

УДК 541.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА – ВОДА – 1,4-ДИОКСАН

© 2005 В.И. Лебедь, Е.Н. Глазкова

Определены плотность, показатель преломления и кинематическая вязкость в тройной системе муравьиная кислота – вода – 1,4-диоксан в широком интервале изменения соотношения концентрации компонентов при температурах 293.15 – 318.15 К. Рассчитаны избыточные мольные величины исследованных свойств и термодинамические характеристики активации вязкого течения. Обсуждаются особенности влияния температуры и состава раствора на характер межчастичных взаимодействий в трехкомпонентной системе.

Сочетание различных физико-химических методов исследования растворов позволяет не только определить взаимовлияние различных термодинамических параметров друг на друга, но и полезно для более глубокого понимания происходящих в растворе процессов. Данная работа является продолжением исследований физико-химических свойств карбоновых кислот в водно-органических растворителях [1-3].

Экспериментальная часть

Муравьиную кислоту (НА), 1,4-диоксан (ДО) очищали по методикам, описанным в [4], чистоту веществ контролировали по температуре кипения, плотности, показателю преломления. Растворы готовили весовым методом, используя бидистиллированную воду. Содержание ДО в смешанном растворителе варьировали от 0 до 90 масс.%, а концентрация кислоты в растворе изменялась от 0 до 50 моль/кг. Содержание кислоты в растворах подтверждали титрованием. В безводном ДО, учитывая гигроскопичность как ДО, так и муравьиной кислоты, измерения не проводили.

Плотность (ρ) определяли пикнометрическим методом с приведением всех взвешиваний к вакууму, точность определения плотности $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ кг/м³; показатель преломления (n_D) определяли на рефрактометре RL-3 с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Кинематическую вязкость (ν) определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра $0.36 \cdot 10^{-3}$ м). Вязкость рассчитывали по соотношению

$$\nu = A\tau - B/\tau, \quad (1)$$

где A и B постоянные вискозиметра, характеризующие конструктивные особенности вискозиметра и поправку на кинетическую энергию соответственно; τ - время истечения жидкости.

Константы A и B определяли на основании калибровки вискозиметра в исследованном интервале температур по воде и пропан-2-олу [3]. Относительная погрешность определения вязкости не превышала 0.6 %. Все измерения проводили в интервале температур 293.15 – 318.15 К, температуру поддерживали с точностью ± 0.05 К.

Результаты и их обсуждение

По экспериментальным данным о плотности, показателе преломления и вязкости (таблица 1) рассчитывали значения мольных свойств по соотношениям:

$$\theta = \frac{\sum_i M_i x_i}{\rho}, \quad (2)$$

где θ – псевдомольный объем раствора, M_i и x_i – молярная масса и мольная доля i -го компонента соответственно;

$$n_M = n_D V_M, \quad (3)$$

где n_M – мольный показатель преломления;

$$\eta_M = \eta V_M = \nu \bar{M}, \quad (4)$$

где η и η_M – динамическая и мольная вязкость, соответственно; \bar{M} – масса моля раствора.

Использование соотношений (2 – 4) обосновано в работах [5,6].

Таблица 1. Значения плотности ρ , кг·м⁻³, кинематической вязкости ν , м²·с⁻¹, показателя преломления n_D растворов муравьиная кислота-вода-1,4-диоксан при температурах 293.15 – 318,15 К

$m_{\text{НСООН}}$ моль/кг	293.15 К			298.15 К			308.15 К			318.15 К		
	ρ	$\nu \cdot 10^6$	n_D	ρ	$\nu \cdot 10^6$	n_D	ρ	$\nu \cdot 10^6$	n_D	ρ	$\nu \cdot 10^6$	n_D
H ₂ O												
0.0	998.20	1.005	1.3332	997.05	0.896	1.3325	994.03	0.720	1.3312	990.21	0.605	1.3298
0.445	1003.60	1.013	1.3337	1002.10	0.897	1.3330	998.84	0.724	1.3327	994.88	0.604	1.3317
0.921	1009.03	1.033	1.3349	1007.34	0.911	1.3345	1003.60	0.733	1.3332	999.42	0.614	1.3327
9.391	1073.38	1.110	1.3482	1069.94	1.008	1.3472	1063.09	0.809	1.3450	1055.95	0.660	1.3430
21.93	1117.59	1.125	1.3566	1113.07	1.081	1.3553	1104.21	0.818	1.3529	1095.42	0.692	1.3503
24.63	1127.30	1.206	1.3586	1122.69	1.092	1.3572	1113.76	0.899	1.3546	1104.66	0.769	1.3515
30 масс.% ДО												
0.0	1024.20	1.682	1.3620	1021.79	1.487	1.3618	1015.80	1.148	1.3591	1009.51	0.935	1.3557
0.484	1028.22	1.743	1.3622	1025.50	1.511	1.3620	1019.49	1.186	1.3597	1013.11	0.955	1.3559
0.977	1037.89	1.686	1.3626	1029.21	1.460	1.3623	1022.83	1.143	1.3603	1016.30	0.936	1.3561
4.984	1057.92	1.575	1.3639	1054.59	1.395	1.3636	1047.25	1.113	1.3611	1039.85	0.918	1.3570
9.991	1082.23	1.429	1.3658	1078.57	1.271	1.3652	1070.15	1.081	1.3623	1061.86	0.908	1.3592
20.56	1116.78	1.511	1.3681	1113.13	1.328	1.3669	1103.65	1.104	1.3640	1096.35	0.945	1.3605
53,27	1163,04	1,444	1,3701	1158,71	1,298	1,3688	1147,69	1,065	1,3659	1140,03	0,896	1,3622
50 масс.% ДО												
0.0	1037.02	2.126	1.3816	1033.10	1.853	1.3810	1025.71	1.435	1.3784	1017.49	1.152	1.3749
0.518	1040.12	2.077	1.3813	1036.22	1.821	1.3815	1028.56	1.413	1.3778	1020.74	1.132	1.3748
1.029	1043.17	2.052	1.3797	1039.26	1.791	1.3798	1031.32	1.226	1.3775	1023.43	1.150	1.3746
5.246	1065.35	1.830	1.3768	1061.01	1.623	1.3781	1052.71	1.295	1.3756	1044.20	1.064	1.3726
8.609	1078.26	1.726	1.3767	1073.79	1.542	1.3760	1065.20	1.245	1.3730	1056.35	1.028	1.3696
20.85	1118.74	1.647	1.3749	1113.49	1.471	1.3756	1103.54	1.226	1.3727	1093.77	1.008	1.3694
31.71	1138.71	1.595	1.3741	1133.38	1.446	1.3753	1123.06	1.201	1.3726	1112.82	1.014	1.3698
70 масс.% ДО												
0.0	1040.90	2.124	1.4006	1036.63	1.832	1.3981	1027.52	1.470	1.3957	1019.03	1.208	1.3913
0.513	1044.22	2.109	1.3988	1039.50	1.873	1.3975	1030.36	1.478	1.3943	1021.22	1.197	1.3914
1.017	1046.98	2.094	1.3978	1042.22	1.850	1.3968	1032.92	1.512	1.3939	1023.71	1.222	1.3907
5.077	1066.61	1.927	1.3936	1061.78	1.727	1.3926	1052.32	1.394	1.3894	1043.06	1.150	1.3859
10.19	1086.87	1.849	1.3895	1081.85	1.652	1.3896	1071.87	1.347	1.3855	1062.29	1.126	1.3817
16.27	1105.30	1.764	1.3869	1099.31	1.587	1.3857	1089.24	1.301	1.3826	1079.36	1.097	1.3791
20.51	1115.56	1.767	1.3855	1110.48	1.568	1.3842	1099.87	1.291	1.3807	1089.72	1.085	1.3777
90 масс.% ДО												
0.0	1037.02	1.553	1.4144	1032.00	1.408	1.4128	1021.81	1.153	1.4081	1011.61	0.989	1.4028
0.493	1040.59	1.588	1.4129	1035.29	1.422	1.4118	1024.78	1.168	1.4078	1014.29	0.999	1.4026
1.181	1044.73	1.610	1.4117	1039.49	1.435	1.4094	1028.90	1.178	1.4065	1018.47	1.008	1.4020
4.907	1064.53	1.611	1.4053	1059.20	1.445	1.4035	1048.85	1.213	1.3998	1038.52	1.032	1.3957
9.994	1086.16	1.646	1.3989	1081.05	1.452	1.3978	1070.42	1.219	1.3939	1060.01	1.045	1.3898
19.52	1115.53	1.628	1.3919	1109.88	1.464	1.3906	1098.83	1.221	1.3875	1088.05	1.060	1.3831

Избыточные мольные величины Z_M^E , характеризующие эффект смешения при образовании раствора, рассчитывали по уравнению:

$$Z_M^E = Z_M^{\text{эксн}} - \sum_i Z_M^o \cdot x_i, \quad (5)$$

где Z_M^o – соответствующее мольное свойство i -го компонента системы.

На рис. 1 приведены зависимости избыточных свойств от состава растворителя. Для изученного интервала концентраций компонентов при всех температурах $\theta^E < 0$; $n_M^E < 0$; $\eta_M^E > 0$, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий между компонентами при образовании раствора.

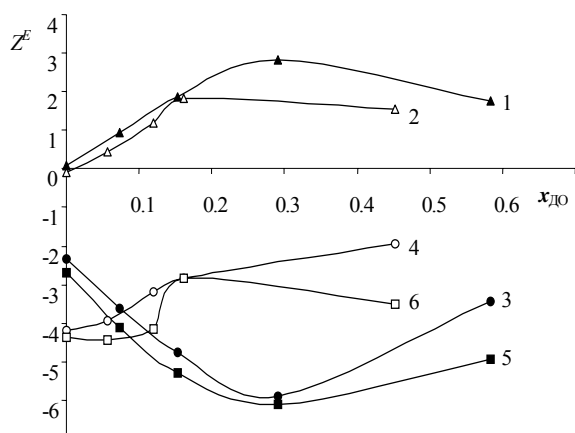


Рис. 1. Зависимости избыточных мольных величин (Z^E): вязкости $\eta_M^E \cdot 10^8$, Дж·с·моль⁻¹ (1,2), объема $V_M^E \cdot 10^7$, м³·моль⁻¹ (3,4) и показателя преломления $n_M^E \cdot 10^7$, м³·моль⁻¹ (5,6) системы НСООН-Н₂О-ДО от состава растворителя ($x_{ДО}$) при 298,15 К и концентрациях кислоты $x_{НА} = 0.1(1,3,5)$ и $x_{НА} = 0.3(2,4,6)$.

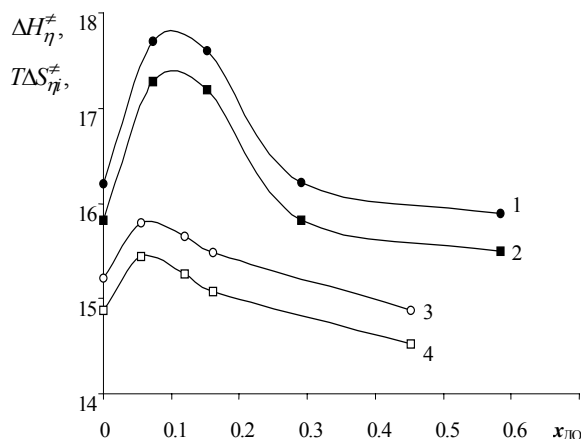


Рис. 2. Зависимости термодинамических характеристик активации вязкого течения $\Delta H_{\eta,i}^\ddagger$, кДж·моль⁻¹ (1,3) и $T\Delta S_{\eta,i}^\ddagger$, кДж·моль⁻¹ (2,4) системы НСООН-Н₂О-ДО от состава растворителя ($x_{ДО}$) при 298,15 К и концентрациях кислоты $x_{НА} = 0.1(1,2)$ и $x_{НА} = 0.3(3,4)$.

При малых концентрациях кислоты (до $x_{НА} \approx 0.1$) характер зависимостей Z_M^E качественно сходен с таковыми для бинарной системы вода – ДО: положение экстремумов отвечает соотношению воды и ДО 2:1. Изменение свойств в этой области состава в значительной мере определяется взаимодействием воды и ДО с образованием смешанных ассоциатов наиболее вероятного состава 2:1 [1-3]. С увеличением концентрации как кислоты, так и ДО экстремумы сглаживаются, очевидно, в обоих случаях межмолекулярная ассоциация ослабевает как результат конкурирующего влияния органических компонентов тройной системы. С повышением температуры абсолютные значения избыточных величин убывают, а положение экстремумов на соответствующих зависимостях смещается к воде.

Наибольшие изменения свойств при увеличении концентрации кислоты наблюдаются в смесях с высоким содержанием воды. Вероятной причиной наблюдаемых эффектов является перераспределение водородных связей между молекулами компонентов раствора при изменении его состава, вследствие чего образуются структуры с различной плотностью упаковки молекул, что отражается и на объемных, и на оптических свойствах системы. При этом изменяется также и число кинетически независимых частиц, участвующих в вязком течении.

Обращает на себя внимание еще один факт: с повышением концентрации кислоты характер изменения избыточных объемных и оптических свойств несколько отличается в области высокого содержания ДО, что можно объяснить более тонкими деталями молекулярных взаимодействий, в частности, поляризационным эффектом. Для выяснения роли этого фактора были рассчитаны по уравнению Лорентца-Лоренца [7] величины мольной рефракции R_S тройной системы, а также мольные рефракции отдельных компонентов в растворе R_i по соотношению:

$$R_i = \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 1} \left(\frac{M_i}{\rho_o} - \frac{10^3}{c_i} \cdot \frac{\rho - \rho_o}{\rho_o} \right) + \frac{10^3}{c_i} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right), \quad (6)$$

где c_i – молярная концентрация i -го компонента, моль/дм³; n и n_0 – показатель преломления тройной и соответствующей бинарной системы; ρ и ρ_0 – плотность тройной и соответствующей бинарной системы, соответственно.

Для расчетов были использованы литературные данные о плотности и показателе преломления бинарных растворов H₂O-ДО [1], H₂O-НСООН [8] и НСООН-ДО [9].

Первое слагаемое в уравнении (6) связано с объемными изменениями при образовании раствора и обозначается Φ , второе слагаемое характеризует поляризационный эффект и обозначается π , то есть $R_i = \Phi + \pi$ [7].

Из приведенных данных (табл.2) следует, что основной вклад в величину рефракции вносит слагаемое Φ . С повышением содержания ДО значения Φ всех компонентов раствора растут, величины π кислоты и воды убывают, а в случае ДО характер изменения π зависит от концентрации кислоты. Объемный и поляризационный эффекты воды и кислоты изменяются незначительно при увеличении концентрации кислоты в тройной системе. Это объясняется водоподобностью свойств муравьиной кислоты – близость дипольных моментов ($\mu_{H_2O} = 1.8D$; $\mu_{HA} = 1.2D$) и донорно-акцепторных свойств [10], высокая склонность к самоассоциации. Различие в полярности кислоты и воды проявляются в большей мере в бинарной системе H₂O-НСООН. С ростом содержания малополярного ДО ($\mu_{DO} = 0.45D$) поляризационный эффект становится существенным, определяя изменение рефракции системы. Поляризация молекул ДО сопровождается изменением реактивного поля. Под влиянием реактивных взаимодействий энергия образования ассоциатов обычно уменьшается, а их устойчивость снижается [11], что находит свое отражение в изменении объемного эффекта.

Таблица 2. Значения рефракции системы НСООН-H₂O-ДО (R_s , см³·моль⁻³), рефракции и ее слагаемых (R_i , Φ_i , π_i , см³·моль⁻³) компонентов системы при 298.15 К

x_{DO}	R_s	R_{HA}	Φ_{HA}	π_{HA}	R_{H_2O}	Φ_{H_2O}	π_{H_2O}	R_{DO}	Φ_{DO}	π_{DO}
$x_{HA} = 0.01$										
0.0	3.73	7.81	7.11	0.70	3.70	4.07	-0.37	-	-	-
0.079	5.17	8.46	8.20	0.26	3.72	4.42	-0.70	21.39	16.85	4.54
0.168	6.75	8.54	9.02	-0.48	3.72	4.40	-0.68	21.40	16.94	4.46
0.319	9.42	8.68	9.29	-0.61	3.68	4.34	-0.66	21.42	17.34	4.08
0.641	15.30	8.57	9.45	-0.88	3.63	4.25	-0.62	21.49	17.60	3.89
$x_{HA} = 0.05$										
0.0	3.88	8.22	7.14	1.08	3.69	4.04	-0.35	-	-	-
0.076	5.40	8.32	8.04	0.28	3.70	4.36	-0.66	21.47	17.02	4.45
0.161	6.77	8.43	8.97	-0.54	3.65	4.28	-0.63	21.54	17.52	4.02
0.304	9.40	8.67	9.36	-0.68	3.62	4.26	-0.62	21.60	17.72	3.88
0.615	14.90	8.45	9.54	-1.09	3.60	4.18	-0.58	21.59	18.14	3.45
$x_{HA} = 0.1$										
0.0	4.15	8.39	7.25	1.14	3.69	4.01	-0.32	-	-	-
0.073	5.49	8.55	8.32	0.23	3.70	4.24	-0.54	21,39	17,95	3,38
0.153	6.84	8.52	8.95	-0.43	3.69	4.24	-0.55	21,53	18,05	3,48
0.291	9.37	8.68	9.36	-0.68	3.68	4.24	-0.56	21,68	18,12	3,55
0.584	14.52	8.46	9.64	-1.18	3.68	4.26	-0.58	21,59	18,47	3,12
$x_{HA} = 0.3$										
0.0	5.12	8.58	7.50	1.08	3.70	3.95	-0.25	-	-	-
0.056	6.11	8.51	8.31	0.20	3.68	4.05	-0.37	21,14	18,96	2,45
0.119	7.28	8.62	8.94	-0.32	3.69	4.09	-0.40	21,60	19,06	2,54
0.161	9.05	8.66	9.35	-0.69	3.70	4.15	-0.45	21,74	18,99	2,75
0.453	13.8	8.46	9.58	-1.12	3.69	4.15	-0.46	21,53	19,05	2,48

Следует отметить качественное сходство в изменении свойств данной системы с изученными ранее растворами уксусной и пропионовой кислот в смесях ДО с водой [1-3]. При малых концентрациях кислот поведение этих систем определяется взаимодействием воды и ДО, но с ростом концентрации начинают проявляться индивидуальные особенности кислот. Так величины экстремумов на соответствующих зависимостях избыточных мольных свойств убывают в ряду $C_2H_5COOH > CH_3COOH > HCOOH$, причем в случае $HCOOH$ экстремумы исчезают при более низкой концентрации кислоты, чем в случае уксусной и пропионовой кислот. Электронно-донорные характеристики сравниваемых кислот близки, также близки энергии связи $HA-H_2O$. Поскольку влияние кислот на эффекты смешения убывают с уменьшением длины алкильного радикала, то наблюдаемые закономерности в изменении свойств, очевидно, обусловлены уменьшением эффекта гидрофобной гидратации молекул кислот в этом же ряду. Этот вывод подтверждается данными по теплотам растворения кислот в воде [12].

По мере увеличения концентрации и кислоты, и ДО структурные изменения в растворе являются следствием уменьшения гидрофобного эффекта и усиления роли донорно-акцепторных взаимодействий, на что указывают малые значения температурных коэффициентов изученных свойств в этой области составов как для $HCOOH$, так и для изученных ранее кислот [1-3].

По данным о вязкости рассчитаны термодинамические характеристики активации вязкого течения – изменения энергии Гиббса ($\Delta G_{\eta,i}^\ddagger$), энтальпии ($\Delta H_{\eta,i}^\ddagger$) и энтропии ($\Delta S_{\eta,i}^\ddagger$). В основе расчетов лежит теория вязкости жидкостей, развитая Шахпароновым [13-14], которая устанавливает связь между вязкостью жидкостей и механизмом межмолекулярных взаимодействий в растворах, рассматриваемых как элементарные реакции разрыва (образования) или перераспределения H -связей.

Истинные значения термодинамических характеристик активации вязкого течения рассчитывают по соотношениям

$$\Delta H_{\eta,i}^\ddagger = \left[\frac{\partial \ln v}{\partial (1/T)} \right]_p \quad (7)$$

$$\Delta G_{\eta,i}^\ddagger = RT \left[\ln v - \ln h N_A / (M \cdot 4\pi \kappa) \right] \quad (8)$$

$$\Delta S_{\eta,i}^\ddagger = \frac{\Delta H_{\eta,i}^\ddagger - \Delta G_{\eta,i}^\ddagger}{T} \quad (9)$$

где h – постоянная Планка; N_A – число Авогадро; M – молярная масса жидкости; κ – трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность элементарной реакции при достижении уровня $\Delta G_{\eta,i}^\ddagger$; e – основание натурального логарифма.

Из экспериментальных данных рассчитывают эмпирические величины $\Delta G_{\eta,\vartheta}^\ddagger$ и $\Delta S_{\eta,\vartheta}^\ddagger$, полагая $4\pi \kappa = 1$, и истинные значения $\Delta H_{\eta,i}^\ddagger$, которая, как было показано в работе [15], не зависит от параметра κ .

Величина κ может быть найдена, если изменения $\Delta H_{\eta,i}^\ddagger$ и $\Delta S_{\eta,\vartheta}^\ddagger$ подчиняются соотношению

$$\Delta H_{\eta,i}^\ddagger = A + B \Delta S_{\eta,\vartheta}^\ddagger \quad (10)$$

где A и B – эмпирические постоянные.

Шахпароновым [13,14] показано, что

$$-A/B = R \ln 4\pi \kappa \quad (11)$$

Тогда истинные значения $\Delta G_{\eta,i}^\ddagger$ и $\Delta S_{\eta,i}^\ddagger$ находят по соотношениям

$$\Delta G_{\eta,i}^\ddagger = \Delta G_{\eta,\vartheta}^\ddagger + RT \ln 4\pi \kappa \quad (12)$$

$$\Delta S_{\eta,i}^\ddagger = \Delta S_{\eta,\vartheta}^\ddagger - R \ln 4\pi \kappa \quad (13)$$

В случае системы $HCOOH-H_2O-DO$ уравнение (10) выполнялось для растворов постоянного состава в интервале температур 293.15 – 318.15 К с коэффициентом корреляции 0.9998. Для

изотерм, полученных при переменном составе, уравнение (10) не выполняется, что может быть связано со структурной перестройкой в растворе и изменением состава активных комплексов, участвующих в течении.

Зависимости $\Delta H_{\eta,i}^{\ddagger}$ и $T\Delta S_{\eta,i}^{\ddagger}$ от $x_{ДО}$ (рис. 2) имеют экстремальный характер, который сохраняется во всем интервале температур. Но при увеличении концентрации кислоты в растворе максимумы на соответствующих зависимостях смещаются в область более высокого содержания воды и постепенно сглаживаются. При повышении температуры значения $\Delta H_{\eta,i}^{\ddagger}$ и $T\Delta S_{\eta,i}^{\ddagger}$ снижаются.

Энергии Гиббса активации $\Delta G_{\eta,i}^{\ddagger}$ мало изменяются с изменением состава раствора (изменения не превышают 0,2 кДж/моль), но при 293.15 К $\Delta G_{\eta,i}^{\ddagger} > 0$, а при 318.15 К $\Delta G_{\eta,i}^{\ddagger} < 0$, причем в этом случае изменения достигают 1.5 кДж/моль. Иными словами, увеличение температуры из-за усиления теплового движения частиц вызывает большее изменение $\Delta G_{\eta,i}^{\ddagger}$, чем введение кислоты или ДО.

По нашему мнению, при низких концентрациях кислоты активация вязкого течения существенно зависит от интенсивности межмолекулярных взаимодействий в бинарной системе вода-ДО, а с повышением концентрации кислоты конкурирующим становится взаимодействие молекул кислоты как с молекулами воды, так и с ДО.

Рассматривая процесс активации вязкого течения в терминах химических реакций, авторы работ [13, 14, 16] показали, что, если процесс образования активного комплекса сопровождается только перераспределением связей в жидкости без изменения их числа, то значения $k \approx 10^{-3}$. При этом состав активного комплекса остается таким же, как в исходном состоянии. В случае разрыва Н-связей значения k приближаются к 10^{-4} .

Величины трансмиссионных коэффициентов, полученных нами, близки к 10^{-3} для области составов с большим содержанием воды и $x_{HA} < 0.1$, и можно предположить, что в этом случае имеет место ассоциация с перераспределением водородных связей между компонентами системы. Причем количество водородных связей на 1 моль раствора остается, очевидно, таким же, как в воде, а структура растворов характеризуется достаточной «жесткостью», что также подтверждается данными работы [12]. С увеличением содержания как муравьиной кислоты, так и 1.4-диоксана значения k снижаются до $1.1 \cdot 10^{-4}$, что, очевидно, является следствием уменьшения числа Н-связей и ослабления межчастичной ассоциации.

Таким образом, анализ результатов работы показывает, что в изученной тройной системе происходит несколько процессов, существенно изменяющихся по своему характеру при изменении состава и дающих продукты взаимодействия с различными полярными и транспортными свойствами.

Литература

1. Лебедь В.И., Фраж Салех Эддин. Журн. химии неводн. растворов. ИХНР РАН. 1992. Т.1. № 2. С.141 – 152.
2. Глазкова Е.Н., Измайлова Г.А., Лебедь В.И., Рубцов В.И., Фраж Салех Эддин. Журн. общей химии. 1995. Т.65. № 8. С.1296 – 1300.
3. Глазкова Е.Н., Измайлова Г.А., Лебедь В.И., Фраж Салех Эддин. Журн. прикладн. химии. 1998. Т.71. №7. С. 1081 – 1086.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. 520 с.
5. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы. Киев: Техника, 1969. 219 с.
6. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. ДАН СССР. 1983. Т.269. №3. С.620 – 623.
7. Хименко М.Т. Рефрактометрическое исследование растворов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Харьков, 1970. 194 с.
8. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Справочник. Иваново, 1988. 412 с.
9. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справочное издание / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, Л.С.Ефремова. Л.: Химия, 1988. 688 с.

10. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
11. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
12. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1985. 264 с.
13. Шахпаронов М.И. Журн. физич. химии. 1980. Т.54. №2. С.303 –306.
14. Шахпаронов М.И, Сперкач В.С. Журн. физич. химии. 1980. Т.54. №2. С.312 – 315; там же №3. С.579 – 584.
15. Карапетян Ю.А., Эйчис В.М. Докл. АН УССР. Сер. Б. 1985. №11. С.36 – 40.
16. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. – 350 с.

Поступила в редакцию 25 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). V.I. Lebed, E.N. Glazkova. Physico-chemical properties of the system "formic acid-water-1,4-dioxan".

The density, refractive index and kinematical viscosity of the system "formic acid-water-1,4-dioxan" in the wide range of the composition and temperature range 293,15 – 318,15 K are determined. From these data we have calculated excess mole properties and thermodynamic characteristics of the activation of viscous current. The influence of temperature and solution composition on the nature of intermolecular interactions has been discussed.