

$C_4H_8O_2$ —масляная кислота	162°,	-
$C_5H_{10}O_2$ —валериановая кислота	175°,	-

и т. д. до $C_{30}H_{60}O_2$ — мелиссиновая кислота, которая расплавляется только при 80° и не имеет вовсе точки кипения, так как она вообще не может улетучиться, не разрушаясь.

Здесь мы видим, таким образом, целый ряд качественно различных тел, образованных простым количественным прибавлением элементов, притом всегда в одном и том же отношении. В наиболее чистом виде это явление выступает там, где все составные элементы изменяют свое количество в одинаковом отношении, как, например, в нормальных парафинах C_nH_{2n+2} ; самый низкий из них метан CH_4 —газ; высший же из известных гексадекан $C_{16}H_{34}$ —твёрдое тело, образующее бесцветные кристаллы, плавящиеся при 21° и кипящие только при 278°. В том и другом ряде каждый новый член образуется прибавлением CH_2 , т.е. одного атома углерода и двух атомов водорода, к молекулярной формуле предыдущего члена, и это количественное изменение молекулярной формулы образует каждый раз качественно отличное тело.

Но эти ряды представляют только особенно наглядный пример: почти повсюду в химии, например на различных окислах азота, на различных кислотах фосфора или серы, мы можем видеть, как “количество переходит в качество”, и этим мнимо запутанное “туманное представление Гегеля”, так сказать, может быть нащупано в вещах и явлениях...».

С момента публикации этой книги Ф.Энгельса прошло почти 150 лет, в течение которых этот пример рассматривался, обсуждался и цитировался философами, математиками и химиками. Единственное, что не было сделано - это математическое описание данного примера.

Попробуем описать зависимость температуры кипения ряда *n*-алканов (другое название - ряд нормальных парафинов) от числа атомов углерода в молекулярной цепи (N_C).

При описании необходимо учитывать следующее. Во-первых, описывающая функция должна быть дискретной, поскольку аргумент N_C (число атомов углерода) может принимать только неотрицательные целые значения. Во-вторых, область определения функции должна располагаться на всей положительной числовой полуоси ($1 \leq N_C < \infty$), поскольку длина углеводородной цепи теоретически не ограничена и может быть очень велика

(например, у полимера). В-третьих, поскольку рассматриваемая зависимость **монотонна** (см. ниже рис.1), но в некоторой её области **незаметно** происходит появление нового качества - начинается **кипение с разложением**, описывающая функция должна иметь **скрытую сингулярную** точку при некотором критическом значении аргумента $N_C=N_k$, или, другими словами, точку **устранимого разрыва 1-го рода** (когда пределы функции справа и слева от точки разрыва равны и имеют конечные значения). Таким свойством обладают вероятностные D -функции, уникальные свойства которых подробно описаны в книге автора [2, глава 7]. Для описания зависимостей температур кипения органических соединений от длины углеводородной цепи выбрана вероятностная D -функция

$$D\langle t \rangle = t^{\left(\frac{a}{1-t}\right)}; \quad (1)$$

где t – D -развёрнутый аргумент, a - гомотопический показатель степени.

Рассматриваемые зависимости описываются физической локализованной функцией вида:

$$T = (T_m - T_0) \cdot t^{\left(\frac{a}{1-t}\right)} + T_0; \quad (2)$$

где T_0 - температура кипения первого члена гомологического ряда; T_m - предельная температура, при которой происходит полная термодеструкция органического соединения; T – температура кипения члена гомологического ряда с числом атомов углерода в цепи N_C и характеризуемого D -развёрнутым параметром

$$t = \frac{N_C - N_0}{N_k - N_0}; \quad (3)$$

где N_0 - число атомов углерода в цепи первого члена гомологического ряда; N_k - число атомов углерода в цепи члена гомологического ряда, начиная с которого происходит кипение **с разложением**.

Если подставить в формулу ряда n -алканов C_nH_{2n+2} значение $N_C=0$, то “нулевым” членом ряда оказывается водород (H_2), тогда $T_0=20,35$ К (температура кипения водорода) и $N_0=0$. Выражение для развёрнутого локализованного аргумента примет вид:

$$t = \frac{N_C - N_0}{N_k - N_0} = \frac{N_C}{N_k}; \quad (4)$$

По данным, взятым из “Справочника химика” [3] для водорода и *n*-алканов с числом атомов углерода от $N_C=0$ до $N_C=35$, методом последовательных приближений рассчитаны значения параметров, входящих в уравнения (2) и (4), а также величина коэффициента линейной корреляции R^2 между справочными и расчётными значениями температур кипения. Результаты расчётов представлены в табл.1.

Табл.1. Параметры физической *D*-функции, описывающей зависимость температуры кипения *n*-алканов от числа атомов углерода в молекуле (при $P=760$ мм рт.ст.).

N_0	N_k	T_0, K	T_m, K	a	R^2
0	17	20,35	1414	0.915	0,9996

Видно, что корреляция между справочными и расчётными данными очень хорошая (коэффициент корреляции R^2 близок к единице), то есть показательно-степенная *D*-функция (2) хорошо описывает рассматриваемую зависимость, что видно также из рис.1.

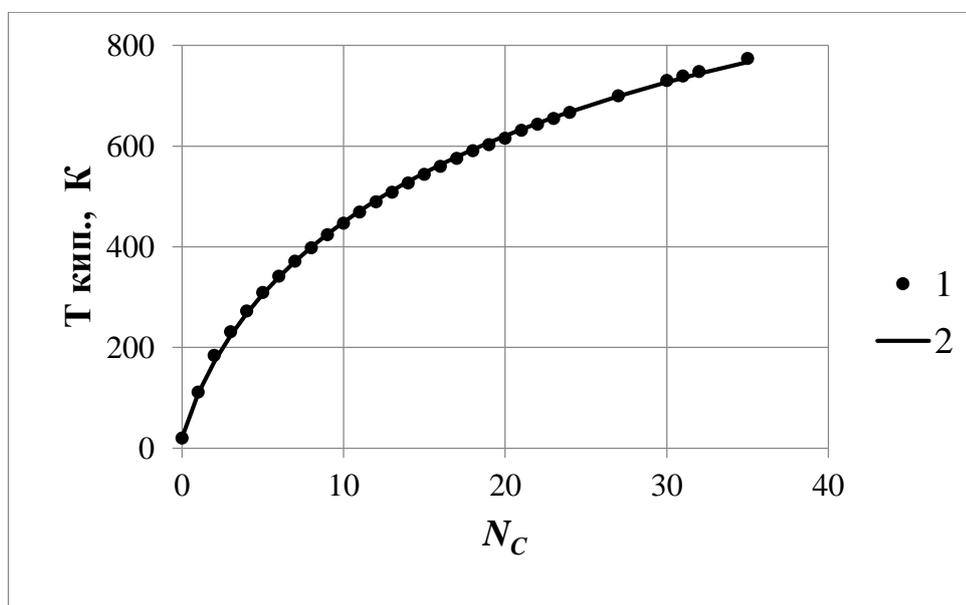


Рис.1. Зависимость температуры кипения *n*-алканов при нормальном давлении от числа атомов углерода в молекуле:

1- справочные данные из [3]; 2 - расчёт по формуле (2).

Рассматриваемая функция является дискретной, и расчётные значения показаны на рисунках сплошной линией исключительно для наглядности.

Величина $T_m=1414$ К (1140,85°C) является, очевидно, температурой *полного пиролиза* *n*-алканов по уравнению реакции:



Вместе с тем, в области малых значений N_C (в самом начале гомологического ряда) наблюдаются высокая погрешность описания: 2,26% для метана, 6,88% для этана, 3,42% для пропана и 2,03% для бутана. Для *n*-алканов с большей длиной молекулы погрешность описания существенно ниже - порядка 0,5%. Чтобы выяснить причину таких отклонений было проведено сравнение справочных данных из пяти разных литературных источников (табл.2). Для удобства сравнения все температуры приведены к шкале Кельвина. Из табл.2 видно, во-первых, что большинство авторов стараются не приводить данные о температурах кипения *n*-алканов с числом атомов углерода больше 17-20, поскольку у них наблюдается кипение с *разложением*. Во-вторых, расхождение данных для первых пяти членов ряда в разных литературных источниках не превышает 0,2% - для метана, 0,016% - для этана, 0,061% - для пропана, 0% - для бутана и 0,049% для пентана. То есть, эти расхождения гораздо менее значительны, чем отклонение результатов расчёта по формуле (2) от справочных данных.

Таблица 2. Температуры кипения *n*-алканов (при P=760 мм рт.ст.).

Число атомов углерода в молекуле	Температура кипения, К, по данным источника				
	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
1	111,57	111,65	111,45	-	111,42
2	184,52	184,55	184,55	-	184,52
3	231,09	231,05	230,95	-	231,08
4	272,65	272,65	272,65	-	272,65
5	309,22	309,25	309,25	309,1	309,22
6	341,89	341,85	341,85	341,9	341,89
7	371,58	371,55	371,55	371,58	371,58
8	397,82	398,75	398,75	398,9	398,81

Продолжение табл.2.

9	423,95	422,65	423,85	423,95	423,94
10	447,15	446,15	447,15	447,27	447,27
11	469,04	467,65	468,95	469,04	469,13
12	489,15	487,65	489,45	489,43	489,43
13	508,55	507,15	503,15	-	508,62
14	526,67	525,65	524,15	-	526,74
15	543,75	543,65	541,15	-	543,89
16	559,94	560,65	553,15	559,94	560,2
17	575,85	576,15	576,15	-	575,71
18	590,55	590,15	603,15	-	590,53
19	603,15	603,15	-	-	604,7
20	615,85	-	-	-	618,27
21	631,55	623,65	-	-	-
22	643,15	649,15	-	-	-
23	655,15	639,65	-	-	-
24	667,15	659,55	-	-	-
25	-	663,45	-	-	-
26	-	672,95	-	-	-
27	700,15	683,75	-	-	-
28	-	685,65	-	-	-
29	-	694,95	-	-	-
30	730,15	-	-	-	-
31	739,15	-	-	-	-
32	748,15	-	-	-	-
35	774,15	-	-	-	-

Дальнейший анализ возможных причин такого поведения рассматриваемой функции позволяет сделать следующее предположение.

Формула, используемая для описание гомологического ряда *n*-алканов - C_nH_{2n+2} , отражает лишь гомологию *химического состава* их молекул, но не учитывает *структуру* молекул. При записи формулы гомологического ряда *n*-алканов в виде $CH_3-(CH_2)_q-CH_3$, где *q* - число метиленовых звеньев в молекуле *n*-алкана, сразу же становится ясно, что требование *гомологии структуры* вынуждает отбросить и водород, и метан как начальные члены ряда. Начальным (“нулевым”) членом ряда, обладающим и химической, и структурной гомологией, является этан ($q=0$). Соответственно, $N_0=2$. Ниже представлены результаты расчётов, проведённых с учётом вышеизложенного.

Табл.3. Результаты расчётов с этаном (C₂H₆) в качестве “нулевого” члена гомологического ряда *n*-алканов.

№ источника	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
T_0	184,52	184,55	184,55	184,52	184,52
T_m	1464,4	1457,5	1455,8	1463,6	1462,4
N_0	2	2	2	2	2
N_k	19	19	19	19	19
a	1,1111	1,1111	1,1111	1,1111	1,1111
R^2	0,9999	0,9998	0,9996	0,9999	1,0000
$\varepsilon, \%$ (для C ₂ H ₆)	0,62	0,69	0,68	-	0,65

Видно, что при таком варианте расчётов, погрешность расчёта для этана уменьшается в 10 раз (с 6,88% до 0,62-0,69%), а коэффициент корреляции возрастает с 0,9996 до 0,9999 (при расчёте по данным [3]).

Важно отметить ещё один момент. Известно, что температура кипения жидкостей сильно зависит от давления. Проведена проверка применимости формулы (2) при давлениях, отличающихся от нормального. Данные о температурах кипения *n*-алканов при различных давлениях взяты из книги

Д.Р.Стэлла “Таблицы давления паров индивидуальных веществ” [4], а данные о критических температурах – из книги Н.Б.Варгафтика “Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей” [7]. Результаты расчётов представлены в табл.4 и на рис.2.

Табл.4. Влияние давления на величины параметров, входящих в уравнение (2) для гомологического ряда *n*-алканов.

Давление	10 мм рт.ст.	100 мм рт.ст.	760 мм рт.ст.	Критическое
T_0	130,25	153,85	184,55	305,5
T_m	1320,1	1344,1	1457,5	1384,6
N_0	2	2	2	2
N_K	28	21	19	14
a	1,0500	1,1111	1,1111	1,0220
R^2	0,9997	0,9999	0,9998	0,9998

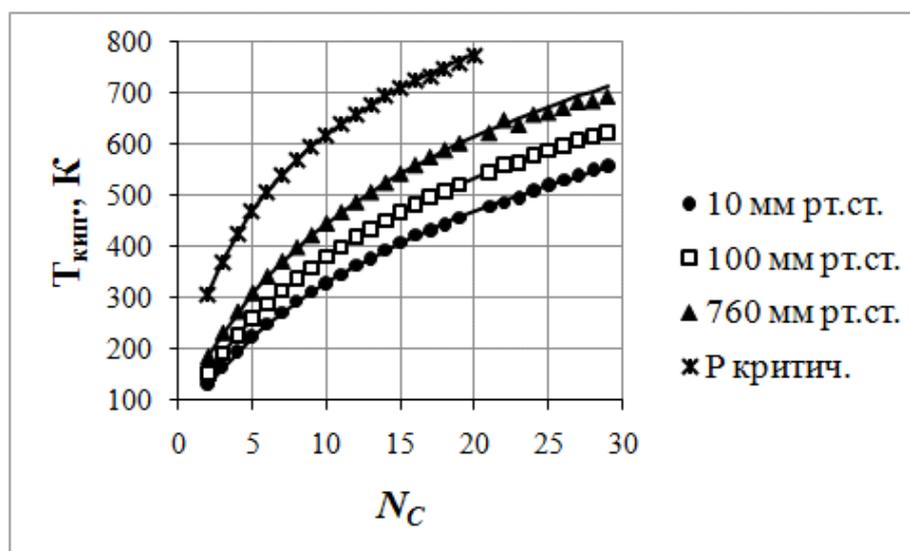


Рис.2. Зависимость температуры кипения *n*-алканов от числа атомов углерода в молекуле при разных давлениях: точки - справочные данные; сплошные линии - расчёт по формуле (2).

Видно, что формула (2) справедлива в широком интервале давлений. Неожиданным является факт, что она справедлива и для критических температур, поскольку разные члены гомологического ряда *n*-алканов имеют разные величины критических давлений: например, у этана (C_2H_6) $P_K=41,14$ бар, а у гексадекана ($C_{16}H_{34}$) $P_K=16,2$ бар. Напротив, ожидаемым является тот

факт, что *критическое число* атомов углерода в молекулах *n*-алканов (N_K) уменьшается с ростом давления. Рост давления приводит к росту температуры кипения, а её рост увеличивает вероятность термодеструкции молекулы углеводорода, то есть явление *кипения с разложением* становится характерным для молекул с меньшей длиной углеродной цепи.

Аналогичные расчёты проведены для гомологического ряда спиртов, описываемого формулой $H-C_nH_{2n+1}OH$. Данные взяты из книги Д.Р.Стэлла “Таблицы давления паров индивидуальных веществ” [4].

Табл.5. Влияние давления на величины параметров, входящих в уравнение (2) для гомологического ряда спиртов.

Давление	10 мм рт.ст.	100 мм рт.ст.	760 мм рт.ст.
T_0	270,85	308,05	351,55
T_m	1313	1287	1222
N_0	2	2	2
N_K	40	24	13
a	1,118	1,270	1,500
R^2	0,9996	0,9995	0,9994

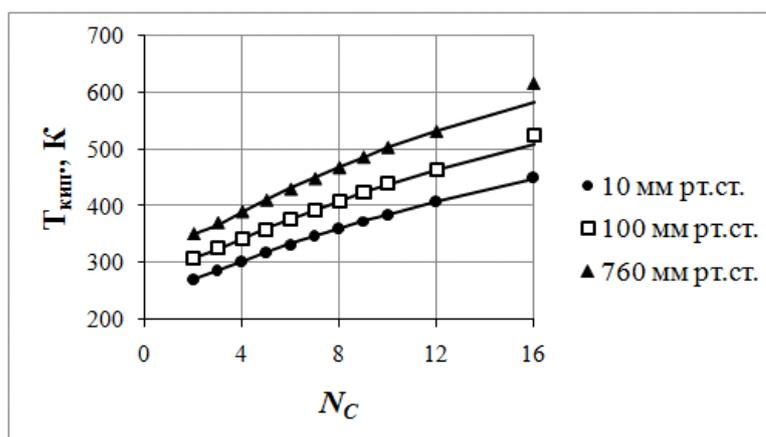


Рис.3. Зависимость температуры кипения спиртов от числа атомов углерода в молекуле при разных давлениях: точки - справочные данные; сплошные линии - расчёт по формуле (2).

Видно, что формула (2) справедлива в широком интервале давлений и для гомологического ряда спиртов.

Аналогичные расчёты проведены для гомологического ряда *n*-алкиламинов, описываемого формулой $H-C_nH_{2n+1}NH_2$. Данные о температурах кипения при нормальном давлении взяты из “Справочника химика” [3] и из книги Д.Р.Стэлла “Таблицы давления паров индивидуальных веществ” [4].

Таблица 6. Параметры функции (2) для ряда *n*-алкиламинов (P=760 мм рт.ст.).

N_0	N_k	T_0, K	T_m, K	a	R^2
1	15	265,65	1512,3	1,37	0,9997

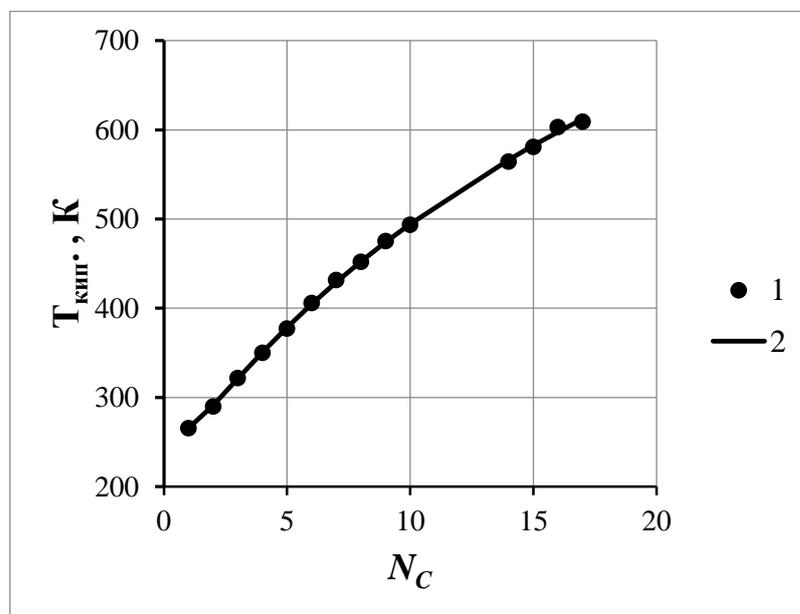


Рис.4. Зависимость температуры кипения *n*-алкиламинов от числа атомов углерода в молекуле: 1 - справочные данные; 2 - расчёт по формуле (2).

Видно, что формула (2) справедлива и для гомологического ряда *n*-алкиламинов.

Рассмотренные примеры показывают, что вероятностная *D*-функция (1) действительно является математическим описанием закона перехода количественных изменений в качественные. Рост длины углеродной цепи органических соединений выше некоторого критического значения приводит к *неочевидному* (поскольку зависимость $T_{кип.}$ от N_C остаётся *монотонной*) появлению у них нового свойства - *кипению с разложением*, что с высокой точностью и описывается рассматриваемой *D*-функцией.

Для изучения приведённого выше примера с точки зрения философских категорий "устойчивость" и "изменчивость", рассмотрим подробнее свойства вероятностной D -функции (1). Чтобы эта функция была графически представима на всей области определения ($0 \leq t \leq \infty$), рассмотрим её представление как функции D -свёрнутого локализованного аргумента:

$$y = \left(\frac{x}{1-x} \right)^{\left[\frac{a \cdot (1-x)}{1-2 \cdot x} \right]}; \quad (5)$$

где
$$x = \frac{t}{t+1}.$$

Очевидно, что эта функция *структурно* устойчива - её изменения могут происходить только за счёт изменений гомотопического показателя степени a . И это подтверждается данными рис.5, где показано изменение вероятностной D -функции для гомологического ряда спиртов при изменении давления. Видно, что функция изменяется *гомотопически* (без смещения её концов). В случае, когда гомотопический показатель степени a практически не изменяется при изменении давления, как это было обнаружено для ряда n -алканов, функция становится *инвариантной* - все точки ложатся практически на одну кривую (рис.6).

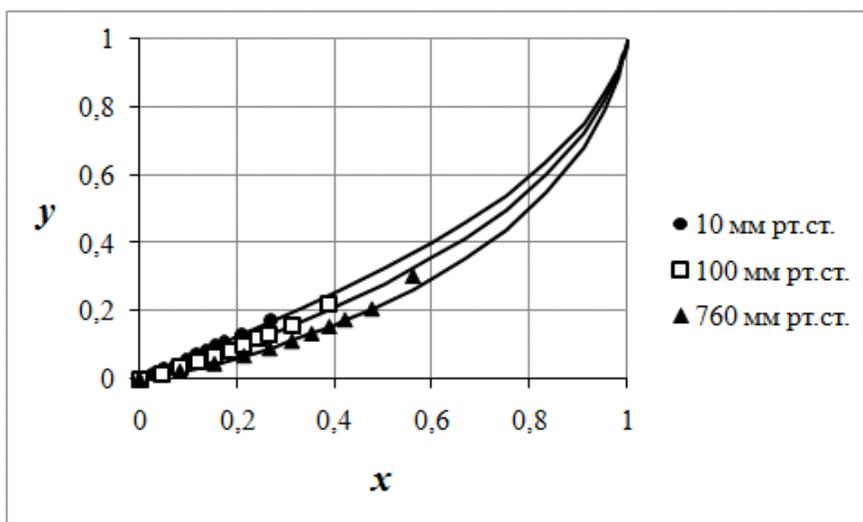


Рис.5. Изменение вероятностной D -функции температур кипения гомологического ряда спиртов при изменении давления: точки - справочные данные; линии - расчёт по формуле (5).

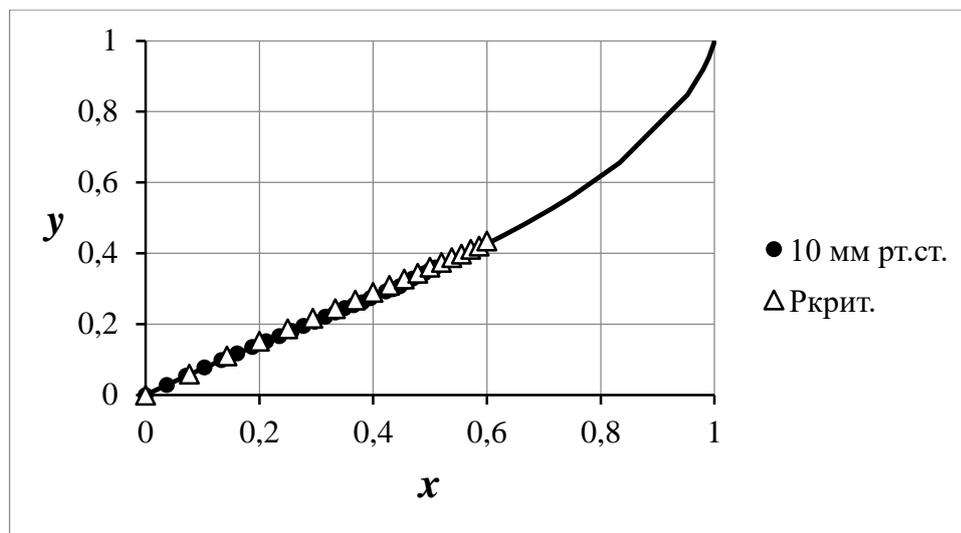


Рис.6. Изменение вероятностной D -функции температур кипения гомологического ряда n -алканов при изменении давления: точки - справочные данные; линии - расчёт по формуле (5).

Таким образом, вероятностная D -функция (5) наглядно демонстрирует *диалектическое* единство устойчивости и изменчивости: она *структурно* устойчива и *гомотопически* изменчива. Наличие только *гомотопического* показателя степени обуславливает её эволюционный (монотонный) характер.

Вышеизложенное позволяет сделать вывод: *Вероятностная D -функция (1) является математическим описанием скрытого перехода количественных изменений в качественные.*

Наглядным примером **явного** перехода количественных изменений в качественные может служить явление альтернации, наблюдаемое, например, для температур плавления гомологических рядов органических соединений. Разделение этих рядов на группы соединений с чётным и нечётным числом атомов углерода проявляется не только в температурах плавления, но и во многих других свойствах.

Очевидно, что явление альтернации известно достаточно давно, а публикации, посвящённые данному явлению появляются до настоящего времени [8 - 10]. Но до сих пор никем **не предложено математическое описание** этого явления.

Установлено, что зависимость температуры плавления гомологических рядов органических соединений от числа атомов углерода описывается вероятностной локализованной функцией, представляющей собой сумму двух дискретных D -функций:

$$y = D_1 \langle t_1 \rangle + D_2 \langle t_2 \rangle = |t_1|^{\left[\frac{m}{(1-t_1)^u} \right]} + k \cdot \{(-t_2)^{[a \cdot (1-t_2)]}\}^{\left[\frac{1}{b \cdot (1+t_2)} \right]}, \quad (6)$$

где
$$t_1 = \left(\frac{N-N_0}{N_k-N_0} \right)^n; \quad t_2 = N - N_a; \quad u = \frac{c}{d};$$

N, N_0, N_k – текущее, минимальное и критическое число атомов углерода в радикале молекулы; N_a – число атомов углерода, с которого начинается альтернация;

$$y = \frac{t_{\text{пл}} - t_{\text{пл } 0}}{t_{\text{пл } \max} - t_{\text{пл } 0}};$$

$t_{\text{пл } 0}$, $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{пл } \max}$ – минимальное, текущее и максимальное значения температуры плавления.

Функция $D_1(t_1)$ в формуле (6) содержит *мутационный* показатель степени u , имеющий *нечётное значение*, и в некоторых случаях имеет *аналитическое продолжение влево*, поэтому её основание берётся как модуль аргумента $|t_1|$, который представляет собой *степенную функцию*.

Функция $D_2(t_2)$ в формуле (6) описывает вклад альтернации. Показатели степени представлены в виде несократимых дробей a/b и $u = c/d$ для выполнения условия их *нечётности*, и их составляющие разнесены в формулах для обеспечения выполнения правильной последовательности операций в программе Excel.

Типы и формулы рассмотренных гомологических рядов представлены в табл.7.

Табл.7. Гомологические ряды органических соединений.

№ ряда	Гомологический ряд	Формула ряда	Источники данных
1	<i>n</i> -Алканы	$C_N H_{2N+2}$	[8 с.35-36]; [10 с.177]; [11]
2	<i>n</i> -Алкиламины	$C_N H_{2N+1} NH_2$	[3]; [4 с.9-13]; [12 с.299-302]; [13, Амины]
3	Дикарбоновые кислоты	$HCOO(CH_2)_N COOH$	[8 с.337]
4	Монокарбоновые кислоты	$C_N H_{2N+1} COOH$	[3]; [11 с.326]; [8 с.242]; [14, с.453]; [13, Карбоновые кислоты]

Табл.8. Температуры плавления *n*-алканов.

N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$
1	-182,48	13	-5,2	24	50,6
2	-183,27	14	5,863	25	54
3	-187,69	15	9,93	27	58,9
4	-138,35	16	18,17	30	65,8
5	-129,72	17	21,98	31	68
6	-95,32	18	28,18	32	70
7	-90,61	19	32	35	74,6
8	-56,8	20	36,8	50	92,1
9	-51	21	40	60	98,9
10	-29,66	22	44	70	105,25
11	-25,9	23	47,5	100	115,4
12	-9,595				

Табл.9. Температуры плавления *n*-алкиламинов.

N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$
1	-94	7	-23	13	27
2	-80,6	8	-1	14	37
3	-83	10	17	15	36,5
4	-50,5	11	16,5	16	46
6	-19	12	27,5	18	52,9

Табл.10. Температуры плавления дикарбоновых кислот.

N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$
0	189,5	4	153	8	134
1	133	5	105,5	9	110
2	183	6	140	10	126
3	97,5	7	108	11	112

Табл.11. Температуры плавления монокарбоновых кислот.

N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$	N_C	$t_{пл}, ^\circ C$
0	8,4	8	12,5	16	61
1	16,6	9	27	17	69,6
2	-22	10	29	18	66,5
3	-7,9	11	44	19	75,5
4	-34,5	12	44,5	21	74
5	-2	13	58,8	24	84
6	-10,5	14	52		
7	16	15	62,9		

Результаты определения методом последовательных приближений параметров функции (6) приведены в табл.7.

Табл.. Параметры D -функции (6) рассмотренных гомологических рядов.

№ ряда	1	2	3	4
N_0	0	0	0	4
N_k	2	1	2	-4
N_a	2	1	0	0
$t_0, ^\circ\text{C}$	-185	-94	11,03	-33,5
$t_m, ^\circ\text{C}$	133,5	116	189,4	182
k	-0,045	0,045	0,403	0,063
m	3,127	6	0,555	1
n	1	1	1	1,133
a	9	7	1	11
b	11	17	1	19
c	15	15	39	1
d	11	11	91	1
R^2	0,9995	0,9984	0,9965	0,9863

Ниже на рисунках представлены справочные данные (точки) и результаты расчётов по формуле (6) (пунктирные линии), а также степень корреляции между ними и длина рассмотренных рядов.

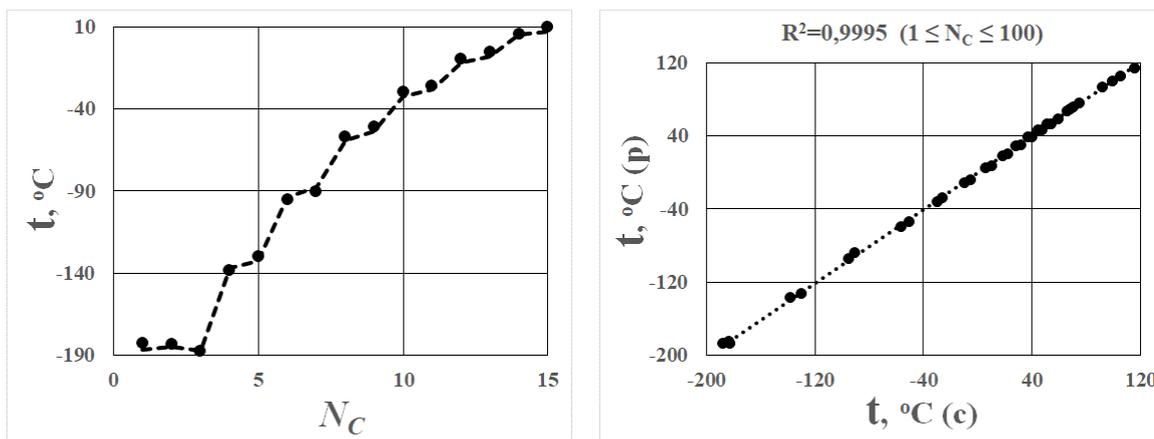


Рис.7. Зависимость температуры плавления n -алканов от числа атомов углерода в молекуле и корреляция между справочными и расчётными значениями температур плавления.

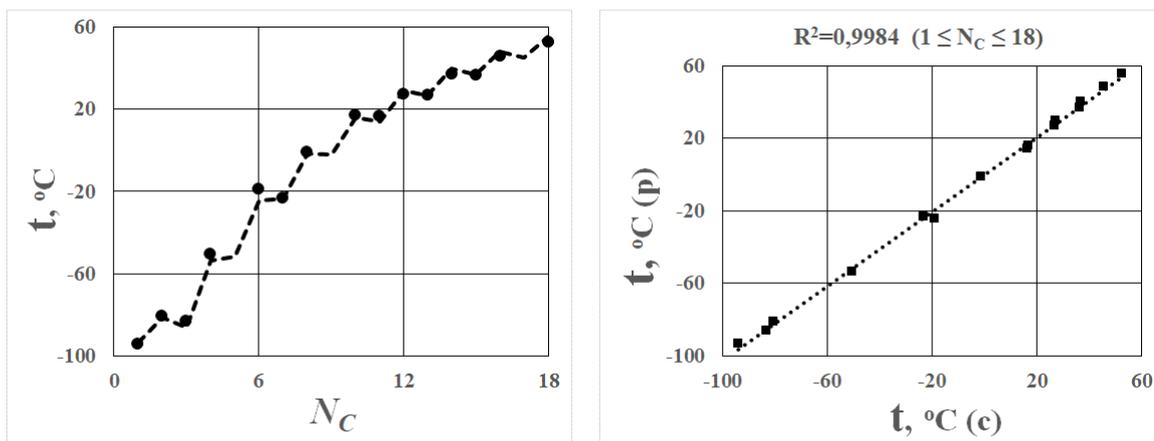


Рис.8. Зависимость температуры плавления *n*-алкиламинов от числа атомов углерода в молекуле и корреляция между справочными и расчётными значениями температур плавления.

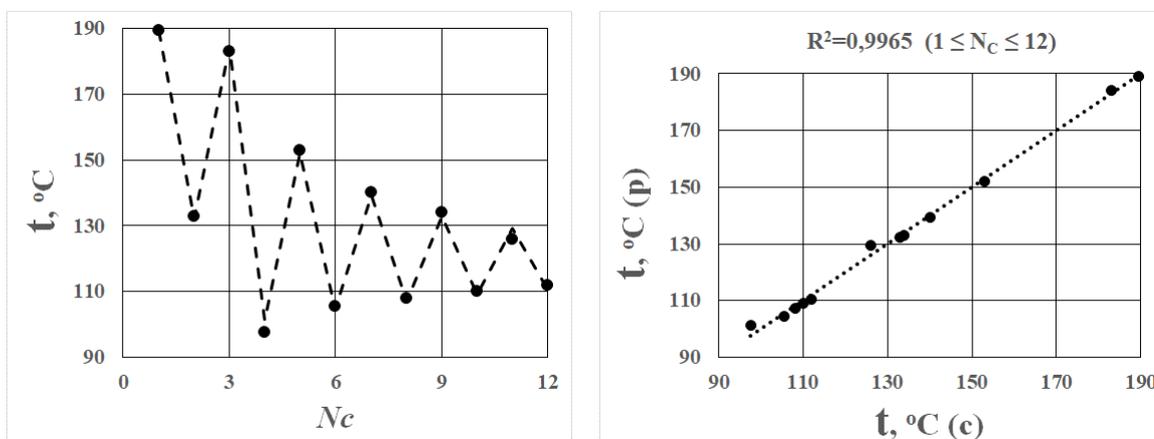


Рис.9. Зависимость температуры плавления дикарбоновых кислот от числа атомов углерода в радикале и корреляция между справочными и расчётными значениями температур плавления.

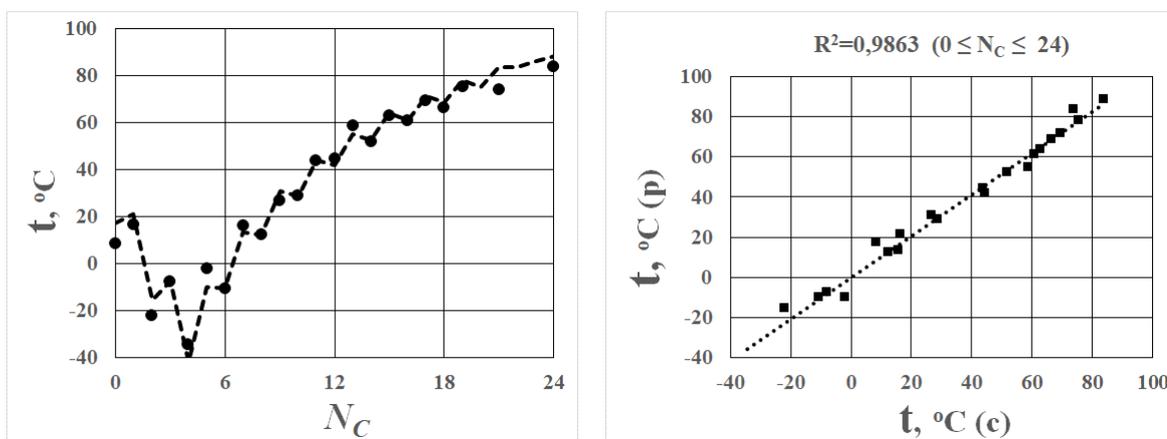


Рис.10. Зависимость температуры плавления monocarбоновых кислот от числа атомов углерода в радикале и корреляция между справочными и расчётными значениями температур плавления.

Из данных рисунков видно, что *D*-функции хорошо описывают даже *множественные явные* переходы количества в новое качество.

Свойства *альтернирующих D*-функций (как и свойства других типов *D*-функций) подробно описаны в книге автора [2].

Литература

1. Ф.Энгельс. Анти-Дюринг. - М., Гос. изд-во политической литературы, 1950 г., 376 с.
2. Н.И.Дуванков. Прикладная логика. – М., «ОнтоПринт», 2022, 784 с.
3. Справочник химика, под ред.Б.П.Никольского, 2-е изд., т.2. - М.-Л., “Химия”, 1964 г., 1168 с.
4. Д.Р.Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. - М., Изд-во иностранной литературы, 1949 г., 72 с.
5. Л.Физер, М.Физер. Органическая химия. 2-е изд., т.1. - М., “Химия”, 1970 г., 688 с.
6. Б.В.Иоффе. Рефрактометрические методы химии. 2-е изд. - Л., “Химия”, 1974 г., 400 с.
7. Н.Б.Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. - М., “Наука”, 1972 г., 720 с.
8. П.Каррер. Курс органической химии. – Л., Гос. научно-техническое изд-во химической литературы, 1960, 1216 с.
9. И.А.Леенсон. Чёт или нечёт. Занимательные очерки по химии. – М., “Химия”, 1987, 176 с.
10. В.Н.Сафронов. Всеобщий периодический закон в биологии и в других гомологичных объект-системах. – “Академия Тринитаризма”, М., Эл № 77-6567, публ.17400, 01.04.2012, URL: <http://trinitas.ru/rus/doc/0016/001c/1945-sfr.pdf>, 31 с.
11. Химическая энциклопедия, т.2, под ред. И.Л.Кнунянца. – М., “Советская энциклопедия”, 1990, 671 с. (с.428: Колебательные реакции).
12. Физические величины. Справочник под ред. И.С.Григорьева и Е.З.Мейлихова. - М., “Энергоатомиздат”, 1991, 1232 с.

13. URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>. Амины. Монокарбоновые кислоты.

14. Химическая энциклопедия, в 5-ти т. под ред. И.Л.Кнунянца, т.3 - М., "Советская энциклопедия", 1992, 639 с.