

• 研究论文 •

278.15~318.15 K 下葡萄糖在盐酸中的体积性质

卓克垒^{*a} 张秋芬^b 轩小鹏^a 张虎成^a 王键吉^a

^a 河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007

^b 洛阳工业高等专科学校材料工程系 洛阳 471003

摘要 测定了 278.15~318.15 K(间隔 10 K)下葡萄糖+HCl+水三元体系的密度, 计算了葡萄糖在盐酸(浓度 0.2~2.1 mol·kg⁻¹)中的表观摩尔体积 $V_{\Phi,G}$ 、标准偏摩尔体积 $V_{\Phi,G}^0$ 、葡萄糖-HCl 在水中的体积对相互作用参数 V_{EG} 和标准偏摩尔膨胀系数 $(\partial V_{\Phi,G}^0/\partial T)_p$. 结果表明: (1)葡萄糖在盐酸中的表观摩尔体积随葡萄糖和 HCl 的浓度的增加而线性增大; (2) $V_{\Phi,G}^0$ 随 HCl 的质量摩尔浓度的增加而线性增大; (3)葡萄糖与 HCl 在水溶液中的体积相互作用参数 $V_{EG}>0$, 但数值对温度变化不甚敏感; (4)葡萄糖在水和盐酸中的 $V_{\Phi,G}^0$ 值随实验温度的变化关系均可表示为: $V_{\Phi,G}^0=a_0+a_1(T-273.15\text{ K})^{2/3}$; (5) $(\partial V_{\Phi,G}^0/\partial T)_p$ 为正值且随温度的升高而减小; 在一定温度下, 其值随 HCl 浓度的增加而稍稍减小. 糖的水化程度随温度的升高和 HCl 的浓度的增加而减小. 用结构相互作用模型对葡萄糖与 HCl 之间的体积相互作用进行了解释.

关键词 葡萄糖; HCl; 密度; 表观摩尔体积; 标准偏摩尔等压膨胀系数; 结构相互作用

Volumetric Properties of Glucose in Aqueous HCl Solutions at Temperatures from 278.15 to 318.15 K

ZHUO, Ke-Lei^{*a} ZHANG, Qiu-Fen^b XUAN, Xiao-Peng^a

ZHANG, Hu-Cheng^a WANG, Jian-Ji^a

^a School of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007

^b Department of Material and Engineering, Luoyang Technology College, Luoyang 471003

Abstract Densities have been measured for glucose+HCl+water at 10 K intervals from 278.15 to 318.15 K. The apparent molar volumes ($V_{\Phi,G}$), standard partial molar volumes ($V_{\Phi,G}^0$) for glucose in aqueous solution of 0.2, 0.4, 0.7, 1.1, 1.6, 2.1 mol·kg⁻¹ HCl have been calculated as well as volumetric interaction parameters (V_{EG}) for glucose-HCl in water and standard partial molar expansion coefficients $(\partial V_{\Phi,G}^0/\partial T)_p$. Results show that (1) the apparent molar volumes for glucose in aqueous HCl solutions increases lineally with increasing molality of glucose and HCl; (2) $V_{\Phi,G}^0$ for glucose in aqueous HCl solutions increases lineally with increasing molality of HCl; (3) the volumetric interaction parameters for glucose-HCl pair in water are small positive and vary slightly with temperature; (4) the relation between $V_{\Phi,G}^0$ and temperature exists as $V_{\Phi,G}^0=a_0+a_1(T-273.15\text{ K})^{2/3}$; (5) values of $(\partial V_{\Phi,G}^0/\partial T)_p$ are positive and increase as temperatures rise, and at given temperatures decrease slightly with increasing molalities of HCl, indicating that the hydration of glucose decreases with increasing temperature and molality of HCl. These phenomena are interpreted successfully by the structure interaction model.

Keywords glucose; HCl; density; apparent molar volume; standard partial molar isobaric expansion coefficient; structure interaction

* E-mail: klzhuo@263.net

Received December 2, 2005; revised and accepted April 19, 2006.

河南省高等学校创新人才基金(豫高教[2002]129)资助项目.

葡萄糖(G)是自然界存在量最多,分布最广的单糖,对于维持动植物的生命起着重要作用^[1,2].稀盐酸存在于人体的胃液中,研究葡萄糖与盐酸的相互作用对于探索生命过程和药物研制等具有重要意义^[2,3].体积性质是探索溶液中发生的物理化学过程及结构相互作用的重要参数^[4,5].

在前期的工作中,我们曾用电动势方法研究了水溶液中 HCl 与醇^[6,7]及葡萄糖^[8]的相互作用. Bernal 和 Hook^[9]报道了不同温度下一些糖在水溶液中的体积性质. Hernández-Lius 等^[10]研究了一些单糖和电解质的活度系数. 杨家振等^[11,12]对混合电解质在糖水溶液中的热力学性质进行了系列研究. 近来,我们报道了 HCl 与葡萄糖在水(W)中的自由能相互作用参数^[13]及 HCl 与木糖^[14]相互作用的体积性质,但 HCl 与葡萄糖相互作用的体积性质及其与温度关系的研究未见报道. 作为系列研究的一部分,本文中我们报道 278.15~318.15 K 下 HCl + 葡萄糖 + 水体系的密度和体积性质,探索葡萄糖在盐酸中的水化特性.

1 实验部分

1.1 试剂

D-葡萄糖,分析纯试剂,上海曹杨第二试剂厂生产,用 80%乙醇水溶液在低温下重结晶两次,在 333 K 下真空干燥 24 h,贮于干燥器中备用. 盐酸,优级纯,上海振兴化工二厂生产,用全玻璃仪器恒沸蒸馏二次,每次取中间 1/3 馏分,冲稀后作贮液,用 AgCl 重量法标定其浓度,四个平行样品的相对标准偏差为 ±0.01%. 去离子水在 KMnO₄ 存在下,由全玻璃仪器蒸馏二次,其电导率为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (室温).

1.2 密度的测定

Anton Paar DMA 602 型数字式密度计,利用 CT1450 温度控制仪和 CK100 超低温恒温器来控制槽温,其控温精度为 ±0.01 K. 用干燥的空气和二次蒸馏水标定仪器参数.

以重量稀释法配制一系列具有固定组成的盐酸为混合溶剂,其中 HCl 的质量摩尔浓度(定义为每千克水中 HCl 物质的量, m_{HCl})分别为 0.2000, 0.4000, 0.7000, 1.1000, 1.6000, 2.1087 mol·kg⁻¹. 以重量法精确配制一系列浓度的葡萄糖+HCl+水溶液,用密度计测其密度值.

2 结果

2.1 表观摩尔体积的计算

葡萄糖在 HCl+葡萄糖+水体系中的表观摩尔体积利用下式求出^[15]:

$$V_{\phi,G} = \frac{M_G}{\rho} - \frac{(1000 + m_{\text{HCl}}M_{\text{HCl}})}{m_G \rho \rho_{\text{HCl}}} \quad (1)$$

其中 M_G 为葡萄糖的摩尔质量, ρ 和 ρ_{HCl} 分别为三元系(HCl+G+W)和二元系(HCl+W)的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), m_G 为葡萄糖的质量摩尔浓度(定义为每千克水中葡萄糖物质的量, mol·kg⁻¹). 当 $m_{\text{HCl}}=0$ 时,式(1)即退化为求二元系(G+W)中葡萄糖的表观摩尔体积的公式. 不同温度下溶液的密度值和葡萄糖在水中及盐酸中的表观摩尔体积值列于表 1. 利用类似的公式求出 HCl 在水溶液中的表观摩尔体积,列于表 2.

2.2 标准偏摩尔体积的计算

葡萄糖在水及盐酸中的表观摩尔体积与其质量摩尔浓度之间的关系能够用下式表示:

$$V_{\phi,G} = V_{\phi,G}^0 + S_V m_G^M \quad (2)$$

其中 $V_{\phi,G}^0$ 为葡萄糖在水及盐酸中的标准偏摩尔体积,在数值上等于其无限稀释表观摩尔体积($V_{\phi,G}^\infty$, 本文不加以区分); S_V 为实验斜率,是溶质-溶质间相互关系的体现; m_G^M 是葡萄糖在 HCl+W 混合溶剂中的质量摩尔浓度(定义为三元体系中每千克 HCl+W 中葡萄糖物质的量)^[16]:

$$m_G^M = m_G / (1 + 0.001 m_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}) \quad (3)$$

利用实验数据,使用最小二乘法对式(2)拟合得到 $V_{\phi,G}^0$ 及 S_V 值,列于表 3.

2.3 对相互作用体积参数的计算

葡萄糖从水到 HCl+H₂O 混合溶剂的转移表观摩尔体积由下式计算:

$$\Delta_t V_{\phi,G}(\text{W} \rightarrow \text{W} + \text{HCl}) = V_{\phi,G}(\text{W} + \text{HCl}) - V_{\phi,G}(\text{W}) \quad (4)$$

其中 $V_{\phi,G}(\text{W} + \text{HCl})$ 和 $V_{\phi,G}(\text{W})$ 分别表示葡萄糖在盐酸及在水中的表观摩尔体积(在浓度相同时).

表 1 葡萄糖在水及盐酸中的密度(ρ)和表观摩尔体积($V_{\Phi,G}$)
Table 1 Densities (ρ) and apparent molar volumes ($V_{\Phi,G}$) for glucose in water and in aqueous HCl solutions

$m_G/$ (mol·kg ⁻¹)	$m_G^M/$ (mol·kg ⁻¹)	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
		$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
$m_{\text{HCl}}=0.0000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$											
0.2000		1.013751	109.71	1.012680	110.78	1.010457	111.72	1.007279	112.69	1.003411	113.29
0.4000		1.026932	109.78	1.025620	110.95	1.023225	111.91	1.019941	112.74	1.015939	113.48
0.6000		1.039427	110.05	1.037882	111.25	1.035414	112.05	1.032003	112.88	1.027867	113.67
0.8000		1.051437	110.15	1.049671	111.36	1.047019	112.23	1.043445	113.11	1.039262	113.81
1.0000		1.062842	110.34	1.060879	111.53	1.058048	112.45	1.054381	113.28	1.050131	113.97
1.2000		1.073735	110.53	1.071595	111.69	1.068648	112.58	1.064816	113.46	1.060512	114.12
$m_{\text{HCl}}=0.2000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$											
0.2000	0.1985	1.017426	109.89	1.016226	111.06	1.013922	111.90	1.010720	112.78	1.006835	113.50
0.4000	0.3971	1.030422	110.04	1.028960	111.32	1.026494	112.20	1.023164	113.05	1.019204	113.70
0.6000	0.5956	1.042794	110.23	1.041112	111.48	1.038492	112.38	1.035058	113.18	1.030997	113.85
0.8000	0.7942	1.054623	110.38	1.052749	111.59	1.049989	112.48	1.046462	113.25	1.042296	113.94
1.0000	0.9928	1.065903	110.56	1.063841	111.74	1.060915	112.65	1.057257	113.44	1.053060	114.08
1.2000	1.1913	1.076749	110.67	1.074513	111.82	1.071414	112.76	1.067685	113.52	1.063373	114.19
$m_{\text{HCl}}=0.4000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$											
0.2000	0.1971	1.020948	110.09	1.019659	111.21	1.017257	112.12	1.014012	112.94	1.010130	113.62
0.4000	0.3943	1.033818	110.16	1.032257	111.44	1.029700	112.34	1.026337	113.14	1.022331	113.89
0.6000	0.5914	1.046094	110.32	1.044329	111.51	1.041635	112.39	1.038133	113.22	1.034038	113.94
0.8000	0.7885	1.057747	110.52	1.055747	111.76	1.052923	112.63	1.049320	113.43	1.045217	114.04
1.0000	0.9856	1.068945	110.64	1.066778	111.84	1.063776	112.75	1.060078	113.52	1.055843	114.20
1.2000	1.1828	1.079635	110.80	1.077286	111.97	1.074192	112.84	1.070372	113.63	1.066046	114.31
$m_{\text{HCl}}=0.7000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$											
0.2000	0.1950	1.026193	110.34	1.024728	111.48	1.022228	112.42	1.018870	113.13	1.014969	113.91
0.4000	0.3901	1.038805	110.49	1.037124	111.64	1.034453	112.61	1.031011	113.26	1.026976	114.10
0.6000	0.5851	1.050868	110.59	1.048959	111.78	1.046130	112.74	1.042581	113.42	1.038471	114.18
0.8000	0.7801	1.062348	110.77	1.060225	111.96	1.057318	112.82	1.053679	113.50	1.049441	114.28
1.0000	0.9751	1.073323	110.93	1.071038	112.07	1.067960	112.97	1.064201	113.68	1.059933	114.39
1.2000	1.1702	1.083898	111.01	1.081397	112.17	1.078236	113.02	1.074433	113.69	1.070094	114.38
$m_{\text{HCl}}=1.1000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$											
0.2000	0.1923	1.032948	110.63	1.031169	111.75	1.028579	112.62	1.025117	113.31	1.021204	114.01
0.4000	0.3846	1.045288	110.74	1.043307	111.86	1.040554	112.78	1.037026	113.38	1.032952	114.25
0.6000	0.5769	1.057063	110.89	1.054904	111.97	1.051977	112.93	1.048353	113.56	1.044188	114.37
0.8000	0.7692	1.068282	111.07	1.065974	112.10	1.062891	113.06	1.059189	113.68	1.054963	114.43
1.0000	0.9615	1.079072	111.16	1.076566	112.22	1.073365	113.15	1.069564	113.79	1.065212	114.57
1.2000	1.1537	1.089374	111.28	1.086712	112.33	1.083408	113.22	1.079544	113.85	1.075173	114.56
$m_{\text{HCl}}=1.6000 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$											
0.2000	0.1890	1.041150	111.05	1.039113	111.97	1.036257	112.80	1.032728	113.58	1.028781	114.25
0.4000	0.3779	1.053124	111.18	1.050897	112.18	1.047919	112.98	1.044298	113.70	1.040222	114.47
0.6000	0.5669	1.064577	111.29	1.062188	112.27	1.059067	113.10	1.055361	113.79	1.051206	114.52
0.8000	0.7560	1.075530	111.40	1.072954	112.41	1.069800	113.12	1.066004	113.81	1.061685	114.62
1.0000	0.9448	1.085975	111.54	1.083290	112.49	1.079937	113.30	1.076032	114.01	1.071666	114.77
1.2000	1.1339	1.096013	111.64	1.093165	112.61	1.089724	113.39	1.085743	114.09	1.081323	114.81

续表

$m_G/$ (mol·kg ⁻¹)	$m_G^M/$ (mol·kg ⁻¹)	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
		$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,G}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
$m_{\text{HCl}} = 2.1087 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$											
0.2000	0.1857	1.049174	111.23	1.046792	112.11	1.043823	112.90	1.040167	113.70	1.036181	114.36
0.4000	0.3715	1.060833	111.38	1.058300	112.27	1.055182	113.12	1.051456	113.80	1.047371	114.50
0.6000	0.5572	1.071998	111.47	1.069307	112.38	1.066031	113.28	1.062287	113.83	1.058058	114.62
0.8000	0.7428	1.082598	111.68	1.079785	112.55	1.076432	113.37	1.072546	114.02	1.068219	114.81
1.0000	0.9286	1.092784	111.80	1.089858	112.65	1.086359	113.50	1.082444	114.10	1.078039	114.86
1.2000	1.1144	1.102636	111.84	1.099545	112.72	1.095974	113.53	1.091902	114.20	1.087536	114.84

表 2 盐酸的密度及 HCl 在水中的表观摩尔体积($V_{\Phi,\text{HCl}}$)Table 2 Densities of aqueous HCl solutions and apparent molar volumes ($V_{\Phi,\text{HCl}}$) for HCl in aqueous solutions

$m_{\text{HCl}}/$ (mol·kg ⁻¹)	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,\text{HCl}}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,\text{HCl}}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,\text{HCl}}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,\text{HCl}}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$V_{\Phi,\text{HCl}}/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
0.2000	1.003803	17.20	1.002827	17.74	1.00669	18.26	0.997614	18.47	0.993835	18.45
0.4000	1.007491	17.45	1.006415	18.04	1.004173	18.51	1.001061	18.76	0.997276	18.76
0.7000	1.012970	17.65	1.011721	18.20	1.009384	18.60	1.006137	18.94	1.002351	18.95
1.1000	1.020025	17.87	1.018454	18.51	1.016013	18.86	1.012654	19.19	1.008841	19.22
1.6000	1.028605	18.04	1.026733	18.67	1.024014	19.10	1.020605	19.35	1.016749	19.41
2.1087	1.036952	18.25	1.034721	18.90	1.031880	19.28	1.028345	19.54	1.024448	19.60

根据 McMillan-Mayer 理论^[17], 非电解质(N)从纯水迁移到电解质水溶液(E+W)的转移表观摩尔体积可表示为:

$$\Delta_i V_{\Phi,N}(W \rightarrow W + \text{HCl}) = 2\nu V_{\text{EN}} m_{\text{E}} + 3\nu V_{\text{ENN}} m_{\text{N}} m_{\text{E}} + 3\nu^2 V_{\text{EEN}} m_{\text{E}}^2 + \dots \quad (5)$$

式中 V_{EN} , V_{ENN} 和 V_{EEN} 依次表示三元溶液中由角注所示的对、三相互作用体积参数, V_{EN} 表示电解质电离出的阴阳离子分别与非电解质分子对相互作用的平均值, ν 为每摩尔电解质解离出离子的物质的量, 对于 HCl 其值为 2. 用最小二乘法拟合, 得到体积相互作用参数, 列于表 4.

3 讨论

3.1 葡萄糖的表观摩尔体积与葡萄糖浓度的关系

从表 1 数据可见, 在所测浓度范围内, 葡萄糖在水和一定浓度盐酸中的表观摩尔体积均随葡萄糖浓度的增加而线性增大, 这是线性外推法求标准偏摩尔体积的依据. 葡萄糖为多羟基碳水化合物, 在水中高度水化, 其水化包括羟链(R)的疏水性水化和亲水基团(—OH,

C=O 和 —O—)的亲水性水化. 葡萄糖分子相互作用时, 按照 Gurney^[18]提出的共球交盖(overlap of cospheres)的结构相互作用模型, 其亲水基团的水合共球发生交盖, 使水化层中一部分水由紧密结构转化为正常结构, 对体积产生了正贡献. 表 1 中的数据 and 表 3 中 S_V 的值(本工作所研究的葡萄糖浓度范围内, S_V 为较小的正值)都显示葡萄糖分子之间的相互作用较弱. S_V 随着温度升高稍稍减小反映了这种相互作用随着温度升高而减弱.

3.2 葡萄糖的标准偏摩尔体积与盐酸浓度的关系

溶质在溶液中的标准偏摩尔体积反映了溶液中溶质与溶剂间的相互作用, 与溶质分子之间自相互作用无关. 如图 1 所示, 葡萄糖在盐酸中的标准偏摩尔体积均大于其在水中的值, 且随着 HCl 浓度的增加而增大. 在作者曾提出的单糖与 HCl 之间的相互作用的模型中, 糖与 HCl 的对相互作用分为四种类型^[13,19]: R(烷基)-H⁺, R-Cl⁻, H⁺-O(—OH, C=O, —O—)和 Cl⁻-O. 亲水基团 H⁺(Cl⁻)-憎水基团 R(烷基)的相互作用导致烷基 R 的水化层部分“溶解”, 水化层中水由憎水水化态转为正常态, 对体积产生负贡献; 亲水基团 H⁺(Cl⁻)-亲水基团 O(—OH, C=O, —O—)的作用, 使其水化层中一部分水由紧密结构恢复到正常结构, 对体积产生正贡献. 从表 3

表3 葡萄糖在水及盐酸水溶液中的标准偏摩尔体积($V_{\phi,G}^0$)

Table 3 Standard partial molar volumes ($V_{\phi,G}^0$) for glucose in aqueous and in aqueous HCl solutions

$m_{HCl}/$ (mol·kg ⁻¹)	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
	$V_{\phi,G}^0 /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$S_V /$ (cm ³ ·mol ⁻² ·kg)	$V_{\phi,G}^0 /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$S_V /$ (cm ³ ·mol ⁻² ·kg)	$V_{\phi,G}^0 /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$S_V /$ (cm ³ ·mol ⁻² ·kg)	$V_{\phi,G}^0 /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$S_V /$ (cm ³ ·mol ⁻² ·kg)	$V_{\phi,G}^0 /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$S_V /$ (cm ³ ·mol ⁻² ·kg)
0	109.50±0.04		110.62±0.04		111.55±0.05		112.46±0.05	0.81±0.07	113.15±0.04	0.82±0.04
	109.5 ^a	0.84±0.05	110.3 ^b	0.92±0.05	111.5 ^b	0.87±0.03				
			110.9 ^c							
0.2000	109.73±0.02	0.81±0.03	110.98±0.05	0.75±0.07	111.81±0.06	0.83±0.08	112.71±0.05	0.71±0.07	113.41±0.03	0.67±0.04
0.4000	109.90±0.03	0.75±0.04	111.10±0.04	0.76±0.06	112.01±0.04	0.73±0.06	112.84±0.03	0.69±0.04	113.55±0.05	0.64±0.07
0.7000	110.20±0.02	0.71±0.03	111.36±0.02	0.72±0.03	112.34±0.04	0.62±0.05	113.04±0.04	0.60±0.05	113.87±0.05	0.49±0.06
1.1000	110.49±0.02	0.70±0.03	111.63±0.01	0.61±0.01	112.54±0.03	0.63±0.04	113.19±0.03	0.60±0.04	113.99±0.07	0.56±0.09
1.6000	110.93±0.01	0.63±0.01	111.90±0.06	0.64±0.04	112.72±0.04	0.60±0.05	113.48±0.04	0.53±0.05	114.19±0.04	0.58±0.06
2.1087	111.12±0.04	0.69±0.06	112.01±0.03	0.68±0.04	112.85±0.06	0.67±0.08	113.58±0.03	0.55±0.04	114.29±0.06	0.57±0.09

^a ref. [20]. ^b ref. [21]. ^c ref. [9].

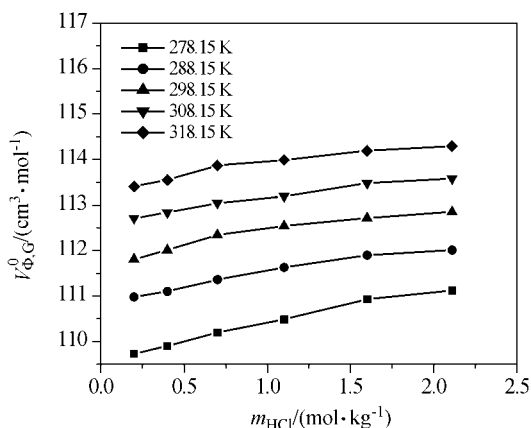


图1 不同温度下葡萄糖的标准偏摩尔体积随 HCl 浓度的变化

Figure 1 Variation of standard partial molar volumes $V_{\phi,G}^0$ for glucose in aqueous HCl solutions with molality of HCl at different temperatures

的实验数据可以推测 $H^+(Cl^-)-O$ ($-OH$, $C=O$, $-O-$) 的相互作用有可能强于 $H^+(Cl^-)-R$ 的相互作用, 因此对体积的总贡献为正值. 随着 HCl 浓度的增加, 离子与亲水基团之间的相互作用增强, 导致葡萄糖的标准偏摩尔体积随 HCl 的浓度增加而增大.

3.3 葡萄糖与 HCl 的体积相互作用参数

表 4 中数据表明, 三相互作用参数(V_{EEN} 和 V_{ENN})都是负值, 且绝对值远小于对相互作用参数. 表明对相互作用对转移体积的贡献是主要的, 尤其是在稀释溶液中. 其正贡献主要来源于 H^+-O 相互作用时的解水化贡献. 这和对自由能相互作用参数(g_{EN})的情形类似^[13].

3.4 葡萄糖的标准偏摩尔体积与温度的关系

Bernal 和 Hook^[9]提出一个表述糖水溶液中糖的无

限稀释表观摩尔体积与温度的经验方程:

$$V_{\phi,G}^0 = a_0 + a_1(T - 273.15 \text{ K})^c + a_2(T - 273.15 \text{ K})^e \quad (6)$$

式中 a_0 , a_1 和 a_2 是经验参数. 从图 2 可见, 葡萄糖在水和盐酸溶液中的表观摩尔体积与温度的 $2/3$ 次方成线性关系. 这表明式(6)中的 c 可以取 $2/3$, 右边第三项可以忽略 (对于葡萄糖-水体系, Bernal 和 Hook 取 $c=1/2$, $a_2=0$). 最小二乘法拟合得到的结果列于表 5. 由此获得的标准等压偏摩尔膨胀系数 ($\partial V_{\phi,G}^0 / \partial T$)_p 的值列于表 6. 表中数据表明: (1) ($\partial V_{\phi,G}^0 / \partial T$)_p 为正值且随温度的升高而减小; (2) 在一定温度下, 其值随 HCl 浓度的增加而稍稍减小. 这表明糖的水化程度随温度的升高和 HCl 浓度的增加而减小.

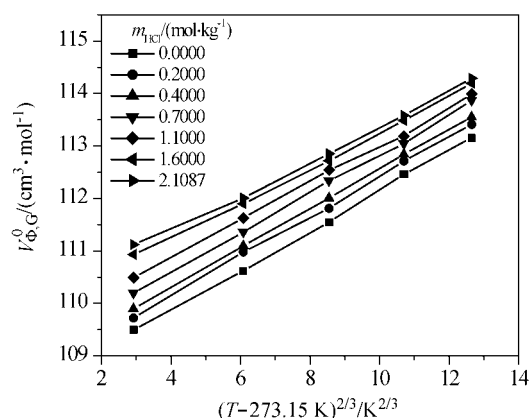


图2 葡萄糖标准偏摩尔体积 $V_{\phi,G}^0$ 与温度 $(T - 273.15 \text{ K})$ 的关系

Figure 2 Variation of standard partial molar volumes $V_{\phi,G}^0$ for glucose in different HCl solutions with temperature

表4 HCl-葡萄糖在水溶液中的体积相互作用参数

Table 4 Volumetric interaction parameters for glucose-HCl in water

T/K	$2vV_{\text{EN}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$3v^2V_{\text{EEN}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-3}$)	$3vV_{\text{ENN}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-3}$)	$\sigma/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	R
278.15	1.01 ± 0.03	-0.100 ± 0.02	-0.130 ± 0.02	0.06	0.993
288.15	1.10 ± 0.04	-0.188 ± 0.02	-0.194 ± 0.02	0.07	0.983
298.15	1.10 ± 0.04	-0.214 ± 0.02	-0.176 ± 0.02	0.06	0.982
308.15	0.81 ± 0.03	-0.119 ± 0.02	-0.183 ± 0.02	0.07	0.967
318.15	0.91 ± 0.02	-0.153 ± 0.02	-0.194 ± 0.03	0.06	0.986

表5 式(6): $V_{\Phi, G}^0 = a_0 + a_1(T - 273.15 \text{ K})^c$ 的系数Table 5 Coefficients of equation (6): $V_{\Phi, G}^0 = a_0 + a_1(T - 273.15 \text{ K})^c$ for glucose in water and HCl solutions

$m_{\text{HCl}}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a_0/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$a_1/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2/3})$	c	R	$\sigma/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.0000	108.36 ± 0.06	0.3790 ± 0.0065	2/3	0.99955	0.05001
0.2000	108.64 ± 0.05	0.3777 ± 0.0061	2/3	0.99962	0.04626
0.4000	108.81 ± 0.01	0.3756 ± 0.0016	2/3	0.99997	0.01223
0.7000	109.10 ± 0.06	0.3745 ± 0.0065	2/3	0.99956	0.04932
1.1000	109.46 ± 0.06	0.3556 ± 0.0069	2/3	0.99944	0.05256
1.6000	109.90 ± 0.06	0.3353 ± 0.0070	2/3	0.99935	0.05339
2.1087	110.09 ± 0.081	0.3270 ± 0.0094	2/3	0.99877	0.07168

表6 葡萄糖在水和盐酸中的标准偏摩尔等压膨胀系数 $(\partial V_{\Phi, G}^0 / \partial T)_p$ Table 6 Standard partial molar isobaric expansion coefficients $(\partial V_{\Phi, G}^0 / \partial T)_p$ for glucose in HCl with different concentrations at temperatures from 278.15 to 318.15 K

$m_{\text{HCl}}/$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$(\partial V_{\Phi, G}^0 / \partial T)_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ at given temperatures				
	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.0000	0.1478 ± 0.0025	0.1025 ± 0.0018	0.0864 ± 0.0015	0.0772 ± 0.0013	0.0710 ± 0.0012
0.2000	0.1473 ± 0.0024	0.1021 ± 0.0017	0.0861 ± 0.0014	0.0770 ± 0.0012	0.0708 ± 0.0011
0.4000	0.1464 ± 0.0006	0.1015 ± 0.0004	0.0856 ± 0.0004	0.0766 ± 0.0003	0.0704 ± 0.0003
0.7000	0.1460 ± 0.0025	0.1012 ± 0.0018	0.0854 ± 0.0015	0.0763 ± 0.0013	0.0702 ± 0.0012
1.1000	0.1386 ± 0.0027	0.0961 ± 0.0019	0.0811 ± 0.0016	0.0725 ± 0.0014	0.0667 ± 0.0013
1.6000	0.1307 ± 0.0027	0.0906 ± 0.0019	0.0765 ± 0.0016	0.0683 ± 0.0014	0.0629 ± 0.0013
2.1087	0.1275 ± 0.0037	0.0884 ± 0.0025	0.0746 ± 0.0021	0.0666 ± 0.0019	0.0613 ± 0.0018

References

- Nishikawa, T.; Edelstein, D.; Du, X. L.; Yamagishi, S. I.; Matsumura, T.; Kaneda, Y.; Yorek, M.; Beebe, D.; Oates, P. J.; Hammes, H. P.; Giardino, I.; Brownlee, M. *Nature* **2000**, *404*, 787.
- Nagai, R.; Deemer, E. K.; Brock, J. W.; Thorpe, S. R.; Baynes, J. W. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2005**, *1043*, 146.
- Erdinc, N.; Gökturk, S.; Tuncay, M. *J. Pharm. Sci.* **2004**, *93*, 1566.
- Mertinez-Andreu, A.; Vercher, Q.; Pena, M. P. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 86.
- Millero, F. J. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 147.
- Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Lu, Y.; Lu, J. S. *Acta Chim. Sinica* **1994**, *52*, 461 (in Chinese).
(卓克垒, 王键吉, 卢雁, 卢锦梭, 化学学报, **1994**, *52*, 461.)
- Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Lu, J. S. *Acta Chim. Sinica* **1996**, *54*, 175 (in Chinese).
(卓克垒, 王键吉, 卢锦梭, 化学学报, **1996**, *54*, 175.)
- Wang, J. J.; Zeng, L.; Liu, W. B.; Lu, J. S. *Thermochim. Acta* **1993**, *224*, 26.
- Bernal, P. J.; Van Hook, W. A. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 955.
- Hernández-Luis, F.; Galleguillos, H. R.; Vázquez, M. V. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 957.
- Yang, J.; Men, D.; Liang, C.; Zhang, L.; He, L.; Sun, A. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7248.

- 12 Yang, J. Z.; Chang, X. H.; Xu, W. G.; Lü, X. M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, 26, 121 (in Chinese).
(杨家振, 常晓红, 许维国, 吕兴梅, 高等学校化学学报, **2005**, 26, 121.)
- 13 Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Zhou, J. G.; Lu, J. S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3447.
- 14 Zhang, Q. F.; Yan, Z. N.; Wang, J. J.; Zhang, H. C. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, 34.
- 15 Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Yue, Y. K.; Wang, H. Q. *Carbohyd. Res.* **2000**, 328, 383.
- 16 Zhuo, K. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7460.
- 17 McMillan, W. G.; Mayer, J. E. *J. Chem. Phys.* **1945**, 13, 276.
- 18 Gurney, R. W. *Ionic Processes in Solution*, Dover Publication Inc., New York, **1962**.
- 19 Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Lu, J. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 41.
- 20 Franks, F.; Ravenhill, J. R.; Reid, D. S. *J. Solution Chem.* **1972**, 1, 3.
- 21 Goldberg, R. N. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18, 809.
- 22 Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Lu, J. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 3361.

(A0512027 CHENG, B.; LING, J.)