | $d$          | 1005,49       | 1016,64 | 1022,39 | 1039,61 | 1053,41 | 1078,68 |
|                  | $U$          | 1510,94       | 1528,80 | 1538,05 | 1565,22 | 1586,73 | 1625,71 |
| 303,15           | $X_2$ , м.д. | 0,01195       | 0,01954 | 0,03834 | 0,06136 | 0,08147 | 0,09945 |
|                  | $d$          | 1005,77       | 1011,99 | 1026,67 | 1043,40 | 1056,96 | 1068,34 |
|                  | $U$          | 1524,70       | 1534,25 | 1556,38 | 1581,37 | 1601,49 | 1618,10 |
| 308,15           | $X_2$ , м.д. | 0,01296       | 0,01999 | 0,03042 | 0,04845 | 0,06644 | 0,10810 |
|                  | $d$          | 1004,82       | 1010,48 | 1018,61 | 1031,99 | 1044,55 | 1070,98 |
|                  | $U$          | 1535,49       | 1543,65 | 1555,30 | 1574,24 | 1591,91 | 1628,72 |
| Уротропин—вода   |              |               |         |         |         |         |         |
| 278,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00949       | 0,01992 | 0,02915 | 0,03470 | 0,04938 | 0,05978 |
|                  | $d$          | 1015,81       | 1031,80 | 1044,89 | 1052,31 | 1070,49 | 1082,16 |
|                  | $U$          | 1460,67       | 1497,53 | 1529,06 | 1547,33 | 1593,30 | 1623,33 |
| 283,16           | $X_2$ , м.д. | 0,01037       | 0,02034 | 0,03095 | 0,03430 | 0,04872 | 0,06817 |
|                  | $d$          | 1016,68       | 1031,63 | 1046,29 | 1050,68 | 1068,29 | 1089,14 |
|                  | $U$          | 1482,12       | 1514,78 | 1548,36 | 1558,53 | 1600,76 | 1651,52 |
| 288,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00841       | 0,01812 | 0,02744 | 0,03732 | 0,05092 | 0,06658 |
|                  | $d$          | 1012,79       | 1027,43 | 1040,41 | 1053,15 | 1069,18 | 1085,66 |
|                  | $U$          | 1492,35       | 1522,21 | 1550,01 | 1578,03 | 1614,47 | 1652,40 |
| 293,15           | $X_2$ , м.д. | 0,01041       | 0,01927 | 0,02878 | 0,03068 | 0,04335 | 0,06238 |
|                  | $d$          | 1014,82       | 1027,85 | 1040,80 | 1043,24 | 1058,81 | 1079,45 |
|                  | $U$          | 1512,75       | 1538,04 | 1564,20 | 1569,36 | 1602,23 | 1647,06 |
| 298,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00881       | 0,01967 | 0,02765 | 0,03498 | 0,04182 | 0,06457 |
|                  | $d$          | 1011,08       | 1026,97 | 1037,73 | 1047,04 | 1055,25 | 1079,57 |
|                  | $U$          | 1520,87       | 1549,82 | 1570,32 | 1588,57 | 1605,07 | 1654,79 |
| 303,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00949       | 0,02074 | 0,02684 | 0,03633 | 0,04888 | 0,07150 |
|                  | $d$          | 1010,60       | 1026,79 | 1034,93 | 1046,83 | 1061,24 | 1083,81 |
|                  | $U$          | 1533,45       | 1561,53 | 1576,15 | 1598,16 | 1625,61 | 1669,25 |
| 308,15           | $X_2$ , м.д. | 0,00993       | 0,01799 | 0,02782 | 0,03976 | 0,04488 | 0,06278 |
|                  | $d$          | 1009,58       | 1021,17 | 1034,30 | 1048,85 | 1054,68 | 1073,27 |
|                  | $U$          | 1543,72       | 1562,54 | 1584,79 | 1610,47 | 1620,97 | 1654,59 |
| Ацетонитрил—вода |              |               |         |         |         |         |         |
| 278,15           | $X_2$ , м.д. | 0,01723       | 0,03257 | 0,04896 | 0,05935 | —       | —       |
|                  | $d$          | 995,85        | 992,12  | 987,88  | 984,98  | —       | —       |
|                  | $U$          | 1473,29       | 1504,12 | 1526,07 | 1534,63 | —       | —       |

Продолжение табл. 1

| 1                         | 2            | 3        |          |          |          |          |   |
|---------------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|---|
| 283,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,00930  | 0,01741  | 0,03244  | 0,05076  | 0,07295  | — |
|                           | $d$          | 997,21   | 995,05   | 990,95   | 985,69   | 978,68   | — |
|                           | $U$          | 1471,12  | 1488,83  | 1514,51  | 1534,44  | 1544,38  | — |
| 288,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,00953  | 0,01674  | 0,03413  | 0,05083  | 0,06544  | — |
|                           | $d$          | 996,32   | 994,21   | 989,01   | 983,78   | 978,94   | — |
|                           | $U$          | 1487,17  | 1500,78  | 1525,93  | 1539,96  | 1545,57  | — |
| 293,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,00897  | 0,01680  | 0,03362  | 0,04970  | 0,06366  | — |
|                           | $d$          | 995,40   | 992,93   | 987,50   | 982,12   | 977,26   | — |
|                           | $U$          | 1499,79  | 1512,31  | 1532,70  | 1543,79  | 1547,78  | — |
| 298,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,00864  | 0,01677  | 0,03373  | 0,05015  | 0,06732  | — |
|                           | $d$          | 994,16   | 991,42   | 985,60   | 979,77   | 973,44   | — |
|                           | $U$          | 1511,20  | 1522,55  | 1538,98  | 1547,34  | 1549,30  | — |
| 303,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,01001  | 0,01676  | 0,03379  | 0,05123  | 0,06337  | — |
|                           | $d$          | 992,10   | 989,69   | 983,47   | 976,94   | 972,27   | — |
|                           | $U$          | 1523,11  | 1530,79  | 1544,04  | 1549,82  | 1550,11  | — |
| 308,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,00953  | 0,01639  | 0,03408  | 0,04950  | 0,06545  | — |
|                           | $d$          | 990,47   | 987,88   | 981,09   | 975,03   | 968,64   | — |
|                           | $U$          | 1531,07  | 1537,38  | 1547,92  | 1551,03  | 1549,48  | — |
| N-ацетил-глицил-амид—вода |              |          |          |          |          |          |   |
| 278,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,0006   | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                           | $d$          | 1000,888 | 1001,194 | 1001,500 | 1001,959 | 1002,418 | — |
|                           | $U$          | 1428,505 | 1429,282 | 1430,058 | 1431,223 | 1432,388 | — |
| 288,15                    | $d$          | 999,977  | 1000,269 | 1000,562 | 1001,000 | 1001,439 | — |
|                           | $U$          | 1467,923 | 1468,584 | 1469,245 | 1470,236 | 1471,228 | — |
| 298,15                    | $d$          | 997,896  | 998,178  | 998,460  | 998,883  | 999,306  | — |
|                           | $U$          | 1498,379 | 1498,945 | 1499,511 | 1500,360 | 1501,209 | — |
| 308,15                    | $d$          | 994,855  | 995,130  | 995,405  | 995,818  | 996,230  | — |
|                           | $U$          | 1521,263 | 1521,750 | 1522,236 | 1522,966 | 1523,696 | — |
| N-ацетил-аланил-амид—вода |              |          |          |          |          |          |   |
| 278,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,0006   | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                           | $d$          | 1000,762 | 1001,026 | 1001,290 | 1001,685 | 1002,081 | — |
|                           | $U$          | 1429,129 | 1430,109 | 1431,090 | 1432,561 | 1434,032 | — |
| 288,15                    | $d$          | 999,873  | 1000,127 | 1000,381 | 1000,762 | 1001,143 | — |
|                           | $U$          | 1468,497 | 1469,344 | 1470,191 | 1471,461 | 1472,732 | — |
| 298,15                    | $d$          | 997,788  | 998,034  | 998,280  | 998,649  | 999,018  | — |
|                           | $U$          | 1498,894 | 1499,624 | 1500,353 | 1501,448 | 1502,542 | — |
| 308,15                    | $d$          | 994,756  | 994,995  | 995,233  | 995,591  | 995,949  | — |
|                           | $U$          | 1521,660 | 1522,279 | 1522,897 | 1523,825 | 1524,752 | — |
| N-ацетил-валил-амид—вода  |              |          |          |          |          |          |   |
| 278,15                    | $X_2$ , м.д. | 0,0006   | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                           | $d$          | 1000,691 | 1000,931 | 1001,172 | 1001,532 | 1001,892 | — |
|                           | $U$          | 1430,333 | 1431,708 | 1433,084 | 1435,148 | 1437,212 | — |
| 288,15                    | $d$          | 999,783  | 1000,011 | 1000,238 | 1000,580 | 1000,921 | — |
|                           | $U$          | 1469,520 | 1470,702 | 1471,885 | 1473,660 | 1475,434 | — |
| 298,15                    | $d$          | 997,699  | 997,916  | 998,132  | 998,457  | 998,782  | — |
|                           | $U$          | 1499,727 | 1500,730 | 1501,733 | 1503,237 | 1504,742 | — |
| 308,15                    | $d$          | 994,652  | 994,860  | 995,067  | 995,379  | 995,690  | — |
|                           | $U$          | 1522,384 | 1523,234 | 1524,084 | 1525,359 | 1526,634 | — |

О к о н ч а н и е т а б л . 1

| 1                              | 2            | N-ацетил-лейцил-амид—вода |          |          |          |          |   |
|--------------------------------|--------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|---|
| 278,15                         | $X_2$ , м.д. | 0,0006                    | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                                | <i>d</i>     | 1000,611                  | 1000,825 | 1001,039 | 1001,360 | 1001,680 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1431,283                  | 1432,970 | 1434,656 | 1437,186 | 1439,716 | — |
| 288,15                         | <i>d</i>     | 999,693                   | 999,890  | 1000,088 | 1000,384 | 1000,681 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1470,224                  | 1471,638 | 1473,051 | 1475,172 | 1477,292 | — |
| 298,15                         | <i>d</i>     | 997,604                   | 997,789  | 997,974  | 998,251  | 998,528  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1500,300                  | 1501,490 | 1502,680 | 1504,465 | 1506,250 | — |
| 308,15                         | <i>d</i>     | 994,552                   | 994,726  | 994,900  | 995,160  | 995,421  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1522,875                  | 1523,887 | 1524,900 | 1526,418 | 1527,937 | — |
| N-ацетил-метионил-амид—вода    |              |                           |          |          |          |          |   |
| 278,15                         | $X_2$ , м.д. | 0,0006                    | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                                | <i>d</i>     | 1001,296                  | 1001,738 | 1002,180 | 1002,843 | 1003,506 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1430,422                  | 1431,824 | 1433,225 | 1435,328 | 1437,430 | — |
| 288,15                         | <i>d</i>     | 1000,375                  | 1000,796 | 1001,218 | 1001,850 | 1002,482 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1469,619                  | 1470,834 | 1472,050 | 1473,873 | 1475,697 | — |
| 298,15                         | <i>d</i>     | 998,265                   | 998,670  | 999,075  | 999,682  | 1000,290 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1499,697                  | 1500,688 | 1501,678 | 1503,164 | 1504,651 | — |
| 308,15                         | <i>d</i>     | 995,213                   | 995,604  | 995,996  | 996,582  | 997,169  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1522,440                  | 1523,310 | 1524,180 | 1525,485 | 1526,790 | — |
| N-ацетил-пролил-амид—вода      |              |                           |          |          |          |          |   |
| 278,15                         | $X_2$ , м.д. | 0,0006                    | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                                | <i>d</i>     | 1001,036                  | 1001,391 | 1001,747 | 1002,280 | 1002,813 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1429,990                  | 1431,251 | 1432,512 | 1434,404 | 1436,295 | — |
| 288,15                         | <i>d</i>     | 1000,134                  | 1000,476 | 1000,817 | 1001,330 | 1001,842 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1469,219                  | 1470,304 | 1471,390 | 1473,019 | 1474,647 | — |
| 298,15                         | <i>d</i>     | 998,040                   | 998,371  | 998,701  | 999,196  | 999,691  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1499,452                  | 1500,365 | 1501,277 | 1502,647 | 1504,016 | — |
| 308,15                         | <i>d</i>     | 995,000                   | 995,320  | 995,640  | 996,120  | 996,600  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1522,195                  | 1522,989 | 1523,784 | 1524,975 | 1526,167 | — |
| N-ацетил-фенилаланил-амид—вода |              |                           |          |          |          |          |   |
| 278,15                         | $X_2$ , м.д. | 0,0006                    | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                                | <i>d</i>     | 1000,846                  | 1001,066 | 1001,285 | 1001,504 | 1001,723 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1429,358                  | 1430,151 | 1430,944 | 1431,737 | 1432,530 | — |
| 288,15                         | <i>d</i>     | 999,933                   | 1000,141 | 1000,349 | 1000,558 | 1000,766 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1468,709                  | 1469,399 | 1470,088 | 1470,778 | 1471,468 | — |
| 298,15                         | <i>d</i>     | 997,846                   | 998,046  | 998,245  | 998,444  | 998,643  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1499,039                  | 1499,624 | 1500,208 | 1500,793 | 1501,377 | — |
| 308,15                         | <i>d</i>     | 994,794                   | 994,985  | 995,176  | 995,367  | 995,558  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1521,785                  | 1522,282 | 1522,779 | 1523,276 | 1523,773 | — |
| N-ацетил-триптофил-амид—вода   |              |                           |          |          |          |          |   |
| 278,15                         | $X_2$ , м.д. | 0,0006                    | 0,0008   | 0,001    | 0,0013   | 0,0016   | — |
|                                | <i>d</i>     | 1000,342                  | 1000,406 | 1000,469 | 1000,533 | 1000,597 | — |
|                                | <i>U</i>     | 1427,140                  | 1427,293 | 1427,446 | 1427,599 | 1427,752 | — |
| 288,15                         | <i>d</i>     | 999,464                   | 999,525  | 999,586  | 999,646  | 999,707  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1466,747                  | 1466,879 | 1467,010 | 1467,142 | 1467,273 | — |
| 298,15                         | <i>d</i>     | 997,392                   | 997,450  | 997,509  | 997,568  | 997,626  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1497,405                  | 1497,518 | 1497,632 | 1497,746 | 1497,859 | — |
| 308,15                         | <i>d</i>     | 994,370                   | 994,427  | 994,484  | 994,540  | 994,597  | — |
|                                | <i>U</i>     | 1520,409                  | 1520,502 | 1520,595 | 1520,688 | 1520,780 | — |

Согласно представлениям о том, что растворенное вещество в растворе сольватировано молекулами растворителя, молярный объем раствора может быть записан в виде следующего соотношения:

$$V_m = (x_1 - hx_2)V_1^* + x_2V_h, \quad (1)$$

где  $V_m$  — молярный объем раствора;  $V_1^*$  — молярный объем свободного (не вошедшего в сольватные оболочки) растворителя, численно равный молярному объему чистой воды;  $V_h$  — молярный объем сольватных комплексов;  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли растворителя и растворенного вещества;  $h$  — число сольватации, которое в данном случае понимается как число молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу растворенного вещества, плотность и сжимаемость которых отличаются от плотности и сжимаемости чистого растворителя.

Производная уравнения (1) по давлению при постоянной энтропии раствора  $S_{\text{aq}}$  приводит к выражению для адиабатической сжимаемости раствора

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}} = (x_1 - hx_2)\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}} + x_2\left(\frac{\partial V_h}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}, \quad (2)$$

или в явном виде

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^* + x_2\beta_h V_h, \quad (3)$$

где  $\beta_S V_m = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}$  — адиабатическая сжимаемость раствора;  $\beta_1 V_1^* = -\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}$  — сжимаемость свободного растворителя при постоянной энтропии раствора;  $\beta_h V_h = -\left(\frac{\partial V_h}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}$  — сжи-

маемость сольватного комплекса при постоянной энтропии раствора. В работе Онори [3] предполагалось, что сжимаемость свободного растворителя при постоянной энтропии раствора численно равна адиабатической сжимаемости чистого растворителя. Однако сжатие свободного растворителя происходит при постоянной энтропии раствора  $S_{\text{aq}} = \text{const}$ , а сжатие чистого растворителя — при постоянной энтропии чистого растворителя  $S_1^* = \text{const}$ . Поскольку энтропия является функцией переменных  $(T, p, x_2)$ , то каждому составу раствора в широком интервале концентраций будет соответствовать своя энтропия. Для дальнейшего использования уравнения (3) необходимо получить выражение, связывающее сжимаемость при постоянной энтропии раствора  $-\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}$  со сжимаемостью при постоянной энтропии чистого растворителя

$-\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_1^*}$ . Вопрос об определении величины  $-\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}$  был рассмотрен Бландамером [4],

однако этот способ не представляется достаточно наглядным. Поэтому ниже будет приведен другой способ определения данной величины [5]. Для этого используем процедуру перехода

к переменным  $p$  и  $T$  в производной  $\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}}$  при помощи якобиана:

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_{\text{aq}}} = \frac{\partial(V_1^*, S_{\text{aq}})}{\partial(P, S_{\text{aq}})} = \frac{\partial(V_1^*, S_{\text{aq}})}{\partial(P, T)} = \frac{\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S_{\text{aq}}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial S_{\text{aq}}}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S_{\text{aq}}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial S_{\text{aq}}}{\partial P}\right)_T}. \quad (4)$$

Для закрытых систем, которые не обмениваются веществом с внешней средой, дифференциал энергии Гиббса имеет вид  $dG = -SdT + VdP$ . Поскольку дифференциал энергии Гиббса является полным дифференциалом, то имеет место равенство смешанных производных, а именно

$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P$ . Вместе с тем видно, что  $\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T = 1$ , а  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P = 0$ . Учитывая это, приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_T + \frac{\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S_{aq}}{\partial T}\right)_P}, \quad (5)$$

которое связывает сжимаемость при постоянной энтропии раствора со сжимаемостью  $-\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_T$  при постоянной температуре. Применяя данную процедуру к производной  $\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_1^*}$ ,

$$\left(\frac{dV_1^*}{dp}\right)_{S_1^*} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(P, S_1^*)} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(P, T)} = \frac{\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S_1^*}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial S_1^*}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S_1^*}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial S_1^*}{\partial P}\right)_T}, \quad (6)$$

получим

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_T + \frac{\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial S_1^*}{\partial T}\right)_P}. \quad (7)$$

Выразив  $\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_T$  из последнего уравнения и подставив его в уравнение (5), придем к выражению, связывающему сжимаемости при постоянной энтропии раствора и чистого растворителя:

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*} - \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{\left[\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P\right]}{\left[\left(\frac{\partial S_1^*}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S_{aq}}{\partial T}\right)_P\right]} \quad (8)$$

или

$$\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \left( \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right), \quad (9)$$

где  $\beta_1^* V_1^* = -\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_1^*}$  — сжимаемость при постоянной энтропии чистого растворителя;

$\sigma = \frac{C_P}{V}$  — изобарная теплоемкость на единицу объема раствора  $\sigma_m$  и растворителя  $\sigma_1^*$ ;  $\alpha_m$  и  $\alpha_1^*$  — тепловое расширение раствора и растворителя соответственно.

Кажущаяся адиабатическая сжимаемость растворенного вещества, равная  $\Phi_{K,S} = \frac{\beta_S V_m - x_1 \beta_1^* V_1^*}{x_2}$ , с учетом соотношений (3) и (9) принимает вид

$$\Phi_{K,S} = -h\beta_1 V_1^* + \beta_h V_h + \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \left( \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right). \quad (10)$$

Перенос последнего слагаемого правой части уравнения и введения новой переменной приводит к уравнению

$$Y_{K,S} = -h\beta_1 V_1^* + \beta_h V_h, \quad (11)$$

где  $Y_{K,S} = \varphi_{K,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \left( \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right)$ .

Также можно показать, что  $Y_{K,S}$  равна производной кажущегося молярного объема растворенного вещества по давлению при постоянной энтропии раствора. Согласно уравнению (1), кажущийся молярный объем растворенного вещества, равный  $\varphi_V = \frac{V_m - x_1 V_1^*}{x_2}$ , запишется в виде

$$\varphi_V = -hV_1^* + V_h. \quad (12)$$

Дифференцируя уравнение (12) по давлению при постоянной энтропии раствора, приходим к выражению

$$\left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial p} \right)_{S_{\text{aq}}} = -h \left( \frac{\partial V_1^*}{\partial p} \right)_{S_{\text{aq}}} + \left( \frac{\partial V_h}{\partial p} \right)_{S_{\text{aq}}} \quad (13)$$

или

$$-\left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial p} \right)_{S_{\text{aq}}} = -h\beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (14)$$

Из сравнения уравнений (11) и (14) следует, что  $Y_{K,S} = -\left( \frac{\partial \varphi_V}{\partial p} \right)_{S_{\text{aq}}}$ .

В данной работе уравнение (11) было использовано для определения параметров гидратации в растворах мочевины, уротропина и ацетонитрила. Для расчета сжимаемости свободной воды при постоянной энтропии раствора (по соотношению (9)) значения теплоемкости для мочевины и уротропина были взяты из [ 6 ], для ацетонитрила из [ 7 ]. Линейный характер зависимостей  $Y_{K,S} = f(\beta_1 V_1^*)$  ( $R_{\text{кор}}$  не менее 0,997) для мочевины, уротропина и ацетонитрила (рис. 1) указывает, согласно уравнению (11), на независимость величин  $h$  и  $\beta_h V_h$  от температуры в исследованном интервале концентраций. Концентрационные зависимости чисел гидратации  $h$  и сжимаемости гидратных комплексов  $\beta_h V_h$  представлены в табл. 2. Следует отметить, что данные по амидам N-ацетиламино кислот были определены в работе [ 2 ] и не проверялись по методике нашей работы, и поэтому могут быть менее точными, чем остальные данные.

В случае весьма разбавленных растворов уравнение (11) может быть несколько упрощено. Как видно из соотношения (9), адиабатическая сжимаемость свободной воды будет равна адиабатической сжимаемости чистого растворителя, если  $\left( \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right) = 0$ , а уравнение для адиабатической сжимаемости раствора (3) переходит в уравнение

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2) \beta_1^* V_1^* + x_2 \beta_h V_h. \quad (15)$$

С учетом последнего уравнения соотношение для кажущейся адиабатической сжимаемости растворенного вещества принимает вид

$$\varphi_{K,S} = -h\beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h. \quad (16)$$

Преимуществом уравнения (16) перед уравнением (11) является отсутствие необходимости использовать данные по теплоемкости для расчета входящих в него величин. Из-за малой концентрации амидов N-ацетиламино кислот в их водных растворах для определения параметров сольватации использовали уравнение (16), в котором принимается равенство адиабатических сжимаемостей чистого и свободного растворителей (данные по теплоемкости амидов N-ацетиламино кислот в литературе отсутствуют). На независимость чисел гидратации и сжимаемости

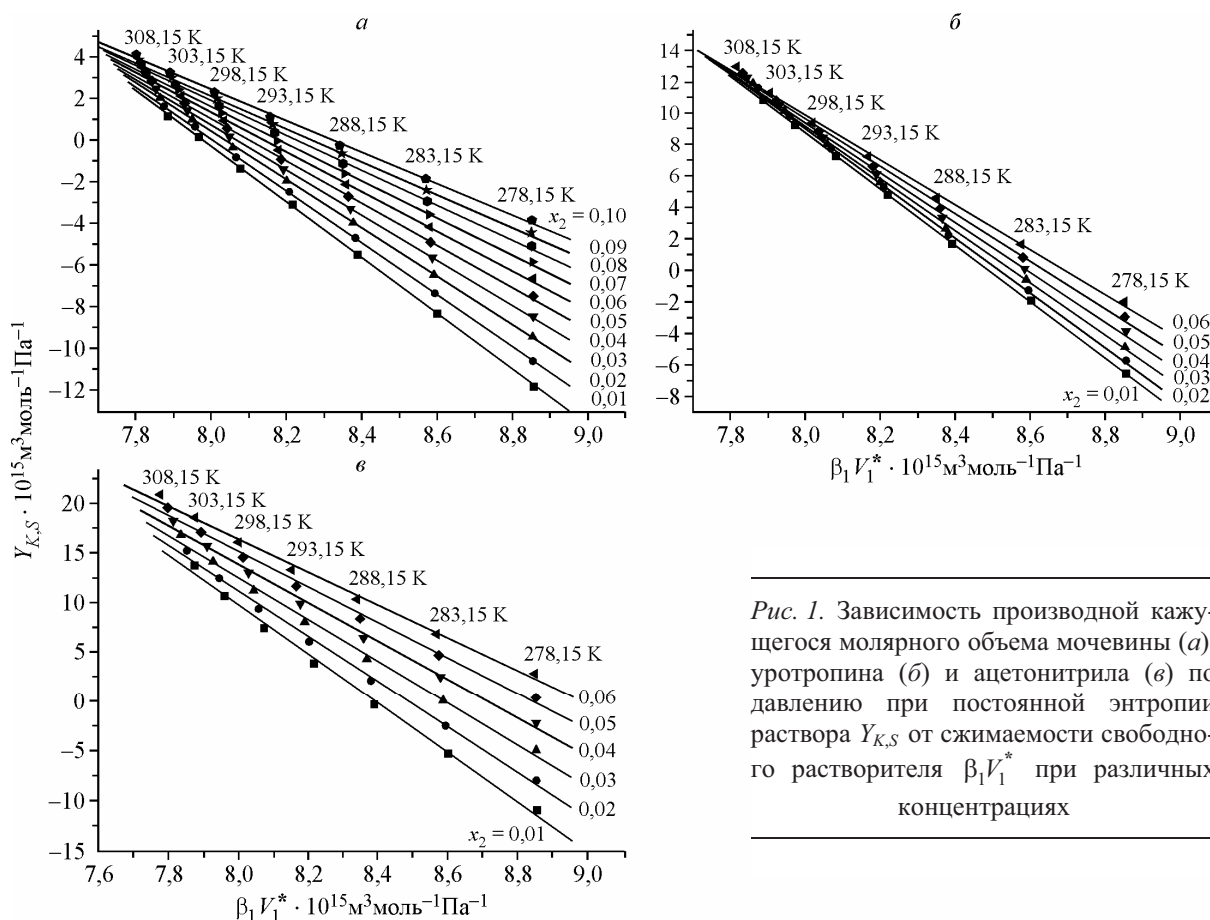


Рис. 1. Зависимость производной кажущегося молярного объема мочевины (а), уротропина (б) и ацетонитрила (в) по давлению при постоянной энтропии раствора  $Y_{K,S}$  от сжимаемости свободного растворителя  $\beta_1 V_1^*$  при различных концентрациях

гидратных комплексов в данном случае указывает линейный характер зависимостей  $\phi_{K,S} = f(\beta_1^* V_1^*)$  ( $R_{\text{кор}} > 0,997$ ). Уменьшение чисел гидратации и молярной изоэнтропийной сжимаемости гидратных комплексов с ростом концентрации наблюдается для всех рассмотренных неэлектролитов (см. табл. 2). Этот факт может быть связан с возрастанием степени перекрытия гидратных сфер при увеличении концентрации растворенного вещества. Полученные таким образом числа гидратации и молярные изоэнтропийные сжимаемости гидратных комплексов были использованы для определения молярных адиабатических сжимаемостей воды в гидратной сфере и растворенного вещества без гидратного окружения.

Поскольку на одну молекулу растворенного вещества приходится  $h$  молекул растворителя в сольватной сфере, то молярный объем сольватных комплексов запишется в виде

$$V_h = V_{2h} + hV_{1h}, \tag{17}$$

где  $V_{1h}$  и  $V_{2h}$  — молярные объемы растворителя в сольватной сфере и растворенного вещества без сольватного окружения. С учетом уравнения (17), уравнение (12) запишется следующим образом:

$$\phi_V = V_{2h} - h(V_1^* - V_{1h}), \tag{18}$$

где  $(V_1^* - V_{1h})$  — объемное сжатие моля растворителя.

На рис. 2 представлены линейные зависимости кажущегося молярного объема мочевины, уротропина и ацетонитрила от их чисел гидратации, которые указывают на независимость величин  $V_{2h}$  и  $(V_1^* - V_{1h})$  от концентрации. В отличие от указанных линейных зависимостей для мочевины и ацетонитрила, линейная зависимость кажущегося молярного объема от чисел гидратации для уротропина (см. рис. 2, б) имеет положительный угол наклона ( $(V_1^* - V_{1h}) < 0$ ), что указывает, согласно уравнению (18), не на объемное сжатие, а на объемное расширение раство-



Концентрационные зависимости чисел гидратации ( $h$ ) и сжимаемости гидратных комплексов ( $\beta_h V_h \times 10^{14} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ) мочевины, уротропина, ацетонитрила и амидов N-ацетиламиноакилот

|                                    |                                    |            |         |         |         |        |
|------------------------------------|------------------------------------|------------|---------|---------|---------|--------|
| Мочевина                           | $X_2$ м.д.                         | 0,01       | 0,03    | 0,05    | 0,07    | 0,09   |
|                                    | $h$                                | 13,37      | 11,58   | 10,11   | 8,90    | 6,55   |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 10,67      | 9,30    | 8,19    | 7,28    | 6,55   |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (11)}$ | 0,9998     | 0,9999  | 0,9996  | 0,9993  | 0,9991 |
| Уротропин                          | $X_2$ м.д.                         | 0,01       | 0,02    | 0,03    | 0,04    | 0,06   |
|                                    | $h$                                | 17,90      | 17,43   | 16,61   | 15,82   | 14,28  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 15,19      | 14,85   | 14,20   | 13,59   | 12,41  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (11)}$ | 0,9999     | 0,9996  | 0,9993  | 0,9990  | 0,9983 |
| Ацетонитрил                        | $h$                                | 24,77      | 22,80   | 21,04   | 19,44   | 16,60  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 20,79      | 19,35   | 18,08   | 16,94   | 14,09  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (11)}$ | 0,9984     | 0,9982  | 0,9980  | 0,9977  | 0,9970 |
|                                    | $X_2$ м.д.                         | 0,0006     | 0,0008  | 0,001   | 0,0013  | 0,0016 |
| N-ацетил-глицил-амид               | $h$                                | 23,17      | 23,01   | 22,91   | 22,81   | 22,73  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 18,63      | 18,50   | 18,42   | 18,34   | 18,28  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ | 0,9995     | 0,9995  | 0,9994  | 0,9994  | 0,9994 |
|                                    | N-ацетил-аланил-амид               | $h$        | 27,22   | 27,07   | 26,98   | 26,88  |
| $\beta_h V_h$                      |                                    | 21,95      | 21,84   | 21,77   | 21,69   | 21,63  |
| $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ |                                    | 0,9964     | 0,9966  | 0,9967  | 0,9968  | 0,9969 |
| N-ацетил-валил-амид                |                                    | $h$        | 39,12   | 38,93   | 38,80   | 38,66  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 31,58      | 31,44   | 31,34   | 31,23   | 31,14  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ | 0,9976     | 0,9976  | 0,9976  | 0,9976  | 0,9975 |
|                                    | N-ацетил-лейцил-амид               | $h$        | 50,21   | 49,92   | 49,72   | 49,50  |
| $\beta_h V_h$                      |                                    | 40,39      | 40,17   | 40,02   | 39,85   | 39,71  |
| $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ |                                    | 0,9994     | 0,9994  | 0,9994  | 0,9994  | 0,9994 |
| N-ацетил-метионил-амид             |                                    | $h$        | 42,24   | 42,02   | 41,88   | 41,71  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 33,92      | 33,76   | 33,65   | 33,52   | 33,42  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ | 0,9971     | 0,9971  | 0,9971  | 0,9971  | 0,9971 |
|                                    | N-ацетил-пролил-амид               | $h$        | 36,69   | 36,46   | 36,30   | 36,13  |
| $\beta_h V_h$                      |                                    | 29,03      | 28,85   | 28,73   | 28,60   | 28,50  |
| $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ |                                    | 0,9985     | 0,9985  | 0,9985  | 0,9986  | 0,9986 |
| N-ацетил-фенилаланил-амид          |                                    | $X_2$ м.д. | 0,0004  | 0,0005  | 0,0006  | 0,0007 |
|                                    | $h$                                | 46,53      | 46,28   | 46,10   | 45,97   | 45,86  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 37,40      | 37,20   | 37,06   | 36,95   | 36,86  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ | 0,9960     | 0,9962  | 0,9962  | 0,9963  | 0,9963 |
| N-ацетил-триптофил-амид            | $X_2$ м.д.                         | 0,00012    | 0,00014 | 0,00016 | 0,00018 | 0,0002 |
|                                    | $h$                                | 47,66      | 47,34   | 47,10   | 46,91   | 46,75  |
|                                    | $\beta_h V_h$                      | 38,55      | 38,34   | 38,17   | 38,04   | 37,94  |
|                                    | $R_{\text{кор}} \text{ ур-я (16)}$ | 0,9987     | 0,9984  | 0,9982  | 0,9979  | 0,9977 |

$R_{\text{кор}}$  — коэффициент корреляции.

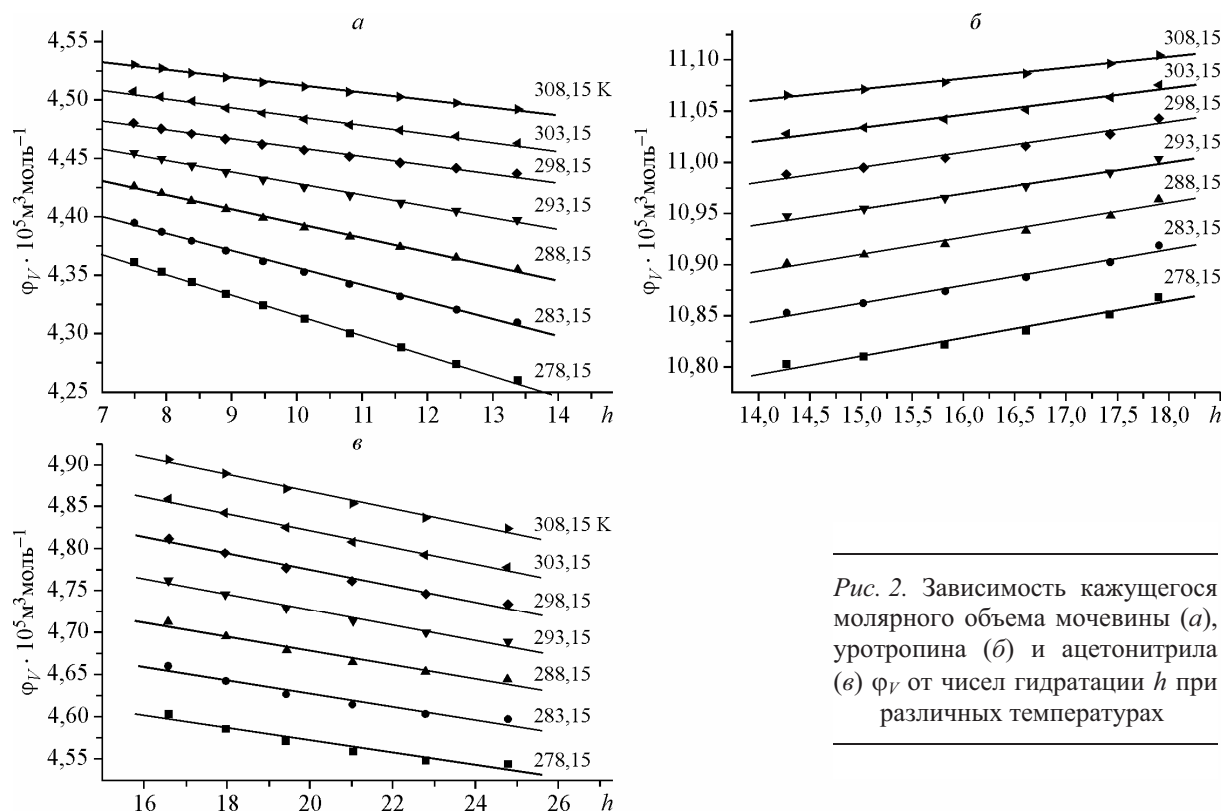


Рис. 2. Зависимость кажущегося молярного объема мочевины (а), уротропина (б) и ацетонитрила (в)  $\varphi_V$  от чисел гидратации  $h$  при различных температурах

рителя в гидратных сферах уротропина. Указанное соотношение, связанное с увеличением кажущегося молярного объема растворенного вещества в соотношении (18), дает основание предполагать, что имеет место гидрофобная сольватация, на что также было указано авторами работы [ 8 ], причем этот эффект увеличивается с температурой. Вместе с тем, согласно полученным данным, рост температуры приводит к увеличению молярного объема воды в гидратной сфере  $V_{1h}$  и молярного объема растворенного вещества без гидратного окружения  $V_{2h}$  в растворах мочевины, ацетонитрила и даже уротропина (табл. 3).

В связи с малыми концентрациями амидов N-ацетиламино кислот в их водных растворах не представляется возможным однозначно установить температурные зависимости молярного объема воды в гидратной сфере и молярного объема растворенного вещества без гидратного окружения, в данном случае можно говорить лишь о величинах указанных выше характеристик (см. табл. 3). Однако в области малых температур все же наблюдаются признаки гидрофобной гидратации.

Как известно, изменение давления в области до нескольких сотен атмосфер слабо сказывается на температурной зависимости молярного объема чистой воды, в то же время для молярного объема воды в гидратной сфере наблюдается более сильная зависимость от изменения температуры (рис. 3). Это свидетельствует о том, что взаимодействие растворенного вещества с молекулами воды оказывает более специфическое воздействие на ее структуру, чем простое изменение давления.

Дифференцирование выражения (17) по давлению при постоянной энтропии раствора приводит к выражению для сжимаемости сольватных комплексов

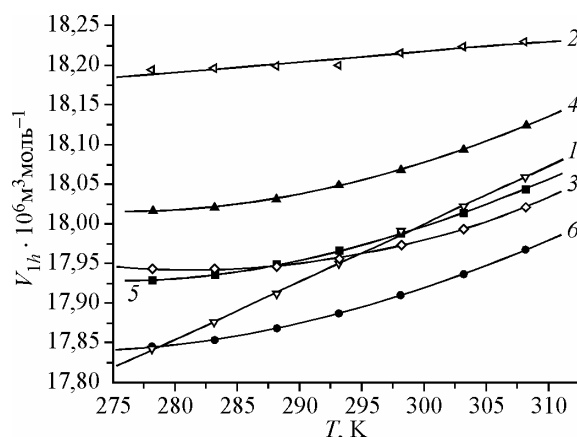
$$\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h \beta_{1h} V_{1h}, \tag{19}$$

где  $\beta_{1h} V_{1h}$  — молярная адиабатическая сжимаемость молекул воды в сольватных сферах;  $\beta_{2h} V_{2h}$  — молярная адиабатическая сжимаемость растворенного неэлектролита без сольватного окружения. На рис. 4 представлены линейные зависимости сжимаемости гидратных комплексов при

Температурные зависимости объемного сжатия растворителя ( $V_1^* - V_{1h}$ ), молярного объема ( $V_{1h}$ ) и коэффициента адиабатической сжимаемости гидратной воды ( $\beta_{1h}$ ), молярного объема ( $V_{2h}$ ) и коэффициента адиабатической сжимаемости растворенного вещества без гидратного окружения ( $\beta_{2h}$ ) для мочевины, уротропина, ацетонитрила и амидов N-ацетиламинокислот

| Параметр  | Соединение                | T, K   |        |        |        |        |        |        |
|---|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   |                           | 278,15 | 283,15 | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 |
| $(V_1^* - V_{1h}) \times 10^7$ ,<br>$\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ | Мочевина                  | 1,73   | 1,45   | 1,21   | 0,97   | 0,76   | 0,74   | 0,65   |
|   | Уротропин                 | -1,78  | -1,75  | -1,67  | -1,52  | -1,47  | -1,29  | -1,06  |
|   | Ацетонитрил               | 0,73   | 0,78   | 0,84   | 0,92   | 0,96   | 1,00   | 1,02   |
|   | N-ацетил-глицил-амид      | -0,30  | —      | 2,36   | —      | 0,14   | —      | 2,11   |
|   | N-ацетил-аланил-амид      | -0,10  | —      | -1,87  | —      | 0,37   | —      | -2,22  |
|   | N-ацетил-валил-амид       | 0,40   | —      | 2,34   | —      | 0,61   | —      | 2,06   |
|   | N-ацетил-лейцил-амид      | 0,27   | —      | 1,51   | —      | 0,36   | —      | 1,28   |
|   | N-ацетил-метионил-амид    | 2,60   | —      | 1,40   | —      | 2,73   | —      | 1,07   |
|   | N-ацетил-пролил-амид      | 0,98   | —      | -0,11  | —      | 1,20   | —      | -0,35  |
|   | N-ацетил-фенилаланил-амид | -0,21  | —      | 1,85   | —      | 0,10   | —      | 1,61   |
|   | N-ацетил-триптофил-амид   | 2,92   | —      | 0,46   | —      | 3,77   | —      | 0,17   |
| $V_{1h} \times 10^6$ ,<br>$\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$           | Мочевина                  | 17,84  | 17,88  | 17,91  | 17,95  | 17,99  | 18,02  | 18,06  |
|   | Уротропин                 | 18,19  | 18,20  | 18,20  | 18,20  | 18,22  | 18,22  | 18,23  |
|   | Ацетонитрил               | 17,94  | 17,94  | 17,95  | 17,96  | 17,97  | 17,99  | 18,02  |
|   | N-ацетил-глицил-амид      | 17,99  | —      | 18,27  | —      | 18,08  | —      | 18,33  |
|   | N-ацетил-аланил-амид      | 18,01  | —      | 17,84  | —      | 18,11  | —      | 17,90  |
|   | N-ацетил-валил-амид       | 18,06  | —      | 18,27  | —      | 18,13  | —      | 18,33  |
|   | N-ацетил-лейцил-амид      | 18,04  | —      | 18,18  | —      | 18,10  | —      | 18,25  |
|   | N-ацетил-метионил-амид    | 18,28  | —      | 18,17  | —      | 18,34  | —      | 18,23  |
|   | N-ацетил-пролил-амид      | 18,11  | —      | 18,02  | —      | 18,19  | —      | 18,09  |
|   | N-ацетил-фенилаланил-амид | 17,99  | —      | 18,22  | —      | 18,08  | —      | 18,28  |
|   | N-ацетил-триптофил-амид   | 18,31  | —      | 18,08  | —      | 18,45  | —      | 18,14  |
| $V_{2h} \times 10^6$ ,<br>$\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$           | Мочевина                  | 44,89  | 45,01  | 45,15  | 45,25  | 45,35  | 45,60  | 45,77  |
|   | Уротропин                 | 105,4  | 106,0  | 106,6  | 107,3  | 107,7  | 108,4  | 109,1  |
|   | Ацетонитрил               | 47,18  | 47,82  | 48,47  | 49,10  | 49,68  | 50,22  | 50,72  |
|   | N-ацетил-глицил-амид      | 89,02  | —      | 84,31  | —      | 90,39  | —      | 86,78  |
|   | N-ацетил-аланил-амид      | 106,46 | —      | 112,13 | —      | 107,09 | —      | 114,89 |
|   | N-ацетил-валил-амид       | 134,74 | —      | 128,56 | —      | 136,45 | —      | 132,08 |
|   | N-ацетил-лейцил-амид      | 151,36 | —      | 146,88 | —      | 153,96 | —      | 150,91 |
|   | N-ацетил-метионил-амид    | 139,15 | —      | 146,09 | —      | 142,35 | —      | 150,83 |
|   | N-ацетил-пролил-амид      | 120,30 | —      | 125,53 | —      | 122,10 | —      | 128,85 |
|   | N-ацетил-фенилаланил-амид | 167,37 | —      | 160,14 | —      | 169,97 | —      | 165,06 |
|   | N-ацетил-триптофил-амид   | 174,53 | —      | 188,52 | —      | 175,62 | —      | 194,16 |
| $\beta_{1h} \times 10^{11}$ , $\text{Па}^{-1}$                          | Мочевина                  | 42,27  | 42,20  | 42,11  | 42,02  | 41,92  | 41,86  | 41,77  |
|   | Уротропин                 | 42,44  | 42,44  | 42,43  | 42,43  | 42,40  | 42,38  | 42,36  |
|   | Ацетонитрил               | 40,03  | 40,03  | 40,02  | 40,00  | 39,97  | 39,92  | 39,86  |
| $\beta_{2h} \times 10^{11}$ , $\text{Па}^{-1}$                          | Мочевина                  | 12,76  | 12,73  | 12,69  | 12,66  | 12,63  | 12,56  | 12,52  |
|   | Уротропин                 | 13,06  | 12,99  | 12,92  | 12,84  | 12,78  | 12,70  | 12,62  |
|   | Ацетонитрил               | 63,16  | 62,31  | 61,47  | 60,68  | 59,98  | 59,34  | 58,74  |

Рис. 3. Температурные зависимости молярного объема воды в гидратных сферах  $V_{1h}$  в растворах неэлектролитов (1 — мочевины, 2 — уротропин, 3 — ацетонитрил) и молярного объема воды при различных давлениях (4 — 1, 5 — 100, 6 — 200 атм)



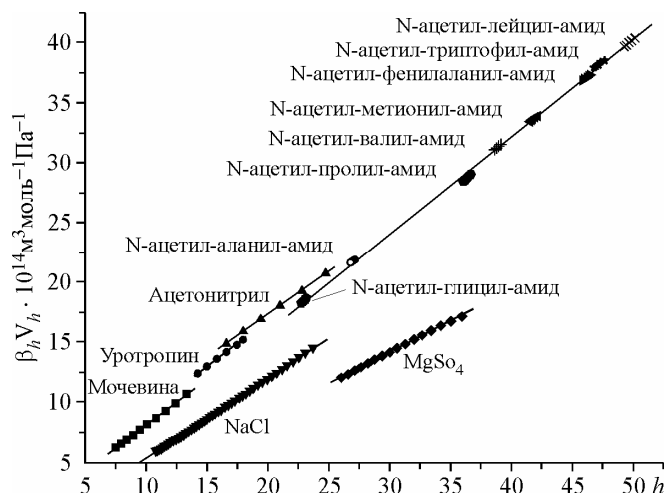
постоянной энтропии раствора от чисел гидратации электролитов и неэлектролитов ( $R_{кор} \geq 0,9998$ ). Полученные значения адиабатической сжимаемости воды в гидратных сферах  $\beta_{1h}V_{1h}$ ,  $\times 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$  согласно уравнению (19) равные 7,54 для мочевины, 7,72 для уротропина и 7,18 для ацетонитрила, меньше сжимаемости

чистой воды  $\beta_1^*V_1^* = -\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial p}\right)_{S_1^*}$ , составляющей  $8,08 \times 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$  при 25 °С. В то же вре-

мя величина молярной сжимаемости воды в гидратной сфере неэлектролитов  $\beta_{1h}V_{1h}$  больше, чем соответствующая величина для сильных электролитов. Например,  $\beta_{1h}V_{1h} \times 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$  для KCl — 6,69, NaCl — 6,60, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 6,37, MgCl<sub>2</sub> — 5,82, CaCl<sub>2</sub> — 5,75, MgSO<sub>4</sub> — 5,19 [9, 10]. Совместное использование уравнений (18) и (19) дает возможность определить коэффициенты адиабатической сжимаемости воды в гидратной сфере  $\beta_{1h}$  и растворенного вещества без гидратного окружения  $\beta_{2h}$ . Рост температуры приводит к уменьшению коэффициентов адиабатической сжимаемости как для воды в гидратной сфере  $\beta_{1h}$ , так и для растворенного вещества без гидратного окружения в растворах мочевины, уротропина и ацетонитрила  $\beta_{2h}$  (см. табл. 3). Как можно видеть (рис. 4), зависимости сжимаемости гидратных комплексов в растворах амидов N-ацетиламино кислот от их чисел гидратации лежат практически на одной прямой, что указывает на близкие значения адиабатической сжимаемости воды в гидратной сфере и собственной адиабатической сжимаемости растворенных неэлектролитов согласно уравнению (19)  $\beta_h V_h = f(h)$ . Однако в данном случае невозможно однозначно определить указанные выше характеристики.

Таким образом, на основании нового метода адиабатической сжимаемости были получены структурные характеристики водных растворов неэлектролитов. Установлена температурная независимость чисел гидратации и сжимаемости гидратных комплексов, а также независимость молярных объемов гидратной воды и растворенного вещества от концентрации.

Рис. 4. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов  $\beta_h V_h$  от числа гидратации  $h$  для мочевины, уротропина, ацетонитрила и амидов N-ацетиламино кислот



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masayuki K., Masao S., Katsutoshi N.* // J. Chem. Eng. Data. – 1996. – **41**. – P. 1439.
2. *Masao S.* // J. Chem. Eng. Data. – 1992. – **37**. – P. 358.
3. *Onori G.J.* // Chem. Rhys. – 1988. – **89**, N 1. – P. 510.
4. *Blandamer M.L.* // J. Chem. Faraday Trans. – 1998. – **94**, N 8. – P. 1057.
5. *Афанасьев В.Н., Устинов А.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – **51**, Вып. 5. – С. 3.
6. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. – Л.: Химия, 1981.
7. *Крестов А.Г.* Межмолекулярное взаимодействие в бинарных неводных системах ацетонитрил-амид (ФА, N-МФА, ДМФА, ГМФА) по данным ЯМР-спектроскопических, теплоемкостных и объемных характеристик: Дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: Ин-т химии растворов РАН, 1990.
8. *Varone G., Crescenzi V., Liquori A.M., Quadrioglio F.* // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**, N 4. – P. 984.
9. *Afanasyev V.N., Ustinov A.N.* // J. Solut. Chem. – 2007. – **36**, N 7. – P. 853.
10. *Афанасьев В.Н., Зайцев А.А.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S94.