

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 25м/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) β_r : $\beta_r = 1/V_0 \cdot \Delta V / \Delta p$, Па⁻¹, (1) где V_0 - первоначальный объем жидкости. Коэффициент сжимаемости равен относительному уменьшению объема жидкости, приходящемуся на единицу повышения давления. С учетом (1) можно получить: $\rho = \rho_0 / (1 - \beta_r \cdot \Delta p)$, (2) где ρ и ρ_0 - плотности жидкости при давлениях p и p_0 . Для капельных жидкостей β_r незначительно падает с ростом давления и немного увеличивается с повышением температуры. Для воды при атмосферном давлении $\beta_r \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹, а для ртути $\beta_r \approx 0.3 \cdot 10^{-10}$ 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 β_t : $\beta_t = 1/V_0 \cdot \Delta V / \Delta t$, К⁻¹, (3) где V_0 - первоначальный объем жидкости. Коэффициент объемного расширения равен относительному повышению объема

жидкости при увеличении температуры на 1 градус. Используя (3) можно получить: $\rho = \rho_0 / (1 - \beta_t \cdot \Delta T)$, где ρ и ρ_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 00С до 1200С β_t растёт от $2.15 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ до $14.5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, т.е. почти в 7 раз. Коэффициент β_t воды увеличивается от $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при 00С и 1кгс/см² до $700 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при 1000С и 100кгс/см², т.е. в 50 раз. В среднем при 200С $\beta_t = (0.05-1.5) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$. Плотность жидкости зависит от температуры практически линейно и, как правило, падает с ростом температуры. Например, при повышении температуры на 100К 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 π -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 n -алканы. В этом гомологическом ряду добавление одной метильной группы повышает плотность вещества примерно на 20-30 кг/м³. n -алканы не 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/м³) превосходят n -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 n -алканов. Что касается плотности, то она у спиртов и кислот также намного выше, чем у n -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/м³). 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/м³ 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=1атм., 0С	Плотность при 20 0С, кг/м ³
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.