

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ НА ПІДСТАВІ ПЕРЕДБАЧЕННЯ ЇХ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ БУДОВИ

Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д.

Національний університет цивільного захисту України, Харків

Напрямки використання речовин спираються на їх фізико-хімічні параметри, багато з яких мають коливальний характер зміни у гомологічних рядах. Чергування властивостей «парних-непарних» молекул спостерігаються для температур плавлення $t_{пл}$ та масових швидкостей вигорання [1]. Рентгенівський аналіз виявив в непарних n -алканів менш щільну упаковку молекул з більшими міжмолекулярними відстанями. $t_{пл}$ розраховують через серії Атуме та молекулярну масу M . Враховують внесок функціональних груп у формування властивостей речовини. Для етану, пропану, n -бутану у твердому стані виявлено структури з молекулярною геометрією “прямокутник”, “п’ятикутник”, “шестикутник”, тому пропан упаковано більш щільно і в нього найменша $t_{пл}$. Наявність кластерної будови речовини може пояснити відмінності для «парних» та «непарних» молекул внаслідок різних моделей кластеризації. Для рідкого стану n -гексанолу показано наявність ди-, три- та тетрамерів. Циклобутан утворюють димеризацією етилену, вінілацетилен – етіну, бензол – тримеризацією етіну, триметилбензол – пропіну (кластери у рідині існують, а за впливу температури та каталізаторів реакція завершується), циклододекан – гідруванням продуктів циклотримеризації бутадієну у присутності каталізаторів. Можна очікувати, що у рідині існують миттєві кластерні структури, а стабільні – у твердому стані. З’ясування наявності та особливостей кластерної будови речовини допоможе прогнозувати її властивості.

За характерних температур речовин ($t_{пл}$, сублімації, кипіння та ін.) кластери руйнуються на менші стійкі утворення, або розкладаються з безповоротною втратою властивостей. Тоді за $t_{пл}$ стійка макромолекула перетворюється у кластер рідини як імовірнісну структуру, яка постійно перегруповується. Тоді властивості речовини будуть корелювати з кількістю атомів у кластері $n_{с\text{ екв}}$ та його M . Така залежність у гомологічному ряду мала б мати плавний або лінійний характер внаслідок стабільної різниці на стандартну ланку ланцюга. Однак у багатьох гомологічних рядах це не працює [1]. Нами пояснена осциляційність властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів димеризацією парних та непарних молекул за положенням карбону «1» та «2». Розгляд залежності співвідношення M кластеру до $t_{пл}$ у К (для гексамеру метану – 96/90,5) від довжини кластеру не дав кореляції.

Для алканів, алкенів, алкінів та циклоалканів (80 сполук) розроблено апорксимаційні формули взаємозв’язку довжини кластеру з $t_{пл}$ та M :

$$t_{пл} = 0,0079(n_{с\text{ екв}})^3 - 0,703(n_{с\text{ екв}})^2 + 24,762(n_{с\text{ екв}}) - 305,8, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

$$T_{пл} = -4 \cdot 10^{-17} M_{екв}^6 + 4 \cdot 10^{-13} M_{екв}^5 - 10^{-9} M_{екв}^4 + 3 \cdot 10^{-6} M_{екв}^3 - 2,7 \cdot 10^{-3} M_{екв}^2 + 1,492 M_{екв} - 15,9, \quad \text{K}, \quad (2)$$

$$T_{пл} = 110(0,5n_{с\text{ екв}})^{0,35} - (0,5n_{с\text{ екв}})^{1,2} - 360/n_{с\text{ екв}} + 60M^{0,2} - 158, \text{ K}, \quad (3)$$

Формула (1) має $R^2 = 0,9953$, (2) – $R^2 = 0,9955$. Але за одної довжини кластеру буває різна молярна маса, формула (3) має $R = 0,997$ та середнє відхилення 4,2 К.