

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХАРАКТЕРУ ВЗАЄМОДІЇ В МОЛЕКУЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ

Гриців В.І.¹, Кузьміна О.В.²

¹Житомирський державний університет ім. І.Франка,

²Глибочицька ЗОШ І-ІІІ ступенів

Незважаючи на те, що водні розчини досліджуються тривалий час, до цих пір не проаналізовано як узгоджуються між собою експериментальні результати, одержані різними методами. Так, наприклад, коефіцієнт активності розчиненої речовини може бути визначений з вимірювань мольного об'єму, з величини пониження тиску пари розчинника над розчином, з підвищення температури кипіння розчину, з пониження температури замерзання розчину і ще з ряду фізико-хімічних вимірів. Проте в літературі немає даних, які б показували наскільки ці коефіцієнти узгоджуються між собою.

Як об'єкт для дослідження вибрано водні розчини сахарози. Вибір мотивований тим, що ці розчини є типовим представником молекулярних розчинів, тобто в розчині присутні лише молекули розчиненої речовини і розчинника. Таким чином, вони можуть служити моделлю молекулярних розчинів для розгляду поставленої проблеми. Цікаво також було встановити величину відхилення властивостей розчинів сахарози від ідеальних розчинів і перевірити на практиці наскільки в них справджуються закони розведених розчинів. Для цих розчинів з достатньою надійністю визначені основні фізико-хімічні властивості, тому вони можуть служити також для відпрацювання методики роботи. Опанована методика роботи може бути використана в майбутньому для дослідження більш складніших і не вивчених систем, оскільки не можна вивчати складні системи, не зрозумівши суті процесів, що протікають в системах простих, що використовуються в ролі модельних.

1. Густина і мольний об'єм розчинів. Вимірювання густини водних розчинів сахарози проведено за стандартною методикою при температурі 20 °С для п'яти зразків з масовою часткою розчиненої речовини 10, 20, 30, 40 та 50 %. Поправки на зважування на повітрі не приводились, а густина розчинів віднесена до густини води при 20 °С, що приймалась рівною 0,99826 г/см³. Одержані результати наведені в табл.

Порівняння результатів вимірювання густини з наведеними в довідниках показує, що вони досить таки добре узгоджуються. При 20 °С ця залежність близька до прямолінійної. Екстраполяція кривої $V_m = f(N_2)$ до точки $N_2=1$ дає значення мольного об'єму 213,5839. Розраховане значення мольного об'єму

чистої сахарози, виходячи з того, що $V_m = M / \rho$ дорівнює $V_m = 342,2992 / 1,586 = 215,8254$ см³/моль. Утворення розчинів сахарози проходить без помітного стискування. Це не суперечить загальноприйнятим положенням про те, що у молекулярних розчинах взаємодія виражена слабо. Як бачимо непряме визначення мольного об'єму дуже добре співпадає з експериментальним значенням, що вказує на те, що за результатами визначення густини розчини сахарози утворюються без зміни об'єму і за цією ознакою можуть бути віднесені до ідеальних.

2. Тиск пари розчинника над розчином значно менший за очікувану (теоретичну) величину, чого не можна чекати, виходячи з теорії розчинів. Для розрахунку коефіцієнта активності використано результати, наведені в довідниках. Згідно термодинамічної теорії молекулярних розчинів коефіцієнт активності f може набувати значення менше або рівне одиниці. В той же час, приведені розрахунки показують, що для всіх розчинів, що містять менше 40 % сахарози коефіцієнт активності $f > 1$. І лише в більш концентрованих розчинах (при $w > 40\%$) коефіцієнт активності стає меншим за одиницю. Таку поведінку розчинів не можна пояснити класичною теорією і для розв'язання цієї проблеми необхідно провести додаткові дослідження.

3. Температура кипіння розчинів. В літературі не приведено результатів по вимірювання температури кипіння концентрованих розчинів сахарози. Для розведених розчинів такі дані відомі, проте одержані нами результати з цими вимірами не узгоджуються. Причина цього на даному етапі дослідження не встановлена. Порівнюючи величину підвищення температури кипіння реальних молекулярних розчинів з відповідною величиною для ідеальних розчинів дає можливість встановити коефіцієнт активності f розчиненої речовини. Величина f набуває значень більших за одиницю і не узгоджується з величиною, розрахованою з пониження тиску парів розчинника над розчином.

Фізико-хімічні властивості водних розчинів сахарози при 20 °С

w, %	0	10	20	30	40	50
d, г/см ³	0,99826	1,0386	1,0939	1,1355	1,1766	1,2396
d, [CX-2]	0,99823	1,03814	1,0809	1,12698	1,17645	1,22957
N ₂	0	0,005814	0,01298 7	0,02205	0,033898	0,049999

$V_m, \text{ см}^3$	18,0473	19,1696	20,562	22,3328	24,6571	27,8384
$p_A, \text{ Па}$	2414	2242	2069	2012	1930	1847
$t_{\text{кипіння}}$	100	101,1	102,0	102,9	103,1	104,0
$\Delta H, \text{ кДж/моль}$		+6,3	+3,1	+10,4	+8,6	+12,5
n	1,333	1,348	1,364	1,383	1,400	1,422

4. **Температура замерзання розчинів.** Була зроблена спроба виміряти температуру замерзання водних розчинів сахарози. На першому етапі роботи одержано лише якісні результати. В розчині, в якому масова частка сахарози складає 10%, лід появився при -4°C . При -6.8°C розчини з масовою часткою розчиненої речовини $w=10$ та $w=20\%$ замерзли повністю. В скляночках з масовою часткою 30, 40 та 50% частка льоду складала 70, 60 та 40 % від загального об'єму розчину. Температури замерзання розчинів сахарози в літературі не знайдено.

5. **Ентальпія розчинення.** В довідковій літературі значення ентальпії розчинення сахарози нами не виявлено. Для ентальпії розчинення одержано лише якісні результати (табл.). При розчиненні сахарози у воді температура знижується, розчин охолоджується, забирається енергія з навколишнього середовища і $\Delta H > 0$. Це вказує на те, що енергія кристалічної ґратки більша за енергію гідратації.

6. **Показник заломлення.** Одержані результати добре співпадають з літературними даними, що вказує на те, що використана для досліджень сахароза є достатньо чистою речовиною.

ВИСНОВКИ

1. З використанням фізико-хімічних методів аналізу визначено густину водних розчинів сахарози, пониження тиску парів розчинника над розчином, підвищення температури кипіння та показник заломлення розчинів.

2. На основі вимірних значень густини розраховано мольний об'єм розчинів і показано, що утворення розчинів сахарози проходить без помітного стискування.

3. Розраховане з вимірів пониження тиску парів розчинника над розчином значення коефіцієнту активності при вмісті сахарози до 40% має значення більше одиниці, що не пояснюється класичною теорією молекулярних розчинів.

4. Величина коефіцієнту активності, розрахованого з вимірювань температури кипіння набуває значень більших за одиницю і не узгоджується з величиною, розрахованою з пониження тиску парів розчинника над розчином.

5. Залежність показника заломлення розчинів від мольної частки розчиненої речовини прямолінійна, що вказує на відсутність в розчинах процесів, які б приводили до істотного зміщення молекулярних орбіталей компонентів розчину.