

М. Г. Гарипов, В. М. Гарипов

## ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ СИЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

*Ключевые слова: плотность, углеводороды, межмолекулярное взаимодействие.*

*Исследовано влияние сил межмолекулярного взаимодействия на плотность жидких углеводородов. Установлена сильная зависимость плотности веществ от наличия и силы водородных связей, а также от дисперсионного взаимодействия. Показано отрицательное влияние на плотность стерических затруднений.*

*Keywords: density, hydrocarbons, intermolecular interaction.*

*Influence of forces of intermolecular interaction on density of liquid hydrocarbons is investigated. Strong dependence of density of substances on existence and force of hydrogen communications, and also from dispersive interaction is established. Negative influence on density of the steric difficulties is shown.*

Плотность – важнейшее физическое свойство жидкости. По плотности жидкости примерно в 2 раза уступают твердым веществам, но приблизительно на 3 порядка превосходят газы. Такую большую разницу в плотности жидкостей и газов (паров) необходимо учитывать при проектировании аппаратов, в которых происходят фазовые переходы (испарители, конденсаторы, выпарные аппараты и т. д.). Существенной разницей плотностей жидкостей и газов объясняются различные скорости их движения в трубопроводах (соответственно до 2.5 м/с и до 25 м/с), аппаратах, реакторах и т.д. Этим же объясняется и то, что псевдооживление значительно чаще применяют в системе Г-Т, а не Ж-Т. Чем плотнее жидкость, тем меньший объем она занимает. Например, плотность ртути в 13.6 раза больше плотности воды. Поэтому в жидкостных манометрах в качестве рабочей жидкости чаще используют ртуть (меньше высота манометра). Напор насоса, измеряемый в м столба перекачиваемой жидкости, обратно пропорционален её плотности. Чем больше плотность жидкости, тем на меньшую высоту способен поднять её насос. Газы (водород, метан, углекислый газ и т.д.) для удобства хранения и транспортировки ожижают и заливают в баллоны, цистерны и т.п.

Плотность вещества определяется массой нуклонов (протонов и нейтронов) в единице объема, т.к. массой электронов можно пренебречь (электрон по массе почти в 2 тысячи раз уступает нуклону). Плотность упаковки нуклонов в единице объема жидкого вещества зависит от размеров и строения молекул, молекулярной массы, сил межмолекулярного взаимодействия, а так же от давления и температуры. Силы межмолекулярного взаимодействия и давления способствуют повышению плотности упаковки молекул, т.е. увеличивают плотность вещества, а температура и стерические затруднения оказывают обратное воздействие на плотность компонента.

Влияние давления на плотность жидкости определяется коэффициентом сжимаемости (или объемного сжатия)  $\beta_p$ :

$$\beta_p = 1/V_0 \cdot \Delta V / \Delta p, \text{ Па}^{-1}, \quad (1)$$

где  $V_0$  – первоначальный объем жидкости. Коэффициент сжимаемости равен отношению уменьшения объема жидкости, приходящемуся на единицу повышения давления. С учетом (1) можно получить:

$$\rho = \rho_0 / (1 - \beta_p \Delta p), \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – плотности жидкости при давлениях  $p$  и  $p_0$ . Для капельных жидкостей  $\beta_p$  незначительно падает с ростом давления и немного увеличивается с повышением температуры. Для воды при атмосферном давлении  $\beta_p \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ , а для ртути  $\beta_p \approx 0.3 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ . Отсюда следует, что при повышении давления от 1 бар до 1000 бар плотность воды увеличивается на 5%, а ртути всего на 0,3%. Поэтому можно считать, что капельные жидкости практически несжимаемы. Коэффициенты сжимаемости жидких углеводородов примерно такого же порядка, как у воды.

Зависимость плотности жидкостей от температуры характеризуется температурным коэффициентом объемного расширения  $\beta_t$ :

$$\beta_t = 1/V_0 \cdot \Delta V / \Delta t, \text{ К}^{-1}, \quad (3)$$

где  $V_0$  – первоначальный объем жидкости. Коэффициент объемного расширения равен отношению относительному повышению объема жидкости при увеличении температуры на 1 градус. Используя (3) можно получить:

$$\rho = \rho_0 / (1 - \beta_t \Delta T),$$

где  $\rho_0$  – плотности жидкости при температурах  $T$  и  $T_0$ . Коэффициент объемного расширения, как правило, увеличивается с ростом температуры, причем для некоторых жидких веществ весьма значительно. Например, у жидкого аммиака при повышении температуры от 0°C до 120°C  $\beta_t$  растет от  $2.15 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  до  $14.5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ , т.е. почти в 7 раз. Коэффициент  $\beta_t$  воды увеличивается от  $14 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при 0°C и 1 кгс/см<sup>2</sup> до  $700 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при 100°C и 100 кгс/см<sup>2</sup>, т.е. в 50 раз. В среднем при 20°C  $\beta_t = (0.05-1.5) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Плотность жидкости зависит от температуры практически линейно и, как

правило, падает с ростом температуры. Например, при повышении температуры на 100K объем жидкости увеличивается в среднем на 5-15%, соответственно плотность жидкости уменьшается на 5-15%. Это необходимо учитывать при заполнении ёмкостей. Поэтому в двухсотлитровую бочку заливают лишь 159 л нефти (1 баррель).

Взаимодействие между молекулами веществ с ковалентными связями может осуществляться за счет ориентационного, индукционного, и дисперсионного механизма, а также благодаря водородным связям [1-3]. Наиболее универсальное дисперсионное взаимодействие обусловлено возникновением и исчезновением множества микродиполей в молекулах веществ, за счет которых соседние молекулы притягиваются друг к другу. Особенно большую роль играет дисперсионное взаимодействие в случае молекул с сопряженными  $\pi$ -электронными системами (например, для ароматических углеводородов).

При анализе плотностей рассмотренных пяти гомологических рядов углеводородов без функциональных групп и с функциональными группами (табл. 1) легко заметить, что минимальными плотностями обладают н-алканы. В этом гомологическом ряду добавление одной метильной группы повышает плотность вещества примерно на 20-30 кг/м<sup>3</sup>. Н-алканы образуют водородные связи, не имеют дипольных моментов, значит для них характерно только дисперсионное взаимодействие при практическом отсутствии стерических затруднений. Рассмотрим гомологический ряд ароматических углеводородов. Дипольный момент бензола равен нулю. У остальных членов этого ряда имеются очень слабые дипольные моменты. Значит, ароматические углеводороды взаимодействуют преимущественно по дисперсионному механизму. По плотности при сопоставимых молекулярных массах они намного (на 150-200 кг/м<sup>3</sup>) превосходят н-алканы. Однако, в отличие от последних плотность в ряду бензола медленно падает. Это можно объяснить стерическими затруднениями.

Представители рядов спиртов и карбоновых кислот образуют водородные связи. Этим объясняются более высокие температуры их кипения, чем у н-алканов. Что касается плотности, то она у спиртов и кислот также намного выше, чем у н-алканов, чему так же способствуют водородные связи. Однако по плотности со спиртами успешно конкурируют ароматические углеводороды, хотя и уступают кислотам. Бросается в глаза то, что если в ряду спиртов плотность хоть и незначительно увеличивается, то в ряду карбоновых кислот можно наблюдать обратную картину: плотность падает и весьма существенно (более, чем на 200 кг/м<sup>3</sup>). Это можно объяснить опять таки пространственными затруднениями, т.к. с усилением дисперсионного взаимодействия по мере удлинения молекул температуры кипения веществ в этих рядах растут очень значительно.

Кетоны при сопоставимой молекулярной массе значительно уступают спиртам, а тем более

карбоновым кислотам по температуре кипения. Однако плотности кетонов почти такого же порядка, как у спиртов, хоть и намного меньше, чем у карбоновых кислот. Можно предположить, что кетоны испытывают в меньшей степени стерические затруднения, чем спирты. Кетоны не образуют водородные связи, значит их молекулы взаимно притягиваются за счет дисперсионного взаимодействия. По плотности кетоны минимум на 100 кг/м<sup>3</sup> превосходят н-алканы.

**Таблица 1 – Молекулярные массы, температуры кипения и плотности одноатомных спиртов нормального строения, карбоновых кислот нормального строения, нормальных алканов, кетонов нормального строения и ароматических углеводородов ряда бензола [4-7].**

| Название вещества   | Молекулярная масса, у.е. | Температура кипения при $p=1\text{атм.}$ , °C | Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup> |
|---------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1                   | 2                        | 3                                             | 4                                      |
| Метанол             | 32                       | 64.7                                          | 791.5                                  |
| Этанол              | 46                       | 78.4                                          | 789                                    |
| Пропанол            | 60                       | 97.8                                          | 803.5                                  |
| Бутанол             | 74.1                     | 117.5                                         | 809.6                                  |
| Муравьиная кислота  | 46                       | 100.6                                         | 1220                                   |
| Уксусная кислота    | 60                       | 117.9                                         | 1049.1                                 |
| Пропионовая кислота | 74                       | 141.1                                         | 998.5                                  |
| Масляная кислота    | 88                       | 163.5                                         | 958.7                                  |
| Пентан              | 72                       | 36.1                                          | 626.2                                  |
| Гексан              | 86                       | 68.7                                          | 659.4                                  |
| Гептан              | 100                      | 98.4                                          | 683.6                                  |
| Октан               | 114                      | 125.7                                         | 702.2                                  |
| Ацетон              | 58                       | 56                                            | 790.5                                  |
| Метилэтил-кетон     | 72                       | 78.2                                          | 805                                    |
| Метилпропил-кетон   | 86.1                     | 101.7                                         | 808.9                                  |
| Метилбутил-кетон    | 100                      | 127                                           | 830                                    |
| Бензол              | 78                       | 80.1                                          | 879                                    |
| Толуол              | 92                       | 110.6                                         | 866.9                                  |
| Этилбензол          | 106                      | 136.2                                         | 867                                    |
| Пропилбензол        | 120                      | 159.2                                         | 862                                    |

Таким образом, установлено, что плотность углеводородов зависит не только от сил межмолекулярного взаимодействия, но и от стерических затруднений (противоположное влияние). Минимальная плотность наблюдается у н-алканов (отсутствие водородных связей и дипольных моментов), а максимальная плотность характерна для карбоновых кислот (сильные водородные связи). Только в ряду н-алканов имеет место значительное увеличение плотности вещества при удлинении молекулы (усиливается дисперсионное взаимодействие при практическом отсутствии стерических затруднений). В остальных

рассмотренных рядах по мере увеличения молекулярной массы плотность компонентов повышается незначительно (кетоны, спирты) или даже падает, что объясняется значительными пространственными затруднениями. Особенно существенное уменьшение плотности наблюдается в ряду карбоновых кислот.

### Литература

1. Гарипов М. Г. Зависимость температуры кипения углеводов от сил межмолекулярного взаимодействия. Вестник КТУ, Т. 15, № 11, 74-75 (2012).
2. Гарипов М. Г. Зависимость теплоты испарения углеводов от сил межмолекулярного взаимодействия. Вестник КТУ, Т. 16, № 12, 18-20 (2013).
3. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Химия. Ленинград, 1973.-152 с.
4. Справочник химика. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. Химия, Ленинград, Москва, 1963-1072 с.
5. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических веществ и органических соединений. Химия, Ленинград, 1971.-1168 с.
6. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Под ред. Н. Б. Варгафтика. Наука, Москва, 1972.-720 с.
7. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Т. 1, Химия, Ленинград, 1969.-640 с.

---

© **М. Г. Гарипов** – канд. техн. наук, доц. каф. ПАХТ НХТИ КНИТУ, [eldargaleev@inbox.ru](mailto:eldargaleev@inbox.ru) **В. М. Гарипов** – преподаватель химии и химической технологии ГОАУ СПО «Нижнекамский нефтехимический колледж».