

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.11

СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Сравнительный анализ термодинамических свойств
водных и неводных двойных систем)

Ю. И. Наберухин и В. А. Рогов

При помощи сравнительного анализа термодинамических свойств большого числа водных и спиртовых двойных систем установлены закономерности, присущие исключительно водным растворам: 1) отрицательный знак энтальпии и энтропии смешения в области малых концентраций неэлектролита; 2) отрицательный знак парциальной мольной энтропии и энтальпии воды при средних концентрациях. Первая особенность свидетельствует о стабилизации структуры воды при заполнении пустот. Вторая означает, что раствор имеет микрогетерогенную структуру благодаря присутствию в нем упорядоченных областей (глобул). Обсуждается вопрос о природе глобул и их кооперативных свойствах.

Библиография — 49 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	369
2. Область малых концентраций неэлектролита	370
3. Область средних концентраций	380

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время разработаны представления о характере изменения структуры воды под влиянием растворенного в ней неэлектролита. Они сводятся к утверждению, что при заполнении неэлектролитом пустот водного каркаса происходит стабилизация структуры воды. Такая точка зрения позволяет объяснить различные эффекты, возникающие при растворении в воде небольших количеств неэлектролитов: уменьшение коэффициента самодиффузии, сжимаемости, гидратации ионов, увеличение вязкости¹⁻⁵. Заполнением пустот структуры воды объясняют также минимумы парциального мольного объема неэлектролита⁶, аномальный ход растворимости газов^{7,8} и некоторых других малорастворимых веществ⁹.

Несмотря на такое обилие работ и фактов нам кажется полезным попытаться подойти к вопросу о стабилизации с чисто термодинамической точки зрения, не опираясь преждевременно на какие-либо конкретные модели водной структуры. Хотя термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов обсуждались в работах Морачевского^{10,11} и Френкса^{12,13}, мы полагаем, что можно продвинуться несколько дальше, если воспользоваться методом сравнительного анализа свойств водных

и спиртовых двойных систем. Только такой анализ позволяет выделить особые свойства водных растворов и обосновать необходимость представлений о коллективных взаимодействиях в водных системах. Опираясь на метод сравнительного анализа, мы кроме стабилизации обсуждаем также особенности поведения водных растворов в области микрорасслаивания (средние концентрации неэлектролита). Ввиду недостаточного освещения этого вопроса в литературе мы выходим здесь за рамки термодинамического описания и предлагаем молекулярную картину явления.

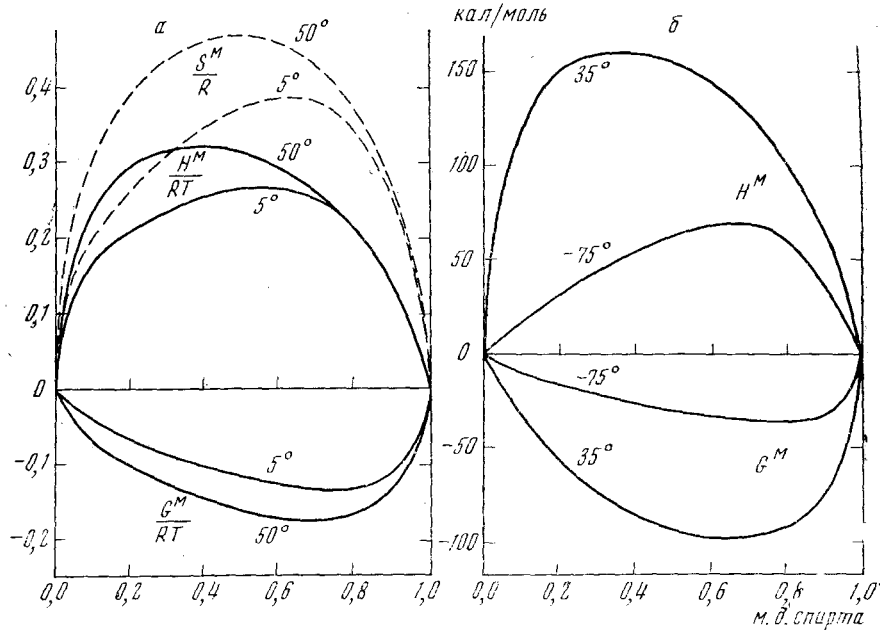
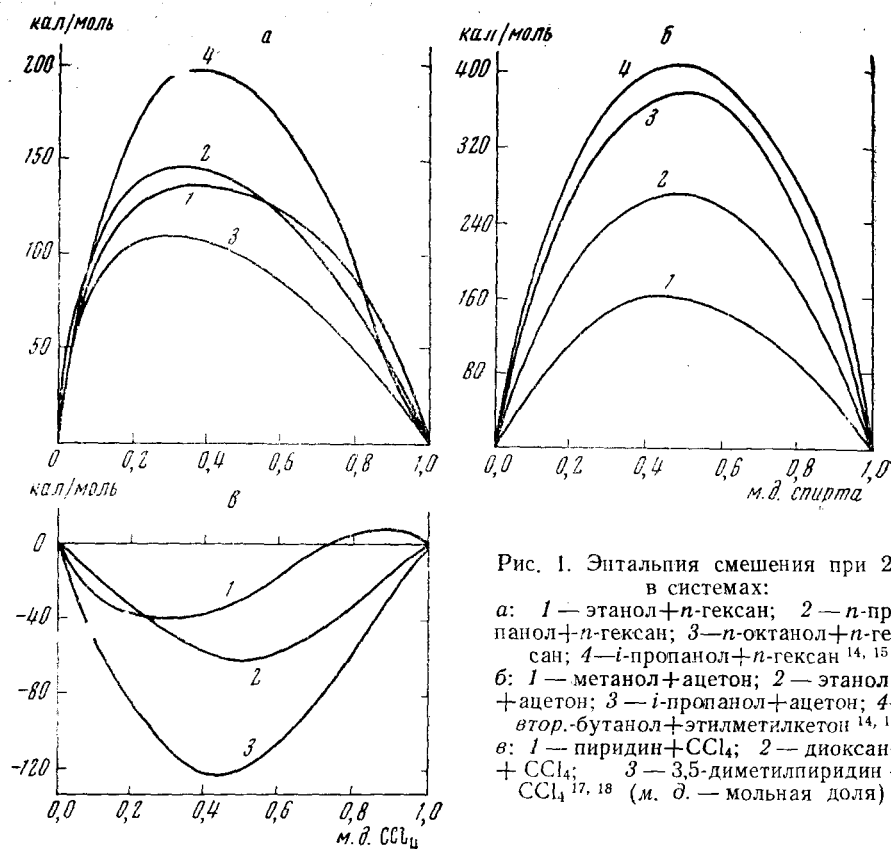
В настоящее время опубликовано достаточное количество экспериментальных данных, чтобы такой сравнительный анализ был возможен. Следует, однако, отметить, что большинство авторов при интерпретации полученных результатов используют избыточные термодинамические функции (общепринятые обозначения H^E , S^E , G^E), а не функции смешения (соответственно H^M , S^M , G^M). Такой подход, по нашему мнению, полезен лишь тогда, когда система мало отклоняется от идеального поведения. Для рассматриваемых ниже спиртовых и водных растворов это заведомо не имеет места. В этом случае проще интерпретировать непосредственно функции смешения. Кроме того, именно по этим функциям можно судить о тенденции растворов к расслаиванию. Поэтому в нашей работе мы будем пользоваться исключительно термодинамическими функциями смешения.

2. ОБЛАСТЬ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТА

Природа явлений, происходящих в водных растворах при малых (до 0,1 м. д.) и средних концентрациях неэлектролита, существенно различна. Поэтому при сравнительном анализе водных и спиртовых систем целесообразно эти две области концентраций обсуждать отдельно.

а. Энтальпия и энтропия смешения в спиртовых системах

На первый взгляд кажется очевидным, что добавление к низшим спиртам любых неполярных жидкостей должно приводить к положительным значениям энтальпии смешения H^M , так как разбавление ассоциированной жидкости приводит к разрыву части водородных связей. Эта точка зрения оправдывается для систем типа спирт+углеводород (рис. 1, а, рис. 2) и даже для систем типа спирт+кетон (рис. 1, б), хотя *a priori* нельзя исключить возможность образования водородных связей между спиртами и кетонами. Тем более неожиданным является факт, что смешение низших спиртов с классическим инертным растворителем CCl_4 приводит при достаточно низких температурах к отрицательным значениям H^M , свидетельствуя о сильном взаимодействии между спиртами и CCl_4 (рис. 3). Этот выигрыш H^M нельзя объяснить взаимодействием CCl_4 с углеводородным хвостом спирта, так как, во-первых, при переходе к высшим спиртам H^M увеличивается и становится положительной (ср. рис. 3, а и б) и, во-вторых, H^M смешения углеводородов с CCl_4 положительна²³. Выигрыш за счет ван-дер-ваальсовского контакта CCl_4 с протоном ОН-группы, очевидно, также невозможен, так как замена сильной водородной связи на ван-дер-ваальсовское взаимодействие не может дать выигрыша энергии. Таким образом, остается единственное объяснение: выигрыш H^M при малых концентрациях CCl_4 в спиртах обусловлен сильным ван-дер-ваальсовским взаимодействием молекул CCl_4 со свободной от водородной связи *p*-орбитой атома кислорода спирта. Здесь уместно заметить, что каждая молекула спирта обладает двумя возможностями образовать водородную связь по кислороду и только одной — по водороду. Таким образом, даже в полностью самоассоциированном спирте каж-



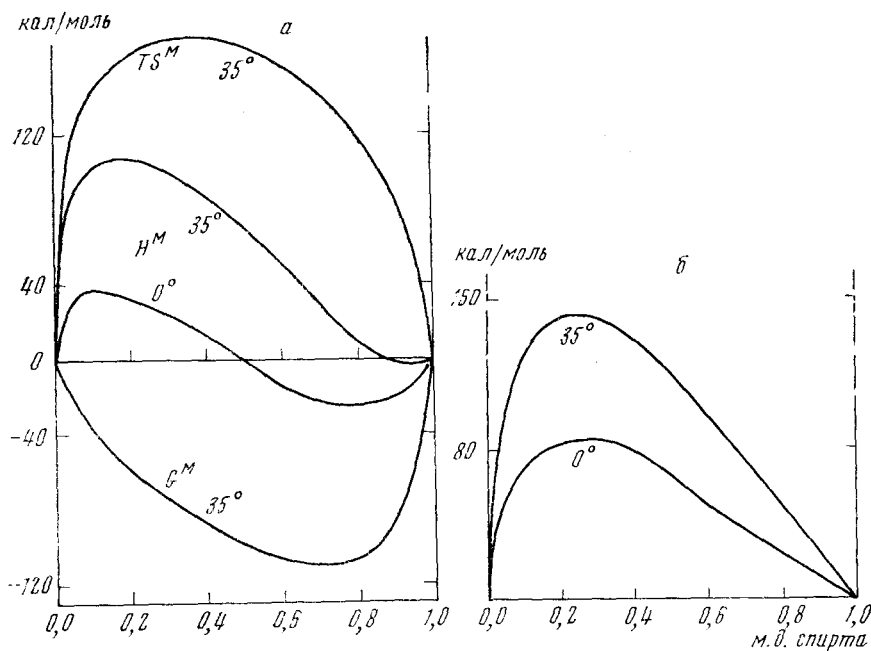


Рис. 3. а — функции смешения в системе метанол + CCl_4 ^{21, 22}, б — энтальпии смешения в системе *n*-октанол — CCl_4 ²²

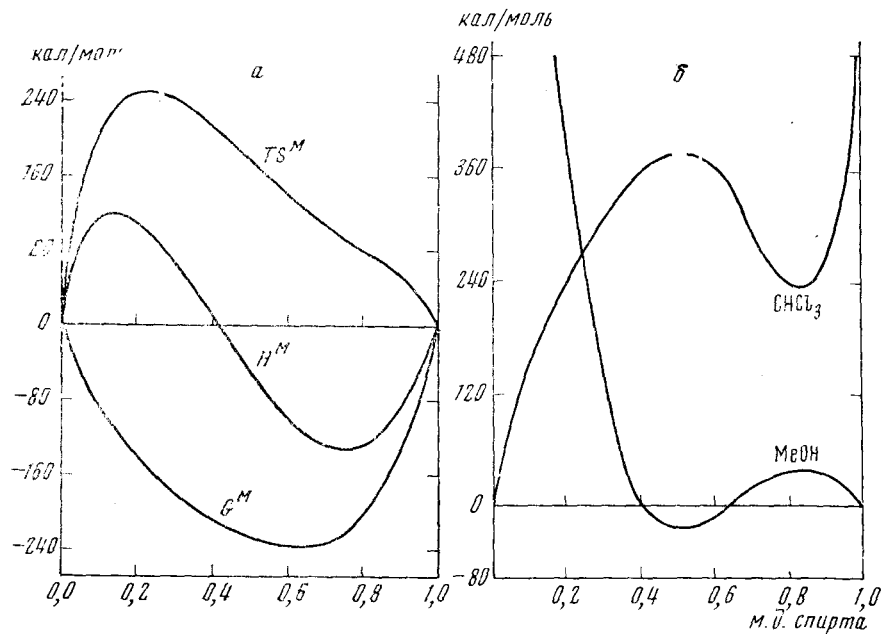


Рис. 4. Система метанол — хлороформ при 35°:

а — функции смешения²¹, б — парциальные энтропии TS_i^M компонентов

дая его молекула в среднем сохраняет одну возможность образовать дополнительную водородную связь. Поскольку водородные связи в спиртах не образуют трехмерную сетку, а приводят к цепочечным или кольцевым структурам²⁴⁻²⁷, то молекула CCl_4 имеет возможность образовать кон-

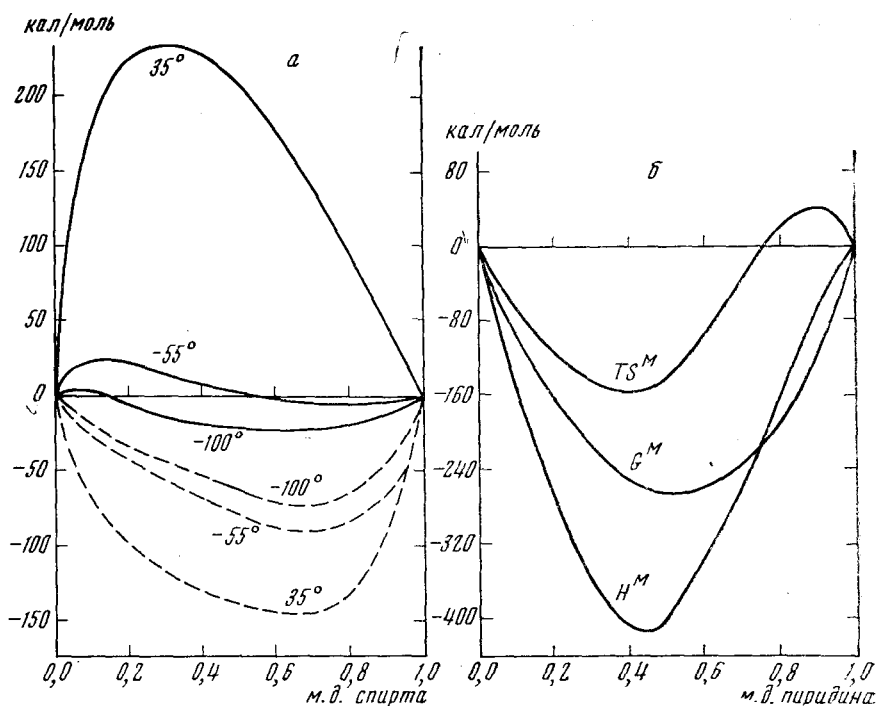


Рис. 5. Функции смешения в системах: а — этанол+толуол²⁰. Сплошная линия — H^M , пунктирная — G^M ; б — вода+пиридин при 20°²⁸

такт с кислородом, не нарушив водородную связь. Подтверждением справедливости этого объяснения может служить отрицательная величина H^M в системах диоксан+ CCl_4 и пиридин+ CCl_4 (рис. 1, в). С другой стороны, большой выигрыш H^M в системе метанол+ $CHCl_3$ (см. рис. 4, а), объясненный образованием водородной связи хлороформа со спиртом, свидетельствует об отсутствии стерических препятствий для ван-дер-ваальсовского контакта CCl_4 с кислородом спирта. Другой системой, где при температуре ниже -50° наблюдается выигрыш H^M , является система этанол+толуол (рис. 5, а). Вероятно, этот эффект объясняется также выгодным ван-дер-ваальсовским контактом бензольного кольца с кислородом.

Приведенный материал позволяет сформулировать следующий вывод: знак и величина H^M в спиртовых системах могут быть различными и определяются особенностями взаимодействия спирта со вторым компонентом в каждом конкретном случае. В отличие от энтальпии, энтропия смешения во всех рассмотренных нами системах ведет себя одинаковым образом и оказывается положительной*.

б. Энтропия и энтальпия смешения в водных растворах

На рис. 5, б, рис. 6—11 приведены теплоты смешения для различных двойных водных систем. Характерной особенностью всех этих кривых является отрицательный знак H^M при малых концентрациях второго

* Приводить кривые S^M для всех систем в подтверждение этого нет необходимости, так как энтропия смешения не может быть отрицательной, если $H^M > 0$ (в силу соотношения $TS^M = H^M - G^M$ и $G^M < 0$). Положительность S^M для систем с $H^M < 0$ иллюстрируется рисунками 3, а и 4 а.

компонента (и при достаточно низких температурах). К этому нужно добавить, что энтальпия смешения оказывается отрицательной также и при растворении в воде алифатических и ароматических углеводородов и даже инертных газов^{35, 36}. Таким образом, можно утверждать, что растворение в воде большинства неэлектролитов протекает с выделением тепла. Эта закономерность является важным свойством водных систем и резко отличает их от рассмотренных выше спиртовых растворов.

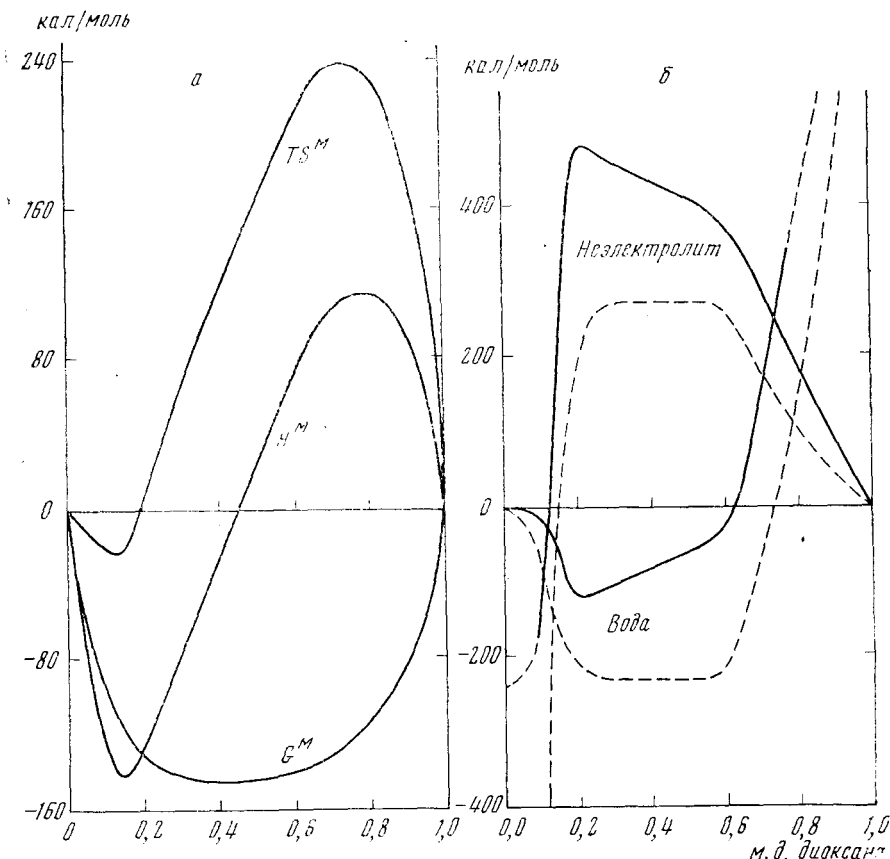


Рис. 6. Система вода+диоксан при 25°:

а — функции смешения²⁹; б — парциальные энтропии \overline{TS}_i^M (сплошная линия) и энтальпии \overline{H}_i^M (пунктирная линия) компонентов

Попробуем понять причины такого поведения H^M на конкретном примере системы вода+ацетон. Если выигрыш энергии при смешении двух жидкостей считать результатом только парного взаимодействия их молекул, то отрицательное значение H^M можно объяснить двумя способами: 1) образованием водородной связи ацетона с водой; 2) сильным ван-дер-ваальсовским контактом ацетона с водой.

Однако первое предположение приходится сразу отбросить. Действительно, образование водородной связи ацетона с водой возможно лишь ценой разрыва более сильной водородной связи вода — вода; кроме того, H^M смешения ацетона со спиртами положительна (см. рис. 1, б), и было бы трудно понять, почему ацетон ассоциирует с водой, но не ассоциирует со спиртами. Это объяснение также неудовлетворительно потому, что оно не универсально и не применимо, например, к растворению в воде углеводородов и благородных газов.

Второе объяснение — за счет сильного ван-дер-ваальсовского контакта — требует более подробного рассмотрения. Прежде всего необходимо разрешить уже упомянутую трудность: разный знак H^M при растворении ацетона в спирте и в воде. Суммарный тепловой эффект растворения ацетона складывается из проигрыша энергии контактов между молекулами растворителя и выигрыша энергии контактов растворитель — ацетон. Но энергии контактов вода — вода и спирт — спирт вряд ли сильно отличаются; то же самое можно сказать и о контактах спирт — ацетон и

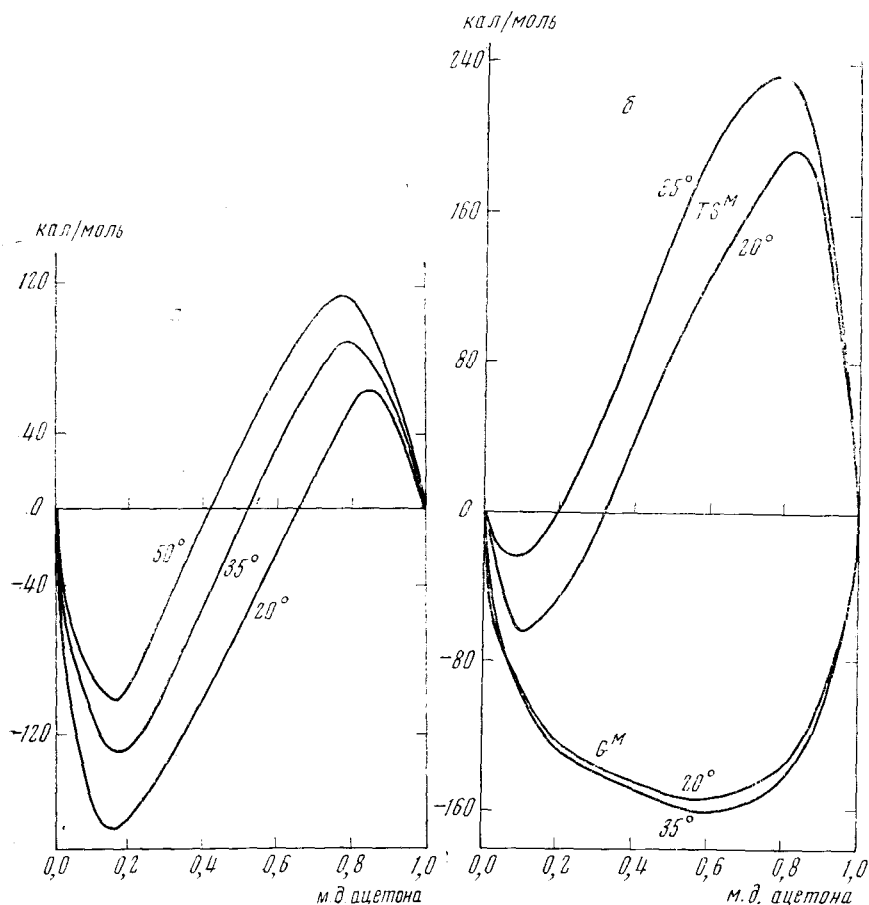


Рис. 7. Система вода+ацетон: а — энтальпии смешения³⁰; б — энтропии и свободные энергии смешения³¹

вода — ацетон. Поэтому для объяснения отрицательного знака H^M в воде приходится принять, что большой положительный вклад в H^M из-за разрыва контактов вода — вода отсутствует. К такому же выводу мы придем, рассматривая и другие водные растворы. Следовательно, причина этого явления лежит не в свойствах неэлектролита, а в особенностях структуры воды. Именно, необходимо принять, что в воде существуют довольно обширные полости (пустоты), в которые попадают при растворении молекулы неэлектролитов.

Существование пустот, являющихся отличительной чертой структуры воды, можно подтвердить, обратившись к парциальным молярным энтальпиям неэлектролитов при бесконечном разведении $\overline{H}_{n,0}^M$. В большинстве рас-

смотренных систем (см. рис. 5, б, 6—9, 11) $\overline{H}_{i,0}^M$ составляет по абсолютной величине 1—3 ккал/моль. Это превышает не только значения $\overline{H}_{i,0}^M$ в несколько сот ккал/моль, наблюдающиеся в системах с сильным ван-дер-ваальсовским взаимодействием между компонентами [например, CCl_4 + диоксан, пиридин, метанол (рис. 1, в, 3, а)], но даже и $\overline{H}_{i,0}^M$ для некоторых систем с водородными связями [например, CHCl_3 + диоксан³⁷, ацетон³⁸, метанол (рис. 4, а)]. Ясно, что такой большой отрицательный тепловой эффект если и можно объяснить ван-дер-ваальсовским взаимодействием, то лишь предполагая, что при смешении не происходит разрыва связей вода—вода.

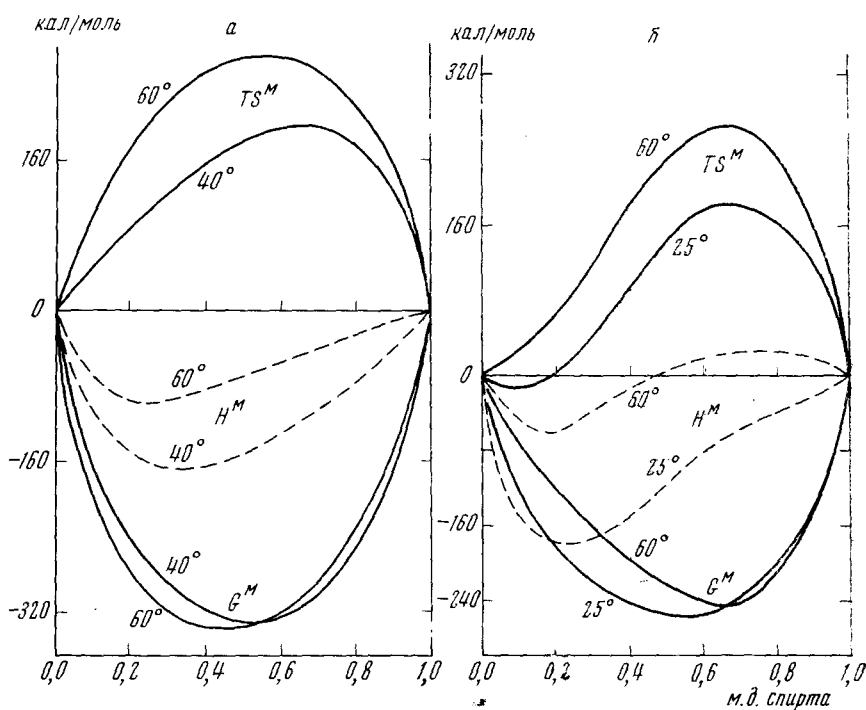


Рис. 8. Функции смешения в системах:
+ трет.-бутанол³² (м. д.— мольная доля)

Однако имеется сомнение в том, что эти большие тепловые эффекты полностью определяются парными ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями. Действительно, сравнение величин $\overline{H}_{i,0}^M$ при растворении в воде спиртов, кетонов, углеводов и инертных газов показывает, что величина теплового эффекта практически не зависит от полярности молекул второго компонента, хотя этого следовало бы ожидать для ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Недостаточность одних только представлений о ван-дер-ваальсовских контактах становится очевидной, если привлечь к рассмотрению энтропию смешения. Сравнение рис. 5, б, 6—11 показывает, что S^M , как правило, отрицательна для всех водных систем при малых концентрациях второго компонента и при низких температурах, в то время как для всех прочих жидкостей (см. например, рис. 1—4, 5, а) S^M положительна, даже если смешение происходит экзотермически. Отрицательный знак S^M яв-

ляется важной особенностью водных растворов, выделяющей их среди других двойных систем.

Между тем, при смешении воды и неэлектролита, как и любых двух жидкостей, появляется положительный вклад в энтропию системы, возникающий из-за перестановок молекул воды и второго компонента. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие между компонентами приводит к уменьшению S^M по сравнению с $S_{ид}^M$, но ее знак все равно остается положительным. Эти рассуждения полностью подтверждаются экспериментальными

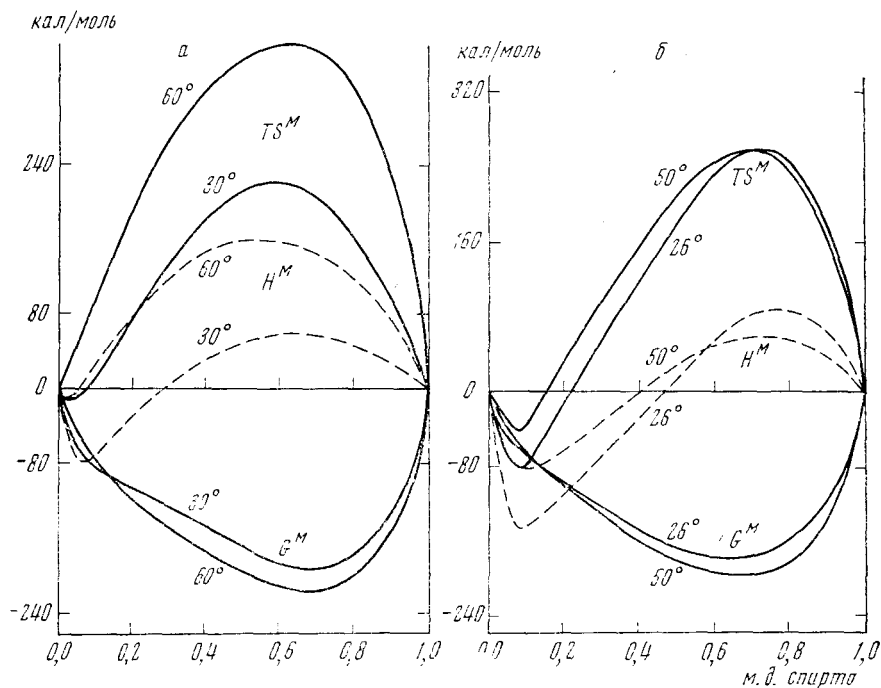


Рис. 9. Функции смешения в системах: а — вода + *n*-пропанол¹⁰; б — вода + трет.-бутанол³² (м. д. — мольная доля)

данными: нам не известна ни одна система без водородной связи, где наблюдалась бы отрицательная энтропия смешения.

Отрицательный вклад в энтропию при парном взаимодействии частиц может возникнуть, только если они образуют комплекс, скажем, за счет водородной связи. Однако такую возможность для системы вода + неэлектролит мы уже отвергли. Поэтому остается принять, что отрицательная энтропия смешения в этих системах обусловлена не парным взаимодействием между молекулами воды и неэлектролита, а коллективными изменениями структуры воды в сторону большей ее упорядоченности. При таком процессе энтальпия системы также должна понижаться ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$), что дает дополнительный вклад в тепловой эффект помимо ван-дер-ваальсовских контактов. Все эти коллективные явления принято называть стабилизацией структуры воды. Выигрыш энергии при стабилизации означает, что растворение в воде небольших количеств неэлектролитов приводит не к разрыву части водородных связей, как во всех других сильно самоассоциированных жидкостях, но, напротив, к об-

разованию некоторого числа водородных связей вода — вода или к их упрочнению*.

Хотя вывод о необходимости введения понятия стабилизации не опирается на какую-либо модель структуры воды, полезно проиллюстрировать смысл этого термина, обратившись к конкретной модели, например к модели Самойлова^{39, 40}, согласно которой вода состоит из молекул, образующих размытый тепловым движением льдоподобный каркас, и молекул, частично заполняющих пустоты этого каркаса. При добавлении к воде неэлектролита последний будет попадать в пустоты каркаса (не раз-

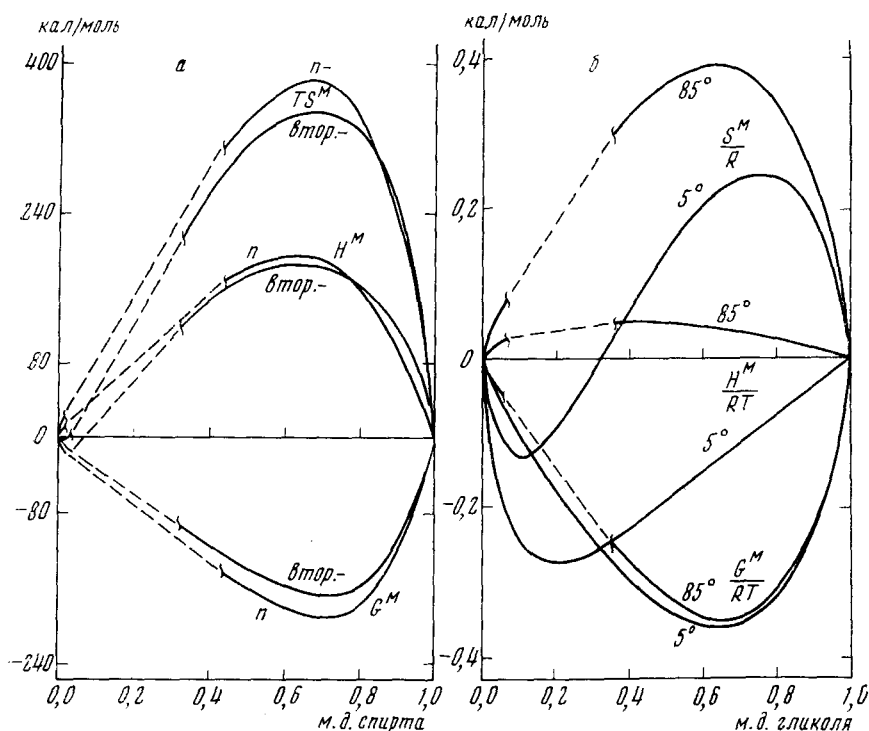


Рис. 10. Функции смешения в системах:
а — *n*-бутанол+вода и втор.-бутанол+вода при 60°¹⁰ (пунктир — область расслаивания); б — вода — бутилгликоль⁸³

рывая водородных связей и ван-дер-ваальсовских контактов вода — вода) и вытеснять часть «пустотных» молекул воды в каркас, так как заполнение части пустот сдвигает динамическое равновесие между «пустотными» и «каркасными» молекулами воды⁴¹. Поскольку при этом образуются новые водородные связи вода — вода, энтальпия смешения должна быть отрицательной. Переход же части молекул воды в более упорядоченную фазу (в каркас) приводит к отрицательной энтропии смешения.

Следует особо остановиться на системе вода + пиридин. Хотя здесь тоже наблюдаются отрицательные значения S^M (рис. 5, б), они захватывают слишком протяженную область концентраций. Невозможно предположить, что эффекты, связанные со стабилизацией, могут наблюдаться

* Эффекты, связанные со стабилизацией, должны, очевидно, уменьшаться с ростом температуры из-за разрушения структуры воды. Это в действительности и наблюдается (см. рис. 7, 9).

до концентрации пиридина 50 мол. %, когда структура воды наверняка разрушена. Вероятно, объяснение отрицательных значений S^M для этой системы состоит в том, что пиридин образует с водой очень прочные водородные связи. Действительно, H^M для этой системы велика и отрицательна по всей области концентраций пиридина. Такое объяснение подтверждают также колебательные спектры^{42, 43}. По-видимому, аналогичным образом нужно объяснять поведение термодинамических функций и в системах вода + диметилсульфоксид,^{44, 45} вода + диэтилформамид⁴⁶.

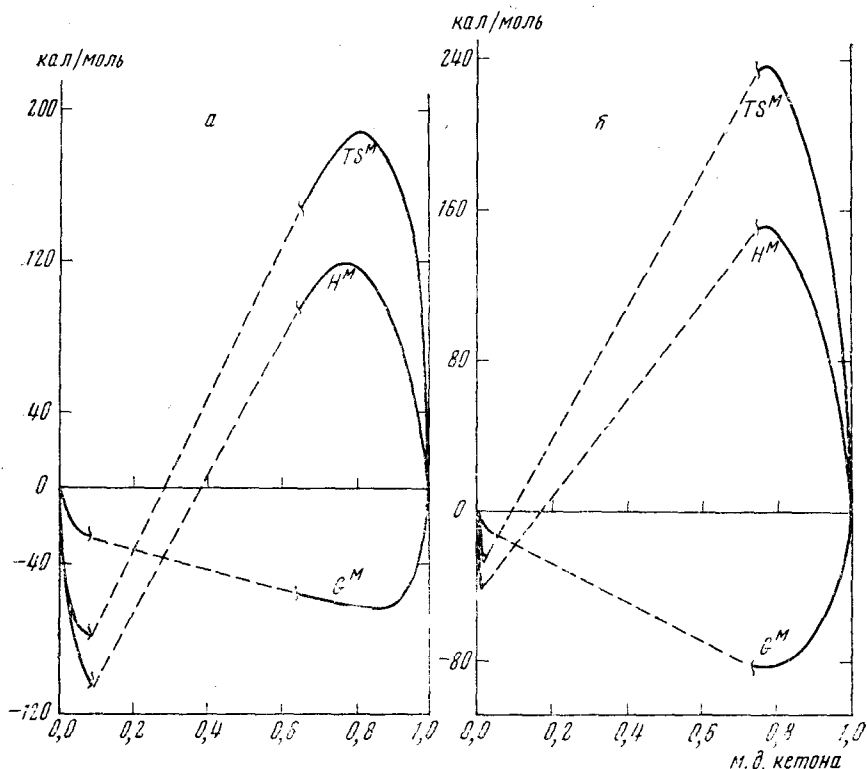


Рис. 11. Функции смешения в системах:
а — вода + метилэтилкетон 20°³⁴; б — вода + циклогексанон при 20°³⁴ (пунктир — область расслаивания)

Стабилизирующее действие неэлектролита, попадающего в пустоты водной структуры, должно ослабевать с ростом концентрации неэлектролита. Этим объясняется характерный S-образный вид зависимостей S^M и H^M в водных системах от концентрации: отрицательные вклады в S^M и H^M за счет стабилизации сменяются при больших концентрациях неэлектролита положительными вкладами за счет разрушения водородных связей вода — вода. Было бы весьма интересно установить концентрацию, соответствующую максимальной стабилизации или, что то же, оптимальному заполнению пустот. Обычно с этой точкой сопоставляются минимумы H^M , S^M или парциального избыточного объема \bar{V}_n^E . Однако здесь имеется трудность. Если стабилизирующее действие неэлектролита и процесс разрушения структуры описываются достаточно гладкими функциями концентрации, то экстремумы в H^M , S^M и \bar{V}_n^E не обязаны совпадать, поскольку они являются следствием наложения разных противоположно изменяющихся функций. При этом смысл

термина «максимальная стабилизация» становится весьма неопределенным. Такая ситуация в действительности как раз и имеет место. Например, в системе вода + диоксан при 25° минимум в парциальном избыточном объеме диоксана наблюдается при мольной доле неэлектролита 0,04⁴⁷, минимум в H^M — при 0,13, и минимум в S^M — при 0,12 (см. рис. 6, а). Экстремумы всех функций должны совпадать лишь в случае резкого изменения стабилизации с концентрацией, например, если имеет смысл говорить о точном моменте заполнения пустот. Но в таком случае нужно было бы искать дополнительные объяснения наблюдаемого разного положения экстремумов. Эту дилемму нельзя решить на основе только термодинамических данных. Первая точка зрения является более осторожной. Приняв ее, можно считать, что стабилизирующее действие неэлектролита вряд ли простирается дальше концентрации 0,10—0,15 м. д. неэлектролита.

Резюмируя все вышеизложенное, можно утверждать, что: 1) при малых концентрациях неэлектролита водные растворы обнаруживают уникальные свойства, проявляющиеся в том, что независимо от природы второго компонента энтропия и энтальпия смешения отрицательны; 2) эти факты свидетельствуют о коллективном упрочнении решетки водородных связей при добавлении к воде неэлектролита за счет увеличения энергии водородных связей или их числа.

3. ОБЛАСТЬ СРЕДНИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Рассмотрим теперь поведение термодинамических функций смешения в области концентраций неэлектролита 0,2 м. д. и выше, т. е. в области разрушения структуры воды. Прежде всего необходимо отметить существование участков малой кривизны на кривых зависимости G^M от концентрации, особенно отчетливо проявляющихся в системе вода + диоксан в области 0,25—0,6 м. д. диоксана (рис. 6, а). Они, как известно, свидетельствуют о тенденции системы к расслаиванию, т. е. о микрогетерогенном строении раствора. Такое поведение G^M само по себе не является исключительной особенностью водных смесей, поскольку участки малой кривизны на кривых $G^M(x)$ встречаются довольно часто в двойных системах с положительным отклонением от идеальности (см. напр. рис. 2; 3, а; 4, а; 5, а). Особые свойства водных растворов проявляются в необычном поведении парциальных энтальпий и энтропий смешения в области микрогетерогенности, а именно: 1) во всех системах (за исключением смесей вода + метанол) при не слишком высоких температурах $\overline{H}_{\text{воды}}^M$ и $\overline{S}_{\text{воды}}^M$ отрицательны в значительном интервале концентраций (см. рис. 6, б, подобное же поведение следует из рис. 5, б; 6—11); 2) в ряде водных систем наблюдается строго линейная зависимость H^M от концентрации и соответствующие ей горизонтальные участки на кривых $H_i^M(x)$ (см. рис. 6; 7, а; 9, б) *.

Первая особенность является действительно исключительным свойством водных растворов. Во всех рассмотренных неводных системах парциальная мольная энтропия смешения обоих компонентов всегда оказывается положительной. Нам удалось найти только одну систему, являющуюся исключением из этого правила: метанол + хлороформ (рис. 4, б). Отрицательные значения $\overline{H}_{\text{мет.}}^M$ и $\overline{S}_{\text{мет.}}^M$, очевидно, объясняются в этом случае образованием водородных связей метанола с хлороформом, которое может происходить без разрыва водородных связей спирт — спирт, т. е. причина аномального пове-

* Линейность $H^M(x)$ устанавливается весьма надежно. Так, в системе вода + диоксан на прямую хорошо укладываются 7 экспериментальных точек²⁹, а в системе вода + трет.-бутанол — 5 точек³².

дения термодинамических функций этой системы состоит в своеобразии донорно-акцепторных свойств спирта по отношению к протону, на что уже обращалось внимание в первой части. Таким образом, отрицательное значение парциальной энтропии смещения является типичным только для водных систем, и поэтому должно быть связано с особенностями структуры воды.

Сохранение отрицательного знака $\overline{H}_{\text{воды}}^M$ и $\overline{S}_{\text{воды}}^M$ в широком интервале концентрации, вплоть до 0,7 м. д. неэлектролита, свидетельствует о существовании в растворе при этих концентрациях областей, в которых молекулы воды имеют довольно высокую степень упорядоченности. Действительно, парциальная молярная энтропия воды, согласно определению, есть энтропия смещения большого объема раствора данной концентрации с одним молем воды. Если раствор представляет собой гомогенную смесь ассоциатов воды и неэлектролита, то вода при попадании в него должна разупорядочиваться, поскольку комплексы вода—неэлектролит слабее, чем вода—вода. Это приводит, в противоречие с опытом, к положительным значениям $\overline{H}_{\text{воды}}^M$ и $\overline{S}_{\text{воды}}^M$. Следовательно, мы вынуждены приписать раствору микрогетерогенную структуру, причем такую, что в ней имеются области (глобулы), где вода находится даже в более упорядоченном состоянии, чем в чистой воде. Попадание прилитой воды в эти области и приведет тогда к отрицательным значениям $\overline{S}_{\text{воды}}^M$ и $\overline{H}_{\text{воды}}^M$. Однако в такой гетерогенной системе возможен и другой механизм, приводящий к отрицательному знаку $\overline{S}_{\text{воды}}^M$ и $\overline{H}_{\text{воды}}^M$: прилитая вода может сдвинуть равновесие между глобулами и неупорядоченной фазой в сторону глобул. Поэтому утверждение о большей упорядоченности глобул по сравнению с чистой водой, возможно, является слишком сильным.

Подчеркнем, что вывод о существовании в водных растворах упорядоченных областей (глобул) имеет силу факта. Он с логической необходимостью следует из двух предпосылок: 1) отрицательного знака $\overline{S}_{\text{воды}}^M$ и $\overline{H}_{\text{воды}}^M$ и 2) утверждения, что ассоциаты вода — неэлектролит менее прочны, чем вода — вода. Первая предпосылка для перечисленных выше систем — экспериментальный фактор; достоверность второй следует из эндотермичности процесса растворения воды в чистых неэлектролитах (*n*-пропанол, *трет.*-бутанол, ацетоне, диоксане), а также доказывается спектроскопически для случая, когда неэлектролитом являются ацетон или диоксан^{42, 43}. Согласно этой логике у нас нет оснований считать, что глобулы имеются в системе вода + пиридин, поскольку здесь несправедлива вторая предпосылка^{42, 43}, и в системах спирт + неэлектролит, где не верна первая.

Рассмотрим теперь вопрос о природе упорядоченных глобул в водных растворах. Здесь мы, разумеется, не сможем остаться на уровне фактов и должны перейти к гипотетическим рассуждениям. Весьма правдоподобной кажется следующая картина. Малое количество неэлектролита, как мы видели, приводит к определенным изменениям водной структуры, при которых в результате коллективного взаимодействия молекул воды выигрывается энергия стабилизации. Когда неэлектролит после заполнения пустот начинает разрывать водородные связи вода—вода, то процесс непрерывного разрушения их пространственной решетки оказывается значительно менее выгодным, чем раздробление водной структуры на достаточно протяженные структурированные области, в которых оказывается еще возможной коллективная стабилизация. Иными словами, при средних концентрациях неэлектролиту становится более выгодно располагаться в промежутках между глобулами. При этом в растворе возникает своеобразное расслаивание: на «фазу» структурированной воды, в которой также находится небольшое количество неэлектролита (напри-

мер, в пустотах структуры), и на разупорядоченную «фазу», состоящую из молекул неэлектролита и ассоциирующих с ними отдельных молекул воды. Такое расслаивание на микрофазы мы будем называть микрорасслаиванием.

Важно еще раз подчеркнуть, что причиной возникновения глобул является выигрыш энергии за счет коллективных взаимодействий молекул воды, возможный благодаря определенной структуре глобулы*. Наличие энергии стабилизации означает, что глобулы представляют собой термодинамически устойчивые образования, и их нельзя рассматривать как флуктуации. Поэтому описанное здесь микрорасслаивание является весьма особым случаем тенденции растворов к расслаиванию, которая обычно понимается как развитые флуктуации концентрации.

Попробуем теперь понять, что означает вторая особенность поведения термодинамических функций смещения водных систем в области микрорасслаивания. Постоянство парциальных энтальпий проще всего объясняется, если считать, что добавляемый к системе неэлектролит (или вода) попадает все время в одинаковое молекулярное окружение, как это бывает, например, при истинном расслаивании. В случае микрорасслаивания это условие будет выполнено, если состав микрофаз (глобул и областей неупорядоченного раствора) остается постоянным в рассматриваемой области концентраций. Состав микрофаз должен тогда соответствовать граничным точкам линейного участка в H^M . Например для системы вода + диоксан микрофазы имеют составы: 0,25 м. д. диоксана + +0,75 м. д. воды и 0,6 м. д. диоксана + 0,4 м. д. воды.

Однако постоянства состава микрофаз при микрорасслаивании еще недостаточно, чтобы обеспечить линейность H^M . Необходимо кроме того принять, что при изменении концентрации раствора размеры глобул остаются постоянными и изменяется только их количество. Действительно, энтальпия рассматриваемой системы складывается из трех членов: 1) энтальпии молекул в разупорядоченной фазе; 2) энтальпии молекул в глобулах; 3) энтальпии взаимодействия этих двух «фаз». Если считать, что размеры глобул изменяются, два последних члена не будут линейно зависеть от концентрации, и необходимы специальные предположения, чтобы обеспечить линейность их суммы. В то же время постоянство размеров глобул автоматически влечет за собой линейность $H^M(x)$. Незменность размеров глобул не кажется странной, если учесть сделанное уже предположение о постоянстве состава микрофаз. Из него следует, что при изменении концентрации раствора молекулярное окружение глобулы не меняется. Изменяются лишь расстояния между глобулами, что не должно влиять на их размер.

Можно понять и причины неизменности состава микрофаз. Постоянство состава глобулы связано с ограниченным числом ее пустот. Постоянство же состава второй «фазы» обеспечивается тем, что при концентрации в ней воды больше некоторой критической из нее «выпадает» новая глобула. Это становится понятным, если вспомнить, что размеры глобул остаются постоянными в области микрорасслаивания, т. е. процесс распада, и, следовательно, образования глобулы является кооперативным.

Предлагаемая гипотетическая схема естественным образом объясняет, почему микрорасслаивание проявляется более четко в H^M , чем в G^M : кривизна G^M возникает из-за энтропии смещения, которая содержит нелинейный вклад от перестановок микрофаз. Такое рассуждение позволяет оценить по

* Мы не будем конкретизировать механизм коллективного взаимодействия. Франк^{48, 49}, который впервые ввел представление о глобулах (в чистой воде), считал, что это взаимная поляризация молекул воды, приводящая к усилению водородной связи.

порядку величины число молекул в глобуле. Если считать, что размеры обеих микрофаз равны, то максимальная энтропия их перестановок будет $\frac{S_{ид.}}{v}$, где $S_{ид.}$ — максимальная энтропия смешения идеального раствора, v — число молекул в глобуле. Эту величину нужно приравнять максимальному отклонению $S^M(x)$ (или, что то же, $\frac{G^M(x)}{T}$) от линейности в области микро-расслаивания. Для трех систем: вода + диоксан, вода + ацетон, вода + трет.-бутанол v приблизительно составляет 40—80 молекул.

С нашей моделью микро-расслаивания согласуется и тот экспериментальный факт, что избыточный объем раствора V^E не является линейной функцией концентрации в области микро-расслаивания⁴⁷ (в отличие от истинного расслаивания). Дело в том, что в V^E существенный вклад вносит свободный объем упаковки частиц разного сорта. Естественно думать, что свободный объем упаковки двух разных микрофаз в водных растворах отличается от свободных объемов упаковки молекул воды и неэлектролита. Это и приведет к нелинейному поведению $V^E(x)$.

Таким образом, и при средних концентрациях водные растворы проявляют особые свойства, которые нужно связать с наличием в растворе областей с высокой степенью упорядоченности (глобул). Глобулы, по-видимому, возникают вследствие коллективной стабилизации молекул воды и, вероятно, обладают (в некотором интервале концентраций) кооперативными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Матяш, В. И. Яшкичев, Ж. структ. химии, **5**, 13 (1964).
2. И. В. Персианова, В. В. Тарасов, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **3**, 4 (1960).
3. М. Н. Буслаева, О. Я. Самойлов, Ж. структ. химии, **4**, 502 (1963).
4. П. С. Ястремский, О. Я. Самойлов, Там же, **4**, 844 (1963).
5. К. А. Валиев, М. П. Емельянов, Там же, **5**, 7 (1964).
6. В. А. Михайлов, Там же, **9**, 397 (1968).
7. Г. Г. Маленков, Там же, **7**, 331 (1966).
8. С. А. Шукарев, Т. А. Толмачева, Там же, **9**, 21 (1968).
9. В. А. Михайлов, Там же, **2**, 677 (1961).
10. А. И. Алцыбеева, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Сб. Химия и термодинамика растворов, вып. 1, Изд. ЛГУ, 1964.
11. Е. П. Соколова, Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский, Сб. Химия и термодинамика растворов, вып. 2, Изд. ЛГУ, 1968.
12. F. Franks, D. J. G. Ives, Quart. Rev., **20**, 1 (1966).
13. F. Franks, in Physiko-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents, ed. by F. Franks, Heinemann Educational Books, London, 1967.
14. S. Murakami, K. Amaya, R. Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1776 (1964).
15. I. Brown, W. Fock, F. Smith, Austr. J. Chem., **17**, 1106 (1964).
16. Техническая энциклопедия, т. 7, 350-1, Изд. Советская энциклопедия, М., 1932.
17. I. R. McKinnon, A. G. Williamson, Austr. J. Chem., **17**, 1374 (1964).
18. K. W. Morcom, D. N. Travers, Trans. Faraday Soc., **62**, 2063 (1966).
19. G. Scatchard, F. G. Satkiewicz, J. Am. Chem. Soc., **86**, 130 (1964).
20. S. C. P. Hwa, W. T. Ziegler, J. Phys. Chem., **70**, 2572 (1966).
21. E. A. Moelwyn-Hughes, R. W. Missen, Там же, **61**, 518 (1957).
22. J.-E. A. Otterstedt, R. W. Missen, Trans. Faraday Soc., **58**, 869 (1962).
23. J. R. Goates, R. J. Sullivan, J. B. Ott, J. Phys. Chem., **63**, 589 (1959).
24. M. Magat, in Hydrogen Bonding, Ed. by Hadzi, Pergamon Press, London, 1959.
25. W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys., **3**, 158 (1935).
26. W. H. Pearce, D. P. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **60**, 779 (1938).
27. М. Мара, К. Бро, Изв. АН СССР, Сер. физ., **24**, 10 (1960).
28. M. Woycicka, Z. Kurtyka, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., **13**, 469 (1965).
29. J. R. Goates, R. J. Sullivan, J. Phys. Chem., **62**, 188 (1958).

30. В. П. Белоусов, Е. П. Соколова, Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим., **1966**, № 16, 90.
31. Е. П. Соколова, А. Г. Морачевский, Там же, **1967**, № 16, 110.
32. J. Kentamaa, E. Tommila, M. Martti, Ann. Acad. Sci. Fenn., **A2**, 3 (1959).
33. G. Scatchard, G. F. Satkiewicz, J. Am. Chem. Soc., **86**, 133 (1964).
34. Е. П. Соколова, А. Г. Морачевский, Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим., **1967**, № 22, 98.
35. G. Nemethy, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., **36**, 3401 (1962).
36. R. A. Pierotti, J. Phys. Chem., **69**, 281 (1965).
37. M. L. McGlashan, R. P. Rastogi, Trans. Faraday Soc., **54**, 496 (1958).
38. E. R. Kearns, J. Phys. Chem., **65**, 314 (1961).
39. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
40. В. А. Михайлов, Ж. структ. химии, **8**, 189 (1967).
41. В. А. Михайлов, Л. И. Пономарева, Там же, **9**, 12 (1968).
42. Ю. И. Наберухин, С. И. Шуйский, Там же, **8**, 606 (1967).
43. E. Greinacher, W. Lüttke, R. Mescke, Ztschr. Elektrochem. **59**, 23 (1955).
44. J. Kenttämä, J. J. Lindberg, Suomen Kem., **33(2)B**, 32 (1960).
45. J. M. G. Cowie, P. M. Todorowski, Canad. J. Chem., **39**, 2240 (1961).
46. Е. Н. Васенко, Доклады Львовск. политехн. ин-та, **1**, 84 (1955).
47. H. Schott, J. Chem. Eng. Data, **6**, 19 (1961).
48. H. S. Frank, Proc. Roy. Soc., **A247**, 481 (1958).
49. H. S. Frank, Federat. Proc., **24**, S-1 (1965).

Институт химической
кинетики и горения,
Новосибирск
