

УДК 535.343.31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. БОНДАРЕНКО, Ю. Е. ГОРБАТЫЙ, В. М. ЭДЕЛЬШТЕЙН

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ
НА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
НАДКРИТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ВОДЫ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 16 VII 1973)

В связи с тем, что между газом и жидкостью нет качественного различия, эти фазы можно строго характеризовать лишь тогда, когда они существуют одновременно. Однако интуитивно ясно, что и в закритической области, в которой между этими двумя состояниями имеет место непрерывный переход, надкритическая фаза с высокой плотностью должна быть похожей на обычную жидкость, а при малой плотности обладать свойствами газа. Тем не менее, выбор параметров, характеризующих агрегатное состояние в закритической области, весьма затруднителен.

В этой работе в качестве спектрального признака того или иного агрегатного состояния мы принимаем количество и характер вращательного движения, предполагая, в частности, для газа участие всех молекул в свободном инерциальном вращении. В спектральном отношении это, как известно, соответствует наличию в спектре исследуемой полосы P - и R -ветвей. Для жидкого состояния постулируется отсутствие инерциального вращения, но допускается, что диффузионное вращение молекул может иметь место. В связи с этим в дальнейшем изложении мы будем придерживаться следующей терминологии. Если надкритическая фаза по свойствам приближается к газовому состоянию, т. е. подавляющая часть молекул участвует в свободном инерциальном вращении, то такое состояние мы будем называть газоподобным. При отсутствии спектральных признаков инерциального вращения состояние надкритической фазы относится к жидкоподобному.

Спектры полосы D_2O , относящиеся, скорее всего, к $\nu_2 + \nu_3$, полученные при нагреве растворов HDO в D_2O (¹), по изобарам 100, 250 и 500 атм., представлены на рис. 1. Рассмотрим прежде изменения контуров полос при низких температурах. Для всех давлений спектры, полученные при 100° С, существенно отличаются от полученных при 20°, которые имеют меньший коэффициент поглощения в максимуме, большую полуширину, сильно асимметричны и отличаются широким «крылом» с низкочастотной стороны. На спектре при $p=250$ атм. намечается даже слабое разрешение вершины полосы. Это явление, несомненно, имеет ту же природу, что и обнаруженный нами аномальный максимум полуширины $\nu_3 HDO$ при 100° (¹). Возможное объяснение как для $\nu_3 HDO$, так и для $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$ заключается в том, что наблюдаемые контуры составлены из двух или большего числа полос, отвечающих определенным компонентам структуры в жидкой воде. Довольно резкое уменьшение интенсивности низкочастотного компонента (или компонентов) уже при 100° приводит к очень заметному уменьшению полуширины и к существенному смещению максимума полосы к высоким частотам. Впрочем, влияние низкочастотного поглощения сказывается на форме полосы и при более высоких температурах.

Нам кажется, что описываемое здесь явление подтверждает выводы, сделанные ранее на основе анализа изменений параметров контура полосы

ν_3 HDO и представляют собой серьезный аргумент против «континуальной» модели строения воды (²⁻⁵).

На рис. 2 показано изменение положения максимума $\nu_{\max}$ и полуширины полосы в зависимости от температуры для изобар 100, 250 и 500 атм. Хотя влияние водородного связывания проявляется для обертонов и составных частот менее заметным образом, чем для валентных колебаний, тем не менее следует отметить достаточно большое смещение (около 140 см^{-1} для $p=100$ атм.) максимума полосы в исследованном интервале температур.

Существенные вклады в изменение $\nu_{\max}$ вносят отмеченное ранее перераспределение интенсивности компонентов полосы в интервале $20-100^\circ$ и переход из жидкого в газообразное состояние, который сопровождается резким смещением частоты чисто колебательного перехода и кардинальным изменением

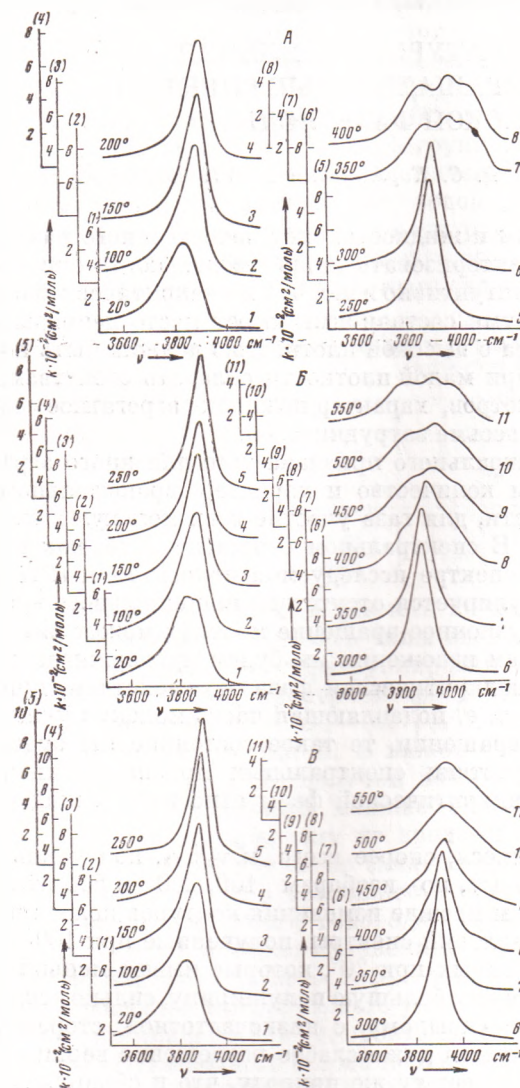


Рис. 1

Рис. 1. Изменение контура полосы $(\nu_2+\nu_3)\text{D}_2\text{O}$ при изобарическом нагреве при 100 (А), 250 (Б) и 500 атм. (В)

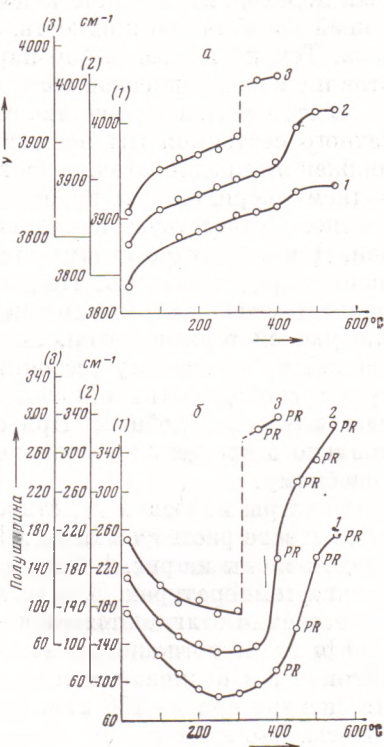


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметров контура полосы $(\nu_2+\nu_3)\text{D}_2\text{O}$ от температуры при 500 (1), 250 (2) и 100 атм. (3). а — положение максимума ($\nu_{\max}$); б — полуширина, символами PR отмечены спектры, в которых определено присутствуют P- и R-ветви

формы полосы. При температуре 350° наблюдается хорошо выраженный колебательно-вращательный спектр с тремя максимумами, отвечающими P-, Q- и R-ветвям. Вращательные ветви P и R также хорошо разрешены в

спектре, полученном при температуре 400° , но в то же время разность частот соответствующих им максимумов $\Delta\nu_{PR}$ заметно больше (примерно на 25 см^{-1}). Такое увеличение $\Delta\nu_{PR}$ гораздо больше того, которое может быть вызвано повышением температуры на 50° и поэтому, скорее всего, означает уменьшение среднего момента инерции вращающихся частиц, которое естественно объяснить уменьшением числа ассоциированных молекул и среднего размера ассоциатов. Следовательно, плотная газовая фаза (с уд. объемом около $20\text{ см}^3/\text{г}$) даже при существенном превышении температуры равновесия жидкость — газ (309°) содержит ощутимое количество ассоциированных молекул, способных, тем не менее, свободно вращаться. По-видимому, и при температуре 400° в свободном вращении участвуют не только мономерные молекулы.

Таким образом, подтверждается вывод о существовании охваченных водородными связями ассоциатов в газовой фазе воды, сделанный нами ранее при анализе спектров $\nu_3\text{H}_2\text{O}$ для тех же p и t условий. В работе (6) также высказывалось предположение о преобладании димеров в газовой фазе H_2O при близких к рассматриваемым нами параметрах p и t .

При 250 атм. вращательные ветви P и R отчетливо проявляются только при температурах 400° в виде плохо разрешенных плеч еще достаточно интенсивной при этой температуре колебательной полосы. Это — типичный для переходной, флюидной области спектр, в котором доля вращательного движения сравнительно невелика. Такие спектры можно рассматривать, с одной стороны, как отражающие соотношение между диффузионным и инерциальным вращениями в однородной надкритической фазе, с другой, — как наложение спектров жидкой и газовой фаз, образующих в грубом приближении механическую смесь. Последнее предположение кажется более вероятным в связи с возрастанием во флюидной области флуктуаций плотности.

При дальнейшем повышении температуры интенсивность центрального компонента полосы падает, тогда как интенсивность боковых компонентов возрастает, что свидетельствует об увеличении количества вращательного движения, и, следовательно, о большей газоподобности надкритической фазы. В спектре, полученном при 550° , уже хорошо разрешены все три максимума и этот спектр очень похож на спектр газовой фазы при 100 атм. и 400° , так что можно предположить, что он отвечает существенно газоподобному состоянию. Зависимость $\nu_{\max}$ от температуры при 250 атм. (рис. 2а) показывает скачкообразный перегиб в интервале температур $375\text{--}450^\circ$, т. е. при переходе от жидкоподобной к газоподобной фазе. Таким образом, подтверждается существование некоего закритического перехода, похожего на докритический переход из жидкого в газообразное состояние, но более размытого. Это явление наблюдается отчетливо, по-видимому, при не очень значительном удалении от критической точки, во всяком случае на температурной зависимости $\nu_{\max}$ при 500 атм. типичный для перехода S-образный перегиб отсутствует.

Здесь уместно обратить внимание на то обстоятельство, что, как следует из сравнения рассматриваемых данных и полученных в работе (1), спектры составной полосы $\nu_2 + \nu_3$ более показательны для характеристики агрегатного состояния, чем спектры валентных колебаний, поскольку на валентные колебания сильно влияют даже незначительные концентрации или низкие энергии водородных связей, сохраняющихся, как было показано, и в газовой и в газоподобной фазах. Это обстоятельство усложняет интерпретацию колебательно-вращательных спектров. Чисто колебательные полосы сохраняют в них аномально высокую интенсивность, полуширину и заметно смещены по отношению к свободно вращающимся мономерным молекулам. Поэтому весьма трудно определить параметры p и t , при которых надкритическая фаза может считаться существенно газоподобной, так как это состояние может быть достигнуто и тогда, когда, например, все молекулы связаны в свободно вращающиеся димеры. С другой стороны, коле-

бательно-вращательные спектры валентных колебаний позволяют с достаточной точностью установить параметры p и t , при которых исчезают водородные связи и газовая или газоподобная фаза состоит только из свободно вращающихся мономеров.

Область существования жидкоподобной надкритической фазы относительно легко установить по отсутствию в контуре полосы ($\nu_2 + \nu_3$) D_2O , признаков P и R ветвей. Труднее выбрать критерий, характеризующий достижение газоподобного состояния. Как видно из приводимых спектров, P -, Q - и R -ветви в большинстве случаев разрешены плохо и надо думать, что при высоких давлениях и температурах разрешение, вероятнее всего, ухудшится. Поэтому такие параметры, как $\Delta\nu_{PR}$ или отношение интенсивности чисто колебательной полосы к интенсивности вращательных ветвей, нельзя использовать в качестве критерия, если не прибегать к достаточно произвольной процедуре разложения контура на компоненты. Мы, в качестве довольно грубого приближения, рассматривали полуширины колебательно-вращательных полос, температурная зависимость которых для трех изобар показана на рис. 2б. Для всех давлений в области жидкого и жидкоподобного состояния полуширина полос с повышением температуры непрерывно уменьшается. С появлением боковых компонентов, отвечающих вращательным ветвям, полуширина начинает резко возрастать и, поскольку при 100 атм. и температуре 350 и 400° наблюдаемый спектр, несомненно, отвечает газовому состоянию, можно приближенно считать, что когда полуширина полосы превышает 280 см^{-1} , надкритическая фаза находится в газоподобном состоянии. Рассматривая с этой точки зрения рис. 2б можно утверждать, что при $p=250$ атм. и $t=350^\circ$ надкритическая фаза жидкоподобна, тогда как существенно газоподобное состояние достигается для этой изобары при 500 и 550°. При $p=500$ атм. и $t=550^\circ$ спектр по форме и полуширине полосы приближается к полученному при 250 атм. и 450° и, по видимому, в обоих случаях состояние не отвечает еще газообразному, хотя и близко к таковому.

Таким образом, на основе анализа изменений контура полосы $\nu_2 + \nu_3$ можно сделать вывод, что в пределах исследованного диапазона закритических давлений граница, отделяющая область жидкоподобного состояния от флюидной области, близка к изотерме 360—380°. Существенно газоподобное состояние отмечено только при давлении 250 атм. и температурах 500 и 550°.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
25 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Бондаренко, Ю. Е. Горбатый, ДАН, 240, 132 (1973). ² M. Falk, T. A. Ford, Canad. J. Chem., 44, 1699 (1966). ³ T. T. Wall, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., 45, 3424 (1966). ⁴ Ю. И. Наберухин, Свободно-радикальные состояния в химии, «Наука», 1972. ⁵ E. U. Frank, K. Roth, Disc. Farad. Soc., 43, 108 (1967). ⁶ Г. В. Юхневич, А. А. Ветров, ДАН, 204, 154 (1972).