



KEMIJA U NASTAVI

Uređuje: Nenad Raos

Što nam mogu reći vrelišta alkana?

DOI: 10.15255/KUI.2015.039
 KUI-15/2016
 Stručni rad
 Prispjelo 21. kolovoza 2015.
 Prihvaćeno 16. rujna 2015.

N. Raos*

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
 Ksaverska cesta 2, p.p. 291
 10 001 Zagreb

|| Sažetak

Usporedba vrelišta alkana može biti dobar povod da se učenici upoznaju sa zasadama organske, primijenjene i teorijske kemije, od problema ukapljivanja prirodnog plina do pojmova poput strukturne izomerije, homolognog niza, pa i s teorijom grafova u kemiji. Stoga pitanje vrelišta alkana može biti dobra tema za problemski pristup nastavi kemije u našim srednjim školama.

|| Ključne riječi

Nastava kemije, periodni sustav elemenata, teorija grafova u kemiji, Wienerov broj, Wienerov indeks

Uvod

Prva četiri alkana (metan, etan, propan i butan) su plinovi, sljedećih 13 (od C_5H_{12} do $C_{17}H_{36}$) su tekućine, a od $C_{18}H_{38}$ nadalje su čvrste tvari. Drugim riječima (i točnije!) vrelište metana je -162 , etana -89 , propana -42 , a butana 1 °C. Pentan je tekućina jer mu je vrelište više od sobne temperature, a opet dovoljno nisko (36 °C) da i u mlakoj vodi proključa. Heptan već dostiže vrelište vode (98 °C), da bi već sljedeći članovi homolognog niza (oktan (126 °C), nonan (151 °C), dekan (174 °C)...) bile "teško hlapljive tekućine".

Prva i neposredna posljedica ovog prirodnog zakona (da vrelište i talište u homolognom nizu alkana raste) je upotreba prirodnog (zemnog) plina. Plin koji do nas dolazi plinovodom je u 99 postotaka metan, no onaj koji dolazi stlačen i ukapljen u plinskim bocama je smjesa butana (75 %) i propana (25 %). Razlog tome je očit: da bi se metan ukapljio, treba ga ohladiti ispod -162 °C, što se čini tek kada se ukaže potreba njegova transporta LNG-brodovima (LNG, *liquid natural gas*, engl. tekući prirodni plin), dok butan može biti tekućina već pri sobnoj temperaturi ako mu se tlak poveća na 2,2 bar.

Druga posljedica razlike vrelišta alkana više je teoretska. Alkani tvore homologni niz, što znači da relativna mole-

kulska masa od jednog do drugog člana skokovito raste za 14 ili, drugim riječima, za masu jedne metilenske (CH_2) skupine. Pojam homolognog niza nije vezan samo za alkane, premda je kod njih najočitiji. Poznati su homologni nizovi alkohola (metanol, etanol, propanol, butanol...), monokarboksilnih kiselina (metanska, etanska, propanska, butanska...), dapače amina, pa i aminokiselina. Od njih se samo prva, 2-aminopropanska kiselina ili alanin, pojavljuje u bjelančevinama, dok su druge – 2-aminobutanska, 2-aminopentanska i 2-aminoheksanska – više kuriozitet kemijskog laboratorija.

Sve te nizove karakterizira jedno: kemijska i fizička svojstva kontinuirano se mijenjaju od nižih prema višim članovima. Tako se prva četiri člana homolognog niza alkohola (od metanola do butanola) miješaju s vodom u svim omjerima, dok su viši članovi sve manje topljivi u vodi, da bi na kraju postali praktički netopljivi (slična zakonitost vrijedi i za monokarboksilne kiseline). Štoviše, upravo je uočavanje homolognih nizova u organskoj kemiji potaklo u 19. stoljeću kemičare (Pettenkofer) da potraže slične zakonitosti i u anorganskoj kemiji, što ih je na kraju dovelo do otkrića periodnog sustava elemenata.^{1,2} Mendeljejev ide čak tako daleko da kaže:

Sve usporedbe koje sam u tom smjeru učinio dovele su me do zaključka kako veličina atomske težine određuje narav elemenata, baš kao što težina molekula određuje svojstva i mnoge reakcije složenih tijela [kemijskih spojeva].³

* Dr. sc. Nenad Raos
 e-pošta: raos@imi.hr

Danas znamo da atomska masa ("težina") ne određuje svojstva kemijskog elementa, nego su ona ovisna o njegovu rednom ili protonskom broju (naboju jezgre). Ta dva viđenja periodičnosti dovela su s jedne strane do mnogih kontroverzi ("anomalije periodnog sustava"), a s druge do razlikovanja povijesnog ("empirijskog") i suvremenog ("kvantnomehantičkog") PSE.⁴ No obje prirodne zakonitosti, homologni nizovi u organskoj i PSE u anorganskoj kemiji, ukazuju na dublji znanstveno-filozofski problem odnosa povezanosti (korelacije) i uzročnosti (kauzalnosti). Ako su dvije pojave međusobno povezane to samo po sebi ne govori koja pojava koju uzrokuje, a sama činjenica povezanosti nipošto ne isključuje mogućnost da obje pojave imaju neki treći, zajednički a počesto i skriveni uzrok.* Tako je i s homolognim nizom alkana. Njihovo vrelište ne raste s porastom molekularne mase, nego zapravo s porastom broja ugljikovih i vodikovih atoma. Ne samo to. Na vrelište utječe i način povezivanja atoma, jer se također vidi kako razgranatiji ugljikovodici vriju pri nižim temperaturama. Uzmimo za primjer izomere pentana: dok pentan ima vrelište 36 °C, 2-metilbutan vrije na 27 °C, a visoko razgranati 2,2-dimetilpropan na 9,5 °C.

Svođenje konstitucijske formule na jedan broj

Kako da sustavno poveže vrelišta alkana s njihovom strukturom (konstitucijom), prvi se dosjetio 1947. godine američki kemičar Harry Wiener. Došao je na zamisao da zbroji sve udaljenosti, izražene kao broj kovalentnih veza između ugljikovih atoma u molekuli ugljikovodika, pa da onda taj broj (zbroj) korelira s njihovim vrelištem. Dobiveni je broj nazvao "brojem putova" (*path number*), a definirao ga je kao "sumu udaljenosti između bilo koja dva ugljikova atoma u molekuli, u smislu najmanjeg broja veza između dva ugljika."⁵ To je bila vrlo osebujna primjena topološke analize (teorije grafova) u kemiji, jer se dotada kemijska teorija grafova primjenjivala samo za prebrojavanje izomera.⁶

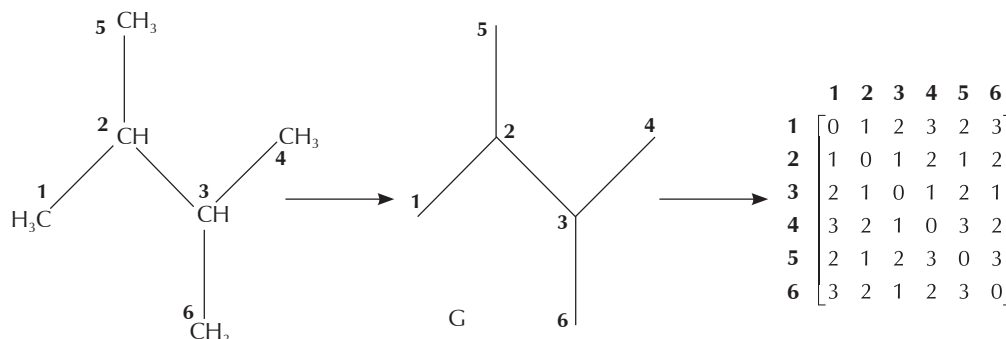
Danas je teorija grafova vrlo razvijena grana teorijskog računarstva, teorijske kemije i, dakako, matematike. U kemiji se ne koristi samo Wienerov *path number* (danas poznatiji kao Wienerov broj ili Wienerov indeks, W), nego na stotine drugih sličnih topoloških indeksa koji nalaze primjenu u izračunavanju mnogih kako fizičkih tako i kemijskih svojstava kemijskih spojeva.^{7,8} U pozadini svih tih indeksa leži temeljna misao da se svojstva spojeva mogu izvesti iz konstitucijske formule njihovih molekula.^{9,10} U toj grani teorijske kemije prednjače hrvatski znanstvenici, čemu svjedoči i već tri desetljeća (od 1986.) kontinuiranog održavanja znanstvenog skupa za teorijsku kemiju, posebice teoriju grafova u Dubrovniku (*The Dubrovnik International Course and Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry and Computer Science*, poznatiji pod kraticom MATH/CHEM/COMP).¹¹

No vratimo se Wienerovu broju. Njega je vrlo lako izračunati za male molekule. Etan ima dva ugljikova atoma i jednu vezu među njima. Njegov je Wienerov broj stoga jednak jedinici ($W = 1$). Propan ima dva para atoma udaljena jednom vezom i jedan par atoma udaljen dvije veze ($W = 2 \times 1 + 2 = 4$). Na sličan način možemo izračunati Wienerov broj butana ($W = 10$) i njegova izomera 2-metilpropana ($W = 9$). Vidimo da Wienerov broj raste s brojem ugljikovih atoma, a pada sa stupnjem razgranatosti. Baš kao što sam rekao za vrelišta alkana u prethodnom odlomku.

Za izračunavanje Wienerova broja većih molekula, a posebice ako se pri tome primjenjuju računalni programi, nužno je najprije prevesti konstitucijsku formulu u graf, a potom graf u matricu udaljenosti (slika 1). U tom se slučaju Wienerov broj izračunava po jednostavnoj formuli:

$$W = \frac{1}{2} \sum D_{ij}(G),$$

gdje $D_{ij}(G)$ označava topološku udaljenost atoma i i j grafa G ($W = 29$ za 2,3-dimetilbutan, slika 1). Drugim riječima, treba zbrojiti sve elemente matrice, a potom ih podijeliti s dva, ili – jednostavnije – zbrojiti samo elemente gornjeg ili donjeg trokuta matrice (jer matrica je simetrična).



Slika 1 – Konstitucijska formula 2,3-dimetilbutana, njegov graf (G) i iz grafa izvedena matrica udaljenosti
Fig. 1 – Constitutional formula of 2,3-dimethylbutane, its graph (G) and distance matrix

* O tome se može dati mnoštvo primjera, no meni je najdraži onaj koji sam pročitao u Herodotovoj Povijesti. Egipćani su vjerovali, piše "otac povijesti", kako je zimi sunce niže na nebu zato jer se povlači u toplije krajeve kada sa sjevera počnu puhati hladni vjetrovi. Očito je da prva pojava nije uzorkovana drugom, nego druga prvom ili – najtočnije – obje su pojave uzrokovane trećom, naginjanjem Zemljine osi.

Znanstvena numerologija

Problem s Wienerovim brojem, a još više s drugim topološkim indeksima, je u tome što se pravo ne zna što oni znače. Drugim riječima, oni jesu *korelirani* s fizičko-kemijskim svojstvima, ali nije jasno na koji ih način *uzrokuju* (ako ih uopće uzrokuju). Stoga topološka analiza, s pravom ili nepravom, izaživa dvojbe kemičara koji u njoj često vide više igru brojevima negoli egzaktnu znanstvenu metodu.^{12,13} Kada je jedan naš znanstvenik (Z. B. Maksić) napisao kako je metoda grafova u kemiji “primitivna”, naš se vodeći istraživač u tom području Milan Randić našao ponukanim da napiše nekoliko stranica komentara na tu opasku,¹² vodeći sa svojim oponentom po mom mišljenju posve suvišnu diskusiju.

Što se može reći u obranu topološke analize? Iстина je da postoje vrlo egzaktni modeli u kemiji (temeljeni na kvantnoj mehanici), no s druge strane kemijski su sustavi previše složeni da bi se moglo baš sve izračunati. Stabilnost je kompleksnih spojeva, primjerice, ovisna o mnogo činitelja, pa i o onima nedovoljno istraženima, no ipak se primjenom teorije grafova njihova stabilnost može dosta točno predvidjeti.¹⁴ S druge pak strane može se pokazati kako se topološkim indeksima zapravo izračunava obujam ili površina molekule,¹⁵ pa onda postaje jasnije zašto se mogu uspješno korelirati s vrelištima alkana.

Primjena u nastavi

Iako teorija grafova ne ulazi ni u nastavni program kemije niti u nastavni program matematike, problem vrelišta alkana prilika je da se o toj teoriji (koja nalazi primjenu ne samo u kemiji nego i u mnogim znanstvenim i tehničkim disciplinama) informiraju barem zainteresiraniji učenici. Nastavnik može reći kako je vrelište alkana niže što mu je molekula manja i kompaktnija, a mjera veličine i kompaktnosti molekule upravo je Wienerov broj. Izračunavanjem toga temeljnog topološkog indeksa za niz ravnih i razgranatih alkana učenici bi dobili bolji uvid u veličinu i razgranatost molekula, posebice ako bi se pritom koristili i molekulskim modelima.

U svakom slučaju vrelište alkana čini izvrsnu temu za problemsku nastavu putem koje se učenici mogu upoznati s

mnogim kemijskim pojmovima. Veza s periodnim sustavom elemenata daje temi i povijesnu dimenziju, koju svakako treba njegovati u nastavi kemije.

Literatura References

1. J. W. van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years*, Elsevier, Amsterdam, 1969., str. 74.
2. E. R. Scerri, *The Periodic Table. Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, Oxford, 2007., str. 94.
3. D. I. Mendeleev, *Zh. Russ. Khim. Obšč.* **1** (1869) 60–77; citirano prema engleskom prijevodu u H. M. Leicester, H. S. Klickstein (ur.), *A Source Book in Chemistry 1400 – 1900*, Mc Graw-Hill, New York, 1952., str. 440.
4. N. Raos, Povijesni pristup u nastavi kemije: periodni sustav elemenata, *Kem. Ind.* **64** (3-4) (2015) 169–172, doi: <http://dx.doi.org/10.15255/KUI.2015.001>.
5. H. Wiener, Structural determination of paraffin boiling points, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 17–20, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01193a005>.
6. N. Raos, Izomeri, izomeri – koliko ih ima?, *Priroda* **98** (3) (2008) 44–47.
7. A. Miličević, Grafovi u kemiji, *Priroda* **101** (12) (2012) 38–41.
8. Z. Mihalić, N. Trinajstić, A graph-theoretical approach to structure-property relationship, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 701–712, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ed069p701>.
9. N. Raos, Što je dvodimenzijaska struktura, u N. Raos (ur.), *Nove Slike iz kemije, Školska knjiga i Hrvatsko kemijsko društvo*, Zagreb, 2004., str. 63–74.
10. N. Raos, A. Miličević, Načini pisanja konstitucijskih formula, *Kem. Ind.* **61** (9-10) (2012) 435–441.
11. N. Raos, Obnovljen znanstveni skup o matematičkoj kemiji, *Kem. Ind.* **64** (9-10) (2015) 573.
12. M. Randić, On history of the Randić index and emerging hostility toward chemical graph theory, *MATCH Comm. Math. Comput. Chem.* **59** (2008) 5–124.
13. N. Raos, Topološka analiza, *Kem. Ind.* **52** (2003) 17.
14. N. Raos, A. Miličević, Estimation of stability constants of coordination compounds using models based on topological indices, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **60** (2009) 123–128, doi: <http://dx.doi.org/10.2478/10004-1254-60-2009-1923>.
15. N. Raos, Mean molecular radius and the Wiener number: A quest for meaning, *Croat. Chem. Acta* **76** (2003) 81–85.

SUMMARY

What can be Learned from the Boiling Points of Alkanes?

Nenad Raos

The fact that the boiling point of alkanes rises with the number of carbon atoms and drops with their branching has many consequences. The first is the difference in the use of two kinds of natural gas, methane and butane. The second is the problem of properties inside the homologous series that from the one hand connects the boiling points of alkanes with the properties in other homologous series, and from the other gives the teacher an opportunity to inform the students about the chemical graph theory, *i.e.* the Wiener number (the first topological index) which has been developed for solving this particular problem. In this contribution, the basics of the chemical graph theory are presented, and also pointed out are the properties in the homologous series which inspired 19th century chemists to propose the periodic system of the elements. At any rate, the problem of the boiling points of alkanes is a valuable topic in the problematic teaching of chemistry.

Keywords

Chemistry education, periodic system of the elements, chemical graph theory, Wiener number, Wiener index

*Institute for Medical Research and
Occupational Health
Ksaverska c. 2, P.O.B. 291, 10 001 Zagreb,
Croatia*

*Professional paper
Received August 21, 2015
Accepted September 16, 2015*