

KRITIČKI PRIKAZ MODELA ZA PREDSKAZIVANJE NORMALNE TEMPERATURE MRŽNENJA ORGANSKIH SUPSTANCI

U ovom radu je dat prikaz modela za predskazivanje normalne temperature mržnjenja T_f organskih supstanci.

Prikazano je 9 modela, koji su testirani na 90 organskih supstanci, koje pripadaju različitim grupama jedinjenja. Na osnovu dobijenih rezultata preporučuju se za korišćenje Meyer-van der Wyk i Kreglewski-Marano-Holder modeli za normalne alkane, a za sve testirane supstance Constantinou-Gani i Wen-Qiang II.

Poznavanje vrednosti normalne temperature mržnjenja T_f neophodno je zbog česte primene ove veličine u različitim hemijsko–inženjerskim algoritimima.

U ovom radu prikazani su rezultati predskazivanja vrednosti normalne temperature mržnjenja pomoću modela, koji se zasnivaju jedino na poznavanju strukturne forme supstance. Ovaj kriterijum je usvojen zbog toga, što se predskazivanje vrednosti normalne temperature mržnjenja, zajedno sa vrednošću normalne temperature ključanja, može posmatrati kao polazna tačka za predskazivanje vrednosti ostalih veličina, kao što su kritična temperatura, kritični pritisak, kritična molarna zapremina, faktor acentričnosti, toplota isparavanja, napon pare, gustina, viskozitet, toplotni kapacitet, koeficijent toplotne provodljivosti itd.

PRIKAZ MODELA

Na osnovu usvojenih kriterijuma u literaturi su pronađeni modeli, koji se mogu primeniti, bilo na jednu ili više grupa jedinjenja, bilo na sve organske supstance. Razmatrani modeli prikazani su po grupama jedinjenja na koje se mogu primeniti:

1. Meyer–van der Wyk [6]

$$1 / T_f = 0,002395 + 0,0171 / n_c, n_c > 11$$

2. Gray–Broadhurst [1]

$$T_f = 414,3 [(n_c - 1,5) / (n_c + 5)], n_c > 43$$

3. Broadhurst–Hoffman–Frolen–Ross–Lauritzen [3]

$$T_f = 419,7 (n_c - 0,542) / \{ n_c + 0,46 [7,667 + 1,987 \ln (n_c) + 5,6 / n_c - (0,25 n_c - 7) (1 - T_f / 419,7)] \}$$

4. Wunderlich [10]

$$T_f = 419,6 \{ (n_c - 3,48) / [n_c + \ln (n_c) - 0,45] \}, n_c > 11$$

5. Joback–Reid [4]

$$T_f = 122,5 + \Sigma_{\Delta f}$$

6. Constantinou–Gani [2]

$$T_f = 102,425 \ln (\Sigma_{\Delta f_1} + \Sigma_{\Delta f_2})$$

7. Kreglewski–Marano–Holder [5]

$$\ln (418,07 - T_f) = 15,654293 - 8,929364 (n_c - n_0)^{0,0690406}, n_c > 9$$

8. Wen–Qiang I [9] i

$$T_f = 72,42 + \sum_{i=1}^n (w_i \Delta T_{fpi} + n_i \Delta T_{fii} + \Delta T_{foi})$$

$$w_i = \sum_{j=1}^{n_i} v_j, v_i = \alpha_i / \left(\sum_{j=1}^N \alpha_j^2 \right)^{1/2}, \alpha_i = \left(\sum_{j=1}^m b_{ij}^2 \right)^{1/2},$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

9. Wen–Qiang II [8]

$$T_f^{0,6} = 11,488 + \sum_{i=1}^n (w_i \Delta T_{tpi} + n_i \Delta T_{fii} + \Delta T_{foi})$$

$$w_i = \sum_{j=1}^{n_i} v_j, v_i = \alpha_i / \left(\sum_{j=1}^N \alpha_j^2 \right)^{1/2}, \alpha_i = \left(\sum_{j=1}^m b_{ij}^2 \right)^{1/2},$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

gde je n_c broj ugljenikovih atoma, a n_0 konstanta. Predskazane vrednosti normalne temperature mržnjenja u svim modelima su u [K].

Pomoću Meyer–van der Wyk, Gray–Broadhurst, Broadhurst–Hoffman–Frolen–Ross–Lauritzen i Wunderlich modela mogu se predskazivati vrednosti normalne temperature mržnjenja samo normalnih alkana, dok se ostali modeli mogu koristiti i za druge supstance.

Broadhurst–Hoffman–Frolen–Ross–Lauritzen model je nelinearan po normalnoj temperaturi mržnjenja, pa se za njeno predskazivanje mora koristiti neka od numeričkih metoda za izračunavanje korena nelinearne jednačine.

U Kreglewski–Marano–Holder modelu vrednosti konstante n_0 date su u tabeli 1.

U Joback–Reid modelu $\Sigma_{\Delta f}$ predstavlja zbir doprinosa atoma i grupa (tabela 2). U Constantinou–Gani mo-

Adresa autora: D. Grozdanić, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd
Rad primljen: Novembar 22, 2004
Rad prihvaćen: Mart 23, 2005

Tabela 1. Vrednosti konstante n_0 u Kreglewski–Marano–Holder modeluTable 1. The values of the constant n_0 in the Kreglewski–Marano–Holder model

Osobina	Grupa jedinjenja	
	n-alkani	n-alkeni
T_f	0,340979	2,081202

Tabela 2. Vrednosti doprinosa atoma i grupa u Joback–Reid modelu

Table 2. The values of atom and group contributions in the Joback–Reid model

Atom/grupa	Δf	Atom/grupa	Δf
Van prstena		Halogeni	
-CH ₃	-5,10	-F	-15,78
>CH ₂	11,27	-Cl	13,55
>CH-	12,64	-Br	43,43
>C<	46,43	-I	41,69
=CH ₂	-4,32	Grupe sa azotom	
=CH-	8,73	-NH ₂	66,89
=C<	11,14	>NH (van prstena)	52,66
=C=	17,78	>NH (prsten)	101,51
≡CH	-11,18	>N- (van prstena)	48,84
≡C-	64,32	=N- (van prstena)	-
U prstenu		=N- (prsten)	68,40
>CH ₂	7,75	=NH	68,91
>CH-	19,88	-CN	59,89
>C<	60,15	-NO ₂	127,24
=CH-	8,13	Grupe sa sumporom	
=C<	37,02	-SH	20,09
Grupe sa kiseonikom		-S- (van prstena)	34,40
-OH (alkoholi)	44,45	-S- (prsten)	79,93
-OH (fenoli)	82,83		
-O- (van prstena)	22,23		
-O- (prsten)	23,05		
>CO (van prstena)	61,20		
>CO (prsten)	75,97		
-CHO	36,90		
-COOH	155,50		
-COO-	53,60		
=O (ostalo)	2,08		

Tabela 3. Vrednosti doprinosa atoma i grupa u Constantinou–Gani modelu

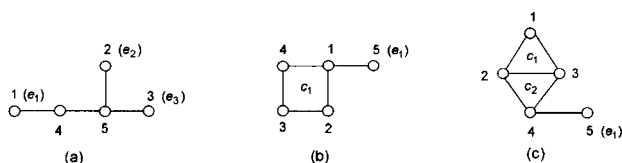
Table 3. The values of atom and group contributions in the Constantinou–Gani model

Atom/grupa/struktura	Δf_1	Atom/grupa/struktura	Δf_1
ACCH ₃	1,8635	>CHNH ₂	4,1187
ACCH ₂	0,4177	CH ₃ NH-	4,5341
ACCH	-1,7567	-CH ₂ NH-	6,0609
ACH	1,4669	>CHNH-	3,4100
AC	0,2098	CH ₃ N<	4,0580
-CH ₃	0,4640	-CH ₂ N<	0,9544
>CH ₂	0,9246	>C ₅ H ₃ N	12,6275
>CH-	0,3557	-CH ₂ CN	4,1859
>C<	1,6479	-COOH	11,5630
CH ₂ =C=CH-	3,3439	ACCl	2,7336
CH ₂ =CH-	1,6472	Cl-(C=C)	1,5598

Atom/grupa/struktura	Δf_1	Atom/grupa/struktura	Δf_1
CH ₂ =C<	1,7899	ACF	2,5015
-CH=CH-	1,6322	-CCl ₃	10,2337
-CH=C<	2,0018	-CF ₃	3,2411
>C=C<	5,1175	-CHCl ₂	5,1638
CH≡C-	3,9106	-CCl ₂ F	7,4756
-C≡C-	9,5793	-CClF ₂	2,7523
ACOH	13,7349	-CH ₂ Cl	3,3376
-OH	3,5979	>CHCl	2,9933
CH ₃ COO-	4,0823	>CCl-	9,8409
-CH ₂ COO-	3,5572	-F (ostalo)	1,9623
HCOO-	4,2250	ACNO ₂	8,4724
-COO-	3,4448	-CH ₂ NO ₂	5,5424
CH ₃ CO-	4,8776	>CHNO ₂	4,9738
-CH ₂ CO-	5,6622	-CH ₂ SH	3,0044
-CHO	4,2927	-Br	3,7442
CH ₃ O-	2,9248	-I	4,6089
-CH ₂ O-	2,0695	-CONH ₂	31,2786
>CH-O-	4,0352	-CON(CH ₃) ₂ -	11,3770
FCH ₂ O-	4,5047	CH ₃ S-	5,0506
ACNH ₂	10,1031	-CH ₂ S-	3,1468
-CH ₂ NH ₂	6,7684		
Međusobne veze		Međusobne veze	
ACBr	2,5832	CH ₃ COOCH< ili -CH ₃ COOC<	0,4838
ACl	-1,5511	-COCH ₂ COO- ili -CO(-CH)COO- ili -CO(-C-)COO-	0,0127
ACCOOH	28,4324	-CO-O-CO-	-2,3598
ACCHO	-0,6697	>CHOH	-0,5480
ACCOO-	-2,0198	>COH-	0,3189
AC-O-CH _m , m ∈ (0,3)	0,1175	CH _m (OH)CH _n (OH), m, n ∈ (0,2)	0,9124
(CH ₃)CH-	0,0381	CH _m (OH)CH _n (NH _p), m, n, p ∈ (0,3)	2,7826
(CH ₃)C-	-0,2355	CH _m (NH ₂)CH _n (NH ₂), m, n ∈ (0,2)	2,5114
-CH(CH ₃)CH(CH ₃)	0,4401	CH _m -O-CH _n =CH _p , m, n, p ∈ (0,2)	0,2476
-CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂ -	-0,4923	CH _m =CH _n -F, m, n ∈ (0,2)	-0,0514
-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ -	6,0650	CH _m =CH _n -Br, m, n ∈ (0,2)	-1,6425
CH _n =CH _m -CH _p = =CH _k , n, m, p, k ∈ (0,2)	1,9913	3-člani prsten	1,3772
CH ₃ -CH _m =CH _n , m, n ∈ (0,2)	0,2476	5-člani prsten	0,6824
CH ₂ -CH _m =CH _n , m, n ∈ (0,2)	-0,5870	6-člani prsten	1,5656
CH-CH _m =CH _n ili C-CH _m =CH _n , m, n ∈ (0,2)	-0,2361	7-člani prsten	6,9709
CH ₃ CH ₃	1,4880	C ciklično C _m , m > 1	-2,8298
>CHCHO ili >CCHO-	2,0547	C ciklično C=O	0,7143
CH ₃ COCH ₂ -	-0,2951	CH _m , ciklično σ-OH	9,5209
CH ₃ COCH< ili -CH ₃ COC<	-0,2986	CH _m , ciklično σ-NH _p - -CH _n , ciklično m, p, n ∈ (0,2)	1,0729
>CHCOOH ili >CCOOH-	-3,1034	CH _m , ciklično σ-S- -CH _n , ciklično m, n ∈ (0,2)	-0,2914

Tabela 4. Vrednosti doprinosa atoma i grupa u Wen-Qiang I modelu
Table 4. The values of atom and group contributions in the Wen-Qiang I model

Atom/grupa	ΔT_{fp}	ΔT_{fi}	ΔT_{f0}	Atom/grupa	ΔT_{fp}	ΔT_{fi}	ΔT_{f0}
-CH ₃	16,807	11,978	-14,989	≡CH	-17,230	52,837	16,228
>CH ₂	49,834	3,528	-23,524	≡C-	92,108	34,406	-70,901
>CH-	121,446	-29,489	-6,232	(>CH ₂) _R	26,999	13,608	-9,800
>C<	-162,560	98,998	-54,509	(>CH-) _R	-75,346	36,862	-30,944
=CH ₂	-28,851	26,481	3,324	(>C<) _R	-614,110	251,005	-20,573
=CH-	64,137	-9,825	-5,122	(=CH-) _R	59,601	6,461	-29,994
=C<	160,354	-6,304	-29,431	(=C<) _R	37,857	29,595	-49,134
=C=	258,714	-7,767	-63,212				
R - prsten							



Slika 1. Grafovi osnovnih tipova ugljovodoničnih molekula (Wen-Qiang I)

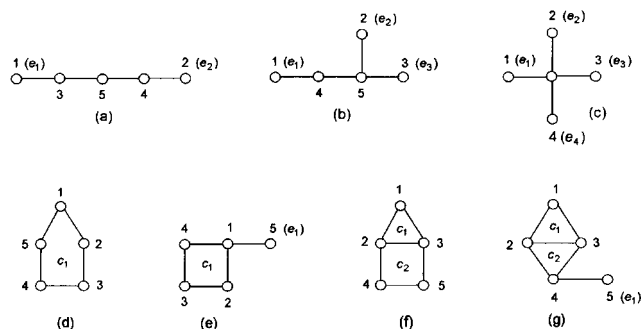
Figure 1. Basic graphs of the hydrocarbon molecules (Wen-Qiang I)

delu $\Sigma_{\Delta fi}$ predstavlja zbir vrednosti doprinosa osnovnih grupa, dok $\Sigma_{\Delta f2}$ predstavlja zbir vrednosti doprinosa međusobnih veza osnovnih grupa (tabela 3).

U Wen-Qiang I modelu, koji je primenljiv samo za ugljovodonike, ΔT_{fp} , ΔT_{fi} i ΔT_{f0} su vrednosti doprinosa atoma i grupa (tabela 4). N broj atoma i grupa, n broj različitih atoma i grupa, n_i broj atoma ili grupa iste vrste, a m dimenzija prostornog broja. Svaki atom ili grupa iz tabele 4. posmatra se kao tačka u prostoru. Ugljovodonični molekuli tretiraju se kao tri osnovna tipa: lančani (a), monociklični (b) i policiklični (c) molekuli, kako je to prikazano na slici 1. Kod lančanih molekula dimenzija prostornog broja jednaka je broju krajnjih tačaka (e_i). Koordinata (b_{ij}) krajnje tačke u njenoj dimenziji jednaka je nuli, a koordinate ostalih krajnjih tačaka u toj dimenziji određuju se kao odstojanje od nje. Kod cikličnih molekula svaki prsten (c) predstavlja jednu dimenziju. U toj dimenziji koordinate tačaka na prstenu jedanke su broju tačaka na prstenu, a koordinate tačaka van prstena njihovom odstojanju od tačke na prstenu. Ako putanja od tačke na prstenu do tačke van prstena nije jedinstvena usvaja se manje rastojanje. Grafovi osnovnih tipova ugljovodoničnih molekula mogu se predstaviti pomoću matrica u kojima je broj redova jednak broju tačaka, a broj kolona dimenziji prostornog broja

$$\begin{array}{ccc}
 e_1 & e_2 & e_3 \\
 1 \begin{bmatrix} 0 & 3 & 3 \\ 3 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} & , & c_1 & e_1 \\
 2 \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 4 & 2 \\ 3 & 4 & 3 \\ 4 & 4 & 2 \\ 5 & 5 & 0 \end{bmatrix} & , & c_1 & c_2 & e_1 \\
 3 \begin{bmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 3 & 3 & 3 & 2 \\ 4 & 4 & 3 & 1 \\ 5 & 5 & 4 & 0 \end{bmatrix} & & & &
 \end{array}$$

U Wen-Qiang II modelu, koji je primenljiv na sve organske supstance uključujući i ugljovodonike, ΔT_{fp} ,



Slika 2. Grafovi osnovnih tipova organskih molekula (Wen-Qiang II)
Figure 2. Basic graphs of the hydrocarbon molecules (Wen-Qiang II)

ΔT_{fi} i ΔT_{f0} su takođe vrednosti doprinosa atoma i grupa, ali su njihove vrednosti date u tabeli 5. Broj grafova povećan je na sedam (slika 2).

Grafovi osnovnih tipova organskih molekula mogu se predstaviti pomoću matrica u kojima je broj redova jednak broju tačaka, a broj kolona dimenziji prostornog broja

$$\begin{array}{ccc}
 e_1 & e_2 & e_3 & e_4 & c_1 \\
 1 \begin{bmatrix} 0 & 4 \\ 4 & 0 \\ 1 & 3 \\ 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} & , & 1 \begin{bmatrix} 0 & 3 & 3 \\ 3 & 0 & 2 \\ 3 & 3 & 2 & 0 \\ 4 & 1 & 2 & 2 \\ 5 & 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} & , & 1 \begin{bmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 0 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} & , & 1 \begin{bmatrix} 5 \\ 5 \\ 5 \\ 5 \\ 5 \end{bmatrix} \\
 c_1 & e_1 & c_1 & c_2 & c_1 & c_2 & e_1 \\
 1 \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 4 & 2 \\ 4 & 3 \\ 4 & 2 \\ 5 & 0 \end{bmatrix} & , & 1 \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 3 & 4 \\ 3 & 4 \\ 4 & 4 & 4 \\ 4 & 4 \end{bmatrix} & , & 1 \begin{bmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 3 & 3 & 2 \\ 3 & 3 & 2 \\ 4 & 4 & 3 & 1 \\ 5 & 4 & 0 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

IZBOR SUPSTANCI

Prikazani modeli testirani su na većem broju izabranih organskih supstanci. Izbor supstanci izvršen je uzimajući u obzir činjenicu da je većina modela primenljiva samo na normalne alkane, pa su oni predstavljeni sa 43 supstance, dok su ostale grupe organskih jedinjenja predstavljene samo sa nekoliko supstanci. Na ovaj

Tabela 5. Vrednosti doprinosa atoma i grupa u Wen-Qiang II modelu

Table 5. The values of atom and group contributions in the Wen-Qiang II model

Atom/grupa	ΔT_{fp}	ΔT_{fl}	ΔT_{f0}	Atom/grupa	ΔT_{fp}	ΔT_{fl}	ΔT_{f0}
-CH ₃	4,261	0,554	-1,252	-OH (fenoli)	39,203	-7,478	0,512
>CH ₂	4,673	0,102	-1,822	-O-	11,210	-0,414	-1,887
>CH-	7,184	-1,739	-0,787	(-O-)R	13,886	1,336	-4,773
>C<	-3,084	2,888	-2,079	>CO	-15,807	6,551	5,989
=CH ₂	-0,919	2,971	-0,143	(>CO)R	75,110	-10,565	-15,452
=CH-	4,611	-0,082	-1,080	-CHO	14,259	-1,256	3,146
=C<	-13,270	6,088	-1,567	-COOH	10,591	6,578	0,495
=C=	14,986	-3,526	0,066	-COO- (estri)	19,929	-2,346	-0,323
≡CH	3,970	1,438	2,288	=CO	7,525	0,110	0,148
≡C-	13,256	0,317	-4,948	-NH ₂	12,454	0,886	-0,052
(>CH ₂)R	4,443	0,438	-0,349	>NH	9,947	1,519	-0,014
(>CH-)R	-7,634	3,033	-1,367	(>NH)R	-0,163	5,658	0,171
(>C<)R	-34,126	14,096	-1,682	>N-	37,934	-10,424	0,067
(=CH-)R	6,084	0,110	-2,412	=N-	-0,174	-0,059	-0,137
(=C<)R	4,060	1,402	-1,455	(=N-)R	38,652	-10,148	-0,194
-F	3,214	-0,922	2,624	-CN	16,956	-1,960	-0,087
-Cl	8,202	0,343	-0,172	-NO ₂	18,454	0,023	0,019
-Br	-11,770	-0,942	14,110	-SH	25,924	-12,074	0,078
-I	-7,539	11,378	0,119	-S-	18,098	-5,132	2,272
-OH (alkoholi)	5,485	2,502	1,491	(-S-)R	-0,135	5,112	-0,775
R - prsten							

Tabela 6. Eksperimentalne vrednosti normalnih temperatura mržnjenja testiranih supstanci

Table 6. The experimental values of the normal freezing points of the tested substances

i	Supstanca	T _{f,exp} [K]	i	Supstanca	T _{f,exp} [K]	i	Supstanca	T _{f,exp} [K]
n-alkani			Alkini			27	Tritetrikontan	357,7
1	Metan	90,7	50	Propin	170,5	71	2-butanon	186,5
2	Etan	89,9	51	1-heksin	141,0	28	Tetratetrikontan	359,6
3	Propan	85,5	52	1-heksadecin	288,0	29	Heksatetrikontan	361,2
4	Butan	134,8	Alkoholi			73	Cikloheksanon	242,6
5	Pentan	143,4	53	Metanol	175,5	30	Pentakontan	365,3
6	Heksan	177,8	54	Etanol	159,1	31	Dopentakontan	367,2
7	Heptan	182,6	55	2-propanol	184,7	32	Tetrapentakontan	368,2
8	Oktan	216,4	56	1,2-propandiol	213,0	33	Heksakontan	372,4
9	Nonan	219,7	Etri			34	Doheksakontan	373,7
10	Dekan	243,5	57	Dimetiletar	131,7	35	Tetraheksakontan	375,3
11	Undekan	247,6	58	Dietiletar	156,9	36	Heksaheksakontan	376,8
12	Dodekan	263,6	59	Metiletiletar	134,0	37	Heptaheksakontan	377,3
13	Tridekan	267,8	Amini			38	Heptakontan	378,5
14	Tetradekan	279,0	60	Metilamin	179,7	39	Dooktakontan	383,5
15	Pentadekan	283,0	61	Dimetilamin	181,0	40	Tetranonakontan	387,0
16	Heksadekan	291,9	62	Etanolamin	283,5	41	Hektan	388,4
17	Heptadekan	294,9	63	Trimetilamin	156,0	42	Eikosanhektan	392,2
18	Oktadekan	301,6	Organohalogeni jedinjenja			43	Tetrikontanhektan	394,2
19	Nonadekan	305,1	64	Hlorometan	175,4	Cikloalkani		
20	Eikosan	309,3	65	Hloroetan	136,8	44	Ciklopropan	145,7
21	Triakontan	338,5	66	Dihlorometan	178,2	45	Cikloheptan	265,0
22	Hentriakontan	341,0	67	Hlorbenzol	227,9	Alkeni i cikloalkeni		
23	Dotriakontan	343,0	68	o-dihlorbenzol	256,1	46	Eten	104,0
24	Pentatriakontan	348,0	Aldehidi i ketoni			47	1-heksen	133,3
25	Heksatriakontan	348,9	69	Pentanal	182,0	48	1-heksadecen	277,3
26	Untetrikontan	357,4	70	Dekanal	268,0	49	Ciklopenten	138,1
						87	Benzol	278,7
						88	Fenol	314,0
						89	Naftalin	353,4
						90	Antracen	489,7

način odabrano je 90 supstanci, čije su eksperimentalne vrednosti normalne temperature mržnjenja $T_{f,exp}$ prikazane u tabeli 6. Eksperimentalne vrednosti normalne temperature mržnjenja $T_{f,exp}$, uzete su iz Baze podataka karakteristika čistih supstanci SBANKA [7].

Kvalitet predskazivanja vrednosti normalne temperature mržnjenja izražen je apsolutnim procentualnim odstupanjem izračunate od eksperimentalne vrednosti

$$p_{abs} [\%] = 100 | (T_{f,exp} - T_{f,cal}) / T_{f,exp} |$$

gde je $T_{f,cal}$ predskazana vrednost normalne temperature mržnjenja. Srednje procentualno odstupanje izračunavano je prema sledećoj relaciji

$$p_{av} [\%] = \left(\sum_{i=1}^N p_{abs,i} \right) / N$$

gde je N broj testiranih supstanci.

REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

Rezultati predskazivanja vrednosti normalne temperature mržnjenja dati su u tabelama 7 i 8.

U tabeli 7 prikazani su rezultati predskazivanja vrednosti normalne temperature mržnjenja normalnih alkana za $2 \leq n_c \leq 140$. Na osnovu prikazanih vrednosti srednjeg procentualnog odstupanja može se zaključiti da najbolje rezultate daju Meyer–van der Wyk (0,34%) i Kreglewski–Marano–Holder (0,34%) modeli.

U tabeli 8 prikazani su rezultati predskazivanja vrednosti normalne temperature mržnjenja za sve supstance

Tabela 7. Srednje procentualno odstupanje za normalne alkanane

Table 7. Mean percent deviation for normal alkanes

i	Model	Δn_c	N	$p_{av} [\%]$
1	Meyer–van der Wyk	12–140	32	0,34
2	Gray–Broadhurst	44–140	16	0,09
3	Broadhurst–Hoffman–Frolen–Ross–Lauritzen	11–140	33	0,55
4	Wunderlich	11–140	33	0,56
5	Joback–Reid	2–20*	19	11,28
6	Constantinou–Gani	2–140	42	9,22
7	Kreglewski–Marano–Holder	10–140	34	0,34
8	Wen–Qiang I	2–20*	19	6,84
9	Wen–Qiang II	2–20*	19	9,52

* Izvan naznačenog intervala ugljenikovih atoma modeli nisu primenljivi

Tabela 8. Srednje procentualno odstupanje za sve supstance iz Tabele 6

Table 8. Mean percent deviation for all the substances in Table 6

i	Model	N	$p_{av} [\%]$
1	Joback–Reid	57	10,74
2	Constantinou–Gani	73	9,52
3	Wen–Qiang I	31	10,32
4	Wen–Qiang II	57	8,66

ce iz tabele 6, osim metana. Svi prikazani modeli daju znatna procentualna odstupanja, ali se na osnovu prikazanih vrednosti srednjeg procentualnog odstupanja može zaključiti da Constantinou–Gani (9,52%) i Wen–Qiang II (8,66%) modeli daju najbolje rezultate.

Supstance sa parnim brojem ugljenikovih atoma imaju povišene vrednosti normalne temperature mržnjenja u odnosu na supstance iz istog homologog niza sa neparnim brojem ugljenikovih atoma, zbog lakšeg pakovanja u kristalnu rešetku. Zbog toga dolazi do skokovite promene povišenja vrednosti normalne temperature mržnjenja od supstance do supstance, koja opada sa povećanjem broja ugljenikovih atoma. Ova činjenica prouzrokuje velike poteškoće u formiranju modela za predskazivanje vrednosti normalne temperature mržnjenja supstanci sa malim brojem ugljenikovih atoma.

ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su modeli koji omogućavaju da se na brz i jednostavan način, pomoću najpogodnijeg modela (s obzirom na vrstu supstance) predskaze vrednost normalne temperature mržnjenja. U tu svrhu razvijen je program TFPRED za predskazivanje vrednosti normalne temperature mržnjenja, koji omogućava korišćenje svih devet prikazanih modela. Šema komunikacije programa TFPRED sa potprogramima i dosijeima data je na slici 3. Pomoću glavnog programa



Slika 3. Šema komunikacije programa TFPRED sa potprogramima i dosijeima

Figure 3. Flowchart of the TFPRED program with subroutines and files

učitavaju se podaci potrebni za proračun, izlistava na ekranu spisak raspoloživih modela, ispisuju osnovni podaci odabranog modela i ispisuje rezultat predskazivanja. Svi modeli za predskazivanje vrednosti normalne temperature mržnjenja definisani su u potprogramu TFMOD. Redni broj, naziv, oblik i literaturni izvor modela definisani su u dosijeu TFPMOD.

LITERATURA

- [1] Broadhurst, M.G., Extrapolation of the Orthorhombic n-Paraffin Melting Properties to Very Long Chain Lengths, *J.Chem.Phys.*, **36** (1962) 2578–82
- [2] Constantinou, L., Gani, R., New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds, *AIChE J.*, **40** (1994) 1697–710
- [3] Hoffman, J.D., Frolen, L.J., Ross, G.S., Lauritzen, J.I., On the Growth Rate of Spherulites and Axialites from the Melt in Polyethylene Fractions: Regime I and Regime II Crystallization, *J.Res. NBS*, **79A** (1975) 671–99
- [4] Joback, K.G., Reid, R.C., Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions, *Chem.Eng. Comm.*, **57** (1987) 233–43

- [5] Marano, J.J., Holder, G.D., General Equation for Correlating the Thermophysical Properties of n-Paraffins, n-Olefins, and Other Homologous Series. 2. Asymptotic Behavior Correlations for PVT Properties, *Ind.Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 1895-907
- [6] Meyer, K.H., van der Wyk, A., Les propriétés des polymères en solution. VII. Solubilité des séries homologues et polymères-homologues, *Helv. Chim. Acta*, **20** (1937) 1313-20
- [7] SBANKA, Računski centar, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 2005
- [8] Wen, X., Qiang, Y., Group Vector Space Method for Estimating Melting and Boiling Points of Organic Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002) 5534-7
- [9] Wen, X., Qiang, Y., Group Vector Space (GVS) Method for Estimating Boiling and Melting Points of Hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 286-8
- [10] Wunderlich, B., Czornyj, G., A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene, *Macromolecules*, **10** (1977) 906-13

SUMMARY

CRITICAL REVIEW OF RELATIONS FOR PREDICTING THE NORMAL FREEZING POINT OF ORGANIC COMPOUNDS

(Review paper)

Jovan D. Jovanović, Dušan K. Grozdanić
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

This paper presents empirical relations for predicting the normal freezing point of organic compounds.

Nine relations were tested with 90 organic compounds. The Meyer-van der Wyk and Kreglewski-Marano-Holder models are recommended for normal alkanes, and the Constantinou-Gani and Wen-Qiang II models for all tested organic compounds.

Key word: Normal freezing point • Empirical relations • Normal alkanes • Organic Compounds •

Ključne reči: Normalna temperatura mržnjenja • Empirijske jednačine • Normalni alkani • Organska jedinjenja •