

УДК 547.495.2:(54-145.2:544.35.03)

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗОТОПИИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ  
ВОДНОГО РАСТВОРА МОЧЕВИНЫ**

© 2009 В.П. Королев\*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 25 ноября 2008 г.*

Получены соотношения для расчета кажущейся молярной теплоемкости  $\phi_c$  мочевины в водном растворе в зависимости от моляльности  $m$  и температуры. Переход к соотношениям  $\phi_c(m, T)$  для систем  $D_2O-(ND_2)_2CO$  и  $T_2O-(NT_2)_2CO$  осуществлен путем скейлинга температуры. При пониженных температурах изотермы молярной теплоемкости  $C_p(m)$  протиевой и дейтериевой систем имеют минимумы, положение которых смещается в область более разбавленных растворов при повышении температуры. При  $m = 1$   $C_p$  раствора не зависит от температуры в обеих системах. Изоконцентраты  $C_p(T)$  также имеют минимумы. Особенно эффективно понижают температуру минимальной теплоемкости малые добавки мочевины. Так, для раствора  $m = 0,25$   $T_{min}$  на 7,5 К ниже, чем  $T_{min}$  чистой воды, а его теплоемкость на 0,08 Дж/(моль К) выше. Переход от  $m = 1,5$  к  $m = 2$  понижает температуру минимальной теплоемкости на 3,6 К, при этом теплоемкость растворов различается всего на 0,02 Дж/(моль К).

**Ключевые слова:** мочевины, водные растворы, теплоемкость.

Настоящая работа является продолжением исследования термодинамических свойств, структуры и межчастичных взаимодействий в водном растворе мочевины [1—3] и посвящена теплоемкостным характеристикам, которые имеют фундаментальное значение для развития наших представлений о структуре водных растворов гидрофильных и гидрофобных веществ, особенностях взаимодействий в биологически активных средах [4—9]. Нас будет интересовать, как влияют на теплоемкость раствора концентрация мочевины, температура и изотопное замещение. Будет также рассмотрена взаимосвязь теплоемкости с другими характеристиками раствора.

Уайт, выполнивший более 70 лет назад весьма точные измерения изобарной теплоемкости водного раствора мочевины при 298 К и моляльности  $m < 1$ , нашел, что кажущаяся молярная теплоемкость мочевины  $\phi_c$  линейно зависит от  $m^{1/2}$  [10]. В дальнейшем теплоемкостные характеристики растворов мочевины в воде определяли неоднократно [11—14].

Есть много общих черт в поведении кажущейся теплоемкости и кажущегося объема  $\phi_V$ . Так, обе характеристики увеличиваются с ростом концентрации мочевины и при повышении температуры [11, 15]. Изотопное замещение протия дейтерием приводит к уменьшению  $\phi_V^0$  и  $\phi_C^0$  [13, 16], причем при понижении температуры изотопные эффекты возрастают [2]. Авторы [17] считают, что "дейтерирование компонентов системы приводит к образованию более плотно упакованной структуры", что вызывает сжатие раствора. Увеличение концентрации мочевины уменьшает изотопную разность  $\Delta\phi_V$  [16]. В литературе отсутствуют данные о теплоемкости системы  $D_2O-(ND_2)_2CO$  при различных концентрациях и температурах, но можно предположить, что  $\Delta\phi_C$  должна себя вести аналогичным образом.

---

\* E-mail: korolev@isuct.ru

Параметры уравнения (1) для кажущейся молярной теплоемкости мочевины в водных растворах и теплоемкость воды ( $C_1$ ) при различных температурах (Дж/(моль К))

$T, K$	$\phi_C^0$	$A$	$-B \cdot 10^2$	$s_f$	$m^*$	$C_1 [18]$
275,15	30,98±0,63	26,65±0,56	48,5±4,9	0,28	8,1	75,855
278,15	40,81±0,27	23,57±0,22	42,1±1,6	0,15	10,5	75,703
283,15	56,36±0,40	17,94±0,32	24,9±2,3	0,22	10,5	75,522
293,15	75,03±0,32	12,38±0,24	13,0±1,4	0,22	13,5	75,337
303,15	86,43±0,16	9,57±0,11	8,5±0,5	0,12	17,6	75,276
313,15	94,72±0,16	7,75±0,11	5,7±0,5	0,09	17,6	75,277

$m^*$  — верхняя граница моляльности, нижняя граница  $m = 0,77$ .

Ранее [1, 2] было показано, что для систем  $H_2O-(NH_2)_2CO$  и  $D_2O-(ND_2)_2CO$  кажущийся объем мочевины линейно зависит от  $m^{1/2}$  вплоть до концентраций, соответствующих насыщенным растворам. Были предложены уравнения для зависимости  $\phi_V(m, T)$ .

Из известных нам публикаций только работа [11], выполненная давно, но не потерявшая своего значения и сегодня, позволяет провести полный анализ зависимости  $\phi_C(m, T)$ , а следовательно и интегральной теплоемкости раствора мочевины\*.

В согласии с наблюдением [10]  $\phi_C$  линейно зависит от  $m^{1/2}$ , но только в области средних концентраций мочевины. В более концентрированных растворах имеют место отклонения  $\phi_C$  от прямой в сторону меньших значений. Это требует введения в уравнение для  $\phi_C(m)$  дополнительного слагаемого, как оказалось, линейного по  $m^{3/2}$ :

$$\phi_C = \phi_C^0 + Am^{1/2} + Bm^{3/2}. \quad (1)$$

Параметры (1) приведены в табл. 1 для шести значений температуры [11]\*\*.

Далее были получены соотношения

$$\phi_C^0 = 123,53 \pm 0,53 - (460,8 \pm 4,1)^2 / (T - T_0)^2, \quad s_f = 0,46 \text{ Дж/(моль К)}, \quad (2)$$

$$A = 3,23 \pm 0,12 + (136,2 \pm 1,3)^3 / (T - T_0)^3, \quad s_f = 0,14, \quad (3)$$

$$B = -(39,96 \pm 0,64)^4 / (T - T_0)^4, \quad s_f = 0,009, \quad (4)$$

где  $T_0 = 227,15 \text{ К}$  [2, 3].

Зависимость параметров уравнения (1) от температуры показана на рис. 1. Для  $T = 278 \text{ К}$  точки отклоняются от расчетных значений. В масштабе рисунка отклонение  $\phi_C^0$  (1 Дж/(моль К)) не столь заметно, но оно достаточно велико по сравнению с погрешностью параметра (см. табл. 1). Для параметров  $A$  и  $B$  отклонения заметно превышают погрешность в их значениях. По этой причине указанная температура была исключена из описания.

Посмотрим, насколько точно соотношения (1)–(4) воспроизводят величину, определяемую в опыте, — теплоемкость раствора. Авторы [11] оценивают погрешность своих данных в несколько сотых процента. Мы провели расчеты теплоемкости для исключенной из описания

\* Авторы [11] ограничили измерения температурой 313 К, чтобы предотвратить возможность изомеризации мочевины в цианат аммония. Поэтому единственным способом получения надежных характеристик нагретых водных растворов мочевины является корректная экстраполяция.

\*\* Величины  $\phi_C$ , рассчитанные нами из данных [11] об удельной теплоемкости с использованием современных значений теплоемкости воды (см. табл. 1), несколько отличаются от значений, приведенных в оригинальной работе. Отметим также, что авторы [11] использовали уравнение с четырьмя параметрами для описания зависимости  $\phi_C(m)$ .

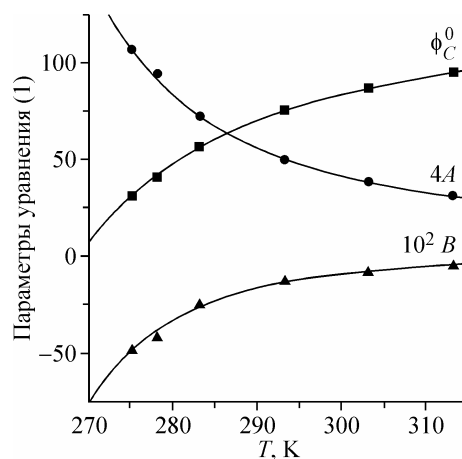
Рис. 1. Зависимость параметров уравнения (1) от температуры

температуры (278 К). В расчет были включены 9 точек в интервале моляльностей, указанном в табл. 1. Оказалось, что максимальная погрешность в теплоемкости раствора составила всего 0,033 % для  $m = 4,973$ . Как можно видеть на рис. 1, параметры отклоняются в разные стороны, что приводит к компенсации погрешностей в уравнении (1).

В работе [12] на основе собственных данных авторы получили уравнение для зависимости удельной теплоемкости водного раствора мочевины от ее весовой концентрации, а в работе [13] приведены коэффициенты полинома 2-й степени по  $m$  для зависимости  $\phi_C(m)$  при  $m < 10$ . Температура в обоих случаях была стандартной.

В работе [14] зависимости  $\phi_C(T)$  [2] для четырех значений моляльности переданы полиномом 2-й степени по  $T$  в интервале 298—313 К. Наши данные сопоставлены с литературными в табл. 2, 3. Имеет место согласие от очень хорошего до удовлетворительного.

Рассмотрим теперь характеристику  $\bar{C}_2^0 = \phi_C^0 *$ . В работе [2] зависимость  $\bar{C}_2^0(T)$  в явном виде не была получена, а была выражена в неявном виде через линейную корреляцию между  $\bar{C}_2^0$  и  $\bar{E}_2^0$ , где  $\bar{E}_2^0$  — парциальная расширяемость ( $\bar{E}_2^0 = \partial \bar{V}_2^0 / \partial T$ ). Погрешность описания составила 1 Дж/(моль К). Уравнение (2) является более точным, тем не менее мы вновь обратились к взаимосвязи между  $\bar{C}_2^0$  и  $\bar{E}_2^0$  по той причине, что недавно [3] было получено новое и более фи-



Т а б л и ц а 2

Удельная теплоемкость водного раствора мочевины при 298,15 К (Дж/(г К))

w	0	10	20	30	40	50
Уравнения (1)—(4)	4,1795	3,9211	3,6851	3,4666	3,2644	3,0770
Уравнение [12]	4,1790	3,9192	3,6815	3,4630	3,2602	3,0694
δ %	0,01	0,05	0,10	0,10	0,13	0,25
Уравнение [13]	4,1793	3,9223	3,6929	3,4773	—	—
δ %	<0,01	-0,03	-0,21	-0,31	—	—

Примечание. w — весовой процент мочевины в растворе.

Т а б л и ц а 3

Удельная теплоемкость водного раствора мочевины при 298,15 К (Дж/(г К))

m	0,821	2,014	3,803	6,461
Уравнения (1)—(4)	4,0544	3,9017	3,7173	3,5100
Уравнение [14]	4,0588	3,9075	3,7334	3,5097
δ %	-0,11	-0,15	-0,44	0,01

\* Предельная парциальная теплоемкость весьма чувствительна к характеру взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Так, гидрофобные соединения характеризуются (аномально) высокими значениями  $\bar{C}_2^0$  [19], что определенно связано со структурными эффектами. Считают даже [20], что  $\bar{C}_2^0$  относится к наиболее информативным термодинамическим свойствам, поскольку она "отражает влияние изменения окружения на число степеней свободы" [21].

чески обоснованное уравнение для зависимости  $\bar{V}_2^0(T)$ , а следовательно и  $\bar{E}_2^0(T)$ . В соответствии с [ 3 ]

$$\bar{E}_2^0(\text{см}^3/(\text{моль К})) = 46,513/(T - T_0 + 2,874)^{3/2}, \quad (5)$$

где для противовой системы  $T_0(\text{h}) = 227,15 \text{ К}^*$ .

Для нового набора данных ( $\bar{C}_2^0$  из табл. 1,  $\bar{E}_2^0$  из уравнения (5)) функция  $\bar{C}_2^0(\bar{E}_2^0)$  обнаруживает заметную нелинейность. Положение спасает введение новой переменной  $T\bar{C}_2^0$  (кДж/моль):

$$T\bar{C}_2^0 = 45,623 \pm 0,251 - (289,95 \pm 2,63)\bar{E}_2^0, \quad s_f = 0,17 \text{ кДж/моль}. \quad (6)$$

Уравнение (6) получено для шести значений  $\bar{C}_2^0 = \phi_C^0$  в табл. 1 и является столь же точным как уравнение (2).

Уравнения (2) и (6) позволяют реализовать два варианта восстановления зависимости  $\bar{C}_2^0(T)$  для системы  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ . Для нее на основе эксперимента  $\bar{C}_2^0$  определена только при стандартной температуре. Эта величина на 4,4 Дж/(моль К) ниже, чем для противовой системы [ 13 ]. По уравнению (2) находим  $\bar{C}_2^0(\text{h}) = 81,4 \text{ Дж/(моль К)}$ . Значит  $\bar{C}_2^0(\text{d}) = 77,0 \text{ Дж/(моль К)}$ . Решая (2) относительно  $T_0$ , получаем  $T_0(\text{d}) = 230,60 \text{ К}$ . Разность  $T_0(\text{d}) - T_0(\text{h})$  близка к разности температур минимальной теплоемкости  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (3 К [ 22 ]).

Другой путь нахождения зависимости  $\bar{C}_2^0(T)$  для d-системы основан на идее [ 2 ] о прямой пропорциональности между величинами  $\Delta\bar{C}_2^0$  и  $\Delta\bar{E}_2^0$  ( $\Delta$  — изотопная разность). С учетом нового соотношения (6) для изотопной разности при условии, что  $\Delta\bar{C}_2^0 = -4,4 \text{ Дж/(моль К)}$  при 298 К, получаем

$$T\bar{C}_2^0(\text{d}) = T\bar{C}_2^0(\text{h}) - 154,44(\bar{E}_2^0(\text{d}) - \bar{E}_2^0(\text{h})), \quad (7)$$

где  $\bar{E}_2^0(\text{d})$  рассчитываем по (5) при  $T_0 = 232,37 \text{ К}$  [ 3 ].

Для системы  $\text{T}_2\text{O}-(\text{NT}_2)_2\text{CO}$  можно записать аналогичное уравнение

$$T\bar{C}_2^0(\text{t}) = T\bar{C}_2^0(\text{h}) - 154,44(\bar{E}_2^0(\text{t}) - \bar{E}_2^0(\text{h})), \quad (8)$$

где  $\bar{E}_2^0(\text{t})$  рассчитываем по (5) при  $T_0 = 234,60 \text{ К}$  [ 3 ].

Расчет дает  $\bar{C}_2^0(\text{t}) = 75,2 \text{ Дж/(моль К)}$  при 298 К. Решая для этого значения уравнение (2) относительно  $T_0$ , получаем  $T_0(\text{t}) = 231,87 \text{ К}$ .

Результаты расчетов  $\bar{C}_2^0$  систем с изотопным замещением сравниваются в табл. 4 с данными, опубликованными ранее [ 2 ]. Следует отметить, что согласно [ 16 ]  $\bar{C}_2^0$  мочевины при 283 К равна 138 Дж/(моль К) и уменьшается линейно на 37 Дж/(моль К) при повышении температуры на каждые 10 К. Авторы [ 16 ] получили свои данные из измерения активности, и они не могут конкурировать по точности с прямым калориметрическим экспериментом [ 11 ]. Интересно, что для середины температурного интервала в [ 16 ] получен вполне приемлемый результат.

Уравнения (1)–(4) были использованы для восстановления концентрационной зависимости кажущейся теплоемкости в h-, d- и t-системах. Результаты приведены в табл. 5 для стандартной температуры. С ростом концентрации растворенного вещества изотопные разности уменьшаются, причем малые добавки мочевины действуют более эффективно.

Далее была рассчитана интегральная молярная теплоемкость растворов

$$C_p = (m\phi_c + 55,508C_1)/(m + 55,508), \quad (9)$$

где теплоемкость  $\text{H}_2\text{O}$  заимствована из [ 18 ], а теплоемкость  $\text{D}_2\text{O}$  рассчитываем по уравнению [ 22 ].

\* Будем далее использовать обозначения h-, d- и t-системы для  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{T}_2\text{O}-(\text{NT}_2)_2\text{CO}$  соответственно.

Т а б л и ц а 4

Предельная парциальная молярная теплоемкость мочевины в системах с изотопным замещением (Дж/(моль К))

T, К	278,15	298,15	318,15	338,15	T, К	278,15	298,15	318,15	338,15	T, К	278,15	298,15	318,15	338,15
H <sub>2</sub> O—(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO					D <sub>2</sub> O—(ND <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO					T <sub>2</sub> O—(NT <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO				
$\bar{C}_2^0$ [2]	45,2	82,2	100	110	$\bar{C}_2^0$ [2]	35,0	77,8	97,6	109	$\bar{C}_2^0$ [2]	27	75*	96	108
$\bar{C}_2^0$ (2)	41,9	81,4	97,9	106	$\bar{C}_2^0$ (2)	29,6	77,0	97,6	105	$\bar{C}_2^0$ (8)	25,1	75,2	93,5	100
$\bar{C}_2^0$ (6)	41,4	81,8	96,8	102	$\bar{C}_2^0$ (7)	31,3	77,3	94,4	101	$\bar{C}_2^0$ (2)	24,4	75,2	95,0	105

\* Значение 77 [2] является ошибочным.

Т а б л и ц а 5

Кажущаяся молярная теплоемкость ( $\phi_c$ , Дж/(моль К)) мочевины в системах с изотопным замещением при 298,15 К ( $m$  — аквамолярность)

$m$	0,5	1	2	3	5	7	10
H <sub>2</sub> O—(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	89,0	92,1	96,4	99,6	104,4	108,1	112,3
D <sub>2</sub> O—(ND <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	85,4	88,8	93,5	97,0	102,3	106,3	110,8
T <sub>2</sub> O—(NT <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	83,9	87,5	92,4	96,0	101,5	105,6	110,2

Примечание. Расчет по уравнениям (1)—(4) при  $T_0(h) = 227,15$ ,  $T_0(d) = 230,60$ ,  $T_0(t) = 231,87$  К.

Результаты показаны на рис. 2\*. В обеих системах при более низкой температуре имеются минимумы на зависимостях  $C_p(m)$ , причем их положение соответствует одинаковой аквамолярности. Повышение температуры на 20 К кардинально трансформирует обсуждаемые гра-

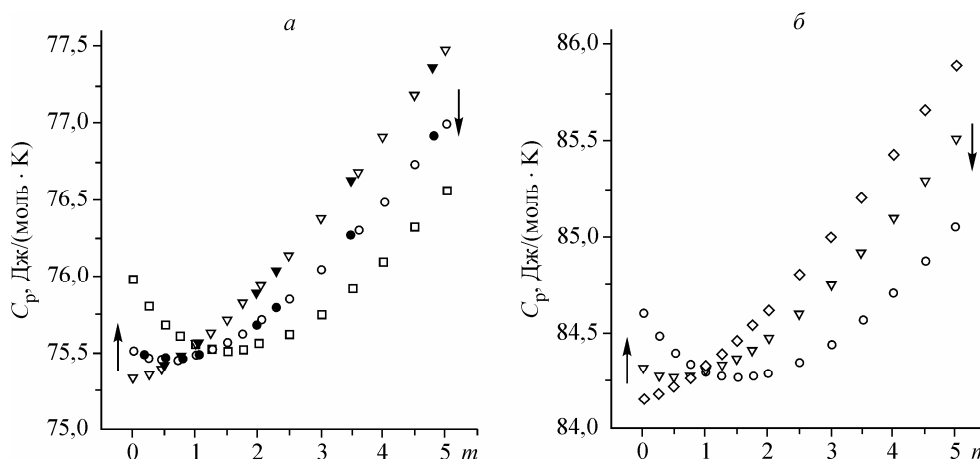


Рис. 2. Теплоемкость систем H<sub>2</sub>O—(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO при 273, 283 и 293 К (а) и D<sub>2</sub>O—(ND<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO при 283, 293 и 303 К (б).

Светлые символы — расчет по уравнениям (1)—(4), (9) при  $T_0(h) = 227,15$  К,  $T_0(d) = 230,6$  К, темные символы — данные, рассчитанные из удельной теплоемкости [ 11 ]. Стрелками показано, в каком направлении понижается температура;  $m$  — аквамолярность

\* В справочнике [ 18 ] для  $C_p$  водного раствора мочевины (с. 200) при 283 К для всех концентраций приведены ошибочные данные.

фики — минимумы исчезают. В обоих случаях изотермы пересекаются при  $m = 1$ . При этой концентрации теплоемкость (и молярная, и удельная) не зависит от температуры.

Известно, что теплоемкость воды имеет минимум в области средних температур. Ниже точки минимума теплоемкость воды только возрастает при охлаждении [18, 23], тогда как значения  $\phi_C$  с понижением температуры уменьшаются. Таким образом, в числителе (9) слагаемые изменяются в разных направлениях, что должно приводить к появлению минимума на зависимости  $C_p(T)$ . Зависимость  $\phi_C(m, T)$  у нас есть (уравнения (1)—(4)). Уравнение для  $C_1(T)$  мы получили, используя набор данных, включающий  $T = 275—303$  К (см. табл. 1) и 263 и 268 К [23].

$$C_1 = 76,339 \pm 0,057 - (178,98 \pm 5,76)/(T - 227,15) + (7462 \pm 140)/(T - 227,15)^2, \\ s_f = 0,008 \text{ Дж}/(\text{моль К}). \quad (10)$$

Уравнение (10) является весьма точным при экстраполяции в область пониженных температур. Так, для  $T = 253$  К оно дает  $C_1 = 80,5$  Дж/(моль К), что всего на 0,6 % выше, чем значение, вычисленное по 6-параметровому уравнению [23].

Рассчитанные с использованием (1)—(4), (9) и (10) координаты точек минимума теплоемкости водного раствора мочевины приведены ниже\*:

$m$	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2,0
$T_{\min}, \text{ К}$	308,6	301,1	293,2	286,7	281,4	274,7	271,1
$C_{p \min}, \text{ Дж}/(\text{моль К})$	75,27	75,35	75,41	75,50	75,49	75,51	75,53

$T_{\min}$  очень чувствительна к изменению концентрации при малых  $m$ . От чистой воды к раствору  $m = 0,5$  депрессия температуры составляет 15,4 К, а от  $m = 1,5$  к  $m = 2$  — всего 3,6 К. На отрезке  $m = 0—0,5$   $T_{\min}$  линейно зависит от  $m$ . Интересно, что на отрезке  $m = 0—0,75$   $C_{p \min}$  несколько увеличивается, а на отрезке  $m = 0,75—2,0$  практически не меняется.

Теплоемкость является важным свойством, в том числе и как структурно-чувствительная характеристика. Знание теплоемкости необходимо, чтобы перейти, например, от адиабатической сжимаемости к изотермической. Эти характеристики также являются структурно-чувствительными [17]\*\*.

В работе [2] была найдена линейная корреляция  $\bar{K}_{S,2}^0(\bar{E}_2^0)$ . В настоящем исследовании с учетом более точного соотношения (5) для  $\bar{E}_2^0$  [3] и тех же данных [17] о  $\bar{K}_{S,2}^0$  при 278—338 К получены новые уравнения:

$$10^9 \bar{K}_{S,2}^0(h) = 12,702 \pm 0,389 - (214,66 \pm 4,72) \bar{E}_2^0(h), \\ s_f = 0,32 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{моль Па}), \quad (11)$$

$$10^9 \bar{K}_{S,2}^0(d) = 13,840 \pm 0,517 - (215,06 \pm 5,50) \bar{E}_2^0(d), \\ s_f = 0,44 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{моль Па}). \quad (12)$$

Согласно (5)  $\bar{E}_2^0(h) = \bar{E}_2^0(d)$  при  $T_0(h) = 227,15$ ,  $T_0(d) = 232,37$  К [3]. Для этих температур  $\bar{K}_{S,2}^0(h) = -2036 \cdot 10^{-9}$ , а  $\bar{K}_{S,2}^0(d) = -2039 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{моль Па})$ , т.е. различие составляет менее 0,2 %. Ранее [2] было получено  $\bar{K}_{S,2}^0(h, T_0) = -\infty$ .

Переход от  $\bar{K}_{S,2}^0$  к  $\bar{K}_{T,2}^0$  выполняется по уравнению [17]

$$\bar{K}_{T,2}^0 = \bar{K}_{S,2}^0 + TE_1(2\bar{E}_2^0 - E_1\bar{C}_2^0/C_1)/C_1. \quad (13)$$

\* Для нахождения координат минимума теплоемкости чистой воды данные [18] для  $C_p$  при 298, 303, 308, 313, 323 К описывали полиномом 2-й степени.

\*\* Зная расширяемость и сжимаемость (или их коэффициенты), можно определить такое фундаментальное свойство как внутреннее давление [24, 25]. Производную внутреннего давления по температуре было предложено рассматривать как структурно-чувствительную характеристику жидкости [24, 26].

Свойства воды и водных растворов мочевины при пониженных температурах

Параметр	T, К					
	273,15	263,15	253,15	243,15	228,15	T <sub>0</sub> = 227,15
10 <sup>3</sup> E <sub>1</sub>	-1,24	-5,17	-11,3	-22,9	-196	-∞
C <sub>1</sub> [23]	75,93	77,13	79,99	87,46	240,49	+∞
10 <sup>9</sup> K <sub>T,1</sub>	9,19	10,09	11,60	14,58	58,49	+∞
10 <sup>3</sup> $\bar{E}_2^0$ (5)	136	192	300	567	6100	9546
$\bar{C}_2^0$ (6)	23	-38	-163	-488	-7552	-11984
$\bar{C}_2^0$ [2]	30	-19	-118	-393	—	-∞
10 <sup>9</sup> $\bar{K}_{S,2}^0$ (11)	-17	-29	-52	-109	-1297	-2036
10 <sup>9</sup> $\bar{K}_{S,2}^0$ [2]	-17	-30	-55	-128	—	-∞
10 <sup>9</sup> $\bar{K}_{T,2}^0$	-18	-35	-72	-173	-2421	?
10 <sup>9</sup> $\bar{K}_{T,2}^0$ [2]	-18	-37	-78	-208	—	-∞

Примечание. Значения E<sub>1</sub> и K<sub>T,1</sub> рассчитаны нами из данных [23]. Единицы измерения: расширяемость — см<sup>3</sup>/(моль К), теплоемкость — Дж/(моль К), сжимаемость — см<sup>3</sup>/(моль Па).

Величины, требуемые для расчета  $\bar{K}_{T,2}^0$ , и результаты вычислений даны в табл. 6.

Отметим, что  $\bar{C}_2^0(6)$  ниже, чем  $\bar{C}_2^0[2]$ . В свою очередь значения  $\bar{C}_2^0(2)$ , которые в табл. 6 не приведены, ниже, чем  $\bar{C}_2^0(6)$ . Так, при 253 К  $\bar{C}_2^0(6) = -163$ , а  $\bar{C}_2^0(2) = -191$  Дж/(моль К). В целом парциальные теплоемкости, полученные в настоящем исследовании, и опубликованные ранее [2] хорошо согласуются. Во всяком случае влияние температуры они отражают верно. Только при более низких температурах, где расчеты носят в лучшем случае полуколичественный характер, расхождение данных становится весьма заметным. Следует подчеркнуть, что  $\bar{C}_2^0(6)$  имеет конечное значение в точке сингулярности свойств переохлажденной воды (T<sub>s</sub> = 227,15 К [23]).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 43. – С. 688 – 695.
2. Королев В.П. // Там же. – С. 696 – 706.
3. Королев В.П. // Там же. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1243 – 1247.
4. Mirejovski D., Arnett E.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**. – P. 1112 – 1117.
5. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 715 – 725.
6. Королев В.П. // Там же. – № 6. – С. 1094 – 1101.
7. Королев В.П. // Там же. – 2007. – **48**, № 4. – С. 724 – 730.
8. Kustov A.V., Korolev V.P. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, N 7. – P. 2040 – 2044.
9. Королев В.П., Кустов А.В., Батов Д.В. и др. // Биофизика. – 2008. – **53**, № 4. – С. 544 – 549.
10. White C.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – **58**. – P. 1620 – 1623.
11. Gucker F.T. Jr., Ayres F.D. // Ibid. – 1937. – **59**. – P. 2152 – 2155.
12. Egan E.P., Luff B.B. // J. Chem. Eng. Data. – 1966. – **11**. – P. 192 – 194.
13. Philip P.R., Perron G., Desnoyers J.E. // Canad. J. Chem. – 1974. – **52**. – P. 1709 – 1713.
14. Cabani S., Conti G., Martinelli A., Matteoli E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1973. – **69**. – P. 2112 – 2123.
15. Stokes R.H. // Austral. J. Chem. – 1967. – **20**, N 10. – P. 2087 – 2100.
16. Jakli Gy., Van Hook W.A. // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, N 23. – P. 3480 – 3493.

17. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
18. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов: Справочник. – Л.: Химия, 1981.
19. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 1. – С. 64 – 71.
20. *Franks F.* // Pure Appl. Chem. – 1987. – **59**. – P. 1189 – 1202.
21. *Абросимов В.К., Чумакова Р.В.* Термодинамика водных растворов углеводов. Моно- и дисахариды // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
22. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. – М.: Наука, 1968.
23. *Speedy R.J.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**, N 12. – P. 3354 – 3358.
24. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 99 – 102.
25. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Там же. – 2005. – **46**, № 5. – С. 887 – 893.
26. *Карцев В.Н.* // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 877 – 882.