

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТАРАСОВ и Е. Г. ПОНЕДЕЛЬНИКОВА

**СКОРОСТЬ ЗВУКА И СТРУКТУРА АССОЦИИРОВАННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 III 1954)

Водородная связь, существующая между молекулами многих ассоциированных жидкостей, отличается от вандерваальсовой связи между молекулами неассоциированных жидкостей большей прочностью и направленностью. Этими характерными чертами водородной связи обусловлено то влияние, которое она оказывает на структуры ассоциированных жидкостей.

Многие вещества, обладающие межмолекулярными водородными связями, способны к застекловыванию. Причиной их застекловывания при переохлаждении в области температур при T_g является образование малоподвижной молекулярной сетки. Молекулы подобной сетки связаны друг с другом мостиками водородных связей. Валентные углы между водородными связями и валентные расстояния вдоль этих связей в стеклах варьируют от связи к связи. В результате этого образуется «испорченная кристаллическая решетка» или пространственная сетка из молекул, связанных водородными мостиками.

Молекулы такого бесконечно разросшегося ассоциативного агрегата фиксированы по месту нахождения водородных связей. При повышении температуры вязкость быстро падает, уменьшаясь на много порядков, и стеклообразное вещество переходит в состояние легкоподвижной ассоциированной жидкости. Переход этот происходит за счет увеличения частоты пересадок молекул по водородным связям ⁽¹⁾. Вследствие этого об ассоциированных жидкостях подобного типа можно говорить как о структурах, обладающих сплошной ассоциативной сеткой, непрерывно движущейся и изгибающейся в пространстве, разрывающейся в одном месте и срастающейся в другом. Молекулы этой сетки, совершая свое колебательное движение, часто обмениваются местами по водородным связям, и тем чаще, чем выше температура жидкости.

Примерами подобного рода веществ являются двух- и, особенно, трехатомные спирты, глюкоза, фенолфталеин и др.

Однако не всегда ассоциация за счет водородных связей приводит к образованию сплошной трехмерной ассоциативной сетки. Иногда в жидкостях образуются отдельные ассоциативные комплексы конечной или бесконечной длины. Примером такого типа ассоциированных жидкостей являются одноатомные спирты. На рис. 1 изображены алкогольные цепи, обнаруженные в работе ⁽²⁾ рентгенографическим методом в метиловом спирте. Подобные ассоциативные цепочки, состоящие из алкогольных молекул, были обнаружены и в других одноатомных спиртах ⁽³⁻⁵⁾.

В. М. Кудрявцева ⁽⁶⁾ на основании обстоятельного исследования спектров комбинационного рассеяния пришла к выводу, что молекулы безводной серной кислоты также обнаруживают тенденцию к образованию цепочек за счет гидроксильных групп (см. рис. 2).

В случае фтористого водорода существование цепей HF... HF... HF..., образованных за счет ассоциации при помощи водородных связей между молекулами HF, было доказано методом электронной дифракции в парообразном состоянии (7).

В. В. Тарасов, применяя разработанную им квантовую теорию теплоемкости цепных и слоистых структур, установил наличие цепочек HF в кристаллическом состоянии (8).

Структуры одноатомных спиртов, серной кислоты и фтористого водорода можно назвать гетеродинамическими, так как в них имеется два вида связей: более сильные — водородные, за счет которых молекулы

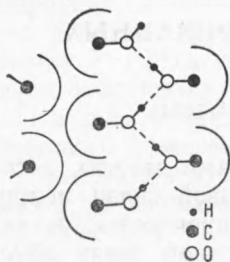


Рис. 1

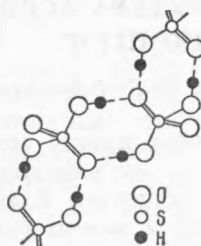


Рис. 2

соединены в цепочки, и более слабые связи ван-дер-Ваальса, действующие между цепочками.

В случае жидкостей с трехмерной ассоциативной сеткой вся пространственная структура построена при помощи водородных связей, и поэтому такие структуры можно назвать гомодинамическими.

Как нам удалось выяснить, характер ассоциативной структуры жидкостей оказывает

большое влияние на скорость звука. Скорость звука непосредственно зависит от величины квазиупругих коэффициентов связей между молекулами жидкости. Казалось бы, что ассоциированные жидкости, молекулы которых связаны упругими водородными связями, должны иметь более высокое значение скоростей звука, чем неассоциированные, между молекулами которых действуют слабые дисперсионные силы.

В ряде случаев это действительно так. Например, глицерин имеет очень высокое значение скорости звука > 1900 м/сек, в то время как для большинства других жидкостей скорость звука лежит в пределах 1000—1500 м/сек. Бриджмен (9), изучая изотермическую сжимаемость жидкостей, отметил, что из всех органических веществ глицерин имеет наименьшую сжимаемость. Низкой сжимаемостью, т. е. большой скоростью звука, обладают также гликоли. С другой стороны, скорость звука в одноатомных спиртах не отличается от скорости звука в неассоциированных жидкостях.

Нам представляется, что подобное различие в степени влияния ассоциации на скорость звука или адиабатическую сжимаемость можно интерпретировать, учитывая характер ассоциативных структур.

Действительно, адиабатическая сжимаемость в случае жидкостей с гетеродинамической структурой должна определяться в основном не величиной коэффициентов упругости водородных связей, а упругими коэффициентами слабых дисперсионных связей между цепочками. Поэтому в случае одноатомных спиртов водородная связь не оказывает большого влияния на скорость звука. Напротив, в глицерине и гликолях скорость звука в основном определяется водородными связями, так как их ассоциативная структура имеет трехмерный характер, в силу чего сжимаемость определяется упругими коэффициентами водородных связей.

Очень наглядно эти соображения можно пояснить при помощи простой механической аналогии (см. рис. 3). Модель одноатомных спиртов или вообще цепочечных ассоциатов можно представить последовательным соединением слабой и жесткой пружины, причем слабая пружина 2 будет играть роль ван-дерваальсовых связей, жесткая 1 — водородных связей. Моделью жидкостей с пространственной ассоциативной сеткой явятся те же пружины, но соединенные параллельно.

В первом случае сжимаемость или величина деформации, ее моделирующая, зависит, главным образом, от упругости слабой пружины, во втором — от упругости жесткой пружины. Так, например, сжимаемость одноатомных спиртов определяется упругостью дисперсионных связей, а сжимаемость глицерина, гликолей и других жидкостей с разветвленной ассоциативной структурой определяется упругостью водородных связей.

Поэтому скорость звука в одноатомных спиртах должна быть одного порядка со скоростью звука в неассоциированных жидкостях, скорость звука в которых определяется упругостью дисперсионных сил. Скорость звука в двух- и многоатомных спиртах должна быть значительно выше.

Одним из подтверждений сказанного является сопоставление скоростей звука в следующих парах изомеров: 1) бензиловом спирте $C_6H_5CH_2OH$ с цепочечной ассоциацией молекул и его неассоциированном изомере — анизоле $C_6H_5OCH_3$; 2) ассоциированном пропиленгликоле $CH_3CH(OH)CH_2OH$, структура которого представляет собой трехмерную разветвленную сетку, и неассоциированном эфире — метилале $CH_2(OCH_3)_2$.

Как и следует ожидать, разность скоростей звука в бензиловом спирте и анизоле невелика: ω равно 1598 м/сек в спирте и 1503 м/сек в анизоле при 0° . Разница в температурных коэффициентах скорости звука $[dw/dT]_{0^\circ}$ также невелика: $[dw/dT]_{0^\circ}$ равно 3,9 м/сек · град для бензинового спирта и 3,3 м/сек · град для анизолы.

Значительно больше разность в скоростях звука для второй пары изомеров: пропиленгликоля и метилала. Скорости звука в них равны, соответственно, 1581 и 1188 м/сек при температуре 0° . Разница в температурных коэффициентах скорости звука для пропиленгликоля и метилала также больше, чем для предыдущей пары изомеров, а именно: температурный коэффициент скорости звука для пропиленгликоля равен 2,8 м/сек · град, для метилала 4,4 м/сек · град.

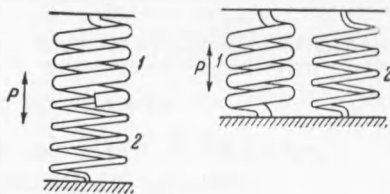


Рис. 3

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
6 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Тарасов, ДАН, 94, 1125 (1954). ² G. G. Harvey, J. Chem. Phys., 6, 111 (1938); 7, 878 (1939). ³ W. H. Zachariasen, Zs. f. Phys., 3, 158 (1935), 4, 111 (1938); 7, 878 (1939). ⁴ W. Kast, A. Pritsch, Z. f. Elektrochem., 47, 112 (1941). ⁵ W. C. Pierce, McMillan, J. Am. Chem. Soc., 60, 779 (1938). ⁶ В. М. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 131 (1941). ⁷ S. H. Bauer, J. G. Beach, J. H. Simons, J. Am. Chem. Soc., 61, 19 (1939). ⁸ В. В. Тарасов, ЖФХ, 26, 1374 (1952). ⁹ П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948.