

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В БИНАРНОЙ
СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД–ЭТАНОЛ**

Е. А. КАЗОЯН, З. Л. ГРИГОРЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: shmarkar@ysu.am

Поступило 29 I 2014

Статическим методом исследовано фазовое равновесие жидкость-пар в бинарной системе диметилсульфоксид–этанол. Измерено общее давление насыщенных паров в температурном интервале 293.15-323.15К. Парциальные давления диметилсульфоксида и этанола вычислены путем интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема. Избыточные мольные энергии Гиббса описаны уравнением Редлиха-Кистера, рассчитаны параметры корреляции. Установлено, что величины избыточных мольных энергий Гиббса отрицательны, что объясняется наличием сильного взаимодействия между молекулами ДМСО и этанола.

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 14.

Одним из важнейших свойств компонентов в жидкой системе является способность образования водородных связей, наличие которых определяет особенности растворов, проявляющиеся в физико-химических характеристиках. В этом аспекте исследование фазового равновесия жидкость-пар для бинарных систем является важной и актуальной задачей физической химии растворов. Давление насыщенных паров, находящегося в равновесии с жидкостью, зависит от природы и температуры жидкости и дает информацию о межмолекулярных взаимодействиях в ней.

Система диметилсульфоксид (ДМСО) – этанол (EtOH) интересна тем, что ее компоненты способны как самоассоциироваться, так и образовывать водородные связи. Ранее нами [1], а также другими авторами [2-4] было установлено наличие конкурирующих взаимодействий в растворах ДМСО с метанолом (MeOH), который является ближайшим гомологом этанола. Предполагается, что в системе ДМСО – EtOH обра-

зование гомо- и гетероассоциатов также будет значительно влиять на равновесие жидкость-пар.

Практическое значение исследования фазового равновесия жидкость-пар спиртовых растворов ДМСО обусловлено тем, что ДМСО и EtOH имеют широкое применение как в биологии, так и в медицине [5-10]. ДМСО действует как криопротектор клетки и способен проникать в живую ткань, не вызывая повреждений [8]. Установлено также, что ДМСО в небольших количествах находится в крови и моче человека [9].

В данной работе для бинарной системы ДМСО – EtOH измерено общее давление насыщенных паров растворов в температурном интервале 293.15-323.15К. По экспериментальным данным рассчитаны парциальные давления компонентов и избыточные мольные энергии Гиббса.

Экспериментальная часть

ДМСО (Aldrich Chemical Co. 99.5%), использовали без дальнейшей очистки. Абсолютный EtOH (99.9% чистоты) получили перегонкой из предварительно обезвоженного этилового спирта. Измерение давления насыщенных паров проводили с помощью установки Клаузиуса-Клапейрона по методике [1, 11, 12].

Методика измерения давления насыщенных паров следующая: оба компонента бинарного раствора предварительно трижды обезгаживали с помощью жидкого азота, затем смешивали в изотенископе под вакуумом. Давления паров чистого ДМСО измеряли масляным, а чистого этанола и растворов – ртутным манометрами. В масляном манометре используется диффузионное масло марки БМ-1 с плотностью 0.863 г/см^3 . По расчету 15.7 мм масляного столба соответствует 1 мм рт ст, т. е. 1 мм масляного столба соответствует 8.494 Па. Измерение проводили термостатированием исследуемой жидкости. Температуру регулировали контактным термометром, а измеряли ртутным лабораторным термометром с ценой деления шкалы 0.1°C. Длительность измерения давления при очередной температуре составляет примерно 10 мин.

Измерение давления насыщенных паров проводили как над чистыми веществами (ДМСО, EtOH), так и над бинарными растворами ДМСО-EtOH во всем концентрационном диапазоне в температурном интервале от 20 до 50°C (293.15-323.15К).

Экспериментальные данные по общему давлению насыщенных паров над раствором ДМСО-EtOH при составах всего концентрационного диапазона при разных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Общие давления (P , Па), парциальные ($P_{\text{ДМСО}}$; P_{EtOH} , Па) давления
и избыточные мольные энергии Гиббса (G^E , Дж/моль)
системы ДМСО-EtOH в температурном интервале 293.15 - 323.15 К.

$X_{\text{ДМСО}}$	$P_{\text{общ.}}$	$P_{\text{ДМСО}}$	P_{EtOH}	G^E	$P_{\text{общ.}}$	$P_{\text{ДМСО}}$	P_{EtOH}	G^E	
T=293.15K					T=298.15K				
0.0000	5733	0	5733	0	7999	0	7999	0	
0.1050	5333	3	5330	-86	6799	4	6795	-261	
0.1524	5066	4	5062	-164	6399	7	6393	-312	
0.2550	4533	7	4527	-330	5600	12	5587	-391	
0.3666	3466	12	3454	-461	4533	21	4512	-435	
0.4637	2933	16	2917	-533	3733	28	3705	-453	
0.4995	2400	20	2380	-538	3333	31	3302	-453	
0.6043	2133	22	2111	-574	2666	38	2629	-444	
0.7014	1733	23	1708	-619	2400	40	2359	-461	
0.8007	1200	29	1171	-678	1466	48	1418	-497	
0.8913	667	34	633	-647	800	55	745	-455	
0.9389	267	39	228	-558	333	63	271	-350	
1.0000	51	51	0	0	75	75	0	0	
T=303.15K					T=308.15K				
0.0000	10266	0	10266	0	13599	0	13599	0	
0.1050	8933	4	8928	-331	11599	8	11591	-285	
0.1524	7733	12	7721	-390	10666	15	10651	-334	
0.2550	7733	12	7720	-535	10133	18	10114	-460	
0.3666	5866	23	5843	-697	7733	35	7698	-578	
0.4637	4800	32	4768	-786	6133	50	6083	-612	
0.4995	4400	35	4365	-812	5733	54	5679	-619	
0.6043	3467	43	3424	-880	4533	66	4467	-636	
0.7014	3200	45	3155	-980	4000	71	3929	-683	
0.8007	1733	57	1676	-1038	2266	88	2179	-689	
0.8913	1067	64	1002	-1041	1333	99	1234	-659	
0.9389	400	74	326	-958	667	110	556	-572	
1.0000	113	113	0	0	145	145	0	0	
T=313.15K					T=318.15K				
0.0000	17865	0	17865	0	22665	0	22665	0	
0.1050	15198	16	15182	-208	19732	17	19714	-230	
0.1524	14398	24	14374	-235	18665	26	186389	-294	
0.2550	12932	38	12894	-298	16265	48	16218	-404	
0.3666	10132	64	10068	-380	13066	80	12985	-480	
0.4637	8399	85	8314	-376	10667	109	10557	-513	
0.4995	7466	97	7368	-366	9466	125	9341	-513	
0.6043	6133	116	6016	-333	7866	147	7720	-516	
0.7014	5066	128	4937	-344	6400	165	6235	-542	
0.8007	2800	160	2640	-295	3400	207	3393	-496	
0.8913	1733	181	1552	-176	2266	229	2038	-448	
0.9389	933	196	737	-116	1200	245	955	-435	
1.0000	214	213	0	0	303	303	0	0	
T=323.15K									
0.0000	29331	0	29331	0					
0.1050	25466	21	25444	-276					
0.1524	23864	33	23831	-350					
0.2550	20265	69	20196	-443					
0.3666	16665	110	16556	-498					
0.4637	13332	153	13178	-511					
0.4995	12132	171	11962	-508					
0.6043	9866	206	9660	-482					
0.7014	8133	230	7903	-488					
0.8007	4533	284	4249	-465					
0.8913	2800	319	2481	-381					
0.9389	1600	346	1254	-308					
1.0000	406	406	0	0					

Экспериментальные данные по давлению насыщенных паров чистых ДМСО и EtOH (табл. 1), а также мольные энтальпии, рассчитанные на их базе (табл. 2), хорошо согласуются с литературными данными [1, 12-14].

По экспериментальным данным рассчитаны также мольные энтропии испарения и эбуллиоскопические постоянные ДМСО и EtOH (табл. 2).

Таблица 2

**Мольные энтальпии ($\Delta_v H$) и энтропии ($\Delta_v S$) испарения
и эбуллиоскопические постоянные ($K_{эб}$) ДМСО и EtOH**

Вещество	$\Delta_v H$, кДж/моль	$\Delta_v S$, Дж/моль · К	$K_{эб}$, К · кг/моль
	54.33		
ДМСО	53.86 [1] 54.30 [12]	114.50	2.62
	42.83		
EtOH	42.46 [13] 38.78 [14]	121.68	1.11

Для расчета парциальных давлений отдельных компонентов в насыщенном паре было проведено интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\ln P_{\text{ДМСО}} = \ln P_{\text{ДМСО}}^{\circ} - \int_{X_{\text{EtOH}}=0}^{X_{\text{EtOH}}} (X_{\text{EtOH}} / X_{\text{ДМСО}}) d \ln P_{\text{EtOH}}, \quad (1)$$

где $P_{\text{ДМСО}}$ – парциальное давление ДМСО; P_{EtOH} – парциальное давление EtOH; $P_{\text{ДМСО}}^{\circ}$ – давление пара чистого ДМСО; $X_{\text{ДМСО}}$ – мольная доля ДМСО; X_{EtOH} – мольная доля EtOH в бинарном растворе. Интегральная часть уравнения (1) определена графическим методом. Расчет парциальных давлений компонентов растворов проведен по методике, описанной в литературе [11]. Рассчитанные парциальные давления приведены в табл. 1.

Как видно из экспериментальных данных, во всем концентрационном диапазоне при данных температурах наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности (рис. 1), что и говорит о существовании межмолекулярных взаимодействий между молекулами сульфоксида и этанола посредством водородных связей.

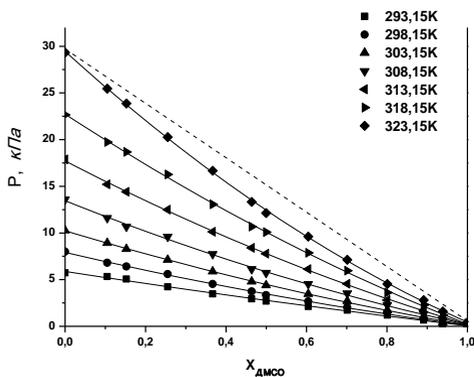


Рис. 1. Зависимость общего давления насыщенного пара смеси ДМСО-ЕtОН в температурном интервале 293.15 -323.15 К.

По экспериментальным данным рассчитаны также избыточные мольные энергии Гиббса (G^E) (табл. 1). Проведена корреляция данных об избыточной мольной энергии Гиббса по уравнению Редлиха-Кистера:

$$G^E = RTx_{\text{ДМСО}}x_{\text{EtOH}} \left[B + C(2x_{\text{ДМСО}} - 1) + D(2x_{\text{ДМСО}} - 1)^2 \right]. \quad (2)$$

С помощью компьютерной программы Origin 7.5 вычислены корреляционные коэффициенты B, C, D. Стандартные отклонения (σ) рассчитанных и экспериментальных значений оценены как

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n (G_{i,\text{эксп}}^E - G_{i,\text{расч}}^E)^2 / (m - n) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где m – число экспериментальных данных, а n – число параметров.

Значения параметров уравнения Редлиха-Кистера (корреляционные коэффициенты B, C, D) и стандартных отклонений (σ) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры уравнения Редлиха-Кистера (B, C, D) и стандартные отклонения (σ)

T, K	B	C	D	σ
293.15	-0.8479	-1.0118	-1.1681	96.05
298.15	- 0.6924	-0.3067	-1.2195	44.19
303.15	-1.1972	-1.3653	-2.4965	144.58
308.15	-0.9215	-0.6694	-1.4991	84.13
313.15	-0.5661	0.0129	-0.3145	22.11
318.15	-0.7489	-0.3803	-0.9694	68.60
323.15	-0.7323	-0.1395	-0.8717	48.10

Анализ экспериментальных данных показал, что избыточные мольные энергии Гиббса отрицательны при всех температурах. Максималь-

ное значение отрицательного отклонения от идеальности соответствует составу $X_{\text{ДМСО}} \approx 0.8$.

Положение минимума в зависимости избыточных мольных энергий Гиббса от состава свидетельствует о том, что в этом концентрационном интервале превалирует образование гетероассоциатов ДМСО-ЕтОН. Подобное явление наблюдается и в растворе ДМСО-МеОН [1], где также имеет место конкуренция между образованиями гомо- и гетероассоциатов. Однако сравнение термодинамического поведения двух систем ДМСО-ЕтОН и ДМСО-МеОН указывает на факт значительного влияния длины углеводородной цепи спиртов на значения избыточных мольных энергий Гиббса и местоположение минимума.

На рис. 2 приведены зависимости избыточных мольных энергии Гиббса от мольной доли ДМСО для обоих растворов.

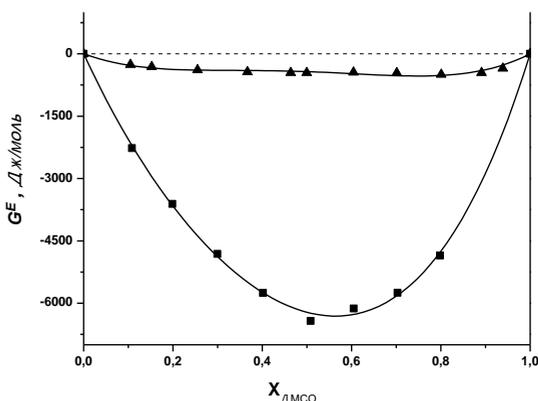


Рис. 2. Избыточные мольные энергии Гиббса бинарных систем ДМСО-МеОН (■) и ДМСО-ЕтОН (▲) при температуре 298.15К.

Как видно из рис. 2, с ростом углеводородной цепи спиртов отрицательное отклонение от идеального поведения уменьшается, что и объясняется наличием конкурирующих межмолекулярных взаимодействий, с одной стороны, водородных связей, а с другой — гидрофобных взаимодействий.

Предполагаем, что с ростом молекулярной массы и длины углеводородной цепи ЕтОН, по сравнению с МеОН, эффективность гидрофобных взаимодействий усиливается и имеет свой вклад в конкуренции формирования гомо- и гетероассоциатов.

Таким образом, полученные результаты исследования фазового равновесия жидкость-пар в бинарной системе ДМСО-ЕтОН установили существование водородных связей между молекулами ДМСО и ЕтОН, которое проявляется отрицательным значением избыточных мольных энергий Гиббса. Также установлено значительное влияние длины углеводородной цепи спиртов на величину избыточных термодинамических параметров.

**ՆԵՂՈՒԿ-ԳՈՒՈՐՇԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՆԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՌՈՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴ-ԷԹԱՆՈՒ ԲԻՆԱՐ
ՆԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ**

Ն. Ն. ՂԱԶՈՅԱՆ, Զ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ստատիկ եղանակով ուսումնասիրվել է ԴՄՍՕ-էթանոլ բինար համակարգի հեղուկ-գոլորչի ֆազային հավասարակշռությունը: Չափվել է հագեցած գոլորչու ընդհանուր ճնշումը 293.15-ից 323.15 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: ԴՄՍՕ-ի և էթանոլի պար-ցիալ ճնշումները հաշվարկվել են Գիբս-Դյուհեմի հավասարման ինտեգրման միջոցով: Հավելյալ մոլային Գիբսի էներգիայի արժեքները համապատասխանեցվել են բառ Ռեդլիչ-Կիստերի հավասարման, որոշվել են համապատասխանեցման գործակիցները: Ցույց է տրվել, որ հավելյալ մոլային Գիբսի էներգիայի արժեքները բացասական են, որը բացատրվում է ԴՄՍՕ-ի և էթանոլի մոլեկուլների միջև ուժեղ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների առկայությամբ:

**THE STUDY OF LIQUID–VAPOR EQUILIBRIUM IN THE
DIMETHYLSULFOXIDE–ETHANOL BINARY SYSTEM**

H. H. GHAZOYAN, Z. L. GRIGORYAN and Sh. A. MARKARIAN

Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: shmarkar@ysu.am

The liquid–vapor equilibrium in the dimethylsulfoxide–ethanol binary system has been studied with the use of a static method. The total vapor pressures of mixtures have been measured in the temperature range of (293.15 to 323.15 K). Partial pressures of dimethyl sulfoxide and ethanol have been calculated by integrating the Gibbs–Duhem equation. Molar excess Gibbs energies have been described by the Redlich–Kister equation, and correlation parameters have been calculated. It has been shown, that molar excess Gibbs energies are negative due to existing of strong interactions between molecules of dimethylsulfoxide and ethanol.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казоян Е.А., Хачатрян А.С. // Журнал прикладной химии, 2012, т. 85, с. 1417 [Russ. J. Appl. Chem., 2012, v. 85, p. 1335].
- [2] Nikam P.S., Jadhav M.C., Hasan M. // J. Chem. Eng. Data, 1996, v. 41, p. 1028.
- [3] Romanowski S.J., Kirart C.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, v. 91, №1, p. 65.
- [4] Vechi S.M., Skaf M.S. // J. Chem. Phys., 2005, v. 123, p. 154507.
- [5] Pagan O.R., Rowlands A.L., Urban K.R. // Neuroscience Letters, 2006, v. 407, p. 274.
- [6] Yu Z.W., Quinn P.J. // Biosci. Rep., 1994, v. 14, p. 259.
- [7] Jacob S.W., Herschler R. // Cryobiology, 1986, v. 24, p. 4.
- [8] Limaye L.S. // Stem Cells., 1997, v. 15, p. 353.
- [9] Hucker H.B., Miller J.K., Hochberg A., Brobyn R.D., Riordan F.H., Calesnich B. // J. Pharmacol. Exp. Ther., 1967, v. 155, p. 309.
- [10] McDonnell G., Russell A.D. // Clin. Microbiol. Rev., 1999, v. 12 (1), p. 147.
- [11] Qian X., Han B., Liu Y., Yan H., Liu R. // J. Solution Chem., 1995, v. 24, №11, p. 1183.
- [12] Markarian S.A., Zatikyan A.L., Grigoryan V.V., Grigoryan G.S. // J. Chem. Eng. Data, 2005, v. 50, p. 23.
- [13] Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- [14] Dong J.-Q., Lin R.-S., Yen W.-H. // Can. J. Chem., 1988, v. 66, p. 783.