

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. И. АНДРИАНОВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1949)

Ряд исследователей экспериментально установил уменьшение теплоемкости растворов по сравнению с суммой теплоемкостей их компонентов. Уменьшение теплоемкости растворов объясняли тем, что в растворах образуются гидраты и часть воды при этом переходит в менее свободное состояние и имеет меньшую теплоемкость.

Теплоемкость гидратной воды в растворах некоторые исследователи принимали равной 0,5 — теплоемкости обыкновенного льда.

Н. А. Колосовский<sup>(1)</sup> принимал, что теплоемкость раствора складывается аддитивно из теплоемкости всех компонентов системы и, следовательно, теплоемкость воды не изменяется при образовании раствора.

Автором<sup>(2)</sup> показано уменьшение теплоемкости воды, связываемой поверхностями твердых частиц, при взаимодействии с почвой в среднем до 0,7 и близкое к этому уменьшение теплоемкости воды в кристаллогидратах. А. Котуков<sup>(3)</sup> получил уменьшение теплоемкости связанной воды для золя гуммиарабика.

Л. Б. Смолина<sup>(4)</sup> определяла теплоемкость картофельного крахмала при различных влажностях и нашла уменьшение теплоемкости связанной воды от 0,96 при 30% влажности до 0,236 при 0,57% влажности.

Портэр и Свэйн<sup>(5)</sup> нашли, что теплоемкость воды, связанной углем, близка к единице.

С. М. Скуратов и М. С. Шкитов<sup>(6)</sup> на основании своих исследований, выполненных с новой, наиболее совершенной аппаратурой, описанной С. М. Скуратовым<sup>(7)</sup>, заключают, что имевшиеся в литературе утверждения о значительном понижении теплоемкости воды для таких веществ, как желатина, крахмал, неправильны. Такое расхождение с работами других исследователей Скуратов и Шкитов объяснили недостаточной точностью методов определений теплоемкости, применявшихся ранее для решения вопроса о теплоемкости связанной воды.

Автор в 1948 г. выполнил определения теплоемкости картофельного крахмала в массивном медном (бронзовом) калориметре, размеры и конструкции которого представлены на рис. 1.

Вещество для определения теплоемкости помещалось в четыре цилиндрика, которые запаивались после их наполнения крахмалом и располагались в отверстиях массивного цилиндра, диаметр которых точно соответствовал диаметру цилиндриков. Понижения температуры измерялись термометром Бекмана с делениями шкалы в 0,01°, тысячные доли градуса отсчитывались глазомерно. Конструкция калориметра позволяла определять также и теплоты смачивания порошков.

С таким калориметром были выполнены три методически различных опыта. В опыте I теплоемкость калориметра без крахмала (водный эквивалент) и теплоемкость калориметра с крахмалом определялась по теплоте растворения азотнокислого аммония, высушенного при 40°. В опыте II источником теплоты служила теплота смачивания крахмала и в опыте III теплота получалась при охлаждении нагретого железного цилиндра с нормальным ртутным термометром (шкала до 50° с делениями в 0,1°).

В табл. 1 даются величины теплоемкости влажного картофельного крахмала  $C$  и теплоемкости связанной им воды  $C_w$ .

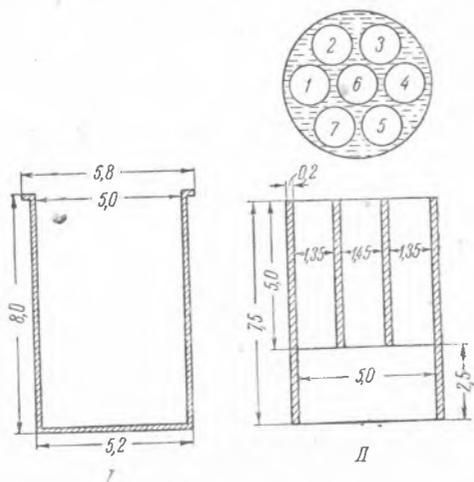


Рис. 1. Внешний и внутренний цилиндры калориметрического сосуда

Теплота растворения 2 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 20 мл воды и теплота смачивания 5 г лабораторно-сухого крахмала 10 мл воды определялись калориметром автора, описанным ранее (8). Теплоемкость колокольной

Таблица 1

Теплоемкость картофельного крахмала  $C$  и связанной воды  $C_w$

Опыт	Влажность в %	Внешняя т-ра в °C	$C$	$C_w$
I	24,07	12—15	$0,416 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,1$
	8,68		$0,329 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,1$
II	22,98	21—22	$0,407 \pm 0,003$	$0,94 \pm 0,02$
	10,84		$0,332 \pm 0,002$	$0,76 \pm 0,02$
	0		$0,286 \pm 0,004$	
III	22,98	13—16	$0,402 \pm 0,006$	$0,91 \pm 0,03$
	10,84		$0,332 \pm 0,003$	$0,76 \pm 0,03$

бронзы получена в наших опытах  $0,0857 \pm 0,0006$ , табличная же теплоемкость колокольной бронзы равна 0,0860.

После окончания опыта цилиндры, в которых находился крахмал, расплавались и производилось контрольное определение влажности; так, в опыте II влажность крахмала до определения была 10,84% контрольное определение влажности крахмала после опыта да-

до 10,67% (некоторое уменьшение влажности в пределах точности определений),

В опыте III были устранены ошибки определений, связанные с наличием воды и реактивов.

Величины теплоемкости связанной воды, приведенные в табл. 1, оказались значительно меньше единицы при влажности 8,68 и 10,84%, близкими к единице, но все же меньше единицы, при влажности 23 и 24%. С уменьшением влажности, т. е. с увеличением средней энергии связи, уменьшается и теплоемкость связанной воды.

По данным, полученным С. М. Скуратовым и М. С. Шкитовым<sup>(6)</sup>, нельзя сделать заключения, что с уменьшением влажности крахмала теплоемкость связанной воды уменьшается, но можно сказать, что средняя теплоемкость в гигроскопически влажном картофельном крахмале значительно менее единицы.

Приведенные названными авторами аддитивные уравнения для нативного крахмала  $C_{20} = 0,290 + 0,0071w$  и для клейстеризованного крахмала  $C_{20} = 0,294 + 0,00706w$  по существу содержат в себе величины средних теплоемкостей связанной воды 0,71 и 0,706, которые значительно менее единицы.

Данные названных авторов могут быть представлены так (табл. 2).

Таблица 2

Теплоемкость крахмала и связанной воды

Крахмал нативный					Крахмал клейстеризованный				
(1 + w) г	C <sub>эксп</sub>	C <sub>выч</sub>	Отклон. в %	C <sub>w</sub>	(1 + w) в г	C <sub>эксп</sub>	C <sub>выч</sub>	Отклон. в %	C <sub>w</sub>
1,171	0,400	0,400	±0	0,643	1,154	0,400	0,398	-0,5	0,688
1,127	0,371	0,372	+0,3	0,637	1,091	0,357	0,356	-0,3	0,692
1,088	0,319	0,347	-0,6	0,671	1,055	0,332	0,331	-0,3	0,691
1,055	0,327	0,325	-0,6	0,673	1,028	0,312	0,313	+0,3	0,643
1,012	0,297	0,298	+0,3	0,583	1,033	0,296	0,296	±0	0,667
					1,000	0,294	—		
Средн. 0,643					Средн. 0,676				
$C_{\text{выч}} = 0,290 + 0,643w$					$C_{\text{выч}} = 0,294 + 0,676w$				

$C_{\text{эксп}}$  — теплоемкость 1 г сухого крахмала и w г связанной воды или (1 + w) г влажного крахмала;  $C_{\text{выч}}$  — теплоемкость (1 + w) г влажного крахмала, вычисленная как сумма теплоемкостей 1 г сухого крахмала и w г связанной воды. Приведенные в табл. 2 теплоемкости связанной воды  $C_w$  получены по экспериментальным значениям теплоемкости влажного крахмала, весовой влажности и теплоемкости сухого крахмала. Отклонения вычисленных величин от экспериментальных менее, чем приведенные в работе<sup>(6)</sup>.

По данным табл. 2 видно, что средняя теплоемкость связанной воды в картофельном крахмале, находящемся в гигроскопически влажном состоянии, значительно менее единицы (0,643—0,676).

При уменьшении влажности крахмала не наблюдается (по цифрам табл. 2) понижения теплоемкости связанной воды, хотя наименее влажные образцы крахмала имеют все же меньшую теплоемкость связанной воды по сравнению со средней теплоемкостью связанной воды в наиболее влажных образцах.

В работе С. М. Скуратова и М. С. Шкитова нет указаний на контрольные определения влажности подсушенного крахмала после определений теплоемкости.

Можно предполагать, что малогидрофильные тела, как уголь, даже при малых влажностях слабо связывают воду, и теплоемкость связанной ими воды близка к 1 (5). Значительное уменьшение теплоемкости воды, связываемой такими высокогидрофильными веществами, как крахмал, объясняется теми значительными изменениями в свойствах воды, которые происходят в процессе ее связывания (9). Существенное значение должно иметь увеличение плотности связанной воды.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт удобрений, агротехники и  
агрочоведения им. Гедройца

Поступило  
14 III 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Колосовский, ЖРФХО, ч. физ., 12, в. 1—6 (1925). <sup>2</sup> П. И. Андрианов, Доклады ВАСХНИЛга, в. 2 (1936); Coll. Z., 78, 107 (1937). <sup>3</sup> А. Котуков, Колл. журн., 2, 293 (1936). <sup>4</sup> Л. Б. Смолина, Колл. журн., 7 (5), 459 (1941). <sup>5</sup> J. Porter and R. Swain, J. Am. Chem. Soc., 55, No. 7 (1933). <sup>6</sup> С. М. Скуратов и М. С. Шкитов, ДАН, 53, № 7 (1946). <sup>7</sup> С. М. Скуратов, Колл. журн., 9, в. 2 (1947). <sup>8</sup> П. И. Андрианов, ЖТФ, 3, в. 2—3 (1933). <sup>9</sup> П. И. Андрианов, Тр. Ин-та мерзлотовед. АН СССР, 3 (1946).