

УДК 536.7

Л. КУДРЯВЦЕВА, М. КУУС, Н. ХЯРСИНГ

## ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В СИСТЕМАХ АЛИФАТИЧЕСКИЙ УГЛЕВОДОРОД—СПИРТ

(Представил О. Эйзен)

Целью настоящей работы было исследование тепловых эффектов смешения компонентов в ранее не изученных системах, образованных 1-алкенами и 1-алкинами  $C_7$ — $C_9$  со спиртами  $C_3$ — $C_4$ , сравнение их с эффектами смешения в системах с  $n$ -алканами и оценка энергетических составляющих энтальпий сольватации.

1-Алкины синтезировали методом алкилирования ацетилена в жидком аммиаке [1] и очищали ректификацией в вакууме на колонке с тефлоновым ротором [2]. Эту же колонку применяли для очистки 1-алкенов ч., а также кетонов, использованных в качестве модельных соединений. Алканы и спирты «для хроматографии» дополнительно не очищали. Чистоту веществ проверяли методом капиллярной газовой хроматографии. Физико-химические константы веществ (плотность, показатель преломления, температура кипения) соответствовали данным [3].

Энтальпии смешения ( $H^E$ ) измеряли в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 с применением ячеек оригинальной конструкции [4] в интервале концентраций углеводорода от 0,1 до 0,9 молярной доли ( $x_1$ ) с погрешностью не более 2%, на концах интервала — с погрешностью 5—7%. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

При смешении рассматриваемых углеводородов со спиртами наблюдается эндотермический эффект во всей области составов. Из этого следует, что эндотермический вклад в энтальпию смешения от разрушения ассоциатов, прежде всего ассоциатов спирта, преобладает над экзотермическим вкладом, обусловленным взаимодействием смешиваемых компонентов. Ростом степени разрушения ассоциатов спирта по мере уменьшения его концентрации в растворе объясняется асимметрия кривых концентрационной зависимости  $H^E$ : сдвиг максимума относительно эквимолярного состава, пологий ход в области составов, богатых спиртом, и крутой ход в области его малых концентраций. Из-за сильной асимметрии кривых  $H^E=f(x)$  не удалось описать концентрационную зависимость энтальпий смешения во всей области составов одним уравнением типа

$$H^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^3 a_i (x_1 - x_2)^i. \quad (1)$$

С помощью этого уравнения аппроксимация полученных данных проведена только в интервале концентраций от 0 до 0,9 молярной доли углеводорода (табл. 2).

Как и при смешении алканов со спиртами [5], эндотермичность смешения 1-алкенов и 1-алкинов со спиртами растет с повышением температуры. Причина этого кроется, видимо, в изменении степени ассоциации спиртов и ориентационного взаимодействия в чистых спиртах и растворах.



Исследуемые системы характеризуются положительным отклонением от идеальности<sup>[6]</sup>. Анализ их избыточных термодинамических функций,  $HE$ ,  $GE$  (свободной энергии),  $TS^E$  (энтропии), а также взаимного расположения кривых концентрационной зависимости позволяет заключить, что системы с 1-алкенами (рис. 1)\* занимают место между системами, включающими  $n$ -алканы ( $GE > HE$ ,  $S^E < 0$ ) и 1-алкины ( $GE < HE$ ,  $S^E > 0$ ) с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Проведенная здесь оценка энтальпий сольватации ( $\Delta H_{\text{сольв}}$ ) компонентов и их энергетических составляющих основана на положениях, принятых в теории растворов<sup>[7-9]</sup>, согласно которым  $\Delta H_{\text{сольв}}$  может быть определена из данных о предельной энтальпии растворения ( $\Delta H_p$ ) и энтальпии испарения компонента ( $\Delta H_{\text{исп}}$ )

$$\Delta H_{\text{сольв}} = \Delta H_p - \Delta H_{\text{исп}}. \quad (2)$$

Определенные здесь  $\Delta H_p$  углеводородов и кетонов представляют собой среднее результатов 4—5 опытов (с отклонением  $\pm 0,05$  кДж/моль) в той области концентраций (менее 0,01 молярной доли указанных компонентов), где энтальпии растворения в пределах погрешности эксперимента не обнаруживали зависимости от состава раствора.  $\Delta H_p$  спиртов определены с погрешностью не более 0,1 кДж/моль путем графической экстраполяции функции  $HE/x_1x_2$  на нулевое значение молярной доли спирта (рис. 2).

$\Delta H_{\text{исп}}$  для 1-алкинов вычисляли по уравнению Хаггенмахера<sup>[10]</sup> с использованием данных о температурной зависимости давления насыщенных паров<sup>[3]</sup> и заимствовали из<sup>[11,12]</sup> для остальных компонентов. Значения молекулярных рефракций ( $MR$ ) рассчитывали по формуле Лоренца—Лорентса (табл. 3).

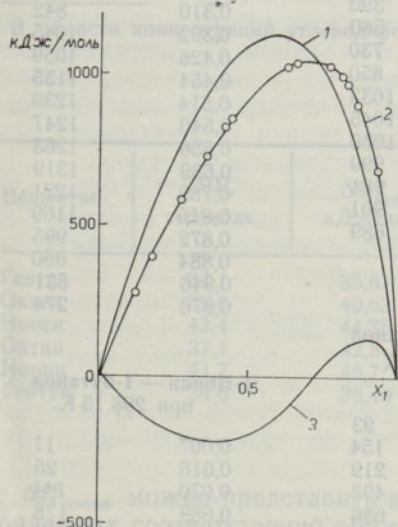


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточных термодинамических функций в системе 1-октен(1)—1-бутанол(2) при 298,15 К:  $GE$  (1),  $HE$  (2),  $TS^E$  (3);  $\circ$  — экспериментальные данные.

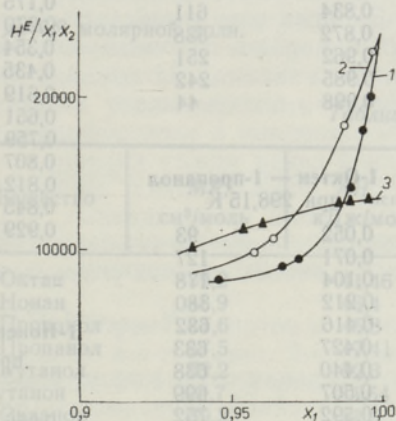


Рис. 2. Графическая экстраполяция функции  $HE/x_1x_2$  на область бесконечного разбавления спирта ( $x_2$ ) при 298,15 К в системах:  $n$ -октан — 1-пропанол (1), 1-октен — 1-пропанол (2), 1-октен — 1-бутанол (3).

\*  $GE$  в системе 1-октен(1) — 1-бутанол(2) рассчитана по результатам корреляции концентрационной зависимости уравнением Вильсона ( $\Lambda_{12} = 0,6343$ ,  $\Lambda_{21} = 0,0280$ ).

Таблица 1

Зависимость энтальпий смешения ( $H^E$ ) от содержания углеводорода ( $x_1$ ) в бинарных системах, Дж/моль

$x_1$	$H^E$	$x_1$	$H^E$	$x_1$	$H^E$
<b>1-Гептен — 2-пропанол</b> при 298,15 К		<b>1-Октен — 1-бутанол</b> при 298,15 К		<b>1-Нонин — 1-пропанол</b> при 298,15 К	
0,143	305	0,020	36	0,010	16
0,237	462	0,055	98	0,048	75
0,301	567	0,081	138	0,070	134
0,467	769	0,095	172	0,081	152
0,481	775	0,241	413	0,176	344
0,622	880	0,447	661	0,401	832
0,651	870	0,487	689	0,418	845
0,779	747	0,671	775	0,743	1090
0,787	732	0,776	731	0,744	1096
0,811	697	0,825	674	0,840	922
0,912	576	0,838	645	0,875	802
0,960	315	0,859	599	0,944	532
0,992	134	0,869	588	0,966	354
		0,972	304	0,975	275
		0,981	263	0,992	98
		0,986	256		
		0,989	224		
<b>1-Гептен — 1-бутанол</b> при 298,15 К					
0,075	101			при 313,15 К	
0,204	276			0,031	81
0,421	562	при 313, 15 К		0,045	132
0,541	676			0,101	318
0,584	710			0,112	350
0,660	722	0,120	272	0,154	432
0,834	611	0,175	390	0,310	842
0,872	538	0,270	580	0,392	1045
0,962	251	0,354	730	0,426	1059
0,985	242	0,435	850	0,454	1135
0,998	44	0,619	1033	0,514	1239
		0,651	1045	0,540	1247
		0,759	1030	0,556	1263
		0,807	999	0,689	1319
		0,812	984	0,789	1221
		0,845	901	0,816	1169
		0,929	689	0,872	995
				0,884	950
				0,946	531
				0,976	274
<b>1-Октен — 1-пропанол</b> при 298,15 К					
0,052	93			<b>1-Нонин — 1-бутанол</b> при 298,15 К	
0,071	127			0,007	11
0,104	178			0,016	25
0,212	380			0,070	144
0,416	632			0,089	178
0,427	633	<b>1-Нонен — 1-бутанол</b> при 298,15 К		0,394	798
0,440	638			0,448	883
0,507	699	0,056	93	0,460	922
0,592	752	0,089	154	0,478	931
0,684	766	0,120	219	0,503	956
0,688	773	0,271	493	0,601	1021
0,802	701	0,440	686	0,640	1029
0,958	386	0,453	710	0,747	992
0,964	373	0,484	730	0,801	950
0,988	213	0,623	810	0,846	865
0,998	46	0,667	804	0,958	451
		0,688	783	0,981	224
		0,777	771		
		0,799	744		
		0,918	546		
		0,942	481		
		0,986	227		
		0,988	201		
		0,993	132		
при 313 15 К					
0,115	329				
0,260	632				
0,263	684				
0,418	854				
0,471	893				
0,760	937				



$x_1$	$HE$	$x_1$	$HE$	$x_1$	$HE$
<i>n</i> -Октан — 1-бутанол		0,479	634	0,930	439
при 298,15 К		0,501	651	0,960	332
0,093	172	0,525	659	0,980	221
0,200	338	0,580	675	0,990	141
0,277	418	0,675	668	0,998	41
0,405	571	0,791	624	0,999	22

Таблица 2

Константы уравнения (1) для систем углеводород (1) — спирт (2),  
Дж/моль ( $\Delta H_{\text{max}}^E$  — максимальная абсолютная и  $\delta$  — стандартная  
ошибки аппроксимации) \*

Система	$T, K$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$\Delta H_{\text{max}}^E$	$\delta$
1-Гептен — 2-пропанол	298,15	3217	1796	766	-516	12	9
1-Гептен — 1-бутанол	298,15	2548	1816	1130	624	11	9
1-Октен — 1-пропанол	298,15	2780	1535	1407	805	13	8
	313,15	3647	1161	2290	1918	24	14
1-Октен — 1-бутанол	298,15	2795	1574	1419	830	12	6
	313,15	3674	2165	2389	2050	16	9
1-Нонен — 1-бутанол	298,15	2945	1426	1510	1284	25	11
1-Нонин — 1-пропанол	298,15	3955	2841	1332	795	18	12
	313,15	4804	2701	2355	1777	27	18
1-Нонин — 1-бутанол	298,15	3771	1805	1754	2182	25	13
<i>n</i> -Октан — 1-бутанол	298,15	2554	1258	1083	413	22	14

\* В области концентраций углеводорода от 0 до 0,9 молярной доли.

Таблица 3

Вещество	$MR,$ $\text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{исп}},$ $\text{кДж/моль}$	Вещество	$MR,$ $\text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{исп}},$ $\text{кДж/моль}$
1-Гептен	34,1	35,61	<i>n</i> -Октан	39,2	41,46
1-Октен	38,8	40,63	<i>n</i> -Нонан	43,9	46,4
1-Нонен	43,4	44,35	2-Пропанол	17,6	45,3
1-Октин	37,1	42,8	1-Пропанол	17,5	47,41
1-Нонин	41,7	45,7	1-Бутанол	22,2	52,3
<i>n</i> -Гептан	34,6	36,40	Бутанон	20,7	34,64
			2-Октанон	39,2	51,9

$\Delta H_{\text{сольв}}$  можно представить в виде суммы двух составляющих, обусловленных соответственно образованием в растворителе полости нужного размера ( $\Delta H_{\text{пол}}$ ) и взаимодействием частиц растворенного вещества, помещенных в эту полость, с окружающими молекулами растворителя ( $\Delta H_{\text{вз}}$ )

$$\Delta H_{\text{сольв}} = \Delta H_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{вз}} \quad (3)$$

По данным о  $\Delta H_r$  *n*-алканов во всех рассмотренных здесь растворителях, полученным в настоящей работе и ранее [13-15], оценены удельные относительные энтальпии образования полости [7] (табл. 4), характеризующие взаимодействие частиц растворителей.

Энтальпии растворения ( $\Delta H_p$ ) *n*-алканов и удельные относительные  
энтальпии образования полости  $(\delta h_{\text{пол}})_{MR}$  в растворителях при 298,15 К

Растворитель	$\Delta H_p$ , кДж/моль			$(\delta h_{\text{пол}})_{MR}$ , Дж/см <sup>3</sup>
	<i>n</i> -гептан	<i>n</i> -октан	<i>n</i> -нонан	
2-Пропанол	2,21	—	—	63*
1-Пропанол	—	2,21	2,31	54
1-Бутанол	1,42	1,97	2,22	47
1-Гептен	0,17 <sup>[13]</sup>	—	—	5
1-Октен	—	0,17 <sup>[14]</sup>	—	4
1-Нонен	—	—	0,18	4
1-Октин	—	1,79 <sup>[15]</sup>	—	46
1-Нонин	—	—	1,89 <sup>[15]</sup>	43

\* Использованы также данные об энтальпии растворения *n*-гексана ( $MR=29,9$ ) в 2-пропаноле [7].

Энтальпия образования полости в растворителе и энтальпия взаимодействия растворенного вещества с растворителем, имеющего неспецифический характер, образуют неспецифическую часть энтальпии сольватации, тогда как ее вторую часть можно рассматривать как вклад от специфического взаимодействия растворенного вещества с растворителем

$$\Delta H_{\text{сольв}} = \Delta H_{\text{сольв}}^{(\text{несп})} + \Delta H_{\text{вз.сп.}} \quad (4)$$

Энергия взаимодействия смешиваемых компонентов в рассматриваемых бинарных системах складывается, в основном, из энергии дисперсионного взаимодействия, а также из энергии специфического взаимодействия, включающего взаимодействие  $\pi$ -электронов ненасыщенных углеводородов с электрофильным центром спирта и образование водородной связи между кислородом спирта и протоном 1-алкина.

При оценке вклада специфического взаимодействия в энтальпию сольватации ненасыщенных углеводородов в качестве моделей были выбраны гипотетические *n*-алканы с той же молекулярной рефракцией, что и у ненасыщенных углеводородов (*n*. уг)

$$\Delta H_{\text{сп.вз}} = \Delta H_{\text{сольв}}^{\text{n.уг/спирт}} - \Delta H_{\text{сольв}}^{\text{n-алкан/спирт}} \quad (5)$$

Энтальпия сольватации модельных *n*-алканов рассчитана по уравнениям линейной зависимости от молекулярной рефракции. Значения углового коэффициента (*b*), вычисленного по уравнению, предложенному в [8] по данным о  $\delta h_{\text{пол}}$  (табл. 4)

$$b = 1,050 - (\delta h_{\text{пол}})_{MR} \quad (6)$$

и свободного члена (*a*), оцененного по данным об энтальпиях сольватации *n*-алканов в спиртах, приведены ниже:

Растворитель	<i>a</i>	<i>b</i>
2-Пропанол	0,12	0,987
1-Пропанол	0,32	0,996
1-Бутанол	0,22	1,003



Энтальпии специфического взаимодействия 1-алкенов и 1-алкинов со спиртами при таком выборе модельных соединений отличаются не только абсолютной величиной, но и знаком (табл. 5). Энтальпии сольватации 1-алкенов немного меньше, чем у модельных *n*-алканов, и их  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  положительны. Однако при столь малой абсолютной величине последних их положительный знак может быть обусловлен сложением ошибок определения  $\Delta H_p$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  при расчете  $\Delta H_{\text{сольв}}$  по уравнению (2). Для 1-нонена, например, помимо использованного нами [11] и приведенного выше значения энтальпии испарения известно значение 45,52 кДж/моль [16], с учетом которого  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  1-нонена в 1-бутаноле равна -0,1 кДж/моль. Полученные данные свидетельствуют о том, что в той части концентрационной области, где спирты находятся в ассоциированном состоянии, 1-алкены практически не вступают в специфическое взаимодействие со спиртами.

У 1-алкинов, как и у подавляющего большинства других соединений, энтальпия сольватации превышает энтальпию сольватации *n*-алкана с той же молекулярной рефракцией. С известными допущениями можно рассматривать полученные значения  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  как вклады в энтальпии сольватации от специфического взаимодействия 1-алкинов со спиртами. Более точно определить меру соответствия  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  энтальпии специфического взаимодействия позволили бы спектральные данные об энтальпиях комплексообразования (образования водородной связи) в рассматриваемых системах.

Анализ данных об энтальпиях сольватации \*\* показал, что их близкие значения у 1-алкенов и *n*-алканов с той же молекулярной рефракцией и отличающиеся у 1-алкинов характерны не только для спиртовых растворов, но и для растворов в четыреххлористом углероде и бензоле. В циклогексане энтальпии сольватации этих углеводородов находятся в единой линейной зависимости от молекулярной рефракции, но они ниже (на ~5,6 кДж/моль) предсказываемых по уравнению линейной зависимости  $\Delta H_{\text{сольв}} = f(MR)$ , установленной для большого числа органических соединений, в том числе и для ароматических углеводородов [17].

В области бесконечного разбавления спиртов энтальпии их специфического взаимодействия с ненасыщенными углеводородами оценены по уравнению

$$\Delta H_{\text{сп. в.з}} = \Delta H_{\text{спирт/н. уг}}^p - \Delta H_{\text{спирт/н. алкан}}^p = \Delta H_{\text{спирт/н. уг}}^{\text{сольв}} - \Delta H_{\text{спирт/н. алкан}}^{\text{сольв}} \quad (7)$$

в предположении равенства энтальпий неспецифической сольватации спирта в 1-алкене, 1-алкине и *n*-алкане с одинаковым числом атомов углерода в молекуле.

Использованные в расчете энтальпии растворения спиртов в *n*-алканах имели следующие значения (кДж/моль) в *n*-гептане: 2-пропанол 20,4 и 1-бутанол 24,4; в *n*-октане: 1-пропанол 24,4 и 1-бутанол 24,0; в *n*-нонане: 1-пропанол 23,8 и 1-бутанол 23,6.

Небольшие по абсолютной величине значения  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  спиртов в 1-алканах (табл. 5) близки к полученным для спиртов в бензоле, а их  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  в 1-алкинах являются величинами того же порядка, что и энтальпии комплексообразования спиртов с ацетоном, этилацетатом и ацетонитрилом [20].

Для сравнения приведем также результаты оценки  $\Delta H_{\text{сп. в.з}}$  (кДж/моль) 1-бутанола в 1-октене: 1) по уравнению (7) с четыреххлористым углеродом в качестве инертного растворителя (1); 2) методом «чистого основания» [8] с использованием бутанона в качестве модель-

\*\* Энтальпии сольватации *n*-алканов, 1-алкенов и 1-алкинов рассчитаны по данным о предельных энтальпиях растворения, заимствованным из [18] и оцененным по результатам корреляции концентрационной зависимости энтальпий смешения [5, 19].



Таблица 5

Энтальпии растворения ( $\Delta H_p$ ), сольватации ( $\Delta H_{\text{сольв}}$ ) и специфического взаимодействия ( $\Delta H_{\text{сп. в.з.}}$ ) компонентов в бинарных системах при 298,15 К, кДж/моль

Система	$\Delta H_p$	$\Delta H_{\text{сольв}}$	$\Delta H_{\text{сп. в.з.}}$	Система	$\Delta H_p$	$\Delta H_{\text{сольв}}$	$\Delta H_{\text{сп. в.з.}}$
1-Гептен —	1,96	—33,7	0,2	1-Октин —	1,6	—41,2	— 3,9
— 2-пропанол	18,2	—27,1	—2,2	— 1-пропанол	13,3	—34,1	—11,1
1-Гептен —	1,54	—34,1	0,3	1-Октин —	1,7	—41,1	— 3,7
— 1-бутанол	23,6	—28,7	—0,6	— 1-бутанол	13,4	—38,9	—10,6
1-Октен —	1,88	—38,8	0,2	1-Нонин —	1,65	—44,0	— 2,2
— 1-пропанол	23,9	—23,5	—0,5	— 1-пропанол	12,9	—34,5	—10,9
1-Октен —	1,81	—38,8	0,3	1-Нонин —	1,58	—44,1	— 2,1
— 1-бутанол	23,4	—28,9	—0,6	— 1-бутанол	13,2	—39,1	—10,4
1-Нонен —	1,75	—42,6	1,1				
— 1-бутанол	22,8	—29,5	—0,6				

ного соединения (II); 3) по уравнению (5) с использованием гипотетического алифатического кетона в качестве гомоморфа (III); 4) методом выделения энтальпии неспецифической сольватации, определяемой из зависимости  $\Delta H_{\text{сольв}} = f(MR)$  для алифатических кетонов в 1-октене, с учетом различий линейных зависимостей  $\Delta H_{\text{сольв}} = f(MR)$  ароматических углеводов и *n*-алканов в 1-октене и различий молекулярных рефракций гидроксильной и карбонильной групп [20] (IV). Способами I и II оценены также  $\Delta H_{\text{сп. в.з.}}$  1-бутанола в 1-октене.

Растворитель	I	II	III	IV
1-Октен	4,9	2,6	3,0	2,6
1-Октин	—5,1	—4,2	—	—

В расчетах использованы энтальпии растворения 1-бутанола и бутанола в четыреххлористом углероде [20] и определенные в настоящей работе энтальпии растворения бутанола (4,14 кДж/моль) и 2-октанона (4,09 кДж/моль) в 1-октене и бутанола (0,89 кДж/моль) в 1-октине. По данным о  $\Delta H_p$  кетонов в 1-октене определены энтальпии сольватации и константы уравнения зависимости  $\Delta H_{\text{сольв}} = f(MR)$  ( $a=11,16$ ;  $b=0,935$ ). Угловые коэффициенты уравнений линейной зависимости  $\Delta H_{\text{сольв}} = f(MR)$  ароматических углеводов ( $b=1,192$ ) и *n*-алканов ( $b=1,054$ ) в 1-октене определены по данным об энтальпиях сольватации, рассчитанным из энтальпий растворения, приведенных в [18] и оцененных по результатам корреляций концентрационной зависимости энтальпий смешения [5, 14, 19].

Расчет энтальпий специфического взаимодействия спиртов в серии растворителей способами II и IV дал вполне корректные результаты [20]. Однако для оценки  $\Delta H_{\text{сп. в.з.}}$  спирта в таком малополярном алифатическом растворителе, как 1-октен, они оказались непригодными. Из-за отсутствия спектральных данных об энтальпиях комплексообразования нельзя решить вопросов о том, какой из способов оценки  $\Delta H_{\text{сп. в.з.}}$  спиртов в 1-алкинах является более точным и удачен ли выбор алифатиче-



ского кетона в качестве модельного соединения. Эти спектральные данные помогли бы понять причину различия в результатах оценки  $\Delta H_{\text{сп. в.}}$  на разных концах концентрационного интервала бинарных систем, различающихся по степени ассоциации спиртов (и 1-алкинов).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы, I. М., 1973.
2. Михельсон В., Кыбу А. Исследование работы колонки со щеточным ротором. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 2, 109—112.
3. Основные физико-химические свойства индивидуальных изомеров нормальных алкенов и алкинов, алкилцикленов, алканолов и алкенолов. Таллин, 1986.
4. Отса Э. К., Михельсон В. Я., Кудрявцева Л. С. Теплоты смешения в системах *n*-алкан — *n*-алкин-1. — Ж. физ. хим., 1979, 53, № 4, 899—901.
5. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981.
6. Кудрявцева Л. С. Термодинамические свойства систем, содержащих нормальные алкены и алкины, и их расчет. Автореф. докт. дис. Л., 1984.
7. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. Сольватация органических соединений. Определение относительных энтальпий образования полости в растворителях. — Ж. общ. хим., 1982, 52, № 10, 2154—2160.
8. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. Новый подход к анализу энтальпий сольватации органических соединений — неэлектролитов. — Ж. общ. хим., 1985, 55, № 11, 2529—2546.
9. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983.
10. Рид Р., Прауэниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982.
11. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского. М., 1960.
12. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М., 1981.
13. Kudrjavtseva, L., Kuus, M., Viit, H., Eisen, O. 1-Heptene + heptane liquid-vapor equilibrium, excess Gibbs energy and excess enthalpy. — Int. Data Series. Ser. A. Selected Data on Mixtures, 1981, 1980, N 1, 13—16.
14. Kuus, M., Kudrjavtseva, L. Excess enthalpies of isomeric normal octenes + normal octane. — Int. Data Series. Ser. A. Selected Data on Mixtures, 1981, 1980, N 2, 118—124.
15. Отса Э. К. Физико-химические свойства изомерных *n*-алкинов и термодинамическое исследование растворов, содержащих эти соединения. Автореф. канд. дис. Тарту, 1982.
16. Zwolinski, B. J., Wilhoit, R. C. Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. Texas, 1971.
17. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И. Сольватация органических соединений в циклогексане. Новый метод оценки энтальпий парообразования веществ. — Ж. общ. хим., 1982, 52, № 12, 2681—2688.
18. Киселев В. Д., Вейсман Е. А., Коновалов А. И. Теплоты растворения, испарения и сольватации ряда органических соединений. Деп. рукопись. Отд. НИИТЭХИМа, г. Черкассы, № 253хп—Д80.
19. Кудрявцева Л., Куус М., Эльвельт А. О межмолекулярных взаимодействиях в системах, содержащих нормальные алкены. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 259—267.
20. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б., Горбачук В. В., Неклюдов С. А. Сольватация органических соединений. Определение энтальпий специфического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. — Ж. общ. хим., 1985, 55, № 9, 1889—1906.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
22/I 1987



## SEGUNEMIS- JA SOLVATATSIOONIENTALPIA SÜSTEEMIDES ALIFAATNE SÜSIVESINIK—ALKOHOL

Segudes süsivesinik  $C_7$ – $C_9$  (1-alkeenid, 1-alküünid,  $n$ -alkaanid) ja alkohol (1-propanool, 2-propanool, 1-butanool) on kalorimeetrilisel määral segumensientalpiad temperatuuridel 298,15 ja 313,15 K. Komponentide lahustumisentalpiate piirväärtused on määratud 298,15 K juures. Segumensientalpia kontsentratsiooniisotüvus vahemikus 0–0,9 mooliosa süsivesinikku on korreleeritud Redlich-Kisteri võrrandi abil. On määratud solvatatsioonientalpia ning hinnatud komponentide spetsiifilise vastastikmõju panust.

L. KUDRYAVTSEVA, M. KUUS, N. HÄRSING

ENTHALPIES OF MIXING AND SOLVATION  
IN ALIPHATIC HYDROCARBON-ALCOHOL SYSTEMS

Enthalpies of mixing in several mixtures of hydrocarbons ( $HE$ ) (1-alkenes, 1-alkynes,  $n$ -alkanes,  $C_7$ — $C_9$ ) with alcohols (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol) were measured with a differential adiabatic calorimeter at temperatures 298.15 and 313.15 K. The sign and relative magnitudes of thermodynamic excess functions were compared.

From  $H^E$  data enthalpies of solution at infinite dilution were determined. Enthalpies of solution were combined with heat of vaporization of solutes to give solvation enthalpies. The contribution of specific interaction to the solvation enthalpy is discussed.