

УДК 547.495.2:(54-145.2:544.35.03)

**ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ  
И ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА МОЧЕВИНЫ.  
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗОТОПИИ**

© 2010 В.П. Королёв\*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 22 декабря 2008 г.*

Рассчитаны коэффициенты термического расширения  $\alpha$ , изотермической сжимаемости  $\beta_T$  и внутреннее давление  $\pi$ -систем  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  при 278, 298 и 318 К и аквамоляльности  $m \leq 1,5$ . Обсуждены изменения изотопных разностей  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta_T$  и  $\Delta\pi$  при изменении концентрации растворенного вещества и температуры. В отличие от  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\pi$  величина  $\Delta\beta_T$  уже при 298 К слабо зависит от концентрации мочевины, а при 318 К  $\Delta\beta_T$  от  $m$  не зависит. Производная  $\partial\pi/\partial T$  увеличивается при разбавлении раствора, понижении температуры и при переходе от протиевой к дейтериевой системе, что соответствует увеличению структурированности. Показано, что изотопная разность для параметра Грюнайзена при исследованных температурах и концентрациях не зависит от содержания мочевины.

**Ключевые слова:** мочевины, водные растворы, термические коэффициенты, внутреннее давление.

Объемные (термические) коэффициенты содержат информацию о влиянии температуры и давления на межчастичные взаимодействия в жидкостях. Структура жидкости зависит от межчастичных взаимодействий и в этом смысле коэффициенты термического расширения  $\alpha$  и изотермической сжимаемости  $\beta_T$  являются структурно-чувствительными характеристиками. Так, в широком интервале температур  $\alpha(\text{D}_2\text{O}) < \alpha(\text{H}_2\text{O})$ , а  $\beta_T(\text{D}_2\text{O}) > \beta_T(\text{H}_2\text{O})$  [1–3], что можно связать с большей структурированностью тяжелой воды. Интересно отметить, что при  $T > 378$  К  $\alpha(\text{D}_2\text{O})$  становится больше  $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ , т.е. происходит смена знака изотопной разности [1]. Считают, что более структурированный растворитель  $\text{D}_2\text{O}$  в то же время более подвержен влиянию температуры [3].

Зная  $\alpha$  и  $\beta_T$ ,

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{E}{V}, \quad (1)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{K_T}{V}, \quad (2)$$

можно рассчитать такую фундаментальную характеристику жидкости, как внутреннее давление

$$\pi = T\alpha / \beta_T = TE / K_T. \quad (3)$$

Если в (1) и (2)  $V$  — молярный объем, то  $E$  и  $K_T$  — тоже молярные свойства: расширяемость и сжимаемость.

Внутреннее давление таких жидкостей, как  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , представляет интерес как мера неспецифического межмолекулярного взаимодействия [3, 4]. Температурный коэффициент внут-

\* E-mail: korolev@isuct.ru

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения (4) для систем  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  [10] (1-я строка) и  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  (2-я строка)

$\phi_\infty^0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\theta_\phi$ , К	$s_f$	$b_0$	$\theta_b$ , К	$s_f$	$T_0$ , К
54,873±0,140	2,874±0,061	0,036	8,065±0,699	26,93±1,51	0,01	227,15
55,613±0,202	3,150±0,088	0,024	8,065	26,67±0,23	0,01	233,15

ренного давления было предложено рассматривать как структурно-чувствительную характеристику [5—7].

Настоящая работа продолжает исследование свойств систем  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  [8—11]. Ранее были получены соотношения для расчета кажущегося молярного объема мочевины  $\phi_V(m, T)$  в h- и d-системах. Было показано, что

$$\phi_V = \phi_V^0 + bm^{1/2}, \quad (4)$$

где  $m$  — аквамолярность. Далее были предложены уравнения для зависимости параметров (4) от температуры [10]:

$$\phi_V^0 = \phi_\infty^0 [1 - \theta_\phi^{1/2} / (T - T_0 + \theta_\phi)]^{1/2}, \quad (5)$$

$$b = b_0 [\theta_b / (T - T_0 + \theta_b)]^{5/2}. \quad (6)$$

Параметры соотношений (5) и (6) приведены в табл. 1. Следует сказать, что температура сравнения  $T_0$  была принята равной  $T_s$  — температуре сингулярности свойств переохлажденной воды. Для  $\text{H}_2\text{O}$   $T_s = 227,15$  К [12]. В случае  $\text{D}_2\text{O}$ , основываясь на результатах [9, 10], было принято  $T_0 = 233,15$  К. Таким образом мы осуществили "привязку" объемной характеристики к температуре сингулярности.

Расчет по (2) и (3) требует знания молярной изотермической сжимаемости. Её можно найти из адиабатической сжимаемости [13]

$$K_T = K_S + TE^2 / C_p, \quad (7)$$

где  $C_p$  — молярная изобарная теплоемкость.

Значения  $K_S$  h- и d-систем при различных температурах и концентрациях мочевины приведены в работе [14]. Молярную расширяемость  $E$  можно найти, используя параметры табл. 1. Но для расчета  $K_T$  по формуле (7) нужно знать теплоемкость обеих систем при различных температурах и концентрациях мочевины. В работе [11] нами проведен анализ экспериментальных данных [15] о теплоемкости противовой системы. Было показано, что

$$\phi_c = \phi_c^0 + Am^{1/2} + Bm^{3/2}. \quad (8)$$

Далее были получены соотношения для зависимости параметров (8) от температуры [11]. В работе [11] также предложен вариант расчета  $\phi_c(m, T)$  для системы  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ .

Таким образом, у нас есть вся информация, нужная для расчета  $\phi_V$  и  $\phi_c$  (уравнения (4) и (8)). Это позволяет найти требуемое интегральное свойство  $Y$

$$Y = (m\phi + 55,508Y_1)/(m + 55,508), \quad (9)$$

где  $Y_1$  — свойство чистого растворителя.

В расчетах использовали значения молярных объемов и коэффициентов термического расширения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  из работы [3], теплоемкость  $\text{H}_2\text{O}$  — из [16], а теплоемкость  $\text{D}_2\text{O}$  была рассчитана по уравнению [1]. Значение термических коэффициентов и внутреннего давления h- и d-систем при трех температурах даны в табл. 2. Здесь же приведены изотопные разности характеристик.

Каждое из свойств в табл. 2 изменяется при изменении концентрации мочевины, температуры и изотопном замещении. Повышение температуры изменяет свойства в том же направлении, что и увеличение концентрации мочевины, тогда как изотопное замещение противя действует противоположным образом. Эта конкуренция приводит к тому, что  $\alpha(d, m = 1) \cong \cong \alpha(h, m = 0)$ ,  $\alpha(d, m = 1,5) \cong \alpha(h, m = 0,5)$ , т.е. имеет место сдвиг по концентрации на единицу.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты объемного расширения, изотермической сжимаемости и внутреннее давление систем  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  при различных температурах

$m$	$10^6\alpha$ , 1/К	$10^6\Delta\alpha$	$10^{12}\beta_T$ , 1/Па	$10^{12}\Delta\beta_T$	$\pi$ , Дж/см <sup>3</sup>	$\Delta\pi$			
278,15 К									
0	16,0	-113,0	-129,0	491,7	512,0	20,3	9,1	-61,4	-70,5
0,5	67,0	-46,9	-113,9	476,1	493,9	17,8	39,1	-26,4	-65,5
1,0	110,7	9,9	-100,8	462,1	477,9	15,8	66,6	5,8	-60,8
1,5	149,4	60,2	-89,2	449,7	463,8	14,1	92,4	36,1	-56,3
298,15 К									
0	257,1	192,0	-65,1	452,4	464,9	12,5	169,4	123,1	-46,3
0,5	284,4	227,1	-57,3	442,5	454,3	11,8	191,6	149,0	-42,6
1,0	308,3	257,9	-50,4	433,4	444,8	11,4	212,1	172,9	-39,3
1,5	329,8	285,6	-44,2	425,1	436,1	11,0	231,3	195,3	-36,0
318,15 К									
0	422,6	386,4	-36,2	441,5	449,2	7,7	304,5	273,7	-30,8
0,5	436,6	405,0	-31,6	434,4	442,0	7,6	319,8	291,6	-28,2
1,0	448,8	421,4	-27,4	427,7	435,3	7,6	333,8	308,1	-25,7
1,5	459,7	436,2	-23,5	421,5	429,2	7,6	346,9	323,4	-23,5

Примечание. В первой колонке для каждого свойства приведены характеристики системы  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , во второй — системы  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$ ,  $\Delta$  — изотопная разность.

Изотермическая сжимаемость более чувствительна к добавлению мочевины:  $\beta_T(d, m = 0,5) \cong \beta_T(h, m = 0)$ ,  $\beta_T(d, m = 1,0) \cong \beta_T(h, m = 0,5)$  и т.д., т.е. имеет место сдвиг по концентрации на 0,5.

Изотопные разности уменьшаются при увеличении концентрации мочевины и повышении температуры. Несколько особым образом ведет себя  $\Delta\beta_T$ . В работе [2] был изучен гидрофобный ГМФТ в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Наклон  $\partial\beta_T/\partial x$ , где  $x$  — мольная доля ГМФТ, в обеих системах имеет отрицательное значение, а по абсолютной величине больше в случае  $\text{D}_2\text{O}$ . Это означает, что с ростом концентрации амида изотопная разность уменьшается. Авторы [2] считают, что добавки ГМФТ нарушают ажурную структуру воды, на этом фоне сказывается более сильное специфическое взаимодействие между молекулами  $\text{D}_2\text{O}$ .

Как видно из табл. 2, гидрофильная мочевина действует на  $\beta_T$  подобным образом (изотопная разность при добавлении мочевины уменьшается), но только в случае холодного раствора. Уже при 298 К  $\Delta\beta_T$  мало зависит от концентрации мочевины, а при 318 К  $\Delta\beta_T$  от концентрации не зависит. Величина  $\Delta\beta_T$  не сильно отличается от  $\Delta\beta_S$  ( $\beta_S = K_S/V$ ). Авторы [14] на основе факта, что  $\Delta K_S$  не зависит от концентрации, делают вывод о близком структурном состоянии воды в объеме и в гидратной оболочке мочевины в случае нагретых растворов. К сожалению нет данных для более концентрированных растворов, а было бы интересно проследить, как влияет на  $\Delta\beta_T$  самоассоциация молекул мочевины.

Выше отмечалось, что внутреннее давление воды представляет особый интерес как мера неспецифического взаимодействия между молекулами [3, 4, 17]\*. Дисперсионное взаимодействие в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  различается мало (~80 Дж/моль), и оно слабо зависит от температуры [1, 20]. Неспецифическое взаимодействие ( $E_{\text{несп}} = \pi V$ ) в  $\text{D}_2\text{O}$  слабее на 840 Дж/моль (298 К) и на

\* В работах [18, 19] внутреннее давление использовали для оценки энтальпии образования полости при сольватации частиц.

1270 Дж/моль (278 К)\*. Авторы [3] делают вывод о наличии в энергии неспецифического взаимодействия "структурного или конфигурационного вклада от взаимного расположения и размеров молекул H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O". Они поддерживают точку зрения [4], "согласно которой ажурная структура воды с ее отдаленностью молекул является дополнительным препятствием для короткодействующих сил" [3].

С увеличением концентрации  $\Delta\pi$  уменьшается,  $\Delta E_{\text{несп}}$  также уменьшается. При 298 К и  $m = 1,5$  неспецифическое взаимодействие в d-системе на 650 Дж/моль слабее, чем в h-системе. В соответствии с изложенным выше это должно свидетельствовать о большей структурированности d-системы. Следует отметить, что имеет место пропорциональность между  $\Delta\pi$  ( $m = 0$ ) и  $\Delta\pi$  ( $m = 1,5$ ) при различных температурах

$$\Delta\pi (m = 1,5) = (0,792 \pm 0,007) \Delta\pi (m = 0), \quad s_f = 0,8 \text{ Дж/см}^3. \quad (10)$$

Уменьшению с ростом температуры  $\Delta E_{\text{несп}}$  между H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O соответствует, согласно (10), пропорциональное уменьшение  $\Delta E_{\text{несп}}$  между d- и h-системами.

Более структурированная жидкость должна иметь большее значение  $\partial\pi/\partial T$  [5—7]\*\*

$$\partial\pi/\partial T = \pi[(\partial\alpha/\partial T)/\alpha - (\partial\beta_T/\partial T)/\beta_T + 1/T]. \quad (11)$$

Для расчета по (11) нужно иметь соотношения для  $\alpha(T)$  и  $\beta_T(T)$ . Уравнение (12) для H<sub>2</sub>O получено на основе данных [3] при 278—313 К

$$10^6\alpha = 2321,2 \pm 3,1 - (8546,3 \pm 12,6)/(T - 227,15)^{1/3}, \quad s_f = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}. \quad (12)$$

При  $T \rightarrow 227,15$  К (температура сингулярности)  $\alpha \rightarrow -\infty$  [12]. Уравнение (12) приводит к такому же результату. Следует отметить, что уравнение (12), полученное для данных в обычном интервале температур, дает неплохой результат при экстраполяции в область переохлаждения. При 253 К наше значение  $\alpha$  всего на 10 % ниже, чем рассчитанное по уравнению [12], полученному с использованием данных для переохлажденной воды.

Возможны разные варианты перехода от (12) к уравнению для  $\alpha$  тяжелой воды (данные [3] при 278—313 К). Мы предпочли вариант

$$10^6\alpha = 2359,2 \pm 0,3 - 8546,3/(T - 236,84 \pm 0,02)^{1/3}, \quad s_f = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}. \quad (13)$$

Температура  $T_0$  в (13) несколько выше, чем приведенная в табл. 1 для кажущегося объема мочевины, но, с учетом далекой экстраполяции, результат можно признать вполне удовлетворительным.

Для растворов  $m = 1,5$  в случае h-системы получено соотношение (14), а для d-системы — соотношение (15). Исходные данные были получены с использованием параметров табл. 1 при 278—318 К (шаг 10 К):

$$10^6\alpha = 2266,6 \pm 2,1 - 8546,3/(T - 212,29 \pm 0,26)^{1/3}, \quad s_f = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}, \quad (14)$$

$$10^6\alpha = 2313,1 \pm 3,6 - 8546,3/(T - 223,43 \pm 0,36)^{1/3}, \quad s_f = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}. \quad (15)$$

Производная  $\partial\alpha/\partial T$  в соответствии с (12)—(15) определяется только температурой сравнения  $T_0$ , что можно отнести к достоинствам указанных уравнений. Отметим также, что можно говорить о согласующихся изменениях  $T_0$  при переходах от H<sub>2</sub>O к D<sub>2</sub>O, от h-системы к d-системе и от чистых растворителей к растворам.

Обсуждаемые соотношения позволяют ответить на вопрос, касающийся температуры максимальной плотности раствора мочевины. Ранее [9] нами показано, что температура максимальной плотности раствора мочевины ниже, чем чистого растворителя. В точке максимальной плотности (минимального объема)  $\alpha = 0$ . Из (14) следует  $T_{\text{max}} = 265,9$  К, из (15)  $T_{\text{max}} = 273,9$  К,

\* Согласно оценке [20] энергия ориентационного взаимодействия в D<sub>2</sub>O на 500—1000 Дж/моль выше, чем в H<sub>2</sub>O.

\*\* В работах [6, 7]  $\partial\pi/\partial T$  именуется температурным коэффициентом. Это неточность. В соответствии с (1) температурный коэффициент свойства  $Y$  равен  $(\partial Y/\partial T)/Y$ . Мы также придерживаемся традиционной системы знаков для внутреннего давления в отличие от [6, 7].

Т а б л и ц а 3

Параметры уравнения  $10^{12} \cdot \beta_T(1/\text{Па}) = a_0 + a_1(T - 273,15) + a_2(T - 273,15)^2$  для h- и d-систем

<i>m</i>	$a_0$	$-a_1$	$a_2$	$s_f$	$T_{\min}$
0(h)	505,5±1,2	3,0305±0,137	0,0358±0,0027	0,87	315,5
0(d)	529,0±0,8	3,532±0,088	0,0391±0,0017	0,57	318,3
1,5(h)	459,0±0,5	2,021±0,058	0,0265±0,0011	0,36	311,3
1,5(d)	474,5±1,4	2,164±0,157	0,0257±0,0030	1,0	315,3

$\Delta T_{\max} = 8,0$  К. Эта величина хорошо согласуется с  $\Delta T_{\max} = 7,8$  К [9]. Изотопная разность  $\Delta T_{\max}$  для раствора оказывается выше, чем для чистых растворителей (7,2 К).

К значениям  $\beta_T$  в табл. 2 были добавлены величины для 283 К, рассчитанные из данных о  $K_S$  [14]. Набор данных для четырех значений температуры был описан полиномом второй степени (табл. 3). Здесь же приведены температуры минимума изотермической сжимаемости. Оценку этих величин можно характеризовать как предварительную, но оказывается, что и в этом случае изотопная разность для раствора ( $\Delta T_{\min} = 4$  К) выше, чем в случае чистых растворителей ( $\Delta T_{\min} = 2,8$  К).

Вернемся к соотношению (11). Его параметры для двух температур приведены в табл. 4 и 5. Здесь же приведены доли вкладов в  $\partial\pi/\partial T$ . Подавляющий вклад (более 4/5) вносит температурный коэффициент  $\alpha$ . Доля этого вклада несколько возрастает при переходе  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$  и при понижении температуры и несколько снижается при переходе растворитель  $\rightarrow$  раствор. Тяжелая вода более структурирована, чем обычная, а дейтерированная система более структурирована, чем протиевая. Если величину  $\partial\pi/\partial T$  рассматривать как меру, количественную характеристику, если можно так выразиться, степени структурированности, то из данных табл. 4 и 5 можно сделать вывод, что  $\text{D}_2\text{O}$  при 303 К продолжает оставаться несколько более структурированной жидкостью, чем  $\text{H}_2\text{O}$  при 293 К, а d-система при  $m = 1,5$  примерно так же структурирована, как  $\text{H}_2\text{O}$  при одинаковой температуре. Было бы интересно проследить изменение  $\partial\pi/\partial T$  для более концентрированных растворов.

В табл. 6 приведены значения безразмерного параметра Грюнайзена [21], соотношение для которого запишем в виде

$$\Gamma = EV/(C_p K_S) = \alpha V/(C_p \beta_S) = \alpha V/(C_v \beta_T). \tag{16}$$

Т а б л и ц а 4

Значения параметров уравнения (11) при 293,15 К

<i>m</i>	$10^4 \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T}, 1/\text{K}$	$-10^4 \frac{1}{\beta_T} \frac{\partial \beta_T}{\partial T}, 1/\text{K}$	$10^4 \gamma, 1/\text{K}$	$\pi, \text{Дж}/\text{см}^3$	$\frac{\partial \pi}{\partial T}, \text{Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{K})$
$\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$					
0	517,5(88,3 %)	34,8(5,9 %)	586,4(100 %)	131,8	7,73
1,5	280,7(83,2 %)	22,4(6,6 %)	337,2(100 %)	198,2	6,68
$\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$					
0	1017,7(93,1 %)	41,5(3,8 %)	1093,3(100 %)	80,2	8,77
1,5	419,6(87,5 %)	25,7(5,4 %)	479,4(100 %)	157,1	7,53

Примечание.  $\gamma = \frac{1}{T} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \frac{1}{\beta_T} \frac{\partial \beta_T}{\partial T}$ . В скобках приведены доли вкладов в величину  $\gamma$ .

Значения параметров уравнения (11) при 303,15 К

$m$	$10^4 \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T}, 1/\text{K}$	$-10^4 \frac{1}{\beta_T} \frac{\partial \beta_T}{\partial T}, 1/\text{K}$	$10^4 \gamma, 1/\text{K}$	$\pi, \text{ Дж/см}^3$	$\frac{\partial \pi}{\partial T}, \text{ Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{K})$
$\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$					
0	291,5(84,7 %)	19,8(5,8 %)	344,3(100 %)	206,0	7,09
1,5	190,8(81,5 %)	10,2(4,4 %)	234,0(100 %)	262,5	6,14
$\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$					
0	428,2(87,9 %)	25,9(5,3 %)	487,1(100 %)	164,0	7,99
1,5	253,6(84,3 %)	14,4(4,8 %)	301,0(100 %)	229,4	6,90

Как видим, параметр Грюнайзена связан с термическими коэффициентами\*. Из всех свойств, которые были рассмотрены выше, только изотопная разность  $\Delta\beta_T$  не зависит от концентрации мочевины в случае нагретого раствора (см. табл. 2). Изотопная разность  $\Delta\Gamma$  в пределах погрешности определения, видимо, не зависит от концентрации мочевины при любой температуре (см. табл. 6). Это, насколько нам известно, первое свойство, которое обнаруживает такое поведение. Отметим также, что  $\Delta\Gamma$  заметно уменьшается от 278 к 298 К, а далее от температуры не зависит. Что касается действия добавок к воде различных амидов, то все они (данные для 298 К): формамид [21], N-метилформамид и ДМФ [22], ГМФТ [23] увеличивают параметр  $\Gamma$ . Особенно эффективно действует гидрофобный ГМФТ. Если добавка мочевины ( $m = 1$ ) увеличивает параметр Грюнайзена на 0,04 ед. (см. табл. 6), то добавка ГМФТ при такой концентрации действует в 2 раза эффективнее [23].

Взаимосвязь свойств и структуры в таких сложных системах, как водные растворы, неоднозначна [24]. Однако, если мы хотим больше знать "о природе вещей", мы должны найти эту связь.

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

Параметр Грюнайзена ( $\Gamma \cdot 10^3$ ) для систем  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{D}_2\text{O}-(\text{ND}_2)_2\text{CO}$  при различных температурах

$m$	278,15 К			298,15 К			318,15 К		
0	7,7	-47,2	-54,9	137,8	89,4	-48,4	238,7	191,0	-47,7
0,5	34,0	-20,6	-54,6	158,1	109,8	-48,3	253,9	206,4	-47,5
1,0	58,7	4,6	-54,1	177,3	129,1	-48,2	268,4	221,0	-47,4
1,5	82,4	28,9	-53,5	195,7	147,8	-47,9	282,1	235,0	-47,1
	Среднее		-54,3			-48,2			-47,4

П р и м е ч а н и е. При каждой температуре первая колонка относится к h-системе, вторая — к d-системе, третья — изотопной разности.

\* Соотношение (16) можно преобразовать к виду  $\Gamma = \pi V / (T C_V)$ , где числитель, как отмечалось, характеризует  $E_{\text{несп}}$ . Поэтому параметр Грюнайзена можно рассматривать как некую приведенную энергию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович И.Б. // Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. – М.: Наука, 1968.
2. Самойлов О.А., Карцев В.Н., Забелин В.А. // Журн. физ. химии. – 1979. – **53**, № 7. – С. 1846 – 1847.
3. Абросимов В.К., Иванов Е.В. Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
4. Dack M.R. // Austral. J. Chem. – 1975. – **28**, N 8. – P. 1643 – 1648.
5. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 2. – С. 275 – 280.
6. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 94 – 98; 99 – 102.
7. Карцев В.Н. // Там же. – № 5. – С. 877 – 882.
8. Королев В.П. // Там же. – 2008. – **49**, № 4. – С. 688 – 695.
9. Королев В.П. // Там же. – С. 696 – 706.
10. Королев В.П. // Там же. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1240 – 1244.
11. Королев В.П. // Там же. – С. 1147 – 1154.
12. Speedy R.J. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**, N 12. – P. 3354 – 3358.
13. Reis J.C.R., Blandamer M.S., Davis M.I., Douhéret G. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 1465 – 1470.
14. Иванов Е.В., Абросимов В.К. Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
15. Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1937. – **59**. – P. 2152 – 2155.
16. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов: Справочник. – Л.: Химия, 1981.
17. Smith M.F., Van Hook W.A. // Ztschr. Naturforsch. – 1989. – **44**, B.2. – S. 371 – 375.
18. Berg N., Jencks W.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**. – P. 6997 – 7002.
19. Литова Н.А., Королев В.П. // Журн. общ. химии. – 2001. – **71**, № 5. – С. 749 – 753.
20. Королев В.П., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1987. – **30**, № 4. – С. 124 – 126.
21. Subbarangaiah K., Manohara Murthy N., Subrahmanyam S.V. // Acustica. – 1985. – **58**. – P. 105 – 108.
22. Manohara Murthy N., Sivakumar K.V., Rajagopal E., Subrahmanyam S.V. // Ibid. – 1981. – **48**. – P. 341 – 345.
23. Куликов М.В., Колкер А.М., Крестов А.М. // Журн. прикл. химии. – 1990. – № 4. – С. 852 – 856.
24. Holtzer A., Emerson M.F. // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**, N 1. – P. 26 – 33.