

УДК 532.732

ОБЪЕМЫ СМЕШЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

А. А. Тагер, Л. В. Адамова

Обобщены результаты исследований по объемам смешения в системах жидкость — жидкость и в растворах полимеров. Рассмотрены причины изменения объема и его влияние на термодинамические параметры растворения.

Библиография — 131 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Общие представления о влиянии изменения объема при смешении на термодинамические параметры	618
II. Объемы смешения и свободный объем	620
III. Изменение объема при смешении жидкостей	620
IV. Объемы смешения при растворении полимеров	627
V. Влияние температуры на величину объемов смешения и критические температуры растворения	628
VI. Теории растворов и объемы смешения	630

I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЛИЯНИИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА ПРИ СМЕШЕНИИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Первые работы по объемам смешения жидкостей принадлежат Менделееву^{1, 2}, докторская диссертация которого была посвящена доказательствам основных положений его теории растворов, в частности, представлений об изменении объема при смешении компонентов. Впоследствии было получено много аналогичных данных, которые, однако, долго оставались без должного внимания, так как величины объемов смешения невелики, и считалось возможным ими пренебрегать. Поэтому в основу всех теорий растворов (теория регулярных растворов Гильдебранда, теория строго регулярных растворов Гуггенгейма и др.) было положено допущение о постоянстве объема при растворении. Теоретически рассчитанные значения внутренней энергии смешения (ΔU) приравнивались энтальпии смешения (ΔH). На этом основании, например, было получено широко известное уравнение Скотчарда — Гильдебранда³

$$\Delta U = \Delta H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2, \quad (1)$$

где V — объем раствора φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов в растворе, δ_1 и δ_2 — параметры растворимости компонентов, равные корню квадратному из плотности энергии когезии (ПЭК); $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$.

Согласно уравнению (1), растворение может быть только эндотермическим ($\Delta H > 0$), и при равенстве значений δ компоненты должны смешиваться с нулевым тепловым эффектом. В действительности ни первое, ни второе положения не оправдываются. Одной из причин этого является изменение объема при смешении; величина и знак изменения оказывают существенное влияние на термодинамические параметры. Это легко показать, воспользовавшись уравнением состояния⁴

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2)$$

Подставив (2) в уравнение

$$(\Delta H^m)_p = (\Delta U)_p + p(\Delta V^m)_p, \quad (3)$$

получим:

$$(\Delta H^m)_p = (\Delta U^m)_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot (\Delta V^m)_p. \quad (4)$$

Производная $(\partial U/\partial V)_T \equiv p$ — внутреннее давление жидкости или реального газа, зависящее от величины межмолекулярного взаимодействия. Для не очень полярных органических жидкостей величина p составляет ~ 3500 атм, для воды 12 000 атм, для ртути $\sim 40\,000$ атм⁵. Производная $(\partial p/\partial T)_v \equiv \gamma$ — термический коэффициент давления, связанный с коэффициентом изотермической сжимаемости β_T и коэффициентом термического расширения α_p соотношением

$$\gamma = \alpha_p/\beta_T. \quad (5)$$

Для жидкостей γ колеблется в пределах от 10 до 14 атм/град. Следовательно, даже если изменение объема при растворении $(\Delta V^m)_p$ действительно очень мало, второй член уравнений (4) равен $(\Delta V^m)_p \cdot 3000$ (атм · см³) (при комнатной температуре) и вносит значительный вклад в величину $(\Delta H^m)_p$. Поэтому значение $(\Delta U^m)_v$, которое рассчитывается теоретически или определяется экспериментально при постоянном объеме, может существенно отличаться от величины $(\Delta H^m)_p$, определяемой при постоянном давлении. Так, например, для системы бензол — циклогексан, содержащей по 0,5 моля каждого компонента, $(\Delta V^m)_p = 0,65$ см³, $(\Delta H^m)_p = 182$ кал, $(\Delta U^m)_v = 131$ кал.⁶

Отличаются также значения энтропии смешения, измеренные при постоянных объеме и давлении⁴. Они связаны друг с другом соотношением (6):

$$T(\Delta S^m)_p = T(\Delta S^m)_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (\Delta V^m)_p. \quad (6)$$

Отрицательные значения энтальпии, или теплота смешения часто обусловлены отрицательным знаком $(\Delta V^m)_p$, т. е. уменьшением объема при растворении.

Изменение объема, наблюдающееся при смешении жидкостей, является причиной существования нижней критической температуры растворов (НКТР) особого типа, открытой Роулинсоном^{7,8} для растворов компонентов, которые близки по химическому строению, но отличаются размерами молекул. Такие системы как додекан — этан, n -гексадекан — n -гексан расслаиваются при нагревании до температур, значительно превышающих температуру кипения более летучего компонента. Этот тип НКТР характерен для растворов полимеров, так как в этом случае молекулы компонентов особенно резко отличаются по размерам⁸. Механизм расслаивания полимерных систем будет рассмотрен ниже.

Таким образом, изменение объема при растворении или смешении играет чрезвычайно большую роль. Это понятно, так как ничтожно малые изменения в расстояниях между молекулами могут явиться причиной огромных изменений в энергии взаимодействия, которая обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени. Поэтому в последние годы резко возрос интерес к измерениям объема при смешении низкомолекулярных жидкостей друг с другом и растворении полимеров.

II. ОБЪЕМЫ СМЕШЕНИЯ И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

Изменение объема при смешении веществ является следствием изменения свободного объема, так как собственный объем молекул при этом практически не изменяется. Под свободным объемом понимают объем, не занятый собственным объемом молекул данного вещества. Наиболее правильно, по нашему мнению, его представлять, как это предлагают Гильдебранд⁹ и Бонди¹⁰, в виде разности между объемом одного моля вещества, измеренным при данной температуре (V_T) и собственным объемом молекул, содержащихся в одном моле (V_w):

$$V_E = V_T - V_w. \quad (7)$$

Объем V_w подсчитывают как сумму объемов входящих в данную молекулу атомов и атомных группировок с учетом перекрыwania оболочек атомов, вступающих в химическую связь. Схема такого расчета приведена в¹¹; там же имеются табличные данные по инкрементам объемов, т. е. по объемам различных атомных группировок. Гильдебранд⁹ называет свободный объем, рассчитанный по уравнению (7) «пустым объемом» или объемом пустот V_E . Френкель¹² предложил другой способ вычисления свободного объема — как разности между объемом тела при данной температуре V_T и его объемом при 0°K V_0 (в предположении наиболее плотной упаковки):

$$V_f = V_T - V_0. \quad (8)$$

Рассчитанное по (8) значение объема V_f , который по Гильдебранду представляет собой «объем расширения», отличается от значений V_E , рассчитанных по (7).

Согласно современным представлениям, изменение свободного объема при смешении жидкостей или растворении твердых тел может быть обусловлено тремя причинами: 1) различие в энергии когезии между молекулами компонентов; 2) различие в размерах молекул; 3) различие в форме молекул. Последние два фактора называют геометрическими. На их роль впервые обратил внимание Д. И. Менделеев, который писал, что при растворении могут происходить процессы, подобные смешению зерен или шаров разного размера: «меньшие зерна или шары поместятся в промежутке больших шаров известным образом, и тогда сокращение объема можно легко продемонстрировать»².

Общее изменение объема, наблюдающееся при растворении, представляют в виде суммы двух слагаемых^{13, 14}:

$$\Delta V_{\text{общ}}^m = \Delta V_{\text{взаим}}^m + \Delta V_{\text{геом}}^m$$

($\Delta V_{\text{взаим}}^m$ — изменение объема, обусловленное первой причиной).

III. ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ СМЕШЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

В работе¹⁵ систематизированы имеющиеся данные по объемам смешения для 800 систем жидкость — жидкость. Из представленной автором таблицы следует, что всего 20 систем образуются без изменения объема (т. е. $\Delta v^m = 0$)*. Это системы, компоненты которых близки между собой и по химическому строению, и по размерам и форме молекул (системы толуол — ксилол, *o*-ксилол — *n*-ксилол и др.). Для подавляю-

* При рассмотрении растворов обычно пользуются средними термодинамическими параметрами: средняя молярная энтальпия смешения $\Delta h^m = \Delta H^m / (n_1 + n_2)$, средний молярный объем смешения $\Delta v^m = \Delta V^m / (n_1 + n_2)$, где n_1 и n_2 — числа молей компонентов в растворе.

щего числа двухкомпонентных систем $\Delta v^m \neq 0$. Их значения могут отличаться друг от друга на три порядка (от $0,002 \text{ см}^3/\text{моль}$ для системы бензол — CCl_4 до $2,23 \text{ см}^3/\text{моль}$ для раствора триэтиламина в метаноле) и иметь разные знаки.

Первоначально предполагали, что изменение объема при растворении обусловлено только разницей энергий когезии компонентов. Так, если энергия когезии между разнородными молекулами $2\varepsilon_{12}$ больше, чем между однородными ($\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}$), то разнородные молекулы должны больше притягиваться друг к другу, что должно приводить к уменьшению объема (т. е. $\Delta v^m < 0$). Наоборот, если энергия когезии между однородными молекулами больше, чем между разнородными, то в растворе молекулы должны находиться на больших расстояниях, чем в веще-

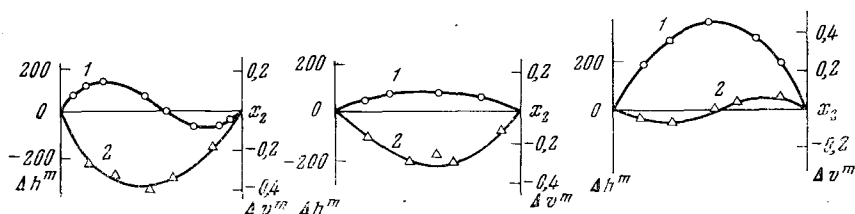


Рис. 1. Зависимости энтальпий Δh^m (1) и средних объемов Δv^m (2) смешения от мольной доли второго компонента x_2 для систем: а — ацетон — изопропанол; б — изопропанол — пропионитрил; в — этанол — ацетонитрил¹⁹

стве, что должно сопровождаться расширением при растворении ($\Delta v^m > 0$). Одновременно с этим может происходить изменение внутренней энергии системы:

$$-\Delta u^m \sim K[-\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} + 2\varepsilon_{12}];$$

$$\text{если } |2\varepsilon_{12}| > |\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}|, \text{ то } \Delta u^m < 0;$$

$$\text{если } |2\varepsilon_{12}| < |\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}|, \text{ то } \Delta u^m > 0$$

Следовательно знаки Δu^m и Δv^m должны совпадать.

Поскольку $\Delta h^m = \Delta u^m + P\Delta v^m$, то существовало представление, что знаки теплот и объемов смешения должны также быть одинаковыми, т. е. что экзотермическому смешению отвечает сжатие, а эндотермическому — расширение^{2, 16-18}.

В работе¹⁹ показано, что это не так. Данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что разница в энергиях когезии компонентов не является единственной причиной изменения объема при растворении; оно определяется и геометрическими факторами. Роль геометрических факторов была продемонстрирована на примере ряда систем. Так, Марч²⁰⁻²² в качестве модельного вещества с большими сферическими молекулами использовал октаметилциклотетрасилоксан, а с малыми — бензол и CCl_4 . Для этих систем наблюдалось эндотермическое смешение и сжатие, которое в данном случае является результатом только более плотной упаковки.

Роль геометрического фактора в «чистом» виде отчетливо проявляется в системах, где молекулы имеют идентичное химическое строение и разные размеры, например, для растворов нормальных алканов. Смешение алканов друг с другом при комнатной температуре сопровождается поглощением тепла, тем большим, чем больше разница в размерах молекул смешиваемых компонентов^{23, 24}. На основании этого экспериментального факта Бренстед²⁵ сформулировал принцип конгруэнт-

ности, выражающийся уравнением

$$\Delta h^m = B(n_1 - n_2)^2 x_1 x_2, \quad (9)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов в растворе, n_1 и n_2 — количества атомов углерода в молекулах n -алканов, B — постоянная.

Если бы дело было только в энергиях когезии, то можно было бы ожидать расширения при смешении n -алканов. В действительности, смешение n -алканов друг с другом сопровождается сжатием тем большим, чем больше разница в размерах молекул смешиваемых компонентов^{26–30}; это иллюстрируется рис. 2. Следовательно, для смесей

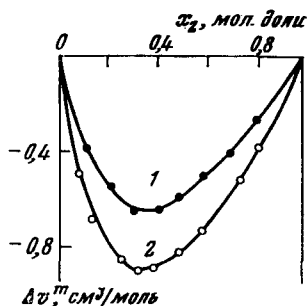


Рис. 2

Рис. 2. Средние объемы смешения Δv^m систем: 1 — n -гексан — n -гексадекан; 2 — n -пентан — n -гексадекан²⁶

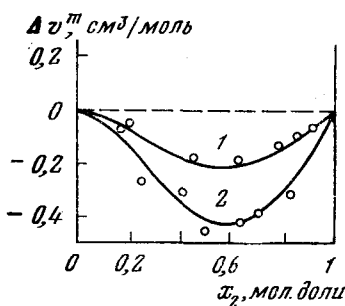


Рис. 3

Рис. 3. Средние объемы смешения систем: 1 — ацетон — ацетилацетон; 2 — ацетон — ацетонилацетон³⁶

алканов $\Delta h^m > 0$, а $\Delta v^m < 0$. Соотношение этих величин таково, что внутренняя энергия смешения, рассчитанная по уравнению $\Delta h^m = \Delta u^m + P\Delta v^m$, всегда положительна, т. е. при смешении алканов внутренняя энергия систем возрастает²⁴. Положительное значение Δu^m в таких системах обусловлено тем, что основным видом взаимодействия между компонентами является дисперсионное взаимодействие, аддитивно складывающееся вдоль по длине цепочкообразных молекул. Энергия когезии в гомологическом ряду n -алканов возрастает, а энергия контактов разнородных молекул $2\epsilon_{12}$ меньше, чем однородных ($\epsilon_{11} + \epsilon_{22}$). Для таких систем сжатие обусловлено только геометрическими факторами; однако при комнатной температуре оно не настолько велико, чтобы изменить знак теплового эффекта растворения, т. е. величины Δu^m и Δh^m положительны.

Положительные значения внутренней энергии смешения и отрицательные величины объемов смешения наблюдаются также при смешении циклических углеводородов друг с другом^{33, 34} (табл. 1). Следовательно, и в этом случае сжатие обусловлено геометрическими причинами. Так, при смешении двух соседних гомологов значение Δu^m сравнительно невелико, но оно возрастает по мере увеличения разницы в числе атомов углерода в молекуле углеводорода; при этом, как правило, возрастает сжатие. Исключение составляет система циклопентан — циклогексан, образующаяся с расширением. Однако соотношение абсолютных величин Δu^m и Δv^m таково, что знаки Δh^m для этих систем получаются разными, и очень трудно выявить какую-либо закономерность.

Роль геометрического фактора проявляется и при смешении таких жидкостей, между молекулами которых кроме дисперсионного имеется

ТАБЛИЦА 1

Средние энергии (Δu^m , кал/моль), объемы (Δv^m , см³/моль) и энтальпии (Δh^m , кал/моль) смешения для смесей циклических углеводов³³

Система	Δu^m	Δv^m	Δh^m
Циклогептан — циклооктан	1,7	—0,03	—0,7
Циклопентан — циклогексан	3,1	0,042	6,2
Циклогексан — циклогептан	4,3	—0,034	1,7
Циклопентан — циклогептан	6,9	—0,102	—0,4
Циклогексан — циклооктан	12,0	—0,128	1,7
Циклопентан — циклооктан	13,2	—0,30	—10,1

диполь-дипольное взаимодействие. Это очень наглядно показано Мирсом³⁵ при изучении объемов и теплот смешения двух изомерных диэфиров: бутандиолдиацетата (БДА) и диэтилсукцината, молекулы которых являются по существу димерами этилацетата. Метиленовая группа CH_2 и атом кислорода обладают одинаковым числом электронов на внешней орбитале. Поэтому дисперсионное взаимодействие при каждом контакте между молекулами этих двух диэфиров одинаково. Они обладают одинаковыми диполь-дипольным взаимодействием и размерами. Поэтому эти диэфиры смешиваются друг с другом атермически без изменения объема. При смешении каждого из них с этилацетатом тепловой эффект также нулевой, но наблюдается сжатие, обусловленное разницей в размерах смешиваемых молекул.

Все приведенные факты свидетельствуют о том, что при смешении веществ близкого химического строения, отличающихся размером молекул, наблюдается сжатие ($\Delta v^m < 0$), в то время как $\Delta h^m \geq 0$. Так, смешение ацетона с ацетилацетоном и ацетонилацетоном сопровождается поглощением тепла и сжатием³⁶ (рис. 3). Во всех этих случаях сжатие обусловлено чисто геометрическими факторами.

При смешении веществ, отличающихся химическим строением, знаки энтальпий и объемов смешения, как правило, совпадают. Так, смешение алканов с алифатическими эфирами сопровождается поглощением тепла и расширением, величины которых возрастают с ростом длины молекулы углеводорода или углеводородного радикала³⁷. Поглощение тепла и расширение наблюдаются при смешении CCl_4 с хлороформом, хлорбензолом, *n*-гексана с ацетоном^{23, 38, 39}. Во всех перечисленных системах один из компонентов является более полярным, чем другой, и энергия, затрачиваемая на разрушение связей между диполями, оказывается больше выигрыша за счет большой энергии когезии между разнородными молекулами. В результате внутренняя энергия системы возрастает, и одновременно процесс сопровождается расширением ($\Delta h^m > 0$ и $\Delta v^m > 0$).

Более сложные закономерности наблюдаются для систем, в которых возможно образование сольватированных комплексов за счет водородных связей или взаимодействия π -электронов. Системы, в которых могут образовываться водородные связи, в соответствии с классификацией Белоусова и Морачевского²³, совпадающей с классификацией Пиментела и Мак-Клеллена⁴⁰, можно разделить на четыре группы.

1. Системы, в которых только один компонент склонен к образованию водородных связей (смеси спиртов, кислот, аминов с нормальными углеводородами и CCl_4). Для этих систем характерны эндотермические тепловые эффекты, поскольку определяющим процессом при образова-

нии раствора является разрыв водородных связей между молекулами полярного компонента. Однако объемы смешения могут иметь разные знаки. Так, растворение *n*-спиртов в нормальных углеводородах сопровождается расширением, вызванным меньшей энергией когезии между разнородными молекулами по сравнению с однородными. Это особенно четко видно, если смешивать спирт и углеводород, имеющие молекулы одинакового размера. В этом случае роль геометрического фактора сведена к минимуму и эффект определяется только разницей в энергии когезии, поэтому $\Delta h^m > 0$ и $\Delta v^m > 0$ ^{41, 42}.

Если разнородные молекулы отличаются не только химическим строением, но и формой, определяющим снова становится геометрический фактор: спирты, амины смешиваются с CCl_4 со сжатием, несмотря на то, что $\Delta h^m > 0$ ⁴³⁻⁴⁶.

2. Системы, один из компонентов которых обладает только протонодонорными, другой — только протоноакцепторными группами, т. е. водородные связи могут возникать только между разнородными молекулами. Это растворы кетонов, альдегидов, третичных аминов в хлороформе и в других подобных соединениях. Они образуются всегда экзотермически ($\Delta h^m < 0$) и, как правило, со сжатием^{45, 23, 47}. Однако имеются и исключения. Так, экзотермическое смешение хлороформа с метилацетатом сопровождается расширением. В этом случае снова преваляющую роль играет геометрический фактор: молекулы хлороформа, по-видимому, не могут образовать достаточно плотную упаковку с молекулами метилацетата ($\Delta V_{\text{геом}}^m > 0$, $\Delta V_{\text{взаим}}^m < 0$, $\Delta V_{\text{общ}}^m > 0$).

3. Системы, один компонент которых обладает одновременно протонодонорными и протоноакцепторными группами (кислоты, спирты, вода, вторичные амины), а другой — только группами одного из этих типов (ацетон, хлороформ и др.). В таких системах разрыв водородных связей между однородными молекулами может частично или полностью компенсироваться образованием новых водородных связей между молекулами разного сорта. Поэтому знаки тепловых эффектов могут быть разными и могут изменяться с составом раствора. Сложный характер носит и изменение объема. Например, смешение *n*-спиртов с ацетоном сопровождается поглощением тепла, обусловленным разрушением структуры спирта, однако при этом наблюдается не расширение, а сжатие. Следовательно $|\Delta V_{\text{геом}}^m| > |\Delta V_{\text{взаим}}^m|$. При смешении спиртов с хлороформом Δh^m меняет знак с изменением состава раствора, причем в большей области составов наблюдается экзотермическое смешение, которое сопровождается расширением⁴⁸.

4. Системы, в которых оба компонента обладают и протонодонорными, и протоноакцепторными группами. Это смеси спиртов друг с другом, спиртов с кислотами, аминами. При их смешении основную роль играет размер алкильного радикала. Чем он больше, тем больше энергия дисперсионного взаимодействия, и проявляются уже свойства, присущие алканам. Поэтому спирты смешиваются друг с другом, так же как *n*-алканы, с поглощением тепла. Но в противоположность смесям *n*-алканов в этом случае наблюдается расширение, т. е. эффект взаимодействия преваляет над геометрическим фактором ($\Delta V_{\text{взаим}}^m > 0$ и $|\Delta V_{\text{взаим}}^m| > |\Delta V_{\text{геом}}^m|$). Расширение тем больше, чем больше разница в размерах молекул спиртов⁴⁹.

Особый интерес представляют растворы воды. Известно, что молекулы H_2O способны к образованию пространственной сетки водородных связей, вследствие чего вода имеет достаточно четко выраженную те-

траэдрическую структуру⁵⁰, включающую большие пустоты, в которые могут внедряться молекулы других компонентов. Поэтому растворение большинства веществ в воде сопровождается сжатием¹⁵. Это относится к водным растворам спиртов, ацетона и даже углеводов. Смешение воды с метанолом и этанолом сопровождается значительным выделением тепла и сильным сжатием^{51, 52}. Очевидно в этом случае и $\Delta V_{\text{взаим}}^m < 0$ и $\Delta V_{\text{геом}}^m < 0$. По мере увеличения размера алкильного радикала экзотермический эффект и величина сжатия уменьшаются: *n*-бутанол с водой ограниченно смешивается с поглощением тепла, но сжатие по-прежнему имеет место, так же как и при смешении воды со спиртами, имеющими более длинные молекулы¹⁵. Здесь снова проявляется превалирующая роль геометрического фактора.

Во всех предыдущих примерах выделение тепла (уменьшение энтальпии) было обусловлено либо большой энергией взаимодействия между разнородными молекулами, либо большой величиной сжатия. Иная картина наблюдается при взаимодействии с водой *n*-алканов. Они растворяются в воде в очень небольших количествах, и этот процесс сопровождается выделением тепла и сжатием, которое обусловлено не сильным взаимодействием между разнородными молекулами, а образованием мельчайших кристаллических кластеров воды около молекул углеводов^{53, 54} (так называемая гидрофобная связь).

В заключение рассмотрим растворы, компонентами которых являются ароматические вещества, способные к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям за счет π -электронов бензольного кольца. Ароматические соединения являются самоассоциированными жидкостями, и энергия, затраченная на разрушение этих ассоциатов при растворении в нормальных углеводородах, не компенсируется. Поэтому смешение ароматических углеводов с алифатическими, алициклическими и друг с другом обычно сопровождается расширением и поглощением тепла^{55–58}. Это наблюдается даже в такой системе как бензол — толуол⁵⁸, которую часто относят к идеальным растворам. Но для нее $\Delta v^m = 0,35 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta h^m = 15 \text{ кал/моль}$. Типичный график концентрационной зависимости Δh^m и Δv^m для смесей ароматических углеводов приведен на рис. 4. Однако ароматические углеводороды, молекулы которых имеют удлиненную форму, смешиваются с бензолом со сжатием. Например, смешение бензола с дибензилом сопровождается нулевым тепловым эффектом и сжатием^{15, 23}; здесь опять основную роль играет геометрический фактор.

При растворении бензола в CCl_4 наблюдаются положительные энтальпии и объемы смешения, которые возрастают с ростом температуры: $\partial \Delta h^m / \partial T > 0$ и $\partial \Delta v^m / \partial T > 0$ (рис. 5). Это связывают⁵⁹ с образованием при 239 К химического соединения за счет взаимодействия π -электронов бензольного кольца и пустых *d*-уровней атома Cl в молекуле CCl_4 , которое диссоциирует при повышении температуры.

При смешении ароматических углеводов с веществами, молекулы которых содержат полярные группы, могут образовываться комплексы за счет взаимодействия π -электронов ароматических колец с протондонорными группами. По-видимому, и эти комплексы при обычных температурах не очень прочны, и взаимодействие между разнородными молекулами оказывается слабее, чем между однородными. Поэтому смешение бензола с этилацетатом сопровождается поглощением тепла и расширением, однако величины этих эффектов значительно меньше, чем для растворов этилацетата в *n*-алканах³⁷.

Для системы бензол — этилбензоат положительные значения энтальпии смешения еще более уменьшаются за счет взаимодействия

между ароматическими кольцами компонентов, при этом смешение сопровождается сжатием.

Наличие метилзаместителей в кольце, приводящее к увеличению электронодонорной способности ароматического соединения и возникновению дипольного момента, обуславливает возможность дополнительных взаимодействий в растворе. Поэтому смешение этилбензоата с толуолом происходит менее эндотермически и с большим сжатием, чем с бензолом ³⁷.

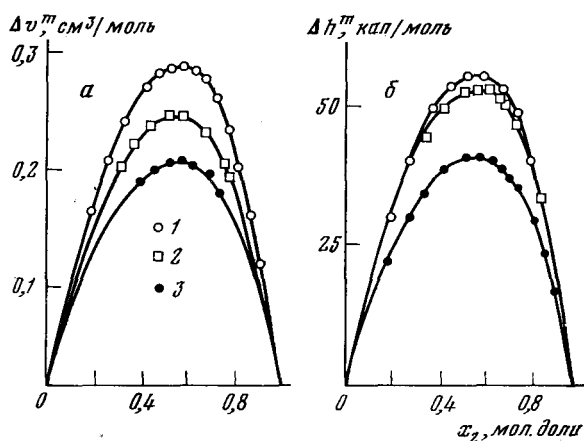


Рис. 4. Средние объемы Δv^m (а) и энтальпии Δh^m (б) смешения для систем бензол — изомеры ксилола ⁵⁵: 1 — мета-; 2 — орто-; 3 — пара-ксилол

В серии работ ⁶¹⁻⁶⁶ измерены объемы и теплоты смешения ароматических углеводородов с ароматическими аминами. Для большинства изученных систем знаки избыточных объемов и теплот положительны. По мнению авторов, это говорит о том, что энергия, требуемая для разрыва водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ аминов и $\pi-\pi$ -связей самих ароматических углеводородов, превосходит энергию образования новых контактов типа $\text{N}-\pi$.

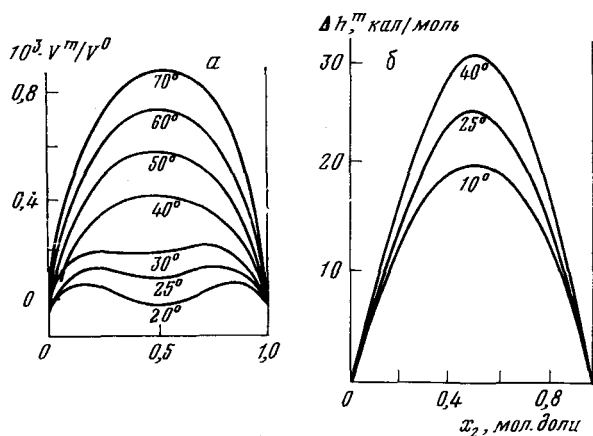


Рис. 5. Отношение объемов растворов V^m к сумме объемов компонентов V^0 (а) ⁵⁹ и средние энтальпии смешения Δh^m (б) ⁶⁰ для систем бензол — CCl_4 при разных температурах

Если энергия разрушения связей чистых компонентов компенсируется энергией образования π -связей между различными ароматическими соединениями, то наблюдается атермическое смешение. Примером является система бензол — пиридин, которая, однако, образуется со сжатием.

Молекулы ароматических соединений, обладая электронодонорными (протоноакцепторными) свойствами, способны образовывать водородные связи со спиртами, однако эти связи значительно слабее, чем водородные связи между молекулами спиртов. Поэтому смешение бензола со спиртами сопровождается поглощением тепла и расширением^{23, 67}.

Все перечисленные выше факты свидетельствуют о том, что при смешении подавляющего большинства жидкостей объемы меняются не аддитивно и что большую роль при этом играют геометрические факторы.

IV. ОБЪЕМЫ СМЕШЕНИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Первые работы по объемам смешения полимерных растворов, опубликованные в 1958 г.⁶⁸, показали, что растворение полиизобутилена (ПИБ) в *n*-гептане и полистирола (ПС) в этилбензоле сопровождается сжатием. Впоследствии были измерены объемы смешения и для других полимерных растворов⁶⁹⁻⁷¹. В табл. 2 показаны знаки объемов и

ТАБЛИЦА 2

Критические температуры растворения*, средние энтальпии Δh^m и объемы Δv^m смешения для систем полимер — растворитель

Полимер	Растворитель	ВКТР, °C	НКТР, °C	Δh^m	Δv^m
Полиизобутилен (ПИБ)	изооктан	—	162 ⁹²	<0 ⁷²	<0 ⁷¹
ПИБ	бензол	23 ⁹²	160 ⁹²	>0 ¹⁰⁴	>0 ⁷¹
Полистирол (ПС)	этилбензол	—	295 ⁹⁶	<0 ¹⁹⁶	<0 ⁷¹
ПС	циклогексан	32 ⁹⁵	206,5 ⁹⁵	<0 ^{104, 106}	<0 ⁷¹
Поливинилацетат (ПВА)	этилацетат	—	204 ⁹⁶	<0 ⁸⁶	<0 ⁷¹
ПВА	метанол	—3 ⁹⁶	209 ¹⁰³	>0 ¹⁰⁸	<0 ⁷¹
Полиоксипропилендиол (ПОПД)	<i>n</i> -гексан	44 ¹⁰²	—	>0 ⁸²	=0 ⁸²
ПОПД	вода	—	45 ⁸²	<0 ⁸²	<0 ⁸²

* ВКТР и НКТР — соответственно верхняя и нижняя критические температуры растворения.

энтальпий смешения для некоторых полимерных растворов. Прежде всего бросается в глаза неподчинение растворов высокомолекулярных углеводов в низших алканах правилу конгруэнтности Бренстеда (уравнение (9)), согласно которому при $n_1 \gg n_2$ должен был бы наблюдаться очень большой эндотермический эффект²⁵. В действительности растворение полимеров часто сопровождается выделением тепла, что впервые было показано в⁷²; в то же время $\Delta u^m > 0$ ⁶⁹. Это с несомненностью показывает, что отрицательные значения Δh^m обусловлены отрицательными значениями Δv^m , которые в данном случае обусловлены только разницей в размерах смешиваемых компонентов.

Свободный объем полимера всегда меньше свободного объема его низкомолекулярного аналога, так как при полимеризации межмолекулярные связи длиной 3—4 Å заменяются на химические. При смешении полимера с низкомолекулярной жидкостью и образовании раствора полимер расширяется (ему предоставляется свободный объем растворителя), а растворитель сжимается. Однако эти эффекты не сбалансированы. Если превалирует второй эффект, то растворение сопровождается сжатием, если первый — расширением.

При идентичном строении молекул полимера и растворителя, когда энергии когезии одинаковы для однородных и разнородных молекул, основная роль принадлежит геометрическому фактору — процесс сопровождается сжатием^{69-71, 73, 74}, что и является причиной экзотермического эффекта. Если звенья молекул полимеров отличаются по химическому строению от молекул растворителя, то начинает играть роль разница в энергии когезии. Менее сильное взаимодействие между разнородными, чем между однородными молекулами, приводит к положительным значениям внутренней энергии, объема и энтальпии. Поэтому один и тот же полимер в одних растворителях растворяется со сжатием,

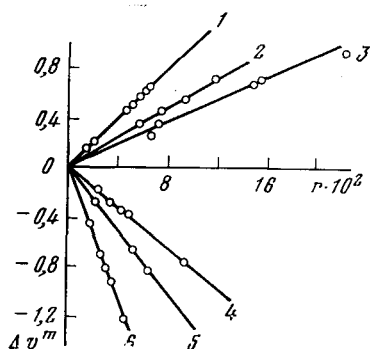


Рис. 6

Рис. 6. Изменение объемов в растворах полиизобутилена⁶⁹; растворители: 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — хлорбензол; 4 — циклогексан; 5 — метилциклогексан; 6 — *n*-гептан

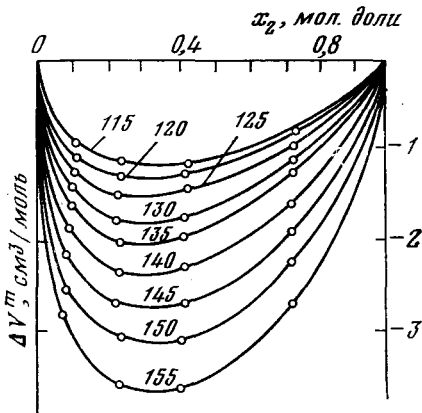


Рис. 7

Рис. 7. Средние объемы смешения системы метан — изопентан (цифры на кривых показывают температуру в К⁸⁴)

в других — с расширением. Это видно из представленных на рис. 6 данных, полученных Бианки с сотр.⁶⁹.

Натуральный каучук растворяется в бензоле, так же как низкомолекулярные углеводороды, с расширением. Сжатие наблюдается обычно при растворении рыхлоупакованных полимеров, например ПС^{71, 75-77}, а также при растворении полиэфиров в воде и CCl_4 ⁶⁸⁻⁸³. Так, например, полиоксизтилен и полиоксипропилендиолы растворяются в воде со сжатием⁸², что может быть обусловлено внедрением их молекул в структуру воды. Сжатие, наблюдающееся при их растворении в CCl_4 , очевидно связано с образованием более плотной упаковки молекул вследствие разницы в их размерах^{80, 83}.

Таким образом, полимеры, так же как и низкомолекулярные вещества, растворяются либо со сжатием, либо с расширением.

В. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ ОБЪЕМОВ СМЕШЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ

Величина объема смешения зависит от температуры, причем Δv^m может становиться с повышением температуры как более отрицательным, так и более положительным. Так, для растворов жидких алканов отрицательные значения Δv^m возрастают с повышением температуры.

Это отчетливо показано в работе ⁸⁴ и представлено на рис. 7. Аналогичная картина наблюдается для системы *n*-гексан — *n*-гексадекан. В этих системах основным видом взаимодействия является дисперсионное, которое от температуры не зависит ⁸⁵. Следовательно, значение Δu^m с температурой не должно изменяться, и увеличение отрицательных значений Δu^m приводит к изменению энтальпии смешения. Так, при комнатной температуре *n*-гексан с *n*-гексадеканом смешиваются с поглощением тепла, которое уменьшается с повышением температуры ^{86, 87}; Δh^m меняет знак при 64°, и при более высоких температурах растворение становится экзотермическим.

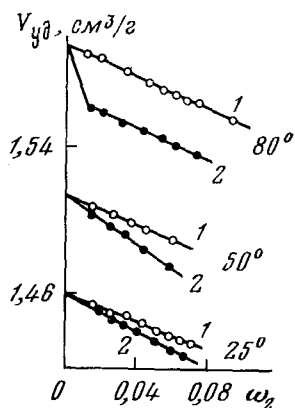


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость удельных объемов системы полиизобутилен-октан от весовой доли полимера в растворе ω_2 ; 1 — аддитивные значения удельных объемов растворов $V_{уд}^{ад}$; 2 — экспериментальные значения удельных объемов растворов $V_{уд}^{эксп}$

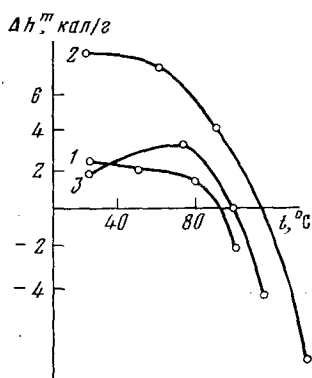


Рис. 9

Рис. 9. Температурная зависимость средних энтальпий смешения Δh^m для систем: 1 — полиизобутилен — бензол; 2 — поливинилацетат-метанол; 3 — полистирол — циклогексан (весовая доля полимера в растворе $\omega_2=0,8$)

Увеличение сжатия при повышении температуры обусловлено разницей коэффициентов объемного термического расширения компонентов, которая зависит от разницы их свободных объемов. Свободный объем более высокомолекулярного компонента меньше, чем низкомолекулярного, вследствие чего величина термического коэффициента второго компонента больше, чем первого. Однако, находясь в растворе, низкомолекулярный компонент не может так же расширяться при нагревании, как в свободном состоянии; поэтому по мере повышения температуры он оказывается в состоянии, близком к состоянию сконденсированного газа. Это приводит к ассоциации его молекул и в конечном итоге к разделению однофазного раствора на две фазы, т. е. к появлению нижней критической температуры растворения, которая лежит в области температур выше $T_{кип}$ более летучего компонента. Существование НКТР этого типа наблюдается для растворов углеводородов (*n*-гексан — *n*-гексадекан); такая НКТР характерна для растворов всех полимеров, так как коэффициент объемного расширения последних на порядок меньше, чем у низкомолекулярных жидкостей. Для многих полимерных растворов с повышением температуры сжатие возрастает (рис. 8), соблюдаются термодинамические критерии НКТР, в

частности $\Delta h^m < 0$. Лежащие в области 160—300° НКТР этого типа обнаружены для многих систем полимер — растворитель⁹⁰⁻¹⁰⁰.

Для растворов низкомолекулярных веществ, содержащих полярные компоненты, с повышением температуры сжатие уменьшается; такое поведение обнаружено, в частности, для смесей спиртов с фенолом, анилином, формальдегидом⁴⁴. Это обычно связывают с разрушением водородных связей между разнородными молекулами.

Пригожин и Дефей¹⁰¹ проанализировали связь между знаком объема смешения и типом критических температур растворения. Они пришли к выводу, что для растворов низкомолекулярных соединений могут наблюдаться четыре случая:

1. ВКТР: $\Delta h^m > 0$; $\Delta S^m > 0$; а) $\Delta v^m > 0$, б) $\Delta v^m < 0$
2. НКТР: $\Delta h^m < 0$; $\Delta S^m < 0$; а) $\Delta v^m > 0$, б) $\Delta v^m < 0$.

Наиболее часто встречаются системы типа 1а и 2б, существует некоторое число систем типа 1б; примеров систем типа 2а неизвестно. Приведенные в табл. 2 данные показывают, что среди систем полимер — растворитель типичными являются экзотермические системы с НКТР, образующиеся со сжатием, и системы с ВКТР, образующиеся с поглощением тепла и расширением; имеются системы с ВКТР, для которых $\Delta h^m > 0$ и $\Delta v^m < 0$.

Если система обладает и ВКТР, и НКТР, то Δh^m с температурой обязательно меняет знак (рис. 9).

VI. ТЕОРИИ РАСТВОРОВ И ОБЪЕМЫ СМЕШЕНИЯ

Несмотря на огромный экспериментальный материал, показывающий отсутствие аддитивности объема раствора, большинство теорий растворов было основано на предположении о неизменности объема при смешении. Это является одной из причин несовпадения теоретических результатов с экспериментом. Влияние изменения объема сказывается в тех случаях, когда остальные термодинамические параметры растворения измеряют при постоянном давлении (наиболее распространенный случай). Этот вопрос обсуждается в третьем издании книги Гильдебранда, Скотта и Прауэница¹⁰⁹. Хорошо известно, что уравнение Скотт-Чарда — Гильдебранда справедливо только для наиболее простых систем типа CCl_4 — SiCl_4 ¹¹⁰. Даже для смесей углеводородов это уравнение не оправдывается, не говоря о более сложных системах. В этой связи очевидна необходимость учета изменения объема.

Впервые такой учет был сделан Пригожиным¹¹¹⁻¹¹³, который применил принцип соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами. Теория Пригожина в ее первоначальном виде была очень сложна и долгое время ею не пользовались, пока Хиджманс¹¹⁴ и Паттерсон¹¹⁵ не представили ее в более простом виде, в котором она изложена в ряде статей и книг^{85, 116}. В теории Пригожина цепная молекула рассматривается как последовательность из r жестких квазисферических сегментов, поведение которых отличается от поведения свободных сегментов вследствие наличия между ними химических связей. Это приводит к существенным особенностям таких систем, а именно:

1. Поверхность каждого сегмента только частично свободна для межмолекулярных взаимодействий; остальная часть ее блокирована соседними сегментами той же самой молекулы, валентно связанными с данным сегментом. Поэтому число внешних контактов молекул меньше, чем в случае свободных сферических сегментов.

2. Наличие химических связей между сегментами ограничивает их подвижность, поэтому число степеней свободы каждого валентно свя-

занного сегмента (c) меньше числа степеней свободы свободного сегмента.

В теории рассматриваются только внешние или конфигурационные свойства жидкостей, т. е. свойства, зависящие от внешних степеней свободы (поступательное, вращательное движение), а также заторможенное внутреннее вращение в молекуле, которое авторы¹¹⁵ представляют как наложение крутильных колебаний на переходы между различными состояниями вращательных изомеров. Энергия внешних контактов сегментов выражается потенциалом Ленарда — Джонса:

$$\varphi(R) = 4\epsilon^* [(\sigma^*/R)^{12} - (\sigma^*/R)^6], \quad (10)$$

где ϵ^* — энергия контакта сегментов при 0° ; σ^* — расстояние, на котором этот контакт осуществляется (диаметр сферы действия); R — расстояние между молекулами.

Нормирующими параметрами служат так называемые молекулярные единицы: для внутренней энергии — величина $u_0 = Nq\epsilon^*z$, представляющая собой энергию контактов всех N молекул (z — координационное число); для объема — величина $v_0 = Nr\sigma^{*3}$; для энтропии — величина $s_0 = 3NcR$ (здесь R — константа Больцмана) и т. д. Приведенные величины выражаются следующим образом:

Приведенная внутренняя энергия	$\tilde{U} = U/Nq\epsilon^*$;
Приведенный объем	$\tilde{V} = V/Nr\sigma^{*3}$;
Приведенная энтропия	$\tilde{S} = S/3NcR$;
Приведенная температура	$\tilde{T} = T/T_0 = 3cRT/q\epsilon^*$.

Приведенная температура определяется как отношение кинетической энергии вещества к его энергии когезии ze^* . Она зависит от величины параметра c/q , который Пригожин называет структурным фактором, так как это отношение непосредственно связано со свободным объемом, являющимся важной характеристикой структуры вещества.

При переходе к растворам делается предположение об аддитивности всех нормирующих параметров. Так

$$\langle v_0 \rangle = x_1 v_{01} + x_2 v_{02} \quad (11)$$

$$\langle u_0 \rangle = x_1 u_{01} + x_2 u_{02} \quad (12)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов v_{01} , v_{02} и u_{01} , u_{02} — их параметры приведения; $\langle v_0 \rangle$ и $\langle u_0 \rangle$ — параметры приведения раствора. При таких предположениях приведенная температура раствора $\langle \tilde{T} \rangle$ может быть выражена уравнением

$$\langle \tilde{T} \rangle = \varphi_1 \tilde{T}_1 + \varphi_2 \tilde{T}_2, \quad (13)$$

где \tilde{T}_1 и \tilde{T}_2 — приведенные температуры компонентов; φ_1 и φ_2 — их объемные доли.

Объем смешения рассчитывается по уравнению

$$\Delta v^m = \langle v_0 \rangle \{ \tilde{V} - [\varphi_1 \tilde{V}_1 + \varphi_2 \tilde{V}_2] \}, \quad (14)$$

где \tilde{V} , \tilde{V}_1 и \tilde{V}_2 — приведенные объемы соответственно раствора и компонентов. Расчеты, сделанные по уравнению (14), показывают, что смешение веществ, состоящих из близких по химическому строению и отличающихся размерами цепных молекул, должно сопровождаться сжатием.

Для гомологических рядов алканов (от метана до полиэтилена), полистирола (от димера до бесконечно большой молекулярной массы), полиэтиленоксидов, полидиметилсилоксанов, фторированных алканов

показано¹¹⁷⁻¹²⁰, что экспериментальные данные по температурной зависимости объемов смешения ложатся на единую кривую. Следовательно, принцип соответственных состояний может быть применен и к полимерным жидкостям, и даже к полимерным стеклам. Из сделанных для растворов некоторых полимеров расчетов следует, что они образуются со сжатием¹¹⁶.

Таким образом, теория Пригожина показала принципиальную возможность расчета объема смешения, а также других термодинамических функций. Однако эти расчеты затруднены вследствие трудности количественного выбора параметров q , c , ϵ^* , σ^* .

Значительным шагом вперед явилась развитая Флори и сотр.¹²¹⁻¹²⁴ теория растворов, в основе которой лежат все предпосылки теории Пригожина, но параметры приведения имеют ясный физический смысл и могут быть взяты из таблиц. Основным параметром приведения в так называемой новой теории Флори, или теории Флори — Пригожина, является собственный объем сегмента v^* , представляющий собой сумму объемов всех входящих в него атомов, или собственный объем молекул $V^* = rv^*$ (r — число сегментов в молекуле); он отличается от фактически занимаемого молекулами объема на величину свободного объема.

Согласно Гильдебранду⁹, объем одного моля вещества может быть представлен суммой собственного объема его молекул V_w и свободного объема или объема пустот V_E (стр. 620). Если общий объем, занимаемый N цепными молекулами, поделить на число сегментов в этом объеме (Nr), то получится локальный объем, приходящийся на сегмент

$$v = V/Nr. \quad (15)$$

Приведенный объем равен

$$\tilde{v} = v/v^* = V/V^* = M/dV^*, \quad (16)$$

где V — объем 1 моля вещества, M — его молекулярная масса, d — плотность.

Используя функцию распределения Тонкса¹²⁵ для двумерной системы из N жестких частиц и применив ее к одномерной системе построенных в одну линию жестких сегментов, авторы^{114, 115} получили уравнение состояния для жидкости с цепными несферическими молекулами:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}}; \quad (17)$$

при $p=0$ (это близко к атмосферному давлению $p=1$) уравнение (17) принимает более простой вид:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{4/3}}. \quad (18)$$

Дифференцируя уравнение (18) по температуре, получаем выражение, включающее производную $\partial V/\partial T$, которая связана с объемным термическим коэффициентом расширения α ; в результате получаем уравнение:

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)}. \quad (19)$$

Уравнение (19) позволяет, зная α вещества и температуру опыта, рассчитать приведенный объем \tilde{v} . Далее по уравнению (16) рассчитывают собственный объем сегмента и по уравнению (18) — приведенную температуру.

Задача, которую ставят авторы^{114, 115}, сводится к расчету термодинамических свойств растворов на основании свойств компонентов. При этом для выражения концентрации раствора вводятся два параметра: доля сегментов φ_i и доля мест θ_i . Параметры φ_2 и θ_2 второго компонента вычисляются по уравнениям (20) и (21):

$$\varphi_2 = m_2 v_{уд2}^* / (m_1 v_{уд1}^* + m_2 v_{уд2}^*), \quad (20)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = (S_2/S_1) \varphi_2 / [\varphi_1 + (S_2/S_1) \varphi_2], \quad (21)$$

где m_1 и m_2 — массы компонентов $v_{уд1}^*$ и $v_{уд2}^*$ — параметры приведения удельного объема S_2/S_1 — отношение поверхностей смешиваемых моле-

Рис. 10. Объемы смешения систем бензол — алициклические углеводороды¹³⁰; сплошные кривые — данные эксперимента; пунктир — теоретические данные

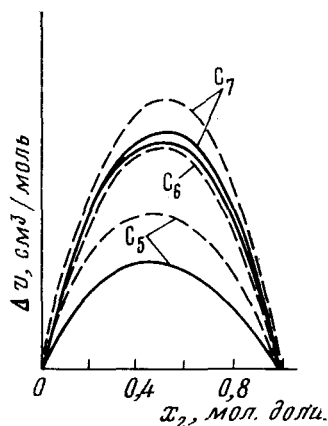


Рис. 10

Рис. 11. Относительные объемы смешения растворов; а — полиизобутилена в *n*-алканах⁷⁴; 1 — в *n*-гексане, 2 — в *n*-октане, 3 — в *n*-декане, 4 — в *n*-гексадекане; б — натурального каучука в бензоле⁷⁵; полистирола в циклогексане⁷⁶. Сплошные линии — эксперимент, пунктир — расчет по теории Флори

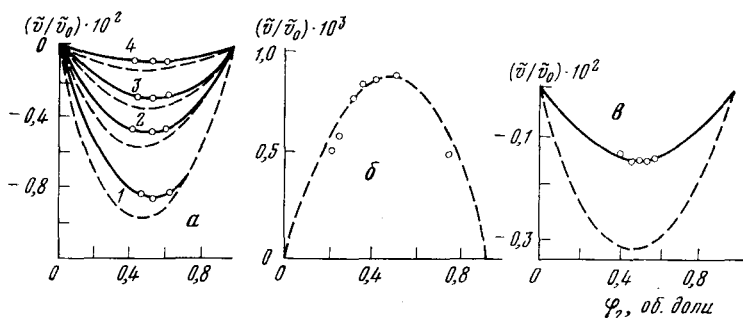


Рис. 11

кул, величина которого рассчитывается из модельных представлений. Так, например, молекулу алкана моделируют цилиндром, имеющим средний радиус 2,49 Å и длину $l^* = 1,19n + 1,32$, где n — число атомов углерода. Эти размеры соответствуют кристаллографическим радиусам и собственному объему V^* молекул *n*-алканов.

Приведенный объем раствора рассчитывают по уравнению

$$\frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{4/3}} = \tilde{T} = (\varphi_1 p_1^* T_1^* + \varphi_2 p_2^* T_2^*) / (\varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12}), \quad (22)$$

где X_{12} — энергетический параметр взаимодействия компонентов, а ад-

дитивное значение объема раствора по уравнению:

$$\tilde{v}_0 = \varphi_1 \tilde{v}_1 + \varphi_2 \tilde{v}_2. \quad (23)$$

Приведенный объем смешения подсчитывается как разность между приведенным объемом раствора \tilde{v} и приведенным аддитивным значением:

$$\Delta \tilde{v}^m = \tilde{v} - \tilde{v}_0. \quad (24)$$

Флори и сотр.¹²¹⁻¹²³ предложили уравнения, позволяющие рассчитывать парциальные энтальпии, энтропии смешения ($\overline{\Delta H}_i$; $\overline{\Delta S}_i$; и разность химических потенциалов компонентов $\Delta \mu_i$), а Абе и Флори¹²⁴ показали, что все эти теоретические уравнения могут быть применены к смесям не только цепных, но и сферических молекул (CCl_4 , бензол, циклогексан, неопентан, TiCl_4 , SnCl_4 и т. д.).

Новая теория Флори проверена для большого числа смесей низкомолекулярных жидкостей и для растворов полимеров. Показано, что для смесей *n*-алканов^{121, 122} и алканов с циклическими углеводородами¹²⁴, смесей сферических молекул¹²⁴, углеводов с фторпроизводными, растворов изооктана в CCl_4 и циклогексане¹²⁶⁻¹²⁹ бензола и CCl_4 в толуоле и ксилоле⁵⁵ теория Флори всегда предсказывает правильный знак изменения объема и в большинстве случаев значения $\Delta \tilde{v}^m$, близкие к экспериментальным (рис. 10). Из рис. 11 видно, что и для растворов полимеров теория удовлетворительно описывает экспериментальные данные: в частности, для системы натуральный каучук — бензол⁷³ значения $\Delta \tilde{v}^m$, рассчитанные по уравнению (24), практически совпадают с опытными; для растворов полиизобутилена в *n*-алканах⁷⁴ теория предсказывает правильный знак объема смешения, однако значения $\Delta \tilde{v}^m$ не совпадают. Еще большее различие экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta \tilde{v}^m$ наблюдается для растворов полистирола⁷⁶, хотя знак $\Delta \tilde{v}^m$ теория предсказывает правильно.

Все сказанное выше свидетельствует о том, что смешение жидкостей и растворение полимеров сопровождается изменением объема, которое вносит весомый вклад во все термодинамические потенциалы. При этом даже малый вклад изменения объема может вызвать сильные эффекты, например разделение фаз при нагревании раствора.

Эффект сжатия при смешении жидкостей и растворении полимеров приводит к возникновению в растворе флуктуаций концентраций, дальнейший рост которых приводит к возникновению таких организованных структур, как ассоциаты или сольваты. Эти организованные самопроизвольно образующиеся структуры относятся к типу так называемых диссипативных структур, рассматриваемых в современной термодинамике необратимых процессов¹³⁰⁻¹³¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 1, ГосНТИхимлит, М.—Л., 1947.
2. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 4. ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937.
3. Г. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.
4. I. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth, London, 1959.
5. А. Ф. Иоффе, Н. Н. Семенов, Курс физики, т. 4, ГОНТИ, 1933.
6. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», М., 1967.
7. I. S. Rowlinson, P. I. Freeman, Pure Appl. Chem., 2, 329 (1961).
8. P. I. Freeman, I. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20 (1960).
9. I. H. Hildebrand, Discus. Faraday Soc., 1953, № 15, 9.
10. A. Bondi, J. Phys. Chem., 58, 929 (1954).
11. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», М., 1971.
12. Я. И. Френкель, Собрание избранных трудов. т. 3, Изд. АН СССР, 1952.
13. R. P. Rastogi, I. Nath, I. Misra, J. Phys. Chem., 71, 1277 (1967).
14. R. K. Nigam, P. P. Singh, Trans. Faraday Soc., 65, 950 (1969).
15. R. Battino, Chem. Rev., 71, 1 (1971).

16. I. Prigogine, V. Mathot, J. Chem. Phys., 20, 49 (1952).
17. V. Mathot, A. Desmiter, Там же, 21, 782 (1953).
18. R. Thacer, I. S. Rowlinson, Там же, 21, 2242 (1953).
19. R. Thacer, I. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 50, 1036 (1954).
20. K. N. Marsh, Trans. Faraday Soc., 64, 883 (1968).
21. K. N. Marsh, J. Chem. Thermodynam., 2, 359 (1969).
22. P. I. Levien, K. N. Marsh, Там же, 2, 227 (1970).
23. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, «Химия», Л., 1970.
24. H. F. Stoecki, I. G. Fernandez-Garcia, C. G. Boissonas, Trans. Faraday Soc., 62, 3044 (1966).
25. I. N. Brønsted, I. Koefoed, Mat.-fys. medd. Kgl. danske vid. sels kab., 22, 1 (1946).
26. A. Desmiter, I. H. Van der Waals, Rec. trav. chim., 77, 53 (1958).
27. I. D. Ibanies, C. T. Liu, J. Phys. Chem., 67, 1388 (1963).
28. T. Holleman, Physica, 27, 585 (1963).
29. Ch. Harrison, I. Winnick, J. Chem. Eng. Data, 12, 174 (1967).
30. M. L. Sims, I. Winnick, Там же, 14, 164 (1969).
31. M. L. Shane'a, F. B. Canfield, Trans. Faraday Soc., 64, 2281 (1968).
32. A. Blinowska, W. Brostow, J. Chem. Thermodynam., 7, 787 (1975).
33. L. M. Duc, Z. Abdellan, H. F. Stoecki, Helv. Chim. Acta, 56, 2513 (1973).
34. M. B. Ewing, K. N. Marsh, J. Chem. Thermodynam., 6, 1087 (1974).
35. P. Meares, Trans. Faraday Soc., 45, 966 (1949).
36. K. Nakanishi, H. Touhara, K. Sato, M. Madao, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2536 (1968).
37. I. P. E. Groltier, D. Ballet, A. Viillard, J. Chem. Thermodynam., 6, 895 (1974).
38. M. L. McGlashan, J. E. Prue, I. E. J. Sainsbury, Trans. Faraday Soc., 50, 1284 (1954).
39. G. P. Johari, J. Chem. Eng. Data, 14, 470 (1969).
40. Дж. Пиментал, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
41. H. C. Van Ness, C. Soczek, N. Kochar, J. Chem. Eng. Data, 12, 346 (1967).
42. K. N. Marsh, C. Burfitt, J. Chem. Thermodynam., 7, 955 (1975).
43. S. Otin, M. Gracia, C. Gutierrez Losa, J. chim. phys. et phys. chim. biol., 70, 1232 (1973).
44. K. Nakanishi, M. Shirai, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1634 (1970).
45. G. C. Paraskevopoulos, R. W. Missen, Trans. Faraday Soc., 58, 869 (1962).
46. I. E. Otterstedt, R. W. Missen, Там же, 58, 879 (1962).
47. P. Boule, Compt. rend., C268, 5 (1969).
48. D. A. Brandt, S. D. O'Neill, R. W. Missen, Trans. Faraday Soc., 62, 2355 (1966).
49. A. E. Pope, H. D. Pflug, B. Dacre, G. C. Benson, Canad. J. Chem., 45, 2665 (1967).
50. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 1957.
51. А. И. Алцыбеева, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, в сб. Химия и термодинамика растворов, Изд. ЛГУ, стр. 45.
52. A. G. Mitchell, W. F. H. Winne-Jones, Discuss. Faraday Soc., 1953, № 15, 161.
53. H. S. Frank, M. L. Evans, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
54. G. Namethy, M. A. Schraga, Там же, 36, 3382 (1962).
55. J. Singh, H. D. Pflug, G. C. Benson, J. Phys. Chem., 72, 1939 (1968).
56. L. Romani, M. I. Paz Andrade, Anales de Quimica, 70, 422 (1974).
57. T. M. Letcher, J. Chem. Thermodynam., 7, 205 (1975).
58. M. D. Pena, J. N. Delgado, Anales de Quimica, 70, 678 (1974).
59. S. E. Wood, J. P. Prusie, J. Am. Chem. Soc., 67, 480 (1945).
60. J. R. Goates, R. J. Sullivan, J. B. Ott, J. Phys. Chem., 63, 589 (1959).
61. W. Woycicki, K. W. Sadovska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 16, 147 (1968).
62. W. Woycicki, K. W. Sadovska, Там же, 16, 329 (1968).
63. W. Woycicki, K. W. Sadovska, Там же, 15, 365 (1968).
64. W. Woycicki, K. W. Sadovska, Там же, 16, 413 (1968).
66. W. Woycicki, K. W. Sadovska, Там же, 16, 531 (1968).
67. K. N. Marsh, C. Burfitt, J. Chem. Thermodynam., 7, 955 (1975).
68. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысуева, Научн. докл. высшей школы, 1, 135 (1958).
69. U. Bianchi, G. Guniberty, Polymer, 7, 151 (1966).
70. C. H. Baker, W. B. Brown, G. Gee, Там же, 3, 215 (1962).
71. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипоткина, Г. И. Флорова, Высокомолекуляр. соед., А13, 654 (1971).
72. G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, J. Polymer Sci., 57, 79 (1962).
73. B. E. Eichinger, P. I. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035, 2053, 2061, 2066 (1968).
74. P. I. Flory, I. L. Ellenson, B. E. Eichinger, Macromolecules, 1, 279 (1968).
75. P. I. Flory, H. Hocker, Trans. Faraday Soc., 67, 2258 (1971).
76. H. Hocker, P. I. Flory, Там же, 67, 2270 (1971).

77. H. Hocker, H. Shih, P. I. Flory, Там же, 67, 2275 (1971).
78. I. S. Clunie, I. F. Goodman, P. S. Symons, Там же, 65, 287 (1969).
79. A. Teramoto, S. Kusamizu и др. Macromol. Chem., 90, 78 (1966).
80. R. W. Kershaw, G. N. Malcolm, Trans. Faraday Soc., 64, 323 (1967).
81. O. R. Bruce, G. N. Malcolm, J. Chem. Thermodynam., 1, 183 (1963).
82. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, В. Н. Кузнецов, Т. А. Плюснина, В. В. Солдатов, М. В. Цилипоткина, Высокомолек. соед., А14, 1991 (1972).
83. G. N. Malcolm, C. E. Baird, G. R. Bruce, K. G. Kheyne, R. W. Kershaw, M. C. Pratt, J. Polymer Sci., A2, 7, 1945 (1969).
84. A. I. Davenport, I. S. Rowlinson, G. Saville, Trans. Faraday Soc., 62, 322 (1966).
85. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», М., 1978.
86. I. A. Friend, I. A. Larkin, A. Maroudas, M. L. McGlashan, Nature, 198, 683 (1963).
87. Th. Holleman, Physica, 29, 274 (1963).
88. A. I. Davenport, I. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 59, 78 (1963).
89. D. Patterson, Rubber Chem. Technol., 40, 1 (1967).
90. A. H. Liddel, F. L. Swinton, Discus. Faraday Soc., 1970, № 49, 115.
91. I. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., B2, 879 (1964).
92. I. M. Bardin, D. Patterson, Polymer, 10, 247 (1969).
93. G. Delmas, D. Patterson, Там же, 7, 513 (1966).
94. G. Allen, C. H. Baker, Там же, 6, 181 (1965).
95. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661 (1968).
96. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Там же, Б12, 789 (1970).
97. C. D. Marat, I. S. Rowlinson, Polymer, 7, 525 (1966).
98. D. Patterson, G. Delmas, T. Somcynsky, Там же, 8, 503 (1967).
99. Л. С. Болотников, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б10, 235 (1968).
100. В. М. Андреева, А. А. Тагер, и др., Там же, Б11, 555 (1969).
101. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.
102. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Т. А. Савченко, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б14, 265 (1972).
103. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, и др., Там же, Б13, 231 (1972).
104. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова, Там же, Б10, 601 (1968).
105. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, М. В. Цилипоткина, Л. В. Адамова, А. А. Бахарева, Л. В. Демидова, Там же, А12, 1320 (1970).
106. E. Jenkel, K. Gorke, Z. Electrochem., 60, 579, 1956.
107. H. Daust, M. Rinfret, Canad. J. Chem., 32, 492 (1954).
108. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, в сб. Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1972, вып. 2(31), стр. 112.
109. J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, Regular and Related Solutions, Van Nostrand — Reinhold, Princeton, N. G., 1970.
110. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гос. изд. техн.-теорет. лит., М., 1956.
111. I. Prigogine, и др., The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
112. I. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, Discus. Faraday Soc., 1953, № 15, 93.
113. I. Prigogine, A. Bellemans, C. Naar-Colin, J. Chem. Phys., 26, 751 (1957).
114. J. Hijmans, Physica, 27, 433 (1961).
115. S. N. Battacharyya, D. Patterson, T. Somcynsky, Там же, 30, 1276 (1964).
116. Д. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А11, 1814 (1967).
117. R. Simha, A. J. Havlik, J. Am. Chem. Soc., 86, 197 (1964).
118. V. S. Nanda, R. Simha, J. Chem. Phys., 41, 3870 (1964).
119. R. Simha, R. F. Boyer, Там же, 37, 1003 (1962).
120. V. S. Nanda, R. Simha, T. S. Somcynsky, J. Polymer Sci., C12, 277 (1966).
121. P. I. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Am. Chem. Soc., 86, 3507, 3515 (1964).
122. R. A. Orwoll, P. I. Flory, Там же, 89, 6814, 6822 (1967).
123. P. I. Flory, Там же, 87, 1833 (1965).
124. A. Abe, P. I. Flory, Там же, 87, 1838 (1965).
125. L. Tonks, Phys. Revs., 50, 955 (1936).
126. R. Battino, J. Phys. Chem., 70, 3408 (1966).
127. L. Washington, R. Battino, Там же, 72, 4496 (1968).
128. R. Battino, Там же, 72, 4503 (1968).
129. G. C. Benson, J. Singh, Там же, 72, 1347 (1968).
130. П. Тленсдорф, И. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, «Мир», М., 1973.
131. I. Prigogine, R. Lefever, Experimentia Suppl., 18, 101 (1971).