

УДК 547.495.2:(54-145.2:544.35.03)

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЧЕВИНЫ  
ПРИ 263—348 К**

© 2008 В.П. Королев\*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 26 июля 2007 г.*

Кажущийся молярный объем мочевины  $\phi$  в водном растворе в диапазоне  $T = 273\text{—}323$  К и моляльностей  $m = 1\text{—}10$  находится в линейной зависимости от  $m^{1/2}$ . Получено уравнение для расчета  $\phi(m, T)$ . Вычислены парциальные молярные характеристики мочевины  $\bar{Y}_2$  и воды  $\bar{Y}_1$ : объем, расширяемость, температурные коэффициенты объемов. Зависимости  $\bar{Y}(T)$  имеют характеристические точки (экстремумы, точки перегиба), положение которых смещается в область более низких температур при разбавлении раствора. Зависимости  $\bar{Y}_1(T)$  для  $2m$  и  $4m$  раствора мочевины сохраняют черты  $Y_1(T)$  чистой воды. В таких растворах, видимо, сохраняется собственная структура воды.

**Ключевые слова:** мочевины, водные растворы, объемные свойства, структура.

Вода может существовать в переохлажденном состоянии вплоть до весьма низкой температуры 227 К [ 1 ], хотя экспериментальные данные имеются до температуры примерно на 10 К выше [ 1 ]. На структурном уровне "переохлаждение приводит к сокращению количества молекул воды — ближайших соседей. Одновременно происходит рост числа тетраэдрически упорядоченных молекул... и некоторое усиление водородного связывания" [ 2 ]. Считают, что "переохлажденная вода представляет собой сильно структурированную жидкость, более упорядоченную и ажурную, чем обычная вода" [ 2 ]. В области низких температур в [ 3 ] предсказывается появление максимума на зависимости теплоемкости гидратации неполярных веществ от температуры, а в [ 4 ], напротив, предсказывается исчезновение максимума на зависимости теплоты растворения *n*-бутилового спирта от состава смешанного растворителя вода—этиленгликоль. В связи с влиянием температуры на свойства воды следует упомянуть и об эффекте так называемой холодной денатурации белков.

Объемные свойства и структурные особенности водных растворов мочевины недавно обсуждались в [ 5, 6 ]\*\*. В [ 5 ] основное внимание уделено "структурно-термодинамическим эффектам, индуцированным Н/Д-изотопным замещением". Глава монографии [ 6 ] посвящена более детальному анализу объемных свойств водных растворов мочевины при 278—318 К. И в [ 5 ], и в [ 6 ] обсуждались, в основном, характеристики, соответствующие состоянию бесконечно разбавленного раствора.

В [ 7 ] определены кажущиеся молярные объемы  $\phi$  мочевины в водных растворах в широком диапазоне моляльностей  $m$  при 273, 313 и 323 К, дополненные литературными данными

---

\* E-mail: korolev@isuct.ru

\*\* Такие объемные характеристики как молярная расширяемость и температурный коэффициент объемного расширения связаны известными термодинамическими соотношениями с энтропией и теплоемкостью, поэтому "...содержат информацию о природе структурных (конфигурационных) изменений в системе при ее термическом расширении" [ 6 ].

для 298 К. Два значения  $\phi$  получены при пониженных температурах: 268,37 ( $m = 4$ ) и 264,04 К ( $m = 8$ ). Показано, что  $\phi$  нелинейно уменьшается с понижением температуры, причем для концентрированных растворов мочевины зависимость  $\phi(T)$  выражена слабее.

Цель настоящего исследования состояла в получении аналитического выражения зависимости  $\phi(m, T)$  и анализе объемных характеристик растворов мочевины в воде в широком интервале температур, включая  $T < 273$  К, и концентраций\*.

В [7] неопределенность данных о  $\phi$  оценивается как  $\pm 0,02$  см<sup>3</sup>/моль при  $m = 1$ . Она уменьшается в обратно пропорциональной зависимости от  $m$ . Анализ показал, что в широком интервале моляльностей  $m = 1—10$  данные [7] описываются линейным уравнением от  $m^{1/2}$  с погрешностью, заметно меньшей, чем экспериментальная:

$$\phi = \phi^0 + b m^{1/2}. \quad (1)$$

Параметры уравнения (1) с их стандартными отклонениями приведены в табл. 1\*\*. В [7] предложен новый аргумент  $x = m/(1 + 0,15m)$ , обеспечивающий линейную зависимость  $\phi(x)$ . Уравнение (1) выглядит более "естественным" и является более точным (см. табл. 1).

Далее было получено:

$$b = 1/[1,2981 \pm 0,0024 + (0,03411 \pm 0,00008)(T - 273,15)]^{3/2}. \quad (2)$$

Имея уравнение, описывающее зависимость  $b(T)$ , теперь достаточно получить зависимость  $\phi(T)$  для любого значения моляльности, чтобы можно было рассчитать  $\phi$  при различных  $m$  и  $T$ . При этом величины  $\phi$ , полученные в [7] при  $T < 273$  К для  $m = 4$  и  $m = 8$ , оказываются весьма кстати для проверки экстраполяционных возможностей уравнений.

Были проанализированы три варианта, представленные уравнениями

$$\phi(m = 0) = 41,555 \pm 0,008 - (1631,0 \pm 4,6)(1/t^{11/2} - 1/\theta^{11/2}), \quad s_f = 0,008 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (3)$$

$$\phi(m = 4) = 42,912 \pm 0,006 - (223,34 \pm 0,58)(1/t^{7/2} - 1/\theta^{7/2}), \quad s_f = 0,005 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (4)$$

$$\phi(m = 8) = 43,478 \pm 0,006 - (91,11 \pm 0,32)(1/t^{5/2} - 1/\theta^{5/2}), \quad s_f = 0,007 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (5)$$

где  $t = T/100$ ,  $\theta = 273,15/100$ .

Уравнение (3) получено на основе данных о  $\phi^0$  из табл. 1; уравнения (4) и (5) на основе экспериментальных данных [7] о  $\phi$  при  $m = 4$  и  $m = 8$  и температурах 273,15, 298,15, 313,15

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения (1) для кажущегося молярного объема мочевины в водных растворах (см<sup>3</sup>/моль) при различных температурах

$T, \text{ К}$	$\phi^0$	$b$	$s_f$	$s_f^*$	$\phi^0$ [7]
273,15	$41,557 \pm 0,013$	$0,6753 \pm 0,0058$	0,010	0,036	41,75
298,15	$44,029 \pm 0,008$	$0,3175 \pm 0,0036$	0,006	0,018	44,20
323,15	$45,474 \pm 0,005$	$0,1920 \pm 0,0024$	0,004	0,012	45,60

\* Получено для линейной зависимости  $\phi(x)$ , где  $x = m/(1 + 0,15m)$  [7].

\* Строго говоря, моляльность не следует относить к концентрациям. "Согласно Международной системе единиц (СИ) к концентрациям следует относить только массовую и молярную концентрации. Все остальные характеристики содержания компонента в системе не являются концентрациями" [8].

\*\* Вероятно, Уайт [9] был первым, кто обнаружил линейную зависимость от  $m^{1/2}$  для свойства, характеризующего растворы неэлектролитов. Таким свойством была кажущаяся молярная теплоемкость мочевины или маннита в водном растворе при моляльности, не превышающей единицу. В [5] для растворов мочевины моляльностью менее 1,5 использована зависимость  $\phi$  от содержания мочевины, эквивалентная линейной от  $m$ . В [10] показано, что имеет место место линейная зависимость кажущегося молярного объема мочевины от ее молярной концентрации ( $c$ ) при  $c < 3$  моль/л (298 К) и  $c < 4,5$  моль/л (303 К). Линейная зависимость от  $m^{1/2}$  обнаружена недавно для тепловых свойств тройных систем [11, 12].

Т а б л и ц а 2  
Опытные [ 7 ] и рассчитанные по различным уравнениям кажущиеся молярные объемы мочевины в водных растворах (см<sup>3</sup>/моль)

T, К	m	φ [ 7 ]	φ(2), (3)	φ(2), (4)	φ(2), (5)
268,37	4	42,47	42,55	42,49	42,46
264,04	8	42,73	43,11	42,92	42,82

и 323,15 К. Результаты расчета в сравнении с экспериментальными значениями φ [ 7 ] приведены в табл. 2 для T < 273 К. Из данных табл. 2 видно, что расчет с использованием уравнения (3) дает завышенные результаты, особенно для m = 8. Делаем вывод, что это уравнение для целей экстраполяции непригодно. Уравнение (4) при экстраполяции на T = 268,37 К дает очень хороший результат, однако при экстраполяции на T = 264,04 К, m = 8 результат выглядит уже не столь хорошим. Уравнение (5) при экстраполяции на T = 264,04 К (т.е. по одной координате) дает значение φ (m = 8) примерно на 0,1 см<sup>3</sup>/моль превышающее экспериментальное, а при экстраполяции по двум координатам (T, m) значение φ (m = 4) при 268,37 К всего на 0,01 см<sup>3</sup>/моль меньше экспериментального. Учитывая, что уравнение (4) при экстраполяции по одной координате (T) является весьма точным, можно сделать осторожный вывод, что опытное значение φ (m = 4), T = 268,37 К не вызывает сомнений, экспериментальная величина φ при m = 8 и T = 264,04 К несколько занижена, а лучшим для цели экстраполяции следует признать уравнение (5).

Следует сказать, что в пределах диапазона температур 273—323 К уравнения (3)—(5) с учетом (2) одинаково точны. Так, для 273,15 К получаем (см<sup>3</sup>/моль): φ (m = 4) = 42,91 и φ (m = 8) = 43,47 (уравнение (3)); φ (m = 8) = 43,47 (уравнение(4)), φ (m = 4) = 42,92 (уравнение(5)). Эти величины очень хорошо согласуются с экспериментальными [ 7 ] при указанной температуре: φ (m = 4) = 42,91, φ (m = 8) = 43,48.

В работе [ 7 ] приведены значения φ при m = 0,5. Их включение в расчет ухудшает корреляцию (1). Связано это с погрешностями эксперимента, которые возрастают с разбавлением раствора, или само уравнение (1) для разбавленных растворов перестает быть справедливым? Сопоставим данные опыта и расчета для φ (m = 0,5).

T, К	273,15	298,15	313,15
Опыт	41,96	44,29	45,16
Расчет	42,03	44,25	45,13

Из этих данных следует, что при низкой температуре экспериментальное значение φ *меньше* расчетного, а при обычной и повышенной температурах экспериментальные величины несколько *больше* расчетных. Поэтому обсуждаемые различия объясняются более высокой экспериментальной погрешностью φ при m = 0,5. Значит, пока нет оснований говорить о том, что уравнение (1) ограничено по концентрации снизу\*.

Рассмотрим парциальные молярные характеристики растворенного вещества и растворителя в водных растворах мочевины. Парциальные молярные объемы мочевины  $\bar{V}_2$  и воды  $\bar{V}_1$  при условии, что для кажущегося молярного объема мочевины выполняется (1), рассчитываются из известных соотношений

$$\bar{V}_2 = \phi + 1/2m^{1/2}(\partial\phi/\partial m^{1/2}), \quad (6)$$

$$\bar{V}_1 = V_1 - 1/2(M_1/1000)m^{3/2}(\partial\phi/\partial m^{1/2}). \quad (7)$$

В (7) V<sub>1</sub> — молярный объем растворителя; M<sub>1</sub> — его молярная масса.

Для нахождения  $\bar{V}_2(m, T)$  и  $\bar{V}_1(m, T)$  нужно иметь аналитическое выражение для φ (m, T). С учетом проведенного выше анализа запишем уравнение, на основе которого проводили все дальнейшие расчеты парциальных молярных характеристик:

\* Данные [ 10 ] для 298,15 К при m = 0,36—16,8 (27 точек) описываются уравнением φ = 44,053 ± 0,008 + (0,3093 ± 0,0033)m<sup>1/2</sup>, s<sub>f</sub> = 0,02 см<sup>3</sup>/моль. Значение φ<sup>0</sup> из этого уравнения очень хорошо согласуется с величиной 44,029 см<sup>3</sup>/моль из табл. 1.

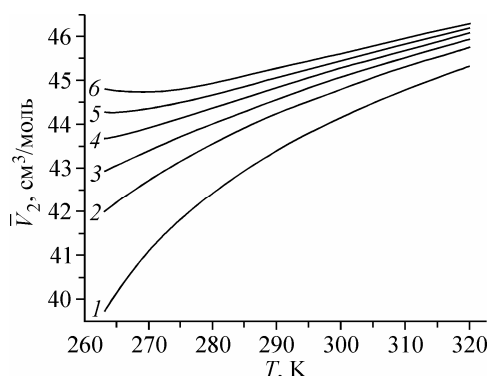


Рис. 1. Парциальные молярные объемы мочевины в ее водных растворах при  $m = 0$  (1),  $m = 2$  (2),  $m = 4$  (3),  $m = 6$  (4),  $m = 8$  (5),  $m = 10$  (6)

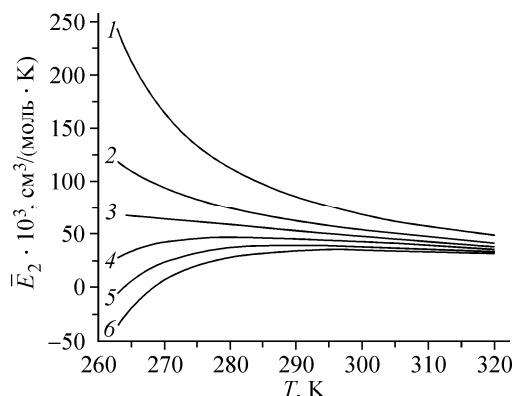


Рис. 2. Парциальные молярные расширяемости мочевины в ее водных растворах. Нумерация линий соответствует рис. 1

$$\phi = 43,478 - 91,11(1/t^{5/2} - 1/\theta^{5/2}) + (m^{1/2} - 8^{1/2})/[1,2981 + 3,411(t - \theta)]^{3/2}, \quad (8)$$

где  $t = T/100$ ,  $\theta = 273,15/100$ .

Изомолярные серии для  $\bar{V}_2(T)$  показаны на рис. 1. В обсуждаемом диапазоне температур  $\bar{V}_2$  растут с увеличением содержания в растворе мочевины. При  $m = 10$  зависимость  $\bar{V}_2(T)$  имеет минимум, положение которого соответствует 268,1 К. Для менее концентрированных растворов минимум смещается в область более низких температур: абсцисса минимума равна 263,8 К ( $m = 8$ ) и 257,9 К ( $m = 6$ ).

Другая интересная особенность изомолярных серий  $\bar{V}_2(T)$  — появление точек перегиба. Более четко они проявляются на изомолярных сериях для парциальной молярной расширяемости  $\bar{E}_2 = (\partial \bar{V}_2 / \partial T)$ , показанных на рис. 2. Точкам перегиба на рис. 1 соответствуют максимумы на рис. 2. Положение максимумов: 281 К ( $m = 6$ ), 290,5 К ( $m = 8$ ), 297,5 К ( $m = 10$ ).

Сравним наши результаты с литературными данными. Возможность сопоставления есть для характеристик бесконечно разбавленного раствора  $\bar{V}_2^0$  и  $\bar{E}_2^0$ . Авторы [5] использовали для описания зависимости  $\bar{V}_2^0(T)$  квадратичный полином по  $T$ . Это приводит к линейной зависимости  $\bar{E}_2^0(T)$

$$\bar{E}_2^0 \cdot 10^3 = 75,21 - 1,572(T - 298,15). \quad (9)$$

$\bar{E}_2^0$  меняет знак, согласно (9), при  $T \sim 346$  К, что связывается с предельной температурой отрицательной гидратации мочевины [6]. Однако зависимость  $\bar{V}_2^0(T)$ , представленная на рис. 1, имеет асимптотический вид и приводит к нелинейной зависимости  $\bar{E}_2^0(T)$ , как показано на рис. 2\*. Ее характер не предполагает смены знака, так что при 348 К наше значение  $\bar{E}_2^0$  равно  $34 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Наши данные и данные [5] сильно различаются и при пониженных температурах. Так, при 263 К по (9) получаем  $\bar{E}_2^0 = 130 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , тогда как наша величина равна  $239 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

\* Описание такого рода зависимостей полиномами проблематично. Недостатки полиномиального описания отмечались в работах [13, 14], посвященных исследованию свойств соединений гомологического ряда  $n$ -спиртов.

Объемные характеристики ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\text{см}^3/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $1/\text{К}$ ) водных растворов мочевины при различных температурах

Параметр	263,15	273,15	298,15	323,15	348,15	Параметр	263,15	273,15	298,15	323,15	348,15
$\bar{V}_2^0$	39,74	41,57	44,03	45,47	46,47	$\bar{E}_2^{0E} \cdot 10^3$	237	137	56	23	1
$V_2$	44,96	45,00	45,26	45,75	46,46	$\bar{\alpha}_2^0 \cdot 10^3$	6,00	3,44	1,61	1,03	0,73
$\bar{V}_2^{0E}$	-5,22	-3,43	-1,23	-0,28	0,01	$\alpha_2 \cdot 10^3$	0,05	0,13	0,33	0,52	0,71
$\bar{E}_2^0 \cdot 10^3$	239	143	71	47	34	$\bar{\alpha}_2^{0E} \cdot 10^3$	5,95	3,31	1,28	0,51	0,02
$E_2 \cdot 10^3$	2	6	15	24	33						

На рис. 3 показаны изомоляльные серии для зависимости температурного коэффициента парциального молярного объема мочевины от температуры  $\bar{\alpha}_2 = \bar{E}_2 / \bar{V}_2$ . Эти зависимости аналогичны представленным на рис. 2 и будут обсуждаться ниже.

Особый интерес представляют избыточные характеристики

$$\bar{Y}_2^{0E} = \bar{Y}_2^0 - Y_2, \quad (10)$$

где  $Y_2$  — свойство компонента — растворяемого соединения.

В [5] получено уравнение для зависимости молярного объема ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) кристаллической мочевины от температуры

$$V_2 = 45,26 + 1,5 \cdot 10^{-2}(T - 298) + 1,8 \cdot 10^{-4}(T - 298)^2. \quad (11)$$

С использованием (11) и нашего уравнения (8) для  $\phi$  мы рассчитали ряд свойств, представленных в табл. 3.

Величина  $\bar{V}_2^0$  с температурой растет, но с убывающим темпом ( $\bar{E}_2^0$  уменьшается), тогда как  $V_2$  с температурой также растет, но с увеличивающимся темпом ( $E_2$  возрастает). Это приводит к тому, что значение  $\bar{V}_2^{0E}$  при 348 К примерно равно нулю. В работе [5] найдено, что зависимость  $\bar{V}_2^{0E}$  имеет максимум при  $T \sim 330$  К. Мы подтверждаем наличие максимума, но из наших данных о  $\bar{V}_2^{0E}$  ему соответствует более высокая температура. В отличие от  $\bar{V}_2^{0E}(T)$  зависимости  $\bar{E}_2^{0E}(T)$  и  $\bar{\alpha}_2^{0E}(T)$  являются монотонно убывающими.

На рис. 4 показаны изомоляльные серии  $\bar{V}_1(T)$ . Значения молярного объема чистой воды  $V_1 = \bar{V}_1(m=0)$  рассчитаны из данных о ее плотности при  $T \leq 273,15$  К [1] и  $T \geq 278$  К [15]. Зависимость  $V_1(T)$  имеет минимум при температуре максимальной плотности воды (277,13 К). Точке минимума  $\bar{V}_1(T)$  при  $m=2$  соответствует 275 К, а при  $m=4$  — 271 К. Появляется характеристическая точка — точка перегиба, приводящая к существованию минимума на зависимостях  $\bar{E}_1(T)$ , показанных на рис. 5\*. Для  $m=10$  точке минимума соответствует температура 281 К. Она смещается в область более низких температур при разбавлении раствора. Так, для  $m=6$  абсцисса минимума равна 268 К. Появится ли минимум на зависимости  $\bar{E}_1(T)$  для раствора мочевины, моляльность которого равна двум (линия 2 на рис. 5) при достаточно сильном охлаждении? Вопрос остается открытым, но следует отметить, что для жидкой воды в области переохлаждения ( $227,15 < T < 273,15$ )  $E_1(T)$  монотонно уменьшается с охлаждением. Расчет из данных [1] дает  $E_1 \cdot 10^3 = -196 \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{К})$  при 228,15 К.

\* Расширяемость воды рассчитана из  $\alpha_1$  [1, 15] и  $V_1$ .

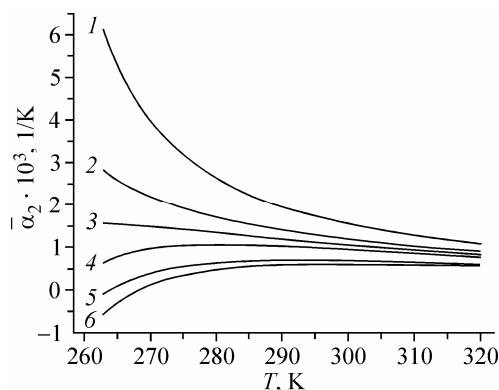


Рис. 3. Температурные коэффициенты парциального молярного объема мочевины в ее водных растворах. Нумерация линий соответствует рис. 1

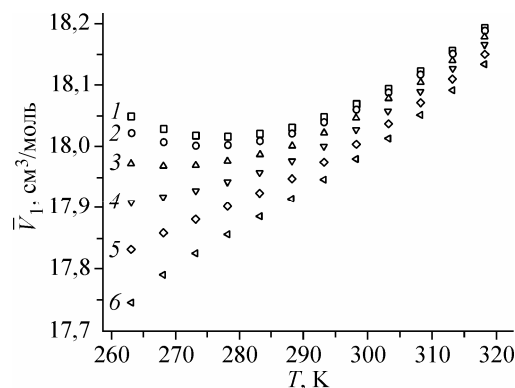


Рис. 4. Парциальные молярные объемы воды в водных растворах мочевины. Нумерация соответствует рис. 1

Стокс [ 7 ], обсуждая величину  $\bar{\alpha}_2^0$ , сравнивает ее с температурными коэффициентами этанола, формамида, воды, кристаллической мочевины. Он отмечает, что  $\alpha$  нормальных и ассоциированных жидкостей увеличивается с ростом температуры, и это происходит с большим темпом при приближении к температуре кипения. Зависимость  $\bar{\alpha}_2^0(T)$  имеет противоположный вид — она прогрессивно увеличивается с понижением температуры (см. рис. 3). Так как  $\bar{\alpha}_2^0$  относится к бесконечно разбавленному раствору, в котором взаимодействия между молекулами мочевины отсутствуют, ход зависимости  $\bar{\alpha}_2^0(T)$  должен быть связан с взаимодействиями вода—мочевина и вода—вода. Стокс считает, что первое из указанных взаимодействий не должно сильно зависеть от температуры, и делает предположение, что наблюдаемый эффект возникает от структурных изменений в состоянии воды в гидратной оболочке мочевины. При пониженных температурах структурные особенности становятся более заметны.

Действительно, из данных табл. 6 работы [ 7 ] следует, что  $\alpha$  этанола растет с повышением температуры при  $T > 273$  К,  $\alpha$  формамида и кристаллической мочевины не зависят от температуры. Однако сравнивать этанол, формамид и кристаллическое соединение весьма сложно. Этанол находится далеко от точки плавления (159 К), это сильно нагретая жидкость, формамид ( $T_{\text{пл}} \sim 276$  К) не сильно нагретая жидкость. Когда выполнялось исследование [ 7 ], еще не было данных о плотности спиртов при низких температурах. Такие данные были получены 20 лет спустя для метанола при 205—333 К и этанола при 191—333 К [ 16 ]. Авторы [ 16 ] описали температурную зависимость плотности  $\rho(T)$  полиномом третьей степени. Мы провели расчеты на основе уравнений [ 16 ] некоторых характеристических жидкостей и приводим здесь данные для метанола (табл. 4). Результаты весьма интересны\*.

Т а б л и ц а 4

Свойства метанола ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\text{см}^3/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $1/\text{К}$ ), рассчитанные из зависимости  $\rho(T)$  [ 16 ], при различных температурах

Параметр	198,15	223,15	248,15	273,15	298,15	323,15
$V$	36,323	37,376	38,447	39,560	40,739	42,020
$E \cdot 10^3$	42,01	42,35	43,50	45,63	48,98	53,83
$\alpha \cdot 10^4$	11,56	11,33	11,31	11,53	12,02	12,81

\* В случае воды максимум имеет зависимость  $\rho(T)$ , а в случае метанола и этанола максимумы имеют зависимости  $\partial\rho/\partial T$  при 271,4 (метанол) и 265 К (этанол).

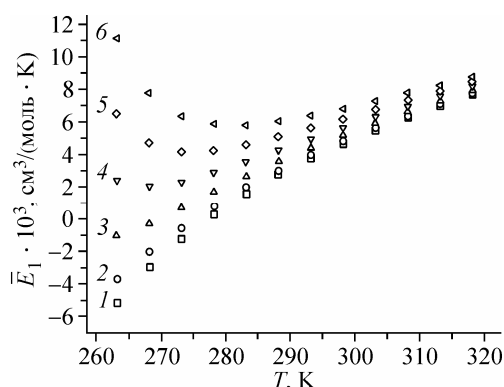


Рис. 5. Парциальные молярные расширяемости воды в водных растворах мочевины. Нумерация соответствует рис. 1

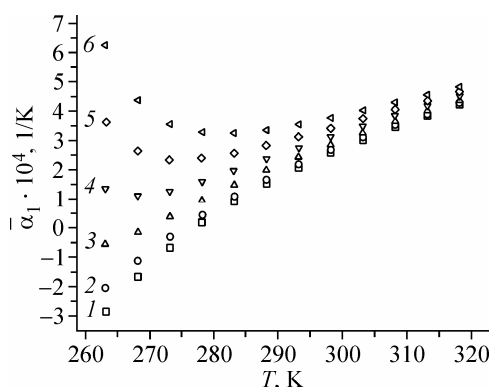


Рис. 6. Температурные коэффициенты парциального молярного объема воды в водных растворах мочевины. Нумерация соответствует рис. 1

Как видим, при охлаждении метанола его молярный объем и расширяемость уменьшаются, но их изменение происходит таким образом, что температурный коэффициент  $\alpha = E/V$  при некоторой температуре принимает минимальное значение. В отличие от объема расширяемость от 223 к 198 К уменьшается совсем незначительно (и это тоже интересный факт), так что при указанном переходе  $\alpha$  метанола возрастает. Проведенные нами расчеты по уравнению [ 16 ] для  $\rho(T)$  этанола показали, что и для этого спирта имеет место минимум  $\alpha(T)$  в низкотемпературной области. Есть ли растворитель, для которого при обычной температуре  $\alpha$  уменьшается с ее повышением, как это происходит для метанола и этанола при низкой температуре? Вода, включая область переохлаждения, такого поведения не обнаруживает (рис. 6, линия 1).

Уже отмечалось выше, что приведенный в [ 7 ] температурный коэффициент формамида не зависит от температуры ( $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-4}$  1/К (273—323 К)). До последнего времени отсутствовали, насколько нам известно, измерения плотности жидкого формамида, достаточно точные для выявления зависимости  $\alpha(T)$ . Такие данные опубликованы недавно [ 17 ] для 298—323 К (шаг 5 К). Мы рассчитали из данных [ 17 ] молярный объем формамида  $V(T)$ . Линейная зависимость  $V$  от  $T$  дает  $s_f = 0,0083$  см<sup>3</sup>/моль, но уравнение (12) обеспечивает несколько лучшее описание:\*

$$V = 39,872 \pm 0,005 - (957 \pm 11)(1/T^{3/4} - 1/298,15^{3/4}), \quad s_f = 0,0072 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (12)$$

Уравнение (12) приводит к следующим необычным результатам:

$T, \text{ K}$	$E \cdot 10^3, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{K})$	$\alpha \cdot 10^4, \text{ 1/K}$
298,15	$33,6 \pm 0,4$	$8,4 \pm 0,1$
323,15	$29,1 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,1$

И расширяемость, и температурный коэффициент формамида уменьшаются при нагревании. Качественно эти температурные изменения являются такими же, как для  $\bar{E}_2$  (см. рис. 2) и  $\bar{\alpha}_2$  (см. рис. 3). Для 10*m* раствора мочевины  $\bar{\alpha}_2$  уменьшается от  $7,8 \cdot 10^{-4}$  1/К (298 К) до  $6,7 \cdot 10^{-4}$  1/К (323 К), что количественно согласуется с изменением  $\alpha$  для формамида.

Стокс [ 7 ] считает, что коэффициент  $\alpha$  жидкой мочевины не должен сильно отличаться от  $\alpha$  формамида. Если это так, то функции  $\alpha(T)$  двух агрегатных состояний мочевины должны кардинально отличаться, поскольку для кристаллического состояния характерен рост  $\alpha$  с температурой (см. табл. 3). Любопытно следующее сопоставление величин обсуждаемого коэффициента (1/К): для кристаллической мочевины  $\alpha = 7,1 \cdot 10^{-4}$  (348 К), для жидкого формамида  $\alpha = 7,2 \cdot 10^{-4}$  (323 К), для 10*m* раствора мочевины в воде  $\bar{\alpha}_2 = 7,1 \cdot 10^{-4}$  (315 К).

\* Столь же точным является другое уравнение:  $V = 39,875 \pm 0,005 + (9,71 \pm 0,10)(\ln T - \ln 298,15)$ ,  $s_f = 0,0070$  см<sup>3</sup>/моль. Оба уравнения дают согласующиеся значения  $E$  и  $\alpha$ .

Для понимания механизма денатурации белков важным является ответ на вопрос: происходит ли денатурация вследствие разрушения структуры воды под действием мочевины? Поэтому важно знать, как влияет мочевина на структуру воды и как это влияние зависит от температуры. На этот счет в литературе нет единого мнения [5, 18—20]. В частности, в [20] по результатам компьютерного моделирования сделан нетривиальный вывод, что вода структурируется в окружении фрагментов  $\text{NH}_2$ .

Из зависимостей на рис. 4—6 видно, что для  $2m$  и  $4m$  раствора они сохраняют черты, присущие зависимостям для чистой воды. Так,  $V_1(T)$  имеет минимумы, но их абсциссы смещены в область более низких температур по сравнению с  $\bar{V}_1(T)$ . Соответственно, при более низкой температуре происходит смена знака для  $\bar{E}_1(T)$  и  $\bar{\alpha}_1(T)$ . В то же время для  $6m$ ,  $8m$  и  $10m$  раствора обсуждаемые функции не обнаруживают тенденции к смене знака, оставаясь положительными в исследуемом интервале температур. В относительно разбавленных растворах, вероятно, сохраняется собственная структура воды. В таких системах относительно большую роль играют связи вода—вода, а собственная структура воды при понижении температуры проявляется в большей степени. В концентрированных растворах усиливается роль взаимодействий между молекулами мочевины, что приводит к росту  $\bar{E}_1$  и  $\bar{\alpha}_1$  при охлаждении.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speedy R.J. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**, N 12. – P. 3354 – 3358.
2. Федотова М.В., Тростин В.Н. Вода в экстремальных условиях: структурный прогноз // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
3. Gill S.J., Dec S.F., Olofsson G., Wadsö I. // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 17. – P. 3758 – 3761.
4. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 715 – 725.
5. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, № 3. – С. 408 – 419.
6. 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.
7. Stokes R.H. // Austral. J. Chem. – 1967. – **20**, N 10. – P. 2087 – 2100.
8. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. акад. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклоп., 1983.
9. White C.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – **58**. – P. 1620 – 1623.
10. Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E. // Ibid. – 1938. – **60**. – P. 2582 – 2588.
11. Королев В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л., Кустанов А.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 717 – 723.
12. Королев В.П. // Там же. – С. 724 – 730.
13. Королев В.П. // Там же. – 2006. – **47**, № 2. – С. 295 – 302.
14. Королев В.П. // Там же. – 2007. – **48**, № 3. – С. 613 – 617.
15. 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.
16. Sun T.F., Schouten J.A., Trappeniers N.J., Biswas S.N. // J. Chem. Thermodyn. – 1988. – **20**. – P. 1089 – 1096.
17. Gómez Marigliano A.C., Sólamo H.N. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – **47**, N 4. – P. 796 – 800.
18. Subramanian S., Sarma T.S., Balasubramanian D., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. – 1971. – **75**, N 6. – P. 815 – 820.
19. Wallqvist A., Covell D.G., Thirumalai D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 427 – 428.
20. Vanzi F., Madan F., Sharp K. // Ibid. – P. 10748 – 10753.