

[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

D-甘露醇与 D-山梨醇在氯化钠水溶液中的稀释焓

李玲 邱晓梅 孙德志* 刘峰 邱友莹 尹宝霖

(聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 应用等温流动微量热法测定了 298.15 K 时互为旋光异构体的 D-甘露醇与 D-山梨醇在不同浓度的氯化钠水溶液中的稀释焓, 利用 McMillan-Mayer 理论计算了 D-甘露醇与 D-山梨醇在不同浓度的氯化钠水溶液中的焓对相互作用系数。结果表明, D-甘露醇和 D-山梨醇在氯化钠水溶液中的焓对相互作用系数 h_2 均为正值, h_2 的值随着氯化钠浓度的增加皆逐渐增大, 但 D-山梨醇的焓对相互作用系数 h_2 增大的速率 $[dh_2/dm(\text{NaCl})]$ 比 D-甘露醇的要大。根据两多元醇分子构象结构的差异, 溶质-溶质相互作用和溶质-溶剂相互作用对结果进行了解释。

关键词: D-甘露醇, D-山梨醇, 氯化钠, 稀释焓, 焓对相互作用系数

中图分类号: O641, O642

Dilution Enthalpies of D-mannitol and D-sorbitol in Aqueous Sodium Chloride Solution

LI, Ling QIU, Xiao-Mei SUN, De-Zhi* LIU, Feng DI, You-Ying YIN, Bao-Lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, P. R. China)

Abstract The dilution enthalpies of D-mannitol and D-sorbitol in aqueous sodium chloride solution have been determined by using flow-mix-isothermal microcalorimetry at 298.15 K. The enthalpic pairwise interaction coefficients (h_2) in the range of sodium chloride concentration (0~1.2 mol·kg⁻¹) have been calculated according to the McMillan-Mayer theory. It is found that h_2 of coefficients D-mannitol and D-sorbitol are all positive in aqueous sodium chloride solution and become more positive with increase of the concentration of sodium chloride. Further analysis indicates that the increasing rate of the h_2 coefficient $[dh_2/dm(\text{NaCl})]$ for D-sorbitol is larger than that of D-mannitol. The results are discussed in terms of the different conformations of the two polyols, interactions of solute with solute and solute with solvent.

Keywords: D-mannitol, D-sorbitol, Sodium chloride, Dilution enthalpy, Enthalpic pairwise interaction coefficients

有关糖类和多羟基化合物水化特性及其在水溶液中与电解质或非电解质的相互作用的研究对生物学, 医学, 催化和环境科学都具有重要的意义^[1-5]。D-甘露醇又名甘露糖醇(mannitol 或 mannite), 分子式为 C₆H₁₄O₆, 系常用药物, 在人体内参与代谢过程, 是一种较强的自由基清除剂^[6-8]。因其渗透性脱水和利尿作用, 在临床上主要用作利尿剂和脱水剂, 也适用

于治疗脑水肿, 防治肾功能衰竭、腹水等^[9-11]。D-山梨醇, 作为 D-甘露醇的一种重要的旋光异构体(仅仅构象不同), 是葡萄糖经醛糖还原酶催化而还原成的多元醇, 存在于人和动物体内许多细胞中。作用与临床应用类似 D-甘露醇, 但作用较弱, 它在调节细胞内外的渗透平衡以及糖尿病、肝脏功能性疾病和某些老年性疾病的病理学研究和诊治等方面发挥着重要

Received: July 6, 2005; Revised: August 22, 2005. *Correspondent, E-mail: sundezhisz@163.com; Tel : 0635-8230614; Fax: 0635-8239121.

山东省自然科学基金(2004zx15)及聊城大学科技发展计划项目(x031015)资助

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

作用^[12-14]. 两多元醇分子结构的差别微小, 但其生理作用却差别较大. 此外, 氯化钠对于生命体系是具有非常重要作用的电解质, 因此对于氯化钠和 D-甘露醇或 D-山梨醇在稀水溶液中的相互作用的研究具有重要的理论和实际意义. 再者, 稀释焓是基本的溶液热力学参数, 常用来表征溶液中溶剂化溶质分子之间的相互作用强弱, 尤其是对与超额热力学性质相关的焓对相互作用维里系数的研究, 可以获得溶质-溶质和溶质-溶剂相互作用的重要信息. 在稍前的工作中, 我们测定了 313.15 K 下 D-甘露醇和 D-山梨醇在纯水和氯化钠水溶液中的稀释焓^[15], 获得了卤素阴离子对被稀释组分焓对相互作用系数的影响规律, 为了工作的继续和深入, 本文测定了 298.15 K 下 D-甘露醇与 D-山梨醇在不同浓度 NaCl 溶液中的稀释焓, 并同其在 313.15 K 下纯水中的稀释焓进行了比较.

1 实验部分

D-山梨醇和 D-甘露醇均为 Aldrich 公司(美国)产品, 纯度 $\geq 99\%$. 氯化钠, 为分析纯试剂, 上海试剂公司产品, 在纯水中重结晶提纯后, 393 K 下真空干燥 72 h. 溶液配制采用称量法. 实验用水为新蒸二次水. 所有溶液在配制后的保存期不超过 12 h, 以防止细菌污染的影响. 稀释焓的测定采用瑞典产 Thermal Activity Monitor 2277 精密微热量计的流动混合单元完成. 测定原理和方法见文献[16], 仪器的性能及其标定方法见文献[17].

2 结果与讨论

实验数据参照文献[18]处理, 采用 McMillan-Mayer 展开式进行拟合. 摩尔稀释焓 $\Delta_{\text{dil}}H_m(m_i \rightarrow m_f)$ 与稀释前后溶液的质量摩尔浓度 m_i, m_f 间关系为

$$\Delta_{\text{dil}}H_m(m_i \rightarrow m_f) = h_2(m_f - m_i) + h_3(m_f^2 - m_i^2) + \dots \quad (1)$$

式中 h_2, h_3, \dots 为各级焓相互作用系数, 可通过实验数据经最小二乘法获得. 式(1)中

$$m_f = m_i f_2 / [f_1(m_i M + 1) + f_2] \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{dil}}H_m = -W / (f_2 c_i) \quad (3)$$

式(2)、(3)中, f_2, f_1 分别为溶液和溶剂的流速($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$), $c_i = m_i / (m_i M + 1)$ 是以 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (溶液)表示的被稀释组分的稀释前浓度, M 为其摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), W 为稀释过程的热功率(μW), $\Delta_{\text{dil}}H_m$ 表示摩尔稀释焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). 将实验所得的 $\Delta_{\text{dil}}H_m(m_i \rightarrow m_f)$ 、 m_i, m_f 代入式(1), 用 Origin 软件的多元线性回归程序拟合得到 $\Delta_{\text{dil}}H_m$

关于 $(m_f - m_i)$ 的经验方程, 同时得各级焓相互作用系数.

在实验温度为 298.15 K 下, D-山梨醇与 D-甘露醇在氯化钠水溶液($0.1 \sim 1.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)中的稀释焓结果分别列于表 1 和表 2 中, 利用上式关联实验数据得到相应的各级焓相互作用系数分别列于表 3 和表 4 中. 由于三分子以上的相互作用比较复杂, 这里仅讨论作为溶液中被稀释组分两分子之间相互作用能之量度的二阶焓相互作用系数 h_2 . D-山梨醇与 D-甘露醇在纯水中的 h_2 分别为 $28.41 \text{ J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$ 、 $106.57 \text{ J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$, 与文献[15]相比(313.15 K 下 D-山梨醇与 D-甘露醇在纯水中的 h_2 分别为 $104.6 \text{ J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$ 、 $153.2 \text{ J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)明显要小, 这说明温度升高, 两多元醇分子相互靠近时需要吸收更多的能量.

图 1 表示 D-山梨醇与 D-甘露醇在水和氯化钠水溶液中的二阶焓对相互作用系数 h_2 随溶剂中所含氯化钠浓度的不同而变化的趋势. 从图 1 中可以看出, 首先, 无论是在以纯水为溶剂还是在以氯化钠溶液为溶剂的溶液中, D-山梨醇与 D-甘露醇的二阶焓对相互作用系数 h_2 的值均为正值. 这表明当两个 D-山梨醇分子或两个 D-甘露醇分子相互接近时需要吸收能量^[19], 主要是因为两个醇分子彼此充分靠近时需要能量去(部分)破坏各自周围的水化层. 值得注意的是, 水溶液中 D-甘露醇的 h_2 值比 D-山梨醇的明显要大. 说明两种多元醇的分子量和构造式相同仅构象不同^[20,21], 这种微观上的差异就导致了宏观热力学性质的明显差别. 因为在 D-甘露醇的稳定构象中四个仲羟基($-\text{OH}$)向不同的方向伸展, 有较多机会和水分子形成分子间氢键, 而 D-山梨醇的 2-OH 和 3-OH 伸向同一方向, 更有机会形成分子内氢键, 所以两个 D-甘露醇分子相互接近时需较多能量克服水分子的束缚. 其次, 在氯化钠水溶液中 D-山梨醇和 D-甘露醇的二阶焓对相互作用系数 h_2 随着氯化钠溶液浓度的增大而逐渐增大. 这反映了溶剂中氯化钠浓度的变化对 D-甘露醇和 D-山梨醇分子间的焓对作用有显著影响. 在这种水-盐-多元醇的三元体系中, 已溶解的溶质分子或离子周围都已形成水化层^[22]. 当溶质质点相互靠近时, 这些分子或盐离子之间的相互作用会引起各自溶剂共球的扰动, 导致各水化层中水分子向本体相溶剂水的释放^[23], 需要能量克服水分子的束缚, 是个吸热过程, 因此溶质分子的部分去溶剂化作用对 h_2 产生正的贡献. 随着氯化钠浓度的增大, 溶液中的离子或多元醇分子

表1 D-甘露醇在水和氯化钠水溶液为溶剂时的稀释焓(298.15 K)

Table 1 Enthalpies of dilution of D-mannitol in water and aqueous sodium chloride solutions at 298.15 K

$m(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}}H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}}H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0000	0.0961	0.0428	-3.37	0.3210	0.1410	-15.26
	0.1234	0.0549	-4.90	0.3501	0.1533	-16.93
	0.1545	0.0683	-6.55	0.3820	0.1669	-18.65
	0.1829	0.0811	-8.19	0.4096	0.1790	-20.16
	0.2123	0.0940	-9.53	0.4386	0.1911	-21.75
	0.2491	0.1099	-11.59	0.4662	0.2016	-23.38
	0.2848	0.1255	-13.32			
0.0998	0.0950	0.0447	-2.98	0.3061	0.1432	-13.67
	0.1244	0.0588	-4.52	0.3387	0.1584	-15.13
	0.1523	0.0719	-5.95	0.3604	0.1687	-16.16
	0.1823	0.0860	-7.43	0.3919	0.1833	-17.93
	0.2146	0.1011	-9.07	0.4269	0.1990	-19.74
	0.2411	0.1136	-10.39	0.5022	0.2328	-24.08
	0.2741	0.1287	-12.00			
0.3000	0.0538	0.0252	-1.60	0.2894	0.1337	-15.85
	0.0862	0.0403	-3.83	0.3263	0.1501	-18.00
	0.1156	0.0540	-5.61	0.3601	0.1658	-19.83
	0.1494	0.0698	-7.62	0.3908	0.1792	-21.88
	0.1827	0.0848	-9.65	0.4186	0.1917	-23.43
	0.2203	0.1023	-11.70	0.4579	0.2086	-26.08
	0.2520	0.1166	-13.63			
0.5003	0.1080	0.0524	-6.47	0.3069	0.1439	-20.45
	0.1448	0.0682	-9.53	0.3396	0.1590	-22.64
	0.1727	0.0815	-11.47	0.3712	0.1735	-24.71
	0.1990	0.0938	-13.20	0.4088	0.1905	-27.28
	0.2248	0.1056	-14.81	0.4352	0.2024	-29.02
	0.2495	0.1174	-16.68	0.4936	0.2290	-32.83
	0.2787	0.1310	-18.58			
0.6922	0.0881	0.0403	-5.60	0.3346	0.1511	-25.26
	0.1270	0.0580	-9.15	0.3735	0.1683	-28.09
	0.1680	0.0766	-12.43	0.4128	0.1855	-31.38
	0.1967	0.0894	-14.60	0.4486	0.2008	-34.07
	0.2278	0.1035	-16.88	0.4817	0.2152	-36.54
	0.2672	0.1213	-20.00	0.4976	0.2223	-37.68
	0.3005	0.1359	-22.68			
0.8262	0.0716	0.0327	-6.23	0.3390	0.1522	-26.83
	0.1092	0.0497	-9.95	0.3821	0.1707	-30.53
	0.1458	0.0659	-12.79	0.4179	0.1865	-33.08
	0.1834	0.0830	-15.39	0.4541	0.2019	-36.02
	0.2219	0.1001	-18.25	0.4821	0.2139	-38.34
	0.2594	0.1169	-20.87	0.5107	0.2273	-40.79
	0.2969	0.1333	-23.91			
1.000	0.0665	0.0293	-5.99	0.3056	0.1322	-26.76
	0.0970	0.0426	-9.13	0.3372	0.1458	-29.00
	0.1273	0.0554	-11.76	0.4026	0.1726	-34.87
	0.1666	0.0732	-15.02	0.4417	0.1900	-37.90
	0.1963	0.0856	-17.42	0.4814	0.2058	-41.91
	0.2322	0.1011	-20.38	0.5098	0.2183	-44.62
	0.2663	0.1157	-23.37			

Continued Table 1

$m(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}}H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}}H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
1.2034	0.0798	0.0348	-7.01	0.3092	0.1328	-30.62
	0.1164	0.0507	-11.00	0.3462	0.1486	-34.25
	0.1430	0.0622	-13.98	0.3839	0.1641	-38.04
	0.1733	0.0752	-16.69	0.4212	0.1796	-41.53
	0.2067	0.0894	-20.63	0.4378	0.1867	-43.34
	0.2410	0.1041	-23.69	0.4943	0.2090	-49.16
	0.2744	0.1182	-26.88			

表 2 D-山梨醇在水和氯化钠水溶液为溶剂时的稀释焓(298.15 K)

Table 2 Enthalpies of dilution of D-sorbitol in water and aqueous sodium chloride solutions at 298.15 K

$m(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}}H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}}H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0000	0.1337	0.0651	1.12	0.2798	0.1369	0.26
	0.1580	0.0773	0.94	0.3050	0.1493	0.14
	0.1832	0.0895	0.78	0.3286	0.1612	0.03
	0.2060	0.1008	0.64	0.3572	0.1751	-0.12
	0.2337	0.1143	0.50	0.3908	0.1914	-0.30
	0.2558	0.1250	0.37	0.4253	0.2084	-0.52
0.1000	0.1153	0.0486	0.52	0.3641	0.1506	-4.06
	0.1528	0.0641	-0.20	0.3964	0.1636	-4.68
	0.1900	0.0796	-0.88	0.4302	0.1771	-5.43
	0.2239	0.0933	-1.44	0.4694	0.1928	-6.20
	0.2565	0.1061	-2.06	0.5158	0.2109	-7.32
	0.2928	0.1216	-2.80	0.5615	0.2277	-8.62
0.2992	0.3306	0.1370	-3.42			
	0.0682	0.0293	-0.87	0.3309	0.1400	-9.09
	0.1009	0.0432	-1.92	0.3671	0.1546	-10.31
	0.1228	0.0526	-2.79	0.4076	0.1713	-11.72
	0.1736	0.0740	-4.14	0.4505	0.1885	-13.27
	0.2124	0.0902	-5.40	0.4953	0.2073	-14.95
0.4996	0.2490	0.1059	-6.53	0.5285	0.2195	-16.42
	0.2874	0.1220	-7.73			
	0.0902	0.0379	-3.38	0.2756	0.1141	-11.96
	0.1204	0.0503	-4.86	0.3058	0.1284	-13.10
	0.1517	0.0635	-6.32	0.3410	0.1413	-14.88
	0.1855	0.0790	-7.60	0.3693	0.1519	-16.42
0.6971	0.2164	0.0905	-9.15	0.4018	0.1650	-18.07
	0.2452	0.1031	-10.37	0.4465	0.1832	-20.16
	0.1026	0.0432	-6.14	0.3527	0.1461	-21.45
	0.1382	0.0582	-8.14	0.3960	0.1632	-23.96
	0.1695	0.0707	-10.28	0.4392	0.1805	-26.97
	0.2069	0.0869	-12.34	0.4818	0.1975	-29.39
	0.2423	0.1011	-14.58	0.5326	0.2164	-32.90

Continued Table 2

$m(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}} H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_r/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}} H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.8996	0.2792	0.1159	-17.00	0.5766	0.2348	-35.79
	0.3168	0.1314	-19.22			
	0.0943	0.0399	-7.10	0.3525	0.1460	-25.50
	0.1326	0.0560	-9.80	0.3887	0.1608	-28.33
	0.1673	0.0704	-12.57	0.4209	0.1733	-30.57
	0.2050	0.0863	-15.20	0.4635	0.1909	-33.72
	0.2390	0.1001	-17.49	0.5185	0.2127	-37.51
1.1000	0.2735	0.1143	-19.97	0.5603	0.2280	-40.89
	0.3108	0.1296	-22.40			
	0.0930	0.0392	-7.36	0.3399	0.1406	-27.16
	0.1288	0.0540	-10.47	0.3791	0.1565	-30.33
	0.1674	0.0701	-13.71	0.4236	0.1742	-34.07
	0.1966	0.0821	-15.92	0.4640	0.1904	-37.04
	0.2273	0.0949	-18.27	0.5010	0.2045	-40.16
	0.2653	0.1103	-21.28	0.5519	0.2242	-44.37
	0.2970	0.1232	-23.81			

表 3 D-甘露醇在氯化钠水溶液中的焓相互作用系数

Table 3 Enthalpic interaction coefficients of D-mannitol in aqueous sodium chloride solution

$m(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$h_2/(\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2})$	$h_3/(\text{J}\cdot\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-3})$	$h_4/(\text{J}\cdot\text{kg}^3\cdot\text{mol}^{-4})$	R^2	SD	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$
0.0000	106.57	-35.84	38.74	0.9999	0.073	0.10~0.47
0.0998	117.74	-67.17	71.76	0.9999	0.055	0.10~0.50
0.3000	134.23	-71.91	75.84	0.9999	0.070	0.05~0.46
0.5003	151.77	-50.72	35.62	0.9999	0.089	0.11~0.50
0.6992	166.11	-51.33	36.43	0.9999	0.124	0.09~0.50
0.8262	176.28	-108.6	111.3	0.9998	0.199	0.07~0.51
1.0000	189.11	-117.2	121.9	0.9999	0.151	0.07~0.51
1.2034	206.57	-70.94	56.84	0.9998	0.179	0.08~0.51

R is the correlation coefficients for equation (1). SD: standard derivation

表 4 D-山梨醇在氯化钠水溶液中的焓相互作用系数

Table 4 Enthalpic interaction coefficients of D-sorbitol in aqueous sodium chloride solution

$m(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$h_2/(\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2})$	$h_3/(\text{J}\cdot\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-3})$	$h_4/(\text{J}\cdot\text{kg}^3\cdot\text{mol}^{-4})$	R^2	SD	$m_i/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$
0.0000	28.41	-43.15	42.04	0.9999	0.0053	0.13~0.43
0.1000	40.84	-29.32	34.27	0.9998	0.0411	0.12~0.56
0.2992	62.29	-30.49	41.09	0.9999	0.0589	0.07~0.53
0.4996	84.45	-24.82	35.65	0.9999	0.0675	0.10~0.45
0.6971	111.7	-20.56	20.64	0.9999	0.1098	0.10~0.58
0.8996	132.3	-26.46	22.84	0.9998	0.1364	0.10~0.56
1.1000	150.7	-35.78	28.86	0.9999	0.1062	0.10~0.55

亲水力会越强,那么离子或多元醇分子的去水化作用更难,去溶剂化作用对 h_2 的贡献将会更正.随着盐浓度的增大,上述作用会有所加强,所以两多元醇分子在氯化钠水溶液中的焓对相互作用系数 h_2 随着氯化钠浓度的增大而增大.

从图 1 还可看出,随盐浓度的增大, D-山梨醇的焓对相互作用系数 h_2 增大的速率 $[dh_2/d_m(\text{NaCl})]$ 比 D-甘露醇的要大.同样这种 h_2 随 NaCl 浓度变化率的差异也主要是由两个多元醇分子的构象差异引起的.这是由于在盐溶液中,当两个 D-山梨醇分子

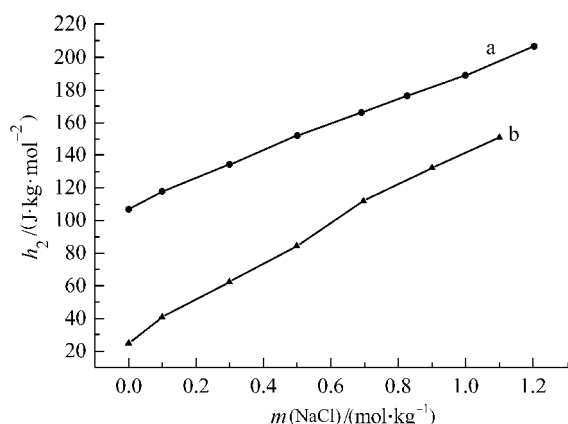


图1 298.15 K时D-甘露醇(a)和D-山梨醇(b)的焓对相互作用系数 h_2 随氯化钠质量摩尔浓度的变化

Fig.1 Variation in enthalpic pairwise interaction coefficients (h_2) of D-mannitol(a) and D-sorbitol (b) with the molality of sodium chloride in aqueous solutions at 298.15 K

相互靠近时,需要更多的能量去部分破坏分子内氢键。D-山梨醇焓对相互作用系数增大趋势更大,表明盐的浓度越大,D-山梨醇破坏分子内氢键更难。

3 结论

利用流动式等温微量热技术在 298.15 K 下分别测定了 D-山梨醇与 D-甘露醇在纯水及氯化钠水溶液中的稀释焓,根据 McMillan-Mayer 理论对所测数据进行关联,得到了稀释焓对浓度变化的经验方程和各阶焓对相互作用系数 h_2, h_3, h_4 。结果表明:(1) 298.15 K 时纯水中 D-山梨醇与 D-甘露醇的 h_2 值比 313.15 K 时相应两多元醇在纯水中的 h_2 值明显要小,说明温度升高对 h_2 值有正的影响;(2) 无论是纯水还是不同浓度的氯化钠水溶液为溶剂,D-山梨醇与 D-甘露醇的二阶焓对相互作用系数 h_2 均为正值,但 D-甘露醇的 h_2 值比 D-山梨醇的明显要大。这是由于两种多元醇分子的构象不同,水溶液中 h_2 表现出明显差异;(3) 在 D-山梨醇和 D-甘露醇的氯化钠水溶液中,随着盐浓度的增大,被稀释组分二阶焓对相互作用系数依次增大,而且 D-山梨醇的增大趋势比 D-甘露醇的要强。这种变化趋势差异主要是由于两种不同构象的多元醇分子在水溶液中的不同水化能力所致。

References

1 Zhuo, K. L.; Wang, J. J.; Bai, G. Y.; Yan, H. K.; Wang, H. Q.

- Science in China B*, **2003**, **33**(5): 377 [卓克垒, 王键吉, 白光月, 阎海科, 汪汉卿. 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), **2003**, **33**(5): 377]
- 2 Barone, G.; Castronuovo, G.; Doucas, D.; Elia, L.; Matlia, C. *J. phys. Chem.*, **1983**, **87**(11): 1931
- 3 Morel, J. P.; Lhermet, C.; Desnoyers, J. E. *Can. J. Chem.*, **1986**, **64**(5): 996
- 4 Barone, G. *Thermochim. Acta*, **1990**, **162**(1): 17
- 5 Back, J. F.; Oakenfull, D.; Smith, M. B. *Biochemistry*, **1979**, **18**(23): 5191
- 6 Cao, Z. F.; Zhang, S. M.; Wang, Q. J.; Luo, L.; Hu, W. M.; Cui, X. *Z. Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology*, **1994**, **8**(3): 237 [曹兆丰, 张尚明, 王秋菊, 罗玲, 户万秘, 崔学增. 中国药理学与毒理学杂志(*Zhongguo Yaolixue yu Dulixue Zazhi*), **1994**, **8**(3): 237]
- 7 Shao, C. L.; Saito, M.; Yu, Z. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16**(2): 184 [邵春林, 齐藤真弘, 余赠亮. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(2): 184]
- 8 Shao, C. L.; Saito, M.; Yu, Z. L. *Acta Laser Biology Sinica*, **1999**, **8**(2): 97 [邵春林, 齐藤真弘, 余赠亮. 激光生物学报(*Jiguang Shengwu Xuebao*), **1999**, **8**(2): 97]
- 9 McManus, M. L.; Soriano, S. G. *Anesthesiology*, **1998**, **88**(6): 1586
- 10 Ogiste, J. S.; Nejat, R. J.; Rashid, H. H.; Greene, T.; Gupta, M. *The Journal of Urology*, **2003**, **169**(3): 875
- 11 Poullis, M. *Thorac. Cardiovasc. Surg.*, **1999**, **47**(1): 58
- 12 Kracke, G. R.; Preston, G. G.; Stanley, T. H. *Am. J. Physiol. Cell Physiology*, **1994**, **266**(2): 343
- 13 Keiding, S.; Engsted, E.; Ott, P. *Hepatology*, **1998**, **28**(1): 50
- 14 Lederle, F. A.; Busch, D. L.; Mattox, K. M.; West, M. J.; Aske, D. *M. Am. J. Med.*, **1990**, **89**(5): 597
- 15 Song, M. Z.; Zhu, L. Y.; Wei, X. L.; Wang, S. B.; Sun, D. Z. *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, **50**(3): 769
- 16 Suurkuusk, J.; Wadso, I. *Chem. Scr.*, **1982**, **20**: 155
- 17 Sun, D. Z.; Song, M. Z.; Du, X. J.; Li, D. C. *Thermochim. Acta*, **2005**, **429**(1): 81
- 18 McMillan, W. G.; Mayer, J. E. *J. Chem. Phys.*, **1945**, **13**(7): 276
- 19 Sijpkens, A. H.; Staneke, P. O.; Somsen, G. *Thermochim. Acta*, **1990**, **167**(1): 65
- 20 Weast, R. C.; Tuve, G. R. CRC handbook of chemistry and Physics. 55th ed. 18901 Cranwood Parkway Cleveland Ohio 44128: The Chemical Rubber Co., 1974-1975: C-363
- 21 Weast, R. C.; Tuve, G. R. CRC handbook of chemistry and physics, 55th ed. 18901 Cranwood Parkway Cleveland Ohio 44128: The Chemical Rubber Co., 1974-1975: C-491
- 22 Humphrey, R. S.; Hedwig, G. R.; Watson, I. D.; Malcolm, G. N. *J. Chem. Thermodyn.*, **1980**, **12**(6): 595
- 23 Palecz, B.; Diekarski, H. *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, **164**(2): 257