**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И КРИТЕРИЕВ ПОДОБИЯ**

Критические (жидкость-пар) температура (*Tc*) и давление (*Рс*) являются важнейшими свойствами, которые положены в основу современных методов прогнозирования, основанных на принципе соответственных состояний. Качество сведений о критических свойствах во многом определяет результативность прогноза свойств веществ, зависящих от межмолекулярных взаимодействий.

Критическая температура и критическое давление с высокой точностью определяются экспериментально для тех веществ, которые термически стабильны при критических температурах. Для таких веществ на кафедре ТО и НХС СамГТУ А.Г.Назмутдиновым реализован метод экспериментального определения критических температур. Прецизионное определение критического объема затруднено, так как ничтожное изменение температуры и давления в критической точке влекут за собой значительные изменения объема. Несмотря на то, что экспериментальные методы совершенствуются, надежные сведения о критических свойствах веществ получены в основном только для соединений с относительно простым строением молекул. По мере увеличения сложности молекулярной структуры экспериментальных данных становится все меньше, а для многих веществ, приобретающих все больший практический интерес, такие сведения совершенно отсутствуют.

Таблица 5.1

Результаты прогнозирования критической (жидкость-пар) температуры алканов различными методами

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Tb, K  эксп. | Tc, K  эксп. | *(1-2χ)-Δ* | Tc, (расч.)- Tc, (эксп.) для методов\* | | | | | | |
| **I** | **II** | **III** | **IV** | **V** | **VI** | **VII** |
| Пропан | 231,10 | 370,02 | 2,1213 | 0,2 | -0,4 | 0,7 | -1,6 | -21,5 | -0,9 | -0,4 |
| Бутан | 272,65 | 425,18 | 2,9142 | -0,2 | 0,2 | 0,4 | -1,4 | -2,1 | -1,5 | -0,5 |
| Пентан | 309,22 | 469,81 | 3,7678 | -0,4 | -0,1 | 0,8 | -0,4 | 6,0 | -0,7 | 0,1 |
| Гексан | 341,89 | 507,68 | 4,6213 | -0,5 | -0,6 | 0,6 | 0,0 | 8,9 | -0,1 | 0,2 |
| Гептан | 371,57 | 540,25 | 5,4749 | 0,0 | -0,5 | 0,4 | 0,4 | 9,7 | 0,9 | 0,3 |
| Октан | 398,82 | 569,37 | 6,3284 | 0,4 | -0,2 | -0,2 | 0,4 | 9,1 | 1,8 | 0,2 |
| Нонан | 423,97 | 594,64 | 7,1820 | 0,6 | -0,2 | -1,3 | -0,1 | 7,6 | 2,2 | -0,4 |
| Декан | 447,27 | 617,70 | 8,0355 | 0,9 | 0,1 | -2,4 | -0,6 | 6,1 | 2,6 | -0,9 |
| Ундекан | 469,04 | 639,00 | 8,8891 | 0,6 | -0,2 | -4,0 | -1,8 | 3,9 | 2,4 | -1,8 |
| Додекан | 489,43 | 658,00 | 9,7426 | 0,9 | 0,1 | -4,9 | -2,3 | 2,2 | 2,6 | -2,1 |
| Тридекан | 508,58 | 675,00 | 10,596 | 1,6 | 0,8 | -5,3 | -2,4 | 1,0 | 3,1 | -1,7 |
| Тетрадекан | 526,67 | 693,00 | 11,450 | -0,2 | -0,9 | -7,8 | -4,6 | -2,5 | 1,1 | -3,4 |
| Пентадекан | 543,83 | 708,00 | 12,303 | -0,1 | -0,8 | -8,1 | -4,7 | -4,0 | 0,9 | -2,8 |
| Гексадекан | 559,98 | 723,00 | 13,157 | -1,2 | -1,9 | -9,3 | -5,8 | -6,5 | -0,5 | -3,1 |
| Гептадекан | 574,56 | 736,00 | 14,010 | -2,3 | -2,9 | -10,0 | -6,5 | -7,8 | -2,0 | -2,8 |
| Октадекан | 588,3 | 747,00 | 14,864 | -2,3 | -2,9 | -9,2 | -5,8 | -7,7 | -2,5 | -1,0 |
| Нонадекан | 602,34 | 755 | 15,718 | 1,1 | 0,5 | -4,5 | -1,2 | -5,4 | 0,5 | 4,9 |
| Эйкозан | 616,84 | 768 | 16,571 | 0,1 | -0,5 | -3,6 | -0,6 | -8,6 | -0,9 | 7,0 |
| Генейкозан | 629,65 | 778 | 17,425 | 0,1 | -0,5 | -1,2 | 1,5 | -9,3 | -1,4 | 10,7 |
| Докозан | 641,75 | 786 | 18,278 | 1,3 | 0,7 | 3,0 | 5,3 | -8,4 | -0,7 | 16,3 |
| 2-Метилпентан | 333,39 | 497,50 | 4,4415 | -0,6 | 0,1 | 2,7 | 1,7 | -0,9 | -2,5 | 0,9 |
| 3-Метилпентан | 336,40 | 504,40 | 4,2076 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | -0,7 | -1,6 | -4,9 | 2,3 |
| 2,3-Диметилбутан | 331,13 | 499,98 | 3,9135 | 0,7 | -0,2 | 1,6 | 0,1 | -12,1 | -8,3 | -0,5 |
| 2,2-Диметилбутан | 322,88 | 488,78 | 3,7727 | 1,3 | 0,6 | 2,7 | 3,1 | -3,5 | -9,4 | 0,5 |
| 2-Метилгексан | 363,20 | 530,36 | 5,2950 | -0,2 | 0,1 | 2,5 | 2,2 | 3,1 | -1,5 | 1,1 |
| 3-Метилгексан | 365,00 | 535,26 | 5,1068 | -0,1 | 0,2 | 0,3 | -0,1 | 3,2 | -3,7 | 2,5 |
| 3-Этилпентан | 366,62 | 540,64 | 4,9147 | -0,7 | -0,4 | -2,7 | -3,1 | -2,2 | -6,7 | 3,4 |
| 2,3-Диметилпентан | 362,93 | 537,36 | 4,6379 | 0,9 | 0,4 | -0,2 | -1,0 | -5,9 | -8,8 | 2,0 |
| 2,4-Диметилпентан | 353,65 | 519,79 | 5,0166 | -0,2 | -0,3 | 3,7 | 2,9 | -4,5 | -4,8 | 0,8 |
| 2,2-Диметилпентан | 352,35 | 520,50 | 4,7061 | 1,1 | 1,1 | 3,4 | 4,5 | 3,7 | -7,4 | 1,5 |
| 3,3-Диметилпентан | 359,21 | 536,41 | 4,3581 | 0,2 | -0,1 | -2,3 | -1,2 | -13,3 |  | -0,3 |
| 2,2,3-Триметилпентан | 354,02 | 531,12 | 4,1401 | 0,8 | -0,2 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | -15,6 | -0,4 |
| 2-Метилгептан | 390,78 | 559,64 | 6,1486 | 0,2 | 0,3 | 1,9 | 2,2 | 4,3 | -0,5 | 0,9 |
| 3-Метилгептан | 392,07 | 563,67 | 5,9604 | 0,2 | 0,3 | -0,3 | 0,0 | 4,5 | -2,7 | 2,3 |
| 4-Метилгептан | 390,87 | 561,74 | 6,0061 | -0,1 | 0,5 | -0,1 | 0,2 | 6,5 | -2,5 | 2,5 |
| 3-Этилгексан | 391,69 | 565,49 | 5,8139 | -0,4 | 0,1 | -0,1 | -2,4 | 2,7 | -5,1 | 3,7 |
| 2,3-Диметилгексан | 388,78 | 563,49 | 5,5371 | 0,8 | 0,7 | -0,3 | -0,4 | -1,2 | -7,3 | 2,2 |
| 2,4-Диметилгексан | 382,57 | 553,52 | 5,6917 | -0,1 | -0,4 | 0,71 | 0,6 | -0,1 | -6,2 | 1,9 |
| 2,5-Диметилгексан | 382,29 | 550,06 | 5,9687 | -0,3 | 0,5 | 3,8 | 3,7 | -1,3 | -3,1 | 1,4 |
| 3,4-Диметилгексан | 390,91 | 568,85 | 5,2917 | 1,8 | 0,8 | -2,5 | -2,7 | -2,3 | -9,6 | 3,8 |
| 3-Этил-2-метил-пентан | 388,79 | 567,09 | 5,3375 | -0,2 | -0,5 | -3,8 | -4,0 | -4,8 | -10,8 | 2,5 |
| 2,3,4-Триметилпентан | 386,62 | 566,41 | 5,1334 | 0,0 | -0,1 | 5,8 | -2,2 | -10,2 | -13,3 | 0,8 |
| 2,2-Диметилгексан | 379,99 | 549,87 | 5,5597 | 1,4 | 1,1 | 2,9 | 4,7 | 6,3 | -6,2 | 1,5 |
| 3,3-Диметилгексан | 385,12 | 562,02 | 5,2915 | 0,2 | 0,6 | -1,8 | -0,0 | -1,6 | -11,0 | 0,6 |
| 3-Метил-3-этил-пентан | 391,42 | 576,58 | 4,9710 | -0,9 | -0,3 | -7,2 | -5,4 | -16,1 | -16,6 | -0,7 |
| 2,2,3-Триметилпентан | 383,00 | 563,50 | 4,8657 | 1,3 | 0,8 | -1,6 | -0,2 | -1,4 | -15,5 | 2,2 |
| 2,2,4-Триметилпентан | 372,40 | 543,96 | 5,3301 | -0,8 | -1,0 | 2,4 | 3,8 | -3,6 | -11,2 | -0,5 |
| 2,3,3-Триметилпентан | 387,89 | 573,56 | 4,7424 | 0,2 | -0,1 | -4,5 | -3,1 | -11,6 | -18,6 | -0,5 |
| 2,2,3,3-Тетраметил-бутан | 379,44 | 567,80 | 4,3966 | -1,6 | -2,0 | -3,7 | -0,6 | 12,5 | -24,9 | -2,8 |
| 2-Метилоктан | 416,44 | 587,00 | 7,0021 | -0,4 | -0,5 | 0,0 | 0,9 | 3,1 | -0,8 | -0,4 |
| 2,6-Диметилгептан | 408,37 | 577,92 | 6,8223 | -0,7 | -0,1 | 2,1 | 2,6 | -0,9 | -3,1 | 0,2 |
| 2,2-Диметилгептан | 405,97 | 577,80 | 6,4132 | 0,6 | 0,1 | 1,0 | 3,3 | 5,6 | -6,3 | 0,1 |
| 2,2,3-Триметилгексан | 406,76 | 588,02 | 5,7869 | -0,8 | -0,7 | -3,5 | -1,5 | 0,5 | -15,4 | 0,6 |
| 2,2,4-Триметилгексан | 399,70 | 573,62 | 6,0019 | 0,7 | 0,4 | 0,7 | 2,7 | 14,9 | -11,0 | 2,0 |
| 2,2,5-Триметилгексан | 397,24 | 568,02 | 6,2334 | 0,1 | 0,3 | 2,8 | 4,8 | 1,8 | -8,8 | 0,5 |
| 2,4,4-Триметилгексан | 403,81 | 581,62 | 5,9375 | -0,6 | 0,0 | -1,4 | 0,6 | -7,8 | -13,2 | 0,0 |
| 3,3-Диэтилпентан | 419,34 | 610,03 | 5,6115 | -2,3 | -0,6 | -12,2 | -9,8 | -23,0 | -19,7 | -1,3 |
| 2,2,3,3-Тетраметил-пентан | 413,44 | 607,63 | 5,0363 | -0,5 | 0,4 | -6,2 | -2,4 | 0,0 | -25,6 | -0,7 |
| 2,2,3,4- Тетраметил-пентан | 406,18 | 592,73 | 5,4162 | -1,5 | -0,9 | -4,3 | -2,7 | -9,5 | -21,0 | -0,2 |
| 2,2,4,4- Тетраметил-пентан | 395,44 | 574,72 | 5,6625 | -2,3 | -2,3 | -1,8 | 4,1 | -12,4 | -18,1 | -2,4 |
| 2,3,3,4- Тетраметил-пентан | 414,71 | 607,10 | 5,2138 | -0,6 | 0,5 | -6,3 | -4,6 | -17,5 | -23,3 | -0,4 |
| 2,2,5-Триметилгептан | 423,90 | 598,90 | 6,8987 | -0,6 | -0,7 | -1,4 | 1,1 | -0,2 | -11,1 | 0,3 |
| 3,3,5- Триметилгептан | 428,83 | 609,60 | 6,6028 | -0,9 | -0,6 | -5,1 | -2,6 | -7,5 | -15,0 | 0,3 |
| 2,2,3,3-Тетраметил-гексан | 433,46 | 623,00 | 5,9594 | 0,4 | 1,8 | -5,0 | -0,8 | 5,5 | -21,9 | 0,7 |
| 2,2,5,5- Тетраметил-гексан | 410,61 | 581,40 | 6,4980 | 2,7 | 2,3 | 4,0 | 8,0 | 7,3 | -12,0 | 1,7 |
| 2,2,4,4,6,8,8-Гепта-метилнонан | 520,25 | 693,00 | 10,339 | 1,5 | 3,2 | -4,4 | 2,6 | -10,8 | -21,8 | 0,5 |
| Среднее абсолютное отклонение, % отн. | | | | **0,13** | **0,11** | **0,51** | **0,41** | **1,09** | **1,35** | **0,29** |
| Среднее абсолютное отклонение, К | | | | **0,75** | **0,67** | **3,12** | **2,43** | **6,24** | **7,82** | **1,82** |

\* Методы: I - по *1-2χ*, II - по связям, III - Лидерсена, IV - Джобака, V - Константину-Гани, VI - Вильсона-Джасперсона, VII - Марреро-Пардилло.

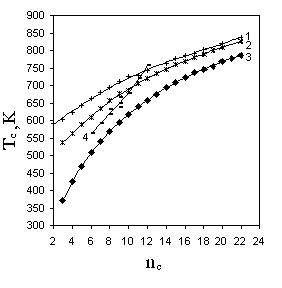
Накопленные к настоящему времени значения критических свойств веществ заимствованы нами из [5, 6, 20, 33-42] и обобщены в Приложении 1. Очевидно, что база экспериментальных данных по критическим свойствам органических веществ не столь обширна, как того требует практика, и пополняется крайне медленно по вполне объективным причинам. В подобной ситуации можно рассчитывать на успех, только располагая надежными методами прогнозирования критических свойств. Уровень требований к качеству последних весьма высок. Так, например, погрешность прогноза критических температур, составляющая всего 1% отн., или критического давления - 10% отн., приводит к ошибке прогнозирования давлений насыщенного пара, превосходящей 15-20% отн. для диапазонов давлений, представляющих наибольший практический интерес. При неблагоприятном наложении указанных погрешностей в критических свойствах ошибка в *Р-Т* данных возрастает как минимум вдвое.

Выполненный нами анализ разработанных к настоящему времени методов прогнозирования критических свойств показал, что столь жесткие требования к качеству прогноза не обеспечиваются ни одним из методов. В табл. 5.1. приведена иллюстрация сказанного на примере критических температур алканов, вычисленных методами Лидерсена, Джобака, Константину-Гани, Вильсона-Джасперсона и Марреро-Пардилло [5-6]. Комментарии, как нам представляется, излишни. Аналогичный результат получен также для соединений следующих классов: алкилфенолов, алкилпиридинов, алкенов, кетонов, простых и сложных эфиров, спиртов и карбоновых кислот. Таким образом, вопросы совершенствования методов прогнозирования критических свойств сохраняют особую значимость. Полагаем, что материал, приведенный в данном пособии, будет тому способствовать. В настоящее время предложены различные подходы к прогнозированию критических температур и давлений. Значительная часть методов обобщена Полингом, Праусницем и О'Коннелом в [5] и широко апробирована нами в приложении к различным классам органических веществ. Для алканов результаты такой апробации только что приведены. В пособии рассмотрены некоторые методы массовых расчетов критических свойств, либо обладающие универсальностью при удовлетворительном качестве прогноза, либо позволяющие производить оценки критических свойств с погрешностью, близкой к экспериментальной.

**Прогнозирование критической температуры**

Сложность прогнозирования критической (жидкость-пар) температуры органических веществ состоит в том, что *Тс* изменяются нелинейно с изменением числа углеродных атомов в молекуле даже в отдельно взятой гомологической группе (рис. 5.1.). Аддитивные методы для таких свойств оказываются неэффективными, поскольку нелинейность свойства сохраняется для значительного количества соединений при переходе от низших представителей гомологических групп к высшим. Это не позволит принять некоторое постоянное значение даже для парциального вклада, характеризующего гомологическую разность, т.е. вклад на **СН2** группу.

Для таких свойств широко используются аддитивно-корреляционные методы, в которых вид корреляции ответственен за изменение свойства в гомологической группе, а аддитивная составляющая свойства передает его связь со строением молекул. Рассчитывать на успех в применении этих методов возможно только в случае одинаковых соотношений типа “значение свойства - количество углеродных атомов в любой гомологической группе”. Из рис. 5.1 следует, что для критических температур это условие также не выполняется.

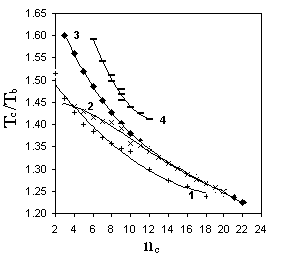


Р и с. 5.1. Зависимость критической температуры

от числа углеродных атомов в молекуле:

1 - н-монокарбоновые кислоты; 2 – н-спирты;

3 – н-алканы; 4 – бензол - метилбензолы



Р и с. 5.2. Зависимость Tc/Tb от числа

углеродных атомов в молекуле:

1 - н-монокарбоновые кислоты;

2 – н-спирты; 3 – н-алканы;

4 – бензол - метилбензолы

Приблизиться к решению проблемы удалось, используя аддитивно-корреляционные методы с дополнительной опорой на родственное с критической температурой свойство вещества. В качестве такого свойства наилучшим образом выступает нормальная температура кипения (*Tb*). С одной стороны, предельно близка природа этих свойств, с другой - *Tb* наиболее полно по сравнению с другими физико-химическими свойствами подкреплены справочными данными. Именно *Tb* является опорным свойством в большинстве методов прогнозирования критических температур.

Иллюстрацией того, что указанный прием позволяет несколько упростить задачу прогнозирования *Tс*, является рис. 5.2. Однако наряду с этим из рис. 5.2 следует, что использование *Tb* в качестве опорного свойства не гарантирует успеха при прогнозировании *Tс* на основе общих универсальных корреляций для соединений любых классов. Примером тому служит совершенно иной по сравнению с соединениями прочих приведенных на рис. 5.2 классов вид корреляции для первичных спиртов С3-С10.

**Метод Лидерсена**

При выполнении массовых расчетов критических температур широко применяется метод Лидерсена [6]. В качестве опорного свойства используется нормальная температура кипения (*Tb*) в градусах Кельвина. Корреляция для критической температуры имеет вид

, (5.1)

где ∑ΔT - сумма парциальных вкладов в критическую температуру, значения которых приведены в табл. 5.2.

Метод достаточно прост в использовании, поэтому мы не сопровождаем его примерами, однако считаем целесообразным предупредить о довольно часто встречающихся в нашей практике ошибках. Следует внимательно производить отбор парциальных вкладов из табл. 5.2, поскольку для нециклических и циклических фрагментов молекул значения вкладов могут быть различны при идентичной символике для них.

Таблица 5.2

Парциальные вклады для расчета критических свойств методом Лидерсена 1)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ΔT | ΔP | ΔV | |
| Ациклические составляющие | | | | |
|  | 0,020 | 0,227 | 55 | |
|  | 0,020 | 0,227 | 55 | |
|  | 0,012 | 0,210 | 51 | |
|  | 0,00 | 0,210 | 41 | |
|  | 0,018 | 0,198 | 45 | |
|  | 0,018 | 0,198 | 45 |
|  | 0,0 | 0,198 | 36 |
|  | 0,0 | 0,198 | 36 |
|  | 0,005 | 0,153 | (36) |
|  | 0,005 | 0,153 | (36) |
| Циклические составляющие | | | | |
|  | 0,013 | 0,184 | 44,5 |
|  | 0,012 | 0,192 | 46 |
|  | (-0,007) | (0,154) | (31) |
|  | 0,011 | 0,154 | 37 |
|  | 0,011 | 0,154 | 36 |
|  | 0,011 | 0,154 | 36 |
| Составляющие для групп, содержащих галогены | | | | |
|  | 0,018 | 0,224 | 18 |
|  | 0,017 | 0,320 | 49 |
|  | 0,010 | (0,50) | (70) |
|  | 0,012 | (0,83) | (95) |
| Составляющие для групп, содержащих кислород | | | | |
|  | 0,082 | 0,06 | (18) |
|  | 0,031 | (-0,02) | (3) |
|  | 0,021 | 0,16 | 20 |
|  | (0,014) | (0,12) | (8) |
|  | 0,040 | 0,29 | 60 |
|  | (0,033) | (0,2) | (50) |
|  | 0,048 | 0,33 | 73 | |
|  | 0,085 | (0,4) | 80 | |
|  | 0,047 | 0,47 | 80 | |
|  | (0,02) | (0,12) | (11) | |
| Составляющие для групп, содержащих азот | | | | |
|  | 0,031 | 0,095 | 28 | |
|  | 0,031 | 0,135 | (37) | |
|  | (0,024) | (0,09) | (27) | |
|  | 0,014 | 0,17 | (42) | |
|  | (0,007) | (0,13) | (32) | |
|  | (0,060) | (0,36) | (80) | |
|  | (0,055) | (0,42) | (78) | |
| Составляющие для групп, содержащих серу | | | | |
|  | 0,015 | 0,27 | 55 | |
|  | 0,015 | 0,27 | 55 | |
|  | (0,008) | (0,24) | (45) | |
|  | (0,003) | (0,24) | (47) | |
| Прочие составляющие | | | | |
|  | 0,03 | (0,54) |  | |
|  | (0,03) |  |  | |

Примечание. 1) Составляющие для водорода в расчет не принимаются. Атомы и группы соединены указанными свободными связями с неводородными атомами. Значения, заключенные в скобки, рассчитаны по ограниченному числу экспериментальных данных. На основании экспериментальных данных по давлению паров и расчетов по методу Фиштайна установлено, что циклическая составляющая , общая для двух насыщенных колец, имеет значение ΔT=0,064.



Лидерсен проверил свой метод для 244-х веществ различных классов и нашел, что только в 27 случаях ошибка превышала 2% отн. Он объяснил эти отклонения недостаточной надежностью экспериментальных данных.

По оценкам Рида и Шервуда [20] метод Лидерсена дает несколько заниженные значения вычисленных *Tc* (на 1-2 % отн.) для алканов и сложных эфиров с большой молекулярной массой. Опыт нашей работы с этим методом позволяет заключить, что отклонения носят систематический характер, свойственный соединениям всех классов. Источником отклонений служит достаточно жесткая параболическая зависимость, использованная Лидерсеном для описания связи критической температуры с нормальной температурой кипения веществ и строением их молекул.