

НЕОБХІДНІСТЬ ВРАХУВАННЯ НЕЛІНІЙНОСТІ ХАРАКТЕРНИХ ТЕМПЕРАТУР У ГОМОЛОГІЧНИХ РЯДАХ ВУГЛЕВОДНІВ

Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д.

*Національний університет цивільного захисту України,
м. Харків*

Поводження речовин за різних температур визначає особливості технологічних процесів, можливість виникнення токсикологічної та пожежної небезпеки. Для температур, які характеризують зміну фазового стану речовини або її небезпеку, нами застосовано поняття «характерні температури». Температура плавлення ($t_{пл}$) відноситься до основних параметрів, які визначають як загальні властивості, так й небезпеку зберігання речовин. Але залежність збільшення $t_{пл}$ в одному гомологічному ряду вуглеводнів має не плавний, а коливальний характер. Так, у «сусідів» по ряду циклоalkanів (циклопентан та циклогексан) різниця в $t_{пл}$ становить більше 100 К, а циклопентан плавиться важче за циклобутан. Це пов'язано з утворенням надмолекулярних структур кластерного типу (димерів), відмінностями у просторовій будові та ін. Без врахування коливальних відхилень від загальної залежності важко прогнозувати властивості речовини. Такі ефекти обумовлюють періодичність значень масової швидкості вигорання алканів та спиртів нормальної будови [1], а також їх температур плавлення [2]. Найбільш інтенсивно це проявляється (з вуглеводнів нормальної будови) для циклоalkanів, найменш – для алкенів; для алкенів та алкінів починаючи з $n_C = 5$ залежності значною мірою збігаються. Коливальність проявляється в тому, що молекули з «парною» та «непарною» кількістю атомів карбону мають різні залежності зростання $t_{пл}$, а також масових швидкостей вигорання. З цього виходить, що будова кластерів, повинна відрізнятися для «парних» та «непарних» молекул, що може проявитися у різниці в «еквівалентній довжині» кластеру. Методика визначення середньої або еквівалентної довжини молекул використовується при прогнозуванні температур самоспалахування горючої газоповітряної суміші від нагрітої стінки – як найменшої температури за якої різко самоприскорюється швидкість екзотермічної реакції [3].

Якщо б зміна $t_{пл}$ гомологічному ряду залежала лише від збільшення молярної маси, то така залежність мала б лінійний характер. Це спостерігається для алканів на окремих відрізках – $n_C = 2 - 8$ та $n_C > 30$: для «парних» молекул до $n_C = 8$ – $t_{пл} = 22n_C - 227,3$; для «непарних» – $t_{пл} = 24,275n_C - 260,53$; для $n_C = 9 - 29$ для усіх молекул – $t_{пл} = 5,56n_C - 85,3$; для $n_C = 30 - 100$ для усіх молекул – $t_{пл} = 0,7057n_C + 44,629$. Найменш лінійний відрізок – $n_C = 9 - 29$. За більших «довжин» коливальність значень $t_{пл}$ менш помітна. Дані формули апроксимують для n -алканів залежність $t_{пл}(n_C)$ з коефіцієнтом кореляції 0,98 та середнім відхиленням 7 °С.

Література

1. Киреев А.А., Трегубов Д.Г., Лещева В.А. Исследование тушения спиртов сухим и смоченным пеностеклом. *Проблемы пожарной безопасности*. №47. 2020. С. 35–44. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/10942>.
2. Трегубов Д.Г. та ін. Осциляційність характерних температур n -алканів внаслідок кластерної будови речовини. *ПНС*. №32. 2020. С. 14–30.
3. Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум, ч.1. Харків: НУЦЗУ, 2010. 309 с.