

Г. К. АЛЕКСАНДРОВ

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком С. И. Васильевым 4 IV 1940)

За последние двадцать пять лет, начиная с работ Дебая и Шеррера, исследование структуры жидкостей производится преимущественно рентгеновскими лучами. Мысль, как и методы, направлены на поиски «квази-твердых фрагментов», предположенных еще Пойнтингом⁽¹⁾. Однако многочисленные наблюдения не дали пока вполне определенных результатов. В дальнейшем показано, что и иными методами, не связанными с размерами частиц, возможно подойти к решению поставленной задачи. Наше исследование жидкостей ведется на основе изучения их поведения в двойных жидких системах без химического взаимодействия, как это предложено Н. А. Трифоновым⁽²⁾.

Структура твердого тела хорошо изучена, и теперь нельзя представить себе существование его без упорядоченного расположения частиц. О жидкостях, в этом отношении, мы знаем очень мало. Общеизвестно только, что молекулы многих жидкостей ассоциированы в комплексы, что распад последних вызывает изменения величин физических свойств и что эти изменения тем значительнее, чем более сложен был комплекс. Таким образом величины физических свойств ассоциированных жидкостей зависят не только от строения их молекул, но и от расположения и количества молекул, входящих в комплекс. Величины же свойств неассоциированных жидкостей определяются непосредственно строением их молекул.

Будем считать компоненты двойной жидкой системы ее крайними растворами. Пусть система такова, что в ней исключена возможность химического взаимодействия, диссоциации, сжатия, адсорбции и других процессов. Растворы такой системы будут простыми смесями, и их свойства следует рассчитывать по правилу смешения, причем необходимо подчеркнуть, что каждый неассоциированный компонент внесет в раствор долю своего свойства, пропорциональную числу его молекул, доля же свойства ассоциированного компонента будет пропорциональна числу его комплексов. Следовательно, величины физических свойств растворов будут аддитивной функцией концентрации только в том случае, если концентрация выражена в долях тех объектов, которые определяют величины физических свойств компонентов.

Это обстоятельство так или иначе признается всеми исследователями в области жидких систем. Поэтому в поисках аддитивных соотношений всегда подбирались системы, компоненты которых предположительно были неассоциированы и даже изофлюидны.

Так называемые факторы ассоциации определены только для некоторых

жидкостей, и притом каждым исследователем из различных допущений и при разных условиях, чем объясняется полное несоответствие их численных значений, что лишает возможности рассчитывать состав систем на комплексы, вместо принятого теперь молекулярного состава. Легко, однако, показать, что в последнем случае мы не можем ожидать аддитивности свойств растворов для систем с одним или двумя ассоциированными компонентами. Иллюстрируем это на фигуре, где прямые изображают величины двух каких-либо свойств растворов идеальной системы. Допустим, что компонент A имеет фактор ассоциации два, а компонент B —три. Две точки, отмеченные на прямых и отвечающие эквикомплексному составу, будут соответствовать $\frac{3}{2+3}$, т. е. 0,6 молекулярной доли компонента B .

При последнем способе выражения концентрации ординаты смещены, как видим, в сторону более ассоциированного компонента. Изотермы, будучи прямыми при выражении состава в долях комплексов, в зависимости от соотношения величин свойств компонентов превращаются в выпуклые ($\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} < 0$) или вогнутые ($\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} > 0$) при молекулярном составе.

Из этого примера следует, что выражение состава двойных жидких систем в долях комплексов является единственно верным; оно позволяет сравнивать поведение отдельных систем и судить о взаимоотношениях компонентов по величине отклонений экспериментальных изотерм от аддитивности.

- Кроме того, так как факторы ассоциации обычно не известны, то крайне желательно знать хотя бы качественно, какова должна быть форма изотерм идеальных систем, если состав их выражен не в долях комплексов, а иным путем.

Обозначим отношение числа комплексов второго компонента к общему их числу в растворе через y , а величины свойств раствора и компонентов соответственно через p , p_1 и p_2 ; тогда по правилу смешения получим:

$$p = p_1 - (p_1 - p_2)y. \quad (1)$$

Принимая, что число молекул в комплексах первого и второго компонентов будет n_1 и n_2 , легко получить формулу перехода от молекулярных долей (x) к комплексным (y):

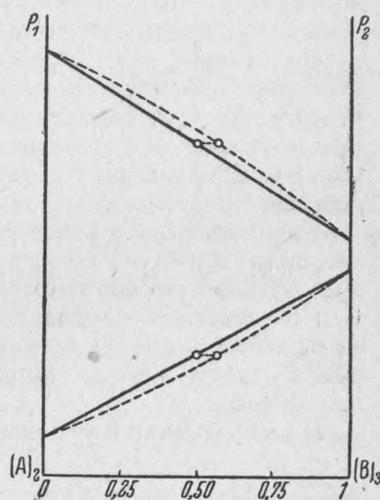
$$y = \frac{x}{n - (n-1)x}, \quad (2)$$

где $n = \frac{n_2}{n_1}$. Если x выражает весовые доли, то формула (2) будет иметь тот же вид, но число n даст отношение комплексных весов компонентов, т. е.

$$n = \frac{M_2 n_2}{M_1 n_1}. \quad (3)$$

В дальнейшем мы предполагаем, однако, что x обозначает молекулярные доли. Из сопоставления (1) и (2) имеем:

$$p = p_1 - (p_1 - p_2) \frac{x}{n - (n-1)x}. \quad (4)$$



Фиг.

Это уравнение не претендует описывать экспериментальные кривые свойств, а дает изотермы свойств идеальной системы. Все отклонения опытных изотерм от рассчитанных по предлагаемому уравнению могут и должны быть объяснены процессами, происходящими при смешении компонентов, в чем и заключается его методологическое значение.

Все уравнения, выведенные на основе учета специфики свойства, например для поверхностного натяжения растворов, кончая последним уравнением Риссельберха (3), также не могут претендовать на описание экспериментальных изотерм этого свойства для всех систем и, если они верны, то имеют только тот смысл, что в сочетании с нашим уравнением (4) или формулой (2) позволят отделить основное влияние (в данном случае адсорбции) от влияния других процессов.

Предложенные ранее уравнения для расчета свойств растворов, будучи отнесены в большинстве случаев к молекулярным долям, описывают только вогнутые кривые. В действительности же, при этом способе выражения состава, выпуклых изотерм по плотности и показателю преломления примерно столько же, сколько и вогнутых. Реже встречаются выпуклые изотермы поверхностного натяжения и еще реже—изотермы вязкости. В моих работах, совместных с Н. А. Трифоновым (4,5) опубликованы многие выпуклые изотермы поверхностного натяжения и показателя преломления. Следовательно, ранее предлагавшиеся уравнения не описывают действительности даже качественно.

Как показывает исследование, уравнение (4) не дает экстремальных значений и при $n > 1$ для $p_1 < p_2$ описывает вогнутую, а при $p_1 > p_2$ выпуклую кривые (см. фигуру); при $n < 1$ получается обратная картина.

Качественное совпадение хода кривых уравнения (4) с опытными изотермами является доказательством правильности принципов, положенных в основу вывода. Применим его к освещению вопроса о структуре жидкостей.

Преобразование уравнения (4) дает:

$$n = \frac{(p - p_2) x}{(p_1 - p)(1 - x)} \quad (5)$$

Таким образом в принципе задача обнаружения относительного молекулярного состава комплексов достаточно проста. Однако количественное решение вопроса встречает затруднение в том, что на изменения величины n , происходящие вследствие распада комплексов, будет накладываться влияние изменения самого свойства, вызванное как диссоциацией, так и другими процессами.

Из физических свойств наиболее легко и точно измеряемой величиной является показатель преломления. Результаты наших многочисленных расчетов по этому свойству при помощи формулы (5) оказались неожиданными в том смысле, что для всех концентраций каждой системы получился совершенно устойчивый ряд цифр.

Для иллюстрации приводим результаты расчетов для четырех систем (6), где изотерма N_D в первых трех выпукла, а в четвертой—вогнута. Эти системы подобраны так, что все другие свойства обнаруживают значительный распад ассоциированного компонента.

1. Для этилового спирта в бензоле: 1,52; 1,52; 1,52; 1,51
2. Для этилового спирта в толуоле: 1,81; 1,82; 1,82; 1,83
3. Для уксусной кислоты в бензоле: 1,22; 1,23; 1,22; 1,21
4. Для бензола в октиловом спирту: 2,21; 2,17; 2,14; 2,15

В связи с этим были просмотрены все системы, изученные по рефракции, причем оказалось, что ни в одной системе без химического взаимо-

действия изотермы не имеют экстремальных точек, что могло бы иметь место, если бы показатель преломления уменьшался или увеличивался при диссоциации. Кроме того ни одна система из числа многих детально рассмотренных не имела заметного нарушения монотонного хода изотермы.

Таким образом из приведенных примеров, не являющихся каким-либо исключением, вытекает следующее.

1. Показатель преломления непосредственно не реагирует на диссоциацию и обнаруживает наличие комплексов, не распадающихся в растворах.

2. Хотя температурная зависимость N_D для бинарных систем исследована недостаточно, однако на основе разобранного материала и других фактов можно предполагать, что комплексы внутри жидкой фазы не разрушаются до температуры кипения.

3. Ранее известное явление ассоциации молекул можно трактовать в том смысле, что не самые молекулы, а их комплексы образуют группы, распадающиеся при повышении температуры и при растворении.

4. Из сопоставления численных значений $\frac{n_2}{n_1}$ вытекает, что первые члены гомологических рядов содержат в комплексах большее число молекул, чем последующие. Например, для первых трех членов нормальных предельных спиртов жирного ряда по соотношению (3) имеем: $M_1 n_1 = M_2 n_2 = M_3 n_3$. Однако в большинстве случаев значения n , найденные из выпуклых кривых, несколько меньше, а полученные из вогнутых — больше, чем действительное отношение $\frac{n_2}{n_1}$. Это явление, повидимому, есть результат влияния каких-то процессов.

Из других свойств наиболее резко реагирует на ассоциацию внутреннее трение, которым и можно воспользоваться для определения молекулярного состава групп комплексов в системах, где возможность диссоциации исключена. Приведем результаты подсчетов по двум таким системам.

Для системы: $C_6H_6 - C_7H_8$ по вязкости использованы данные Линебаргера (7), по N_D — неопубликованные данные Э. С. Барышниковой (вязкие по кривой для тех же растворов). Для $\frac{n_2}{n_1}$ бензола по отношению к толуолу имеем:

По показателю преломления: 1,58; 1,66; 1,61; 1,71
По вязкости: 1,33; 1,25; 1,27; 1,28*

Хотя вычисления производились по числам, лежащим на границе точности измерений, ряды цифр получались достаточно устойчивыми.

В системе $CH_3OH - C_2H_5OH$ подсчеты $\frac{n_2}{n_1}$ для метилового спирта по отношению к этиловому дают:

По показателю преломления: 1,46; 1,41; 1,46; 1,37
По вязкости: 0,70; 0,69; 0,71; 0,71

Из анализа цифр этих двух систем следует:

1. Вязкость, повидимому, обнаруживает молекулярный состав групп комплексов и может применяться для определения факторов ассоциации из систем, где нет распада.

2. Толуол по отношению к бензолу слабо, а этиловый спирт по отношению к метиловому сильно ассоциирован. Комплексы же бензола и мети-

* Последняя цифра вычислялась по кривой.

лового спирта имеют большее число молекул, чем комплексы соответствующих им вторых компонентов.

Сказанное может объяснить, с одной стороны, разницу в поведении метилового и этилового спиртов в системах с бензолом, а с другой, — причину, почему редко встречаются выпуклые кривые внутреннего трения. Для получения выпуклых изотерм вязкости необходимо, чтобы компонент, имеющий меньшую величину свойства, обладал комплексом более сложного состава и был ассоциирован не меньше второго компонента. Сочетание этих особенностей — редкое явление, а кроме того, даже при наличии этих условий влияние диссоциации может превратить изотермы вязкости из могущих быть выпуклых в вогнутые.

Возвращаясь к уравнению (4), заметим, что константа n для каждой данной системы в общем случае может иметь два значения: одно — для тех свойств, величины которых определяются строением комплексов, другое — для свойств, зависящих от более сложной структуры, т. е. от групп комплексов. В последнем случае для n имеется температурная зависимость.

В заключение считаю долгом выразить глубокую признательность проф. Н. А. Трифонову за советы и ценные указания, данные при просмотре рукописи.

Лаборатория молекулярной физики
Саратовского автодорожного института

Поступило
29 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R o u n t i n g, Phil. Mag., 69, 174 (1896). ² Н. А. Т р и ф о н о в, Природа, 1 (1934). ³ R y s s e l b e r g h e, Journ. Phys. Chem., 42 (8) (1938). ⁴ Н. А. Т р и ф о н о в и Г. К. А л е к с а н д р о в, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1 (1940). ⁵ Н. А. Т р и ф о н о в и Г. К. А л е к с а н д р о в, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, 9 (1939). ⁶ Справ. Т. Э., 8 (1932). ⁷ Справ. Т. Э., 10, 130 (1933).