

М.Г. Гарипов

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ СИЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ключевые слова: теплота, испарение, углеводороды, межмолекулярное взаимодействие.

Исследовано влияние сил межмолекулярного взаимодействия на теплоту испарения углеводородов. Установлена сильная зависимость теплоты испарения углеводородов от наличия и силы водородных связей, а также от дисперсионного взаимодействия.

Keywords: warmth of evaporation, hydrocarbons, intermolecular interaction.

Influence of forces of intermolecular interaction on warmth of evaporation of hydrocarbons is investigated. Strong dependence of warmth of evaporation of hydrocarbons on existence and force of hydrogen communications, and also from dispersive interaction is established.

Значительную долю себестоимости таких процессов, как ректификация, выпаривание, сушка, составляют энергозатраты. Существенный вклад в энергоемкость этих процессов вносят такие физические свойства жидких веществ, как теплоемкость, температура кипения и теплота испарения. Как и температура кипения, теплота испарения зависит от сил межмолекулярного взаимодействия [1-3].

Взаимодействие между молекулами углеводородов может осуществляться за счет ориентационного, индукционного и дисперсного механизма, а также вследствие образования водородных связей. Наиболее универсально дисперсионное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное возникновением множества микродиполей в молекулах углеводородов, за счет которых соседние молекулы притягиваются друг к другу. Дисперсионное взаимодействие особенно характерно для молекул с сопряженными π -электронными системами (например, для ароматических углеводородов). При дисперсионном взаимодействии сила взаимного притяжения молекул пропорциональна их длине.

Водородные связи образуются в соединениях с гидроокисильными или другими функциональными группами, в которых атом водорода связан с маленьким электроотрицательным атомом X. Водородная связь возникает при сближении частиц X-H и :Y. Группа X-H предоставляет протон для водородной связи и называется протонодонорной; частица :Y поставляет неподеленную электронную пару в качестве донора электронов мостиковой связи. Сильные водородные связи возникают в группировках O-H...O, O-H...N и N-H...O (например, в спиртах, карбоновых кислотах и их амидах). Особая роль водородной связи среди диполь-дипольных взаимодействий объясняется маленьким диаметром атома водорода, что позволяет без стерических (пространственных) затруднений сблизиться диполям.

Теплоту испарения жидкого вещества можно отнести к единице массы или к одному кмолью продукта, (кДж/кг или кДж/кмоль). В экономическом аспекте роль играет удельная массовая теплота испарения, а не удельная мольная.

Алканы нормального строения не способны образовать водородные связи, а их дипольные моменты равны нулю. Значит, их молекулы притягиваются друг к другу только за счет дисперсионного взаимодействия. При добавлении метильной группы их удельная мольная теплота испарения повышается в среднем на 3000 кДж/кмоль (таблица 1). Ароматические углеводороды ряда бензола по теплоте испарения при сопоставимой молекулярной массе превосходят нормальные алканы в среднем на 3000-5000 кДж/кмоль. Добавление каждой метильной группы в бензольном ряду увеличивает теплоту испарения в среднем на 2500 кДж/кмоль. По температуре кипения ароматические углеводороды в среднем на 20-30 К превосходят n-алканы при сопоставимой молекулярной массе, это говорит о том, что силы межмолекулярного притяжения в ароматике выше, чем в алканах. Это можно объяснить большой подвижностью π -электронов в молекулах ароматических соединений, что вызывает усиление межмолекулярного взаимодействия.

Спирты по мольной теплоте испарения и температуре кипения очень значительно превосходят n-алканы, что обусловлено возникновением в спиртах сильных водородных связей. Особое положение занимают карбоновые кислоты. Температура кипения у них гораздо выше, чем у n-алканов и даже у спиртов (при сопоставимой молекулярной массе). Однако, по мольной теплоте испарения карбоновые кислоты сильно уступают спиртам. Например, у бутанола (молекулярная масса 74 у.е.) теплота испарения 43871 кДж/кмоль, а у пропионовой кислоты (молекулярная масса 74 у.е.) теплота испарения 30636 кДж/кмоль. Кетоны по мольной теплоте испарения сопоставимы с карбоновыми кислотами. Например, метилэтилкетон (молекулярная масса 72 у.е.) имеет мольную теплоту испарения 31968 кДж/кмоль. У карбоновых кислот наблюдается еще одна аномалия. Если во всех гомологических рядах с увеличением молекулярной массы мольная теплота испарения повышается равномерно, то у карбоновых кислот с добавлением метильной группы мольная теплота испарения вначале увеличивается незначительно, а затем скачкообразно.

Таблица 1 – Молекулярные массы, температуры кипения и теплоты испарения при атмосферном давлении одноатомных спиртов нормального строения, карбоновых кислот нормального строения, нормальных алканов, кетонов нормального строения и ароматических углеводов ряда бензола [4-6].

Название вещества	Молекулярная масса, у.е.	Температура кипения при P=1атм, °С	Теплота испарения	
			кДж/кг	кДж/кмоль
Метанол	32	64,7	1101	35236
Этанол	46	78,4	856	39377
Пропанол	60	97,8	688,8	41330
Бутанол	74,1	117,5	592	43871
Муравьиная кислота	46	100,6	502	23092
Уксусная кислота	60	117,9	406	24360
Пропионовая кислота	74	141,1	414	30636
Масляная кислота	88	163,5	478	42064
Пентан	72	36,1	358	25776
Гексан	86	68,7	337	28982
Гептан	100	98,4	320,5	32050
Октан	114	125,7	306,7	34964
Ацетон	58	56	520	30160
Метилэтилкетон	72	78,2	444	31968
Метилбутилкетон	100	127	345	34500
Метиламилкетон	114	149,2	346	39444
Бензол	78	80,1	394,4	30763
Толуол	92	110,6	363,7	33460
Этилбензол	106	136,2	339,4	35976
Пропилбензол	120	159,2	318,4	38208

Удельная массовая теплота испарения в отличие от удельной мольной ведет себя иначе. С увеличением молекулярной массы она падает во всех гомологических рядах, кроме ряда карбоновых кислот. В последнем ряду массовая теплота испарения

при росте молекулярной массы проходит через минимум.

Таким образом, выяснено, что мольная теплота испарения углеводородов зависит от сил межмолекулярного взаимодействия. В каждом гомологическом ряду мольная теплота испарения пропорциональна молекулярной массе, что объясняется усилением дисперсионного взаимодействия. Наибольшие мольные теплоты испарения наблюдаются у спиртов (сильные водородные связи), а минимальные – у н-алканов (отсутствие водородных связей). Массовая теплота испарения углеводородов обратно пропорциональна их молекулярной массе. Исключением является гомологический ряд карбоновых кислот: у них массовая теплота испарения проходит через минимум с ростом молекулярной массы.

Литература

1. Гарипов М.Г. Зависимость температуры кипения углеводородов от сил межмолекулярного взаимодействия. *Вестник Казан. технол. ун-та*, Т.15, №11, 74-75 (2012).
2. Сироткин О.С. Единая парадигма химического и физического межмолекулярного взаимодействий/ О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибяев. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №1, 22-23 (2011).
3. Райхардт Х. *Растворители в органической химии*. Химия. Ленинград, 1973.-152 с.
4. Справочник химика: в 3т/ Под ред. Б.П. Никольского. Т.1. *Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника*. Химия, Ленинград, Москва, 1963-1072 с.
5. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* / Под ред. Н.Б. Варгафтика. Наука, Москва, 1972.-720 с.
6. Перри Дж. *Справочник инженера – химика*. Т.1. Химия, Ленинград, 1969 – 640 с.