

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. В. ДУМАНСКИЙ

ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ И НАБУХАНИЯ

1. Метод, данный Гессом для изучения тепловых эффектов химических реакций, можно удобно применить к исследованию процессов смачивания и набухания.

Если исходить из представления о водородной связи при образовании сложных молекул жидкой воды и при присоединении молекул воды при сорбции на крахмале, то можно написать следующее выражение:

$$\Sigma Q = -Q_{\text{раз}} + Q_{\text{сор}} + Q_{\text{ас}} + q_{\text{к}}, \quad (1)$$

где теплота смачивания ΣQ , определяемая калориметром, складывается из следующих процессов:

1. Разложение комплексов молекул воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ на простые молекулы H_2O с поглощением тепла $-Q_{\text{раз}}$ калорий.

2. Сорбция простых молекул воды H_2O с выделением $+Q_{\text{сор}}$ калорий.

3. Восстановление равновесия между оставшимися простыми молекулами H_2O с образованием сложных молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$ с выделением $Q_{\text{ас}}$ калорий и, наконец, потеря кинетической энергии остановившихся молекул H_2O при их сорбции с выделением $q_{\text{к}}$ калорий.

Величины $-Q_{\text{раз}}$, $+Q_{\text{сор}}$, $+Q_{\text{ас}}$ указывают на изменение запаса энергии при реакциях, протекающих с помощью водородных связей.

Так как количество молекул воды во время процесса не меняется, не меняется и число действующих водородных связей:

$$-Q_{\text{раз}} + Q_{\text{сор}} + Q_{\text{ас}} = 0. \quad (2)$$

Отсюда уравнение (1) принимает вид:

$$\Sigma Q = q_{\text{к}}, \quad (3)$$

т. е. теплота сорбции (смачивания) крахмала водой определяется лишь изменением кинетической энергии сорбированных молекул воды.

На основании наших определений (1) теплот смачивания сухого крахмала и количества связанной воды (2) получен тепловой эффект 1512 кал. на моль сорбированной воды или $63,2 \cdot 10^9$ эрг, или $10,04 \cdot 10^{-14}$ эрг.

Принимая, что общая кинетическая энергия молекулы воды равна $5/2 kT$, получаем ту же величину $10 \cdot 10^{-14}$ эрг.

Из приведенного видим, что тепловой эффект смачивания обусловлен не водородной связью, эффект которой равен около 5000 кал., а тепловым эффектом, отвечающим остановке молекул воды при их сорбции.

Нами были определены теплоты смачивания, кроме крахмала, у желатины, агара, силикагеля. Если механизм процесса смачивания у всех этих веществ одинаков, то, разделив теплоты смачивания отдельных веществ на величину $\frac{10,04 \cdot 10^{-14} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{18} = 3,36 \cdot 10^9$ эрг = $= 0,83 \cdot 10^2$ кал., мы должны получить количество сорбционно связанной воды 1 г сухого вещества.

Данные табл. 1 подтверждают это предположение.

Таблица 1

	Теплота смачивания в кал.	Количество связанной воды в г	
		вычислено	из опыта
Крахмал	28,1	0,33	0,32
Желатина *	32,5	0,40	0,40
Агар	44,8	0,56	0,61
Силикагель	22,7	0,29	0,30

* От желатины отмыты фракции, растворимые при 20°.

2. Зная количество связанной крахмалом воды и считая молекулу крахмала построенной из глюкозных колец с „молекулярным весом“, равным 168, нетрудно вычислить количество молекул воды, соединенных с кольцом $C_5H_{12}O_6$. Для этого молекулярное количество воды $\frac{0,334}{18}$ делим на молекулярное количество кольца $\frac{1}{168}$. Получаем три молекулы воды, которые можно предположить соединенными по трем гидроксилам водородными связями.

3. Распространим наш прием рассуждения на изучение процесса набухания. Для этого процесс набухания разобьем на следующие частные процессы:

Первый процесс — приведение системы к простейшему состоянию. Распадение ассоциированных молекул воды — Q_1 кал.; распадение мицелл на макромолекулы по гидрофильным (полярным) частям — Q_2 кал.; распадение на макромолекулы по гидрофобным (гомеополярным) частям — Q_3 кал.

Второй процесс — соединение полученных простых компонентов. Соединение макромолекул с водой по гидрофильным (полярным) радикалам (сорбция) + q кал.; переход кинетической энергии молекул воды в тепло при присоединении их к макромолекулам (остановка) + q_k кал.

Третий процесс — установление равновесия в системе. Ассоциация оставшихся простых молекул воды в ассоциированные + Q'_1 кал.; ассоциация макромолекул в мицеллы по гидрофильным (полярным) радикалам + Q'_2 кал.; ассоциация макромолекул в мицеллы по гидрофобным (гомеополярным) радикалам + Q'_3 кал.; соединение макромолекул с молекулами воды ван-дер-ваальсовскими силами по неполярным радикалам + Q'_B кал.

Четвертый процесс — энергия сопровождающих процессов. Кинетическая энергия растворения макромолекул — q_p кал.; изменение объема системы — q_o кал.; изменение теплоемкости системы* $\pm q_T$ кал.

Суммируя все процессы, получаем:

$$\Sigma Q = -Q_1 - Q_2 - Q_3 + Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + q + q_k - q_p - q_o + Q_v \pm q_T. \quad (4)$$

Для случая, когда средой является вода, простые молекулы которой соединены в ассоциированные помощью водородной связи и такой же связью с полярными радикалами макромолекул, можно написать:

$$-Q_1 + Q'_1 + q = 0. \quad (5)$$

Если связь между полярными радикалами макромолекул осуществляется также водородными связями, и ввиду того что число водородных связей в системе остается неизменным:

$$-Q_1 + Q'_1 + q - Q_2 = 0.$$

Затем $Q'_2 = 0$ ввиду сольватации (гидратации) полярных радикалов. Кроме того, можно считать, что в случае ассоциации макромолекул в водной среде, когда Q_v близко к нулю, имеется равенство:

$$-Q_3 + Q'_3 = 0.$$

На основании сказанного и пренебрегая величиной $Q_v \pm q_T$ имеем:

$$\Sigma Q = q_k - (q_p + q_o). \quad (6)$$

Для случая, когда q_o и q_p малы и связь между макромолекулами в мицеллах осуществляется водородными связями, уравнение (6) получает вид уравнения (3) $\Sigma Q = q_k$, хорошо приложимого к случаю крахмала. На основании этого с большей вероятностью можем предположить, что соединение макромолекул в мицеллы крахмала совершается с помощью водородных связей.

Сопоставив теплоты смачивания нативного крахмала (28,1 кал.) и растворимого (24,5 кал.), видим, что теплота смачивания нативного крахмала больше на 3,6 кал.

Разница в теплотах смачивания хорошо объяснима, если сравнить уравнение (3) для нативного крахмала и уравнение (6) для растворимого.

Вычитая одно уравнение из другого, получаем выражение:

$$\Delta \Sigma - (q_p + q_o) = -3,6 \text{ кал.}$$

Энергия 3,6 кал. израсходована преимущественно на сообщение крахмальным макромолекулам кинетического движения.

В случае перехода макромолекул с присоединенными к ним молекулами среды в раствор, величины q_k и q_p не складываются аддитивно, а дают величину $\Delta q < q_k - q_p$.

* По исследованию М. Скуратова (3) в случае образования водных студней теплоемкость не меняется.

4. Для случая неассоциированных жидкостей, состоящих из неполярных молекул при смачивании (набухания) неполярных объектов, например каучука углеводородами, уравнение (4) принимает вид:

$$\Sigma Q = Q'_3 + q_k - (Q_3 + q_p + q_o).$$

Так как Q_1 , Q_2 , q , Q'_1 и Q'_2 отсутствуют и когда макромолекулы в растворе не ассоциированы, $Q'_3 = 0$, тогда:

$$\Sigma Q = q_k - (Q_3 + q_p + q_o).$$

Полученное уравнение указывает на возможность как положительного, так и отрицательного теплового эффекта набухания в зависимости от величины положительной и отрицательной части уравнения.

Пример положительного и отрицательного эффекта набухания дает каучук (4).

Выводы. Перенесение приема Гесса, данного им для решения термодинамических уравнений, к тепловым эффектам при смачивании и набухании позволяет удобно исследовать теплоты смачивания и набухания и написать уравнение процессов.

Поступило
4 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Думанский, Я. Ф. Меженный и Е. Ф. Некряч, Колл. журн., 9, 355 (1947); 10, 103 (1948). ² А. В. Думанский и Р. В. Войцеховский, Колл. журн., 10 (1948). ³ М. С. Скуратов, Колл. журн., 9, 133 (1947). ⁴ В. В. Маргаритов, Физико-химия каучука и резины, 1941, стр. 188.