

<https://doi.org/10.3176/chem.1983.4.05>

УДК 541.11

Л. КУДРЯВЦЕВА, М. КУУС, *Анне ЭЛЬВЕЛЬТ*

## О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ НОРМАЛЬНЫЕ АЛКЕНЫ

(Представил О. Эйзен)

Вопрос о характере межмолекулярных взаимодействий и структуре жидкостей привлекает в последнее время внимание многих исследователей. Сведения такого рода являются основой создания моделей жидкого состояния. Наряду с данными о химическом строении молекул они открывают возможность с помощью методов статистической термодинамики предсказывать свойства веществ и смесей, необходимые для решения многих практических вопросов, связанных с очисткой химических соединений и разделением их смесей. В настоящее время такой расчет дает надежные результаты лишь для простых, в большинстве своем атомарных жидкостей. Даже для простейших органических соединений — алканов — этот вопрос далек от окончательного решения, хотя здесь вскрыты многие полезные связи, эмпирические и модельно-статистические, представляющие существенный интерес для предсказания важнейших термодинамических свойств. Достигнутые в настоящее время успехи в предсказании термодинамических свойств смесей алканов и интерпретации характера их температурной и концентрационной зависимостей [1,2] непосредственно связаны с учетом особенностей межмолекулярных взаимодействий и структуры жидких алканов.

При большом различии в реакционной способности *n*-алкены и *n*-алканы с одинаковым числом атомов углерода в молекуле имеют в жидком состоянии близкие физико-химические свойства. Эти свойства сложным образом связаны со строением и межмолекулярными взаимодействиями жидкой фазы, которые, в свою очередь, зависят от строения и свойств молекул. Для отыскания хотя бы качественных особенностей этих взаимосвязей в настоящей работе изучено изменение значений ряда термодинамических функций в зависимости от структуры молекул изомеров *n*-октана и в сравнении с соответствующими термодинамическими свойствами *n*-октана.

Сопоставлены нормальные температуры кипения ( $T$ , К), разности молярных объемов и молекулярных рефракций ( $v_{ж} - MR$ ), молярные энтальпии ( $\Delta H_{исп}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{исп}$ ) испарения, свободные энергии ( $\hat{F}$ ) и энтропии ( $\hat{S}$ ) межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе (рис. 1), а также молярные энтальпии смешения ( $\Delta H_{см}$ ) *n*-октана и изомеров *n*-октана с соединениями разной химической природы (рис. 2).

Для расчета термодинамических свойств компонентов были использованы данные о температурной зависимости давления пара [3] и плотности [4, 5].

Энтальпии испарения рассчитаны по формуле

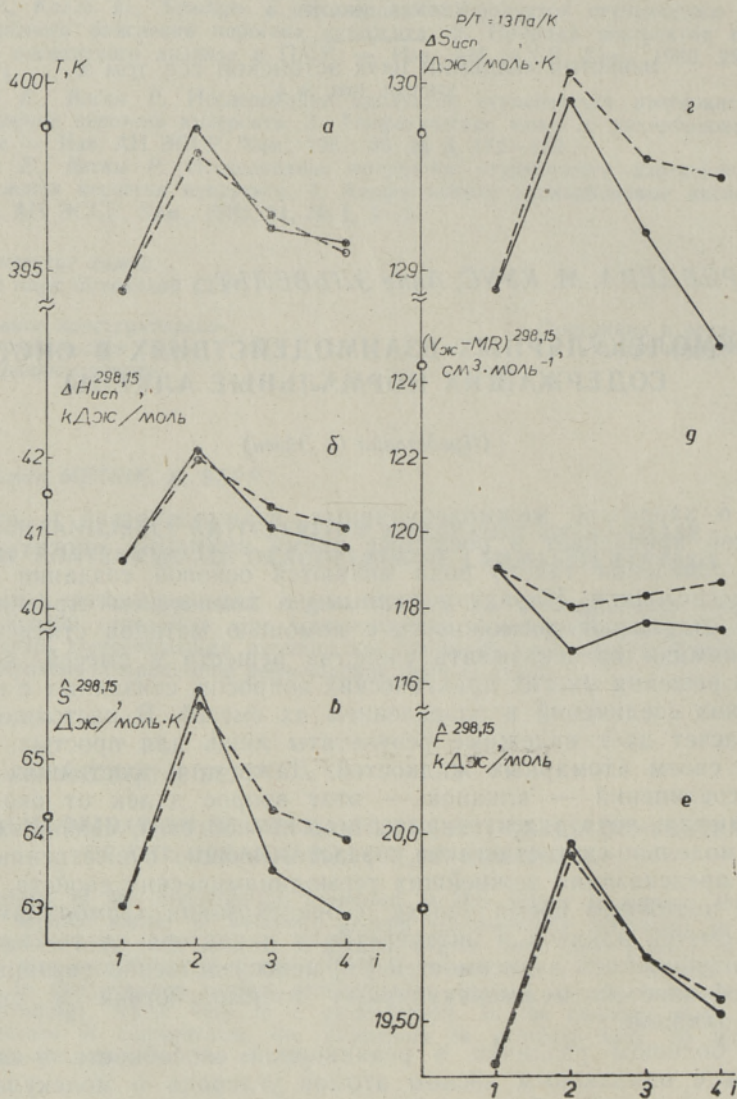


Рис. 1. Сравнение термодинамических характеристик  $n$ -октана и  $n$ - $i$ -октенов:  $a$  — нормальные температуры кипения,  $b$  — энтальпии испарения,  $c$  — энтропии межмолекулярного взаимодействия,  $d$  — энтропии испарения,  $e$  — разность между молекулярными объемом и рефракцией,  $f$  — свободные энергии межмолекулярного взаимодействия.  $\circ$  —  $n$ -октан; сплошная линия —  $цис$ - $n$ - $i$ -октен; пунктир —  $транс$ - $n$ - $i$ -октен.

$$\Delta H_{исп} = \frac{2,303VRT}{(C+T)^2} \left[ \frac{RT}{P} + \beta_{ii} - v_{ж} \right], \quad (1)$$

полученной из уравнения Клаузиуса—Клапейрона

$$\Delta H_{исп} = \frac{dP}{dT} T \Delta v, \quad (2)$$

с использованием результатов корреляции температурной зависимости давлений паров с уравнением Антуана [3]

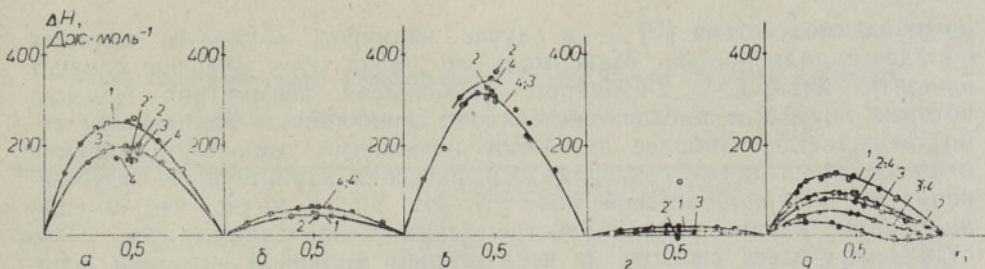


Рис. 2. Концентрационная зависимость энтальпий смешения изомеров *n*-октана с циклогексаном (а), *n*-октаном (б), толуолом (в), дибутиловым эфиром (г), четыреххлористым углеродом (д). Цифры у кривых обозначают положение двойной связи в молекуле *n*-октана, цифры с черточкой относятся к *цис*-изомерам, цифры без черточки — к *транс*-изомерам. Данные о системе 1-октен—циклогексан взяты из [25]. ○ —  $\Delta H_{см}$  *n*-октана при  $X \sim 0,5$ .

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2,303BP}{(C+T)^2} \quad (3)$$

и значений второго вириального коэффициента ( $\beta_{ii}$ ) 1-октена, температурная зависимость которого приведена в [6].

Результаты расчета  $\Delta H_{исп}^{298,15}$  для 1-октена вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (40,59 [7]). Значения  $\Delta H_{исп}$  *n*-октана взяты из [8].

Энтропия испарения ( $\Delta S_{исп}$ ) рассчитана по правилу Гильдебранда [9] при постоянном отношении давления насыщенного пара и температуры, равном для всех изомеров 13 Па/К. Как было показано на примере *n*-алканов [9], при таком соотношении тепловое движение молекул не оказывает существенного влияния на внутреннюю упорядоченность жидкости. В значение энтропии испарения вводилась поправка на неидеальность пара  $\sim 0,07$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Критические температуры и давление рассчитаны методом Лидерсена [11].

Молекулярная рефракция вычислена по формуле Лорентц—Лоренца [12] с использованием данных о плотностях и показателях преломления *n*-октана [8] и изомеров *n*-октана [4].

Для расчета значений свободной энергии и энтропии межмолекулярных взаимодействий использованы формулы [13]

$$\widehat{F} = RT \ln \frac{RT}{PV} - RT, \quad (4)$$

$$\widehat{S} = \frac{\Delta H_{исп}}{T} - R \ln \frac{RT}{P_{шт} v_{ж}}. \quad (5)$$

Изображенное на рис. 1 изменение величин перечисленных функций при смещении двойной связи от конца к центру молекулы *n*-алкена и при изменении ее конфигурации указывает на различную интенсивность межмолекулярных взаимодействий в жидких изомерах *n*-октана. По аналогии с бензолом [14] можно предположить, что взаимодействия молекул в жидких *n*-алкенах определяются слабыми химическими связями, которые сопровождаются перераспределением электронной плотности и возникновением упорядоченных структур, ассоциатов. Ассоциаты молекул изомеров *n*-алкенов могут образовываться за счет слабых водородных связей  $C_{H...C_{\pi}}$  (здесь  $C_{\pi}$  —  $\pi$ -орбитали молекулы изомера *n*-алкена). Эти химические силы вносят основной вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия *n*-алкенов. Дополнительные вклады дают ван-дер-ваальсовы силы, а также энергия реактив-

ного взаимодействия [14] — в случае изомеров, молекулы которых обладают полярностью. Максимальный вклад этой энергии следует ожидать, видимо, у 2-изомеров, наибольшая асимметрия молекул которых позволяет предположить у них наибольшую полярность, что подтверждается наиболее высокими значениями температур кипения и плотности, а также газохроматографических характеристик удерживания на полярной жидкой фазе [15]. Из рис. 1 видно, что именно *цис*-2-октен характеризуется экстремальными значениями всех сопоставляемых здесь свойств, за исключением молярной энтропии испарения при  $P/T=13$  Па, максимальное значение которой наблюдается у *транс*-2-октена. Следует заметить, что нет прямой аналогии в изменении таких физико-химических свойств изомеров *n*-октенов, как плотность и показатель преломления, с одной стороны, и температура кипения (давление пара), с другой, при перемещении двойной связи к центру молекулы. Плотности и показатели преломления *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров, в то время как указанное соотношение температур кипения можно с уверенностью приписать только 2-изомерам. Изменение в ряду изомеров величины  $v_{ж} — MR$ , отражающей сжатие жидкости [16], согласуется с изменением плотности и показателей преломления. Изменение температур кипения точнее коррелирует с изменением свободной энергии взаимодействия  $\hat{F}$ , определяемой также как работа по отключению взаимодействий [13]. Изменение функции  $\hat{F}$ , значение которой рассчитано при температуре 298,15 К, прямо противоположно изменению давления пара изомеров *n*-октена при той же температуре: 2317 Па (1-октен), 1865 Па (*цис*-2-октен), 1876 Па (*транс*-2-октен), 2072 Па (*транс*-3-октен), 2220 Па (*цис*-4-октен), 2177 Па (*транс*-4-октен).

Близки к  $\hat{F}$  по характеру изменения функции  $\hat{S}$  и  $\Delta H_{исп}$ , связанные между собой выражением [13]

$$\hat{S} \simeq \frac{1}{2T} \cdot (\hat{U}) = \frac{1}{2T} (\Delta H_{исп} - RT), \quad (6)$$

где  $\hat{U}$  — внутренняя энергия взаимодействия.

Из выражения (6) следует, что такой же характер изменения в ряду изомеров *n*-октена должна иметь в изотермических условиях и энтропия испарения ( $\Delta S_{исп} = \Delta H_{исп}/T$ ). Поэтому указанное ранее отклонение функции  $\Delta S_{исп}$ , рассчитанной при  $P/T=13$  Па/К, следует прежде всего отнести за счет различия в температурах и температурной зависимости энтропии испарения изомеров. Интересно также отметить, что по степени внутренней упорядоченности жидкости *n*-октан ближе всего к *транс*-3-октену и *транс*-4-октену, молекулы которых отличаются наибольшей симметрией, а по силе взаимодействия он занимает место непосредственно за 2-изомерами. Величина  $v_{ж} — MR$  является единственной из рассмотренных здесь характеристик, которая заметно различается у изомерных *n*-октенов и *n*-октана.

Полагая, что структурные особенности *n*-алкенов должны отразиться также на значениях термодинамических функций смещения, мы сопоставили (рис. 2) молярные энтальпии смещения изомеров *n*-октена с соединениями разной химической природы: циклогексаном, *n*-октаном, толуолом, дибутиловым эфиром и четыреххлористым углеродом. Часть экспериментальных данных об энтальпиях смещения опубликована ранее [17–20]. Здесь приведены результаты корреляции концентрационной зависимости энтальпии смещения ряда вновь исследованных систем (табл. 1) и результаты непосредственного ее измерения для выборочных составов (табл. 2).

Результаты корреляции концентрационной зависимости энтальпий смешения в бинарных системах с уравнением Редлиха—Кистера  $\Delta H_{см} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^2 a_i (x_1 - x_2)^i$  при 298,15 К

№	Система	Число эксперим. точек	Константы уравнения			Макс. отклонение, Дж	Стандарт. отклонение, Дж
			$a_0$	$a_1$	$a_2$		
1	1-Гептен(1) — 1-нонен	15	12,7	88,8	19,2	3,1	1,4
2	1-Гептен(1) — 1-децен	16	55,5	104,9	-21,3	3,4	1,8
3	1-Октен(1) — 1-нонен	10	1,3	27,7	-6,0	0,41	0,25
4	транс-4-Октен(1) — циклогексан	6	764,4	-197,1	78,2	5,5	4,2
5	транс-3-Октен(1) — бензол	5	2655,1	-763,6	322,7	5,0	4,6
6	1-Октен(1) — толуол	7	1235,0	-239,4	-56,2	10,0	6,3
7	1-Октен(1) — CCl <sub>4</sub>	12	511,5	-246,2	121,2	8,1	4,4
8	транс-2-Октен(1) — CCl <sub>4</sub>	8	424,2	-185,7	45,0	5,0	2,8
9	транс-3-Октен(1) — CCl <sub>4</sub>	9	284,4	-218,0	1,5	4,8	3,2
10	цис-3-Октен(1) — CCl <sub>4</sub>	10	190,4	-172,1	-0,45	6,4	3,7
11	Гептан(1) — октан	9	9,2	42,0	-40,1	0,8	0,7
12	Гептан(1) — нонан	11	7,4	80,2	-9,8	4,1	2,0
13	Октан(1) — нонан	13	1,1	25,7	-17,2	0,4	0,4
14	Октан(1) — декан	8	12,2	34,9	-3,1	1,4	0,8
15	Октан(1) — ундекан	6	39,6	36,4	-36,1	2,5	1,9
16	Октан(1) — додекан	9	72,8	22,1	2,5	2,1	1,0
17	транс-2-Октен(1) — октан	7	157,3	29,8	15,6	3,3	2,1
18	1-Октин(1) — 1-нонин	6	15,5	11,3	0,2	1,0	0,6

Энтальпию смешения можно представить как суммарный эффект двух основных вкладов: эндотермического — от разрушения ассоциатов и внутренней упорядоченности смешиваемых жидкостей и экзотермического — от взаимодействия разнородных молекул и изменения свободного объема при смешении. Исходя из результатов проведенного выше сравнения термодинамических характеристик изомеров *n*-октана и *n*-октана (рис. 1), уменьшение значений энтальпий смешения их с циклогексаном (рис. 2, а) можно объяснить усилением межмолекулярного взаимодействия при переходе от *n*-октана к *n*-октенам и перемещении двойной связи к центру молекул последних. Образование связей между разнородными молекулами происходит, видимо, с участием  $\pi$ -электронов молекул *n*-октенов, поэтому меньшая их экранированность у *цис*-изомеров способствует взаимодействию и вызывает у них более значительное понижение энтальпий смешения, чем у *транс*-изомеров.

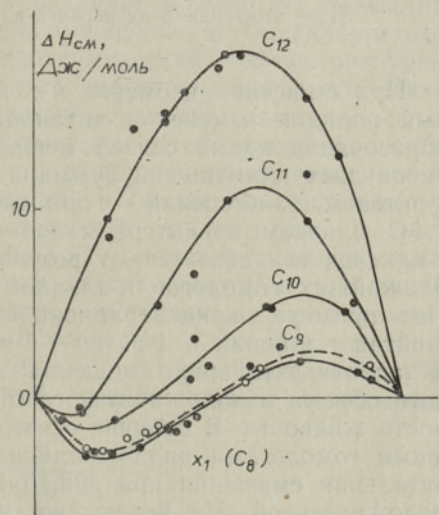


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпий смешения *n*-октана с гомологами и 1-октена с 1-ноненом при температуре 298,15 К. ● и сплошная линия — соответственно экспериментальные точки и расчетная кривая для смесей *n*-алкенов; ○ и пунктир — соответственно экспериментальные точки и расчетная кривая для смеси 1-алкенов.

Результаты измерения энтальпий смешения  
 ( $\Delta H_{см}$ , Дж·моль<sup>-1</sup>) при 298,15 К в бинарных системах

№	Система	$X_1^*$	$\Delta H_{см}$
1	1-Октен — циклогексан	0,454	243,2
		0,530	241,3
2	1-Гептен — циклогексан	0,320	227,1
		0,469	226,3
		0,543	221,5
3	1-Нонен — циклогексан	0,402	266,1
		0,454	265,4
		0,483	271,9
4	<i>цис</i> -2-Октен — циклогексан	0,502	196,5
5	<i>транс</i> -2-Октен — циклогексан	0,524	200,8
6	<i>цис</i> -3-Октен — циклогексан	0,521	180,8
7	<i>транс</i> -3-Октен — циклогексан	0,486	185,2
8	<i>цис</i> -4-Октен — циклогексан	0,411	173,9
		0,474	168,6
		0,490	167,5
		0,505	162,9
		0,515	163,1
9	Октан — циклогексан	0,283	257,0
		0,419	275,8
		0,456	261,5
		0,497	263,2
		0,544	250,0
10	<i>цис</i> -2-Октен — толуол	0,470	326,0
11	<i>транс</i> -2-Октен — толуол	0,501	357,0
12	Октан — толуол	0,377	562,3
		0,466	588,7
		0,519	614,1
13	<i>цис</i> -3-Октен — дибутиловый эфир	0,515	15,4
		0,517	16,0
14	<i>цис</i> -4-Октен — дибутиловый эфир	0,337	14,7
		0,499	16,0
		0,574	19,3

\*  $X_1$  — молярная доля первого из названных компонентов.

При смешении изомеров *n*-октена с *n*-октаном наблюдается обратный порядок изменения энтальпий смешения. Разрушение старых и образование новых связей между молекулами компонентов жидкой смеси дает наименьший суммарный эффект при смешении *n*-октана с 1-октенем, наибольший — при смешении с изомерными 4-октенами.

О близком характере калориметрического поведения *n*-алканов и 1-алкенов свидетельствуют результаты измерения энтальпий смешения ближайших гомологов *n*-алканов и 1-алкенов между собой (рис. 3). На примере концентрационной зависимости  $\Delta H_{см}$  в системах *n*-октан — *n*-нонан и 1-октен — 1-нонен легко проследить влияние двух вкладов в энтальпию смешения: отрицательного от изменения свободного объема и положительного от разрушения внутренней упорядоченности жидкости. В отличие от этого в системе, образованной ближайшими гомологами ряда *n*-алкинов, 1-октин — 1-нонин (табл. 1, 18), энтальпия смешения при 298,15 К остается во всей области составов положительной. Не исключено, что корреляция молекулярной ориен-

тации, обнаруженная у длинноцепочечных *n*-алканов [21, 22], существует также у *n*-алкенов и в первую очередь у 1-алкенов, что нашло отражение в близости энтальпий смещения *n*-октана и 1-октена с циклогексаном. Вклад, обусловленный частичной параллельной ориентацией сегментов молекул, увеличивается с ростом различия последних (см. рис. 3) и, как показывает сравнение энтальпий смещения гомологов 1-алкенов (табл. 1, 1—3) и *n*-алканов (табл. 1, 11—16), с опережением в системах с 1-алкенами. Существует аналогия и между другими избыточными термодинамическими функциями смесей *n*-алканов и 1-алкенов. Как и у смесей *n*-алканов, рост различия в размерах молекул двух смешивающихся 1-алкенов приводит к отрицательному отклонению от идеальных свойств, которые характерны для смесей ближайших гомологов, в том числе для смеси 1-октен—1-нонен. Сказанное подтверждается результатами исследования изобарного равновесия жидкость—пар, приведенными ниже в форме корреляции с уравнением Вильсона\*:

давление, Па	1-гептен—1-нонен		1-гексен—1-нонен	
	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$
101 325	0,8835	1,7137	1,1669	1,7750
79 993	0,6165	2,2786	1,0866	2,0868

При смешении толуола и дибутилового эфира с изомерами *n*-октана наблюдается значительно меньший суммарный эндотермический эффект, чем при смешении с *n*-октаном. Молекулы этих растворителей обладают электронодонорными свойствами. Энергия взаимодействия толуола с изомерами *n*-октана не вносит дополнительного вклада в энтальпию смешения, значение которой практически равно среднеарифметическому значений теплот смешения *n*-октана и толуола с *n*-октаном. «Индиферентное» калориметрическое поведение смесей с дибутиловым эфиром объясняется близкими значениями эндотермического и экзотермического вкладов в суммарный эффект. При этом сохраняется практически тот же порядок изменения в ряду изомеров, что и при смешении их с *n*-октаном.

Из-за шарообразной формы молекул четыреххлористый углерод, как и циклогексан, используется при изучении корреляции молекулярной ориентации [23]. Способностью четыреххлористого углерода к ассоциации можно, видимо, объяснить различие в теплотах смешения его и циклогексана с *n*-октаном. При смешении четыреххлористого углерода с изомерами *n*-октана на эндотермический эффект разрушения ассоциатов накладывается эффект от акцепторно-донорного взаимодействия, в котором четыреххлористый углерод реализует свою электроноакцепторную способность. Изомеры *n*-октана распределяются при этом в ряд согласно своим электронодонорным свойствам, наиболее слабым у терминального изомера и наиболее сильным у *цис*-2-октена. Очевидно, большая доступность  $\pi$ -электронов у *цис*-изомеров способствует взаимодействию их молекул с молекулами четыреххлористого углерода. Дальнейшие исследования, в том числе изучение спектров поглощения, покажут, протекает ли это взаимодействие с переносом заряда или оно обусловлено электростатическим притяжением, характерным для образования слабых комплексов [24].

Из всех рассмотренных здесь систем только системы с четырех-

$$* \ln \gamma_i^{ih} = -\ln (x_i + \lambda_{ih} x_h) + x_h \left[ \frac{\lambda_{ih}}{x_i + \lambda_{ih} x_h} - \frac{\lambda_{hi}}{\lambda_{hi} x_i + x_h} \right].$$

хлористым углеродом могут быть расположены в ряд по изменению энтальпий смешения, порядок в котором близок к порядку изменения функции  $v_{ж} - MR$  и таких физико-химических свойств, как плотность и показатель преломления в ряду изомеров *n*-октана.

Без точного представления о всех вкладах в суммарный тепловой эффект, исходя только из характеристик чистых компонентов, нельзя объяснить порядок изменения энтальпий смешения и их различия в ряду изомеров *n*-октана и с *n*-октаном. Однако из данных, приведенных в настоящей работе, следует, что наиболее существенную роль при этом играет различие в донорно-акцепторной способности молекул смешиваемых жидкостей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rodriguez, A. T., Patterson, D. Excess heat capacities of *n*-alkane mixtures. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1982, 78, 491—499.
2. Rodriguez, A. T., Patterson, D. Excess thermodynamic functions of *n*-alkane mixtures. Prediction and interpretation through the corresponding states principle. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1982, 78, 501—523.
3. Эльвельт А., Куус М., Кудрявцева Л. Температурная зависимость давления пара *n*-алкенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 176—182.
4. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л. Исследование физико-химических свойств непредельных углеводородов. 3. Показатели преломления и плотности изомерных *n*-октенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., геол., 1972, 21, № 3, 219—223.
5. Eisen, O., Kudrjawzewa, L., Elwelt, A. Dichten und Brechungsindices der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Alkene. — Z. phys. Chem. (N. F.), 86, H. 1/2, 33—42.
6. Маркузин Н. П. 2-е вириальные коэффициенты органических соединений и их смесей. — В кн.: Химия и термодинамика растворов, вып. 2. Л., 1968, 217.
7. Сталл Д., Вестрам Д., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971, 108.
8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского. М., 1960, 412.
9. Hildebrand, J. H., Scott, R. L. The Solubility of Nonelectrolytes. New York, 1950, 77.
10. Шульце П., Варущенко Р. М., Гальченко Г. Л., Климова Т. В., Станко В. И. Давление насыщенного пара, энтальпии и энтропии испарения некоторых *s*-алкилпроизводных карборанов-12. — Ж. общ. химии, 1980, 50, 1818—1825.
11. Рид Р., Прауэзиц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982, 19.
12. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы в химии. Л., 1960, 20.
13. Рудаков Е. С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск, 1968.
14. Шапаронов М. И. Межмолекулярные взаимодействия. — В кн.: Физика и физико-химия жидкостей, вып. 3. М., 1976, 35—43.
15. Орав А., Кунингас К., Ранг С., Эйзен О. Капиллярная газовая хроматография *n*-алкенов C<sub>10</sub>—C<sub>13</sub> на 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропане. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 1, 18—24.
16. Киселев В. Д., Вейсман Е. А., Заботина О. А. Энтальпийные составляющие растворения органических соединений. — Ж. общ. химии, 1983, 53, 333—342.
17. Куус М., Кудрявцева Л., Эйзен О. Термодинамические свойства смесей *n*-октана с изомерами *n*-октана. 1. Теплоты смешения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 1, 25—31.
18. Kuus, M., Kudryavtseva, L. Excess enthalpies of tetrachlorometane + some isomeric octenes, of dibutyl ether + octane or 1-octene, and of tetrachloroethene + 1-octene. — IDS, Selected Data on Mixtures, 1980, N 1, 60—65.
19. Kuus, M., Kudryavtseva, L. Excess enthalpies of isomeric normal octenes + normal octane. — IDS, Selected Data on Mixtures, 1980, N 2, 118—124.
20. Куус М., Кудрявцева Л., Курсс Х. Энтальпии смешения изомеров *n*-октана с некоторыми органическими соединениями. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 54—57.
21. Lam, V. T., Picker, P., Patterson, D., Tancrede, P. Thermodynamic effects of orientational order in chain-molecule mixtures. Part 1. Heats of mixing of globular and normal alkanes. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, 70, 1465—1478.
22. Groucher, M. D., Patterson, D. Thermodynamic effects of orientational order in chain-molecule mixtures. Part 2. Temperature-dependence of heats of mixing of branched and normal alkane mixtures. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, 70, 1479—1487.



23. Heinz, A., Lichtenthaler, R. N. Flüssigkeitsstruktur und Thermodynamik von Alkanmischungen. — *Angew. Chem.*, 1982, **94**, 170—178.  
 24. Марпел Дж., Кеттл С., Теоддер Дж. Химическая связь. М., 1980.  
 25. Lundberg, G. W. Thermodynamics of solutions XI. Heats of mixing of hydrocarbons. — *J. Chem. Engn. Data*, 1964, **9**, N 2, 193—197.

Институт химии  
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
 18/V 1983

L. KUDRIAVTSEVA, M. KUUS, A. ELVELT

### MOLEKULIDEVAHELISED VASTASTIKMÕJUD *n*-ALKEENE SISALDAVATES SÜSTEEMIDES

Artiklis on *n*-okteeni isomeeride näite varal vaadeldud termodünaamilisi funktsioone, mis iseloomustavad molekulide korrapärasust ja vastastikmõjusid vedelikes. Funktsioonide ekstremaalväärtusi omavad 2-isomeerid. Vaadeldavate funktsioonide — aurustumisentalpia ja -entroopia ning molekulidevaheliste vastastikmõjude entroopia ja vaba energia — väärtused muutuvad küllalt väikestes piirides. Sellesse vahemikku mahuvad ka *n*-oktaani nimetatud funktsioonide arvutustulemused. On leitud, et *n*-okteeni isomeeride ja *n*-oktaani segunemisel tsükloheksaaniga tekkivad soojusefektid on lähedased. Sarnane on ka 1-okteeni ja *n*-oktaani käitumine kahe homoloogi segunemisel. Homoloogide kaksiksüsteemides on segunemisentalpia sõltuvus kontsentratsioonist S-kujuline. Seda võib seletada kahe erineva panuse vahekorra muutumisega summaarses soojusefekti. Neist endotermiline tuleneb vedeliku molekulidevahelise korrapärasuse muutumisest ning eksotermiline on tingitud molekulidevahelisest vastastikmõjust ja vaba mahu muutumisest segunemisel. *n*-okteeni isomeeride ja *n*-oktaani erinev kalorimeetriiline käitumine ilmneb, kui teiseks segunemiskomponentiks on aine, mille molekulidel on elektronidoonori või -akseptori omadused. Tabelites on toodud segunemisentalpia te katseandmed ja Redlich-Kisteri võrrandi korrelatsioonikonstandid.

L. KUDRYAVTSEVA, M. KUUS, A. ELVELT

### MOLECULAR INTERACTIONS IN THE SYSTEMS CONTAINING UNSATURATED HYDROCARBONS

Thermodynamic functions for characterizing interactions between molecules and regularities in the *n*-octene isomer liquids are considered. Extreme values of functions belong to 2-isomers. The values of molar enthalpy and entropy of vaporization, free energy and entropy of molecular interactions vary within a small range from one isomer to another. The above functions of *n*-octane belong to the same range. *n*-Octenes and *n*-octane gave similar values by mixing with cyclohexane. The calorimetric behaviour of 1-octene and *n*-octane with homologs is likewise similar. In the latter case the S-shape of the  $\Delta H_{\text{см}} - x$  curve is obtained. It is interpreted in terms of a balance between the basic contribution: 1) endothermal — due to the disruption of associates and the molecular order of liquids, and 2) exothermal — due to the interactions between unlike molecules and the free volume change of liquids. The different calorimetric behaviour of *n*-octene isomers and *n*-octane appears when the second component is of an electron-donor or electron-acceptor nature.

The experimental results and the Redlich—Kister smoothing equation constants are given in the tables.