

**ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ
С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ**

К. Р. ГРИГОРЯН, Э. Г. ПИРУМЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 2001

Калориметрическим методом определены избыточные молярные энтальпии (молярные энтальпии смешения) диметил-, диэтил- и дипропилсульфоксидов с четыреххлористым углеродом при 298К. Показано, что изменение знака и величины энтальпии при переходе от диметилсульфоксида к диэтил- и дипропилсульфоксидам обусловлено возможным участием углеводородных фрагментов в межмолекулярных взаимодействиях.

Табл.1, библиограф. ссылок 5.

В настоящее время большое внимание уделяется термодинамическим методам изучения межмолекулярных взаимодействий. Из основных термодинамических функций, характеризующих образование раствора, энтальпия смешения непосредственно связана с энергиями межмолекулярных взаимодействий, которые наиболее точно определяются калориметрическим методом [1]. Однако в настоящее время не существует полной сводки экспериментальных данных по теплотам смешения в системах с участием диалкилсульфоксидов. В данной работе впервые определены теплоты смешения ДЭСО-CCl₄ и ДПСО-CCl₄.

Методика эксперимента

Калориметрическим методом определены избыточные молярные энтальпии (молярные энтальпии смешения) H^E_m диметил- (ДМСО), диэтил- (ДЭСО) и дипропилсульфоксидов (ДПСО) с четыреххлористым углеродом при 298К.

Измерения проводились на адиабатическом калориметре "Parr 1455" с автоматическим управлением и регистрацией результатов. Дальнейшая

обработка результатов проведена с использованием программы Origin 5.0. Приведенные значения энтальпий смешения представляют собой среднее значение 3-4 опытов и определены с точностью (0,5%. ДМСО марки “х.ч.” высушивали молекулярными ситами (4А) и перегоняли при пониженном давлении. ДЭСО и ДПСО синтезировали и очищали по методике, описанной в [2]. Использовали CCl_4 марки “ос.ч.”. Константу калориметра определяли по растворению TRIS [трис-(гидроксиметил)аминометан], который имеет ряд преимуществ, т. к. может быть использован как для эндотермических, так и экзотермических реакций. Конструкция калориметра дает возможность при смешивании жидкостей избежать контакта с воздухом. Последнее может привести к большим искажениям измеряемых данных из-за нарушения равновесия пар-жидкость

Результаты и их обсуждение

Таблица

**Энтальпия смешения диалкилсульфоксидов
с четыреххлористым углеродом**

	$H_m^E, \text{кДж/моль}$								
$X_{\text{мол.доля}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ДМСО	0,624	0,704	0,676	0,552	0,356	0,328	0,304	0,228	0,118
ДЭСО	— 0,118	— 0,230	— 0,925	— 1,358	— 1,534	— 1,520	— 1,089	— 0,684	— 0,620
ДПСО	— 0,168	— 0,778	— 0,871	— 1,197	— 1,458	— 1,499	— 0,921	— 0,717	— 0,633

Как видно из данных таблицы, полученные для концентрационного интервала от 0,1 до 0,9 мол.доли ДАСО значения H_m^E положительны для системы ДМСО- CCl_4 , а в случае ДЭСО- CCl_4 и ДПСО- CCl_4 – отрицательны, причем с удлинением углеводородного фрагмента H_m^E практически не меняется. Как принято считать, ДМСО димеризован в жидком состоянии за счет диполь-дипольных взаимодействий. С другой стороны, метильные фрагменты ДМСО обладают протонодонорными свойствами, что не исключает возможность самоассоциации посредством водородных связей. Этому обстоятельству не придается большого значения, т.к. при образовании раствора в системе CCl_4 -ДМСО существенный вклад в теплоту смешения вносит энергия ориентационного взаимодействия, а вклад разрыва водородных связей не проявляется. Это говорит о том, что эти связи незначительны. Как правило, такие растворы образуются с поглощением

тепла. Вероятно, этим можно объяснить эндотермичность системы ДМСО- CCl_4 . Аналогичная картина наблюдается при смешении CCl_4 со спиртами [3]. Только при небольших содержаниях CCl_4 и относительно низких температурах установлены области экзотермичности. Следует отметить, что в системе ДМСО- CCl_4 при $X_{\text{ДАСО}}=0,2$ H^E_m имеет максимальное значение, что совпадает с данными, полученными авторами [4]. Эти данные можно интерпретировать с точки зрения образования комплекса с переносом заряда, где ДМСО является электронодонором, а CCl_4 – электроноакцептором.

В системах ДЭСО- CCl_4 , ДПСО- CCl_4 при относительно небольших содержаниях CCl_4 определяющим процессом является разрыв межмолекулярных водородных связей. Однако в этом аспекте особенности самоассоциации в ДЭСО и ДПСО проявляются в том, что теплоты смешения практически мало отличаются. Как было показано в работе [5] методами ЯМР ^1H и ИК, в жидком состоянии диалкилсульфоксиды (ДАСО) становятся более структурированными с удлинением углеводородного фрагмента за счет образования межмолекулярных водородных связей с участием H-атомов ($-\text{CH}_2$ группы). С другой стороны, имеют место экзотермические эффекты смешения при малых концентрациях ДАСО. Причина этого, возможно, заключается в том, что дисперсионные взаимодействия CCl_4 с углеводородными фрагментами сложных молекул несколько сильнее, чем взаимодействия этих же фрагментов между собой в CCl_4 .

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ А-199-99.

ԴԻԱԼԿԻԼՍՈՒԼՏՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՔԱՌԱՔԼՈՐԱԾԽԱԾՆԻ ԽԱՌՆՄԱՆ ԷՆԹԱԼՊԻԱՆ

Վ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Կալորիմետրական եղանակով որոշված է դիալկիլսուլֆօքսիդների (դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիպրոպիլսուլֆօքսիդներ) և քառաքլորածխածնի խառնման էնթալպիան 298K ջերմաստիճանում: Ստացված տվյալները քննարկված են բինար խառնուրդի բաղադրիչների միջև տեղի ունեցող միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների տեսանկյունից:

EXCESS ENTHALPY OF DIALKYL SULPHOXIDES WITH CARBON TETRACHLORIDE

K. R. GRIGORYAN, E. G. PIRUMYAN and Sh. A. MARKARYAN

On the basis of calorimetric measurements the excess molar enthalpies of some dialkylsulphoxides (dimethylsulphoxide, diethylsulphoxide, dipropylsulphoxide) with carbon tetrachloride have been determined at 298K. The data obtained have been discussed in terms of intermolecular interactions which occur between the components of binary mixture.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белоусов В., Морачевский А. Теплоты смешения жидкостей. Л., Химия, 1983, с. 251.
- [2] Cumper C.W., Read J.F., Vogel A.I. // J. Chem. Soc., 1965, №10, p. 5323.
- [3] Dacre B., Benson G., Canad. // J. Chem., 1963, v. 41, p. 278.
- [4] Fenby D.V., Billing G.J. and Smythe D.B. // J. Chem. Thermodynamics, 1973, v. 5, №1, p. 49.
- [5] Markarian S.A., Grigorian K.R., Simonian L.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 1987, v. 83, p. 1189.