

## n-DOYMUŞ KARBOHİDROGENLƏR ÜÇÜN BƏZİ FİZİKİ-KİMYƏVİ GÖSTƏRİCİLƏR ÜZRƏ «XASSƏ-QURULUŞ» VƏ «XASSƏ-XASSƏ» QANUNAUYGUNLUQLARININ ÖYRƏNİLMƏSİ

A.R.Daşdiyev, Q.A.Vəliyev

Bakı Dövlət Universiteti

*n-Doymuş karbohidrogenlər üçün, qaynama, ərimə temperaturu, buxarlanma istiliyi, buxarlanma qabiliyyəti, səthi-gərilmə, özlülük, standart şəraitdə uyğun birləşmələrin sadə maddələrdən əmələ gəlməsi zamanı entalpiya və izobar potensial dəyişikliyi, entropiyanın standart qiyməti, istilik tutumu misalında fiziki-kimyəvi göstəricilər üzrə «xassə-quruluş» qanunauyğunluqlarını əks etdirən analitik ifadələr aşkar edilmişdir. Hər bir xassə üçün hesablanmış nəzəri qiymətlərlə ədəbiyyat məlumatları arasında kənarçıxarmalar mövcüd təcrübi xətalər tərtibində olmuşdur.*

Üzvi birləşmələrin hər bir homoloji sırası daxilində molekulyar quruluş ilə fiziki-kimyəvi xassələr arasında korrelyasiya əlaqələrinin mövcudluğu danılmazdır [1]. Bu əlaqələrin uyğun analitik ifadələr şəkilində aşkar edilməsi, həm nəzəri, həm də praktiki məqsədlər üçün müəyyən əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, hər bir homoloji sıra nümayəndələri və onların əsasında olan kompozisiyalardan istifadə edilməsi sahəsində səmərəliliklə bağlı məqamlar məhz «xassə-quruluş» və «xassə-xassə» qanunauyğunluqları vasitəsilə tənzimləyə bilər. Daha doğrusu bu birləşmələrin məqsədyönlü istifadəsi elmi cəhətdən əsaslandırılmış olur. Deyilənləri n-doymuş karbohidrogenlərin homoloji sırasına da şamil etmək olar. Bu halda praktiki istiqamət kimi adi şəraitdə maya halında olan karbohidrogenlərin çənlərdə saxlanması zamanı, buxarlanma nəticəsində baş verən itkilər və bu itkiləri azaltmaq məqsədilə molekulyar-adsorbsiya təbəqələrindən (MAT) istifadə edilməsi məsələlərinə baxılmışdır. Bu sahədə son illərdə müəyyən bir ilkin təcrübə toplanmışdır [1-4].

n-Doymuş karbohidrogenlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri qismində bir sıra xassələrə baxılmışdır:

- Buxarlanma istiliyi ( $Q_b$ ) və buxarlanma qabiliyyəti ( $\alpha_0=1/Q_b$ )
- Qaynama və ərimə temperaturları ( $T_q; T_{\text{ər}}$ )
- Səthi-gərilmə ( $\sigma$ )
- Özlülük ( $\eta$ )
- Standart şəraitdə (298 K) uyğun birləşmələrin bəsit maddələrdən əmələgəlməsi zamanı entalpiya ( $\Delta H^0$ ) və izobar potensial ( $\Delta Z^0$ ) dəyişikliyi; entropiyanın standart qiyməti ( $S^0$ )
- Sabit təzyiqdə istilik tutumu ( $C_p$ )

Qeyd edilən korrelyasiya əlaqələri aşağıdakı ardıcılıqda öyrənilmişdir:

- Göstərilən fiziki-kimyəvi xassələrlə n-doymuş karbohidrogen molekullarında karbon atomlarının sayı ( $m_c$ ) arasında «xassə-quruluş» qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsi
- Fiziki-kimyəvi göstəricilərlə buxarlanma qabiliyyəti arasında «xassə-xassə» əlaqələrinin açılması
- MAT reagentlərinin səmərəliliyi ilə ( $S_i$ ), buxarlanma qabiliyyəti arasında korrelyasiya əlaqələrinin aşkar edilməsi (qeyd etmək lazımdır ki, maksimum səmərəli MAT reagentlərinin proqnozlaşdırılması da məhz reagentlərin karbohidrogen məhlulları üçün kolloid-kimyəvi göstəricilər baxımından «xassə-quruluş» qanunauyğunluqları bazasında yerinə yetirilmişdir [1,2]).

Ədəbiyyat məlumatlarından [5] istifadə edərək, ən kiçik kvadratlar metodunun köməyiylə «xassə-quruluş» qanunauyğunluqları və uyğun analitik ifadələr təyin edilmişdir:

$$Q_b = 1,96m_c + 20,03 \quad (1)$$

$$\alpha_0 = 48 \cdot 10^{-5} / (1,26m_c + 6,22) \quad (2)$$

$$T_q = 294,5 \sqrt[3]{m_c} - 189 \quad (3)$$

$$T_{\text{ər}} = 294,5 \sqrt[3]{m_c} - 79,9 \sqrt{m_c} - 142 \quad (4)$$

və ya

$$T_{\text{ər}} = T_q - 79,9 + 47 \quad (5)$$

$$\sigma = 1,26 m_c + 32,77 - 0,079 \quad (6)$$

$$\eta = 0,0088 \cdot 10^{-3} m^2 \quad (7)$$

və ya

$$\eta = 88 \cdot 10^{-7} m_c^2 \quad (8)$$

$$\Delta H^0 = -20,55m_c - 44 \quad (9)$$

$$\Delta Z^0 = -8,12m_c - 49 \quad (10)$$

$$S^0 = 39,58 m_c + 150 \quad (11)$$

$$C_p^0 = 22,36 m_c + 10 \quad (12)$$

burada temperatur kəmiyyətləri Kelvin vahidində verilmişdir. (1)÷(12) tənliklərindən

fiziki-kimyəvi xassələr üzrə hesablanmış nəzəri qiymətlərin ədəbiyyat məlumatlarına nəzərən maksimal kənarçıxmalar əsasən təcrübi xətlər tərtibindədir.

Növbəti mərhələdə bəzi «xassə-xassə» korrelyasiya əlaqələrini araşdıraraq. Məlumdur ki, qeyri-polyar maddələrin, o cümlədən n-doymuş karbohidrogenlərin normal molyar buxarlanma istilikləri ilə qaynama temperaturu arasında asılılıq F.T.Trouton tərəfindən təklif edilmiş empirik tənliklə müəyyən edilə bilər [3]:

$$Q_b = kT_q$$

Burada  $T_q$ -mayenin qaynama temperaturu,  $K$  əmsali isə aşağıdakı ifadədən təyin edilir:

$$K = 36,61 + 19,14 \lg T_q \quad (14)$$

n-Doymuş karbohidrogenlər təmsalında adi şəraitdə maya halında olan bəzi homoloji sıra nümayəndələri ( $C_5$ - $C_{10}$ ) öyrənilmişdir. Bu karbohidrogenlər üçün səthi-gərilmə ( $\sigma$ ) ilə  $Q_b$  və  $T_q$  kəmiyyətləri arasında əlaqələr müəyyən edilmişdir:

$$\sigma = 0,05 T_q - 0,2 \quad (15)$$

$$\sigma = 48 \cdot 10^{-5} Q_b + 3,4 \quad (16)$$

(15) tənliyi 293K temperatur üçün nəzərdə tutulub. Digər temperaturlarda hesablamalar üçün (6) ifadəsi daha münasibdir. Səthi-gərilmənin (6), (15), (16) tənliklərindən hesablanma qiymətlərinin öz aralarında və ədəbiyyat məlumatları ilə təcrübi xətlər tərtibində üst-üstə düşür.

Təcrübi məqsədlər üçün buxarlanma istiliyi kəmiyyətinin tərs qiyməti ( $\alpha_0$ ) daha münasibdir:

$$\alpha_0 = 1/Q_b; [\alpha_0] = \text{mol}/C$$

$\alpha_0$ -kəmiyyətini mayenin buxarlanma qabiliyyəti adlandırsaq, onun fiziki mənası da aydın olar, yəni buxarlanma qabiliyyəti dedikdə, mayeyə 1C istilik verilərkən buxarlanmaya məruz qalan maddə miqdarı (mol sayları) nəzərdə tutulur.  $C_5$ - $C_{10}$  sırasında  $Q_b$  üçün ədəbiyyat məlumatlarına [5] əsasən  $\alpha_0 = 3,8 \cdot 10^{-5} - 2,56 \cdot 10^{-5} \text{mol}/C$  təşkil edir. (16) ifadəsində  $Q_b$ -ni  $\alpha_0$  ilə əvəz edək:

$$\sigma = (4,8 \cdot 10^{-5}/\alpha_0) + 3,4 \quad (17)$$

(17) ifadəsində  $4,8 \cdot 10^{-5}$  sabitinin ( $\Gamma_0$  ilə işarə edək) fiziki-kimyəvi mahiyyətini müəyyən etməyə cəhd edək. Səthi gərilmənin vahidi  $C/m^2$  olduğu üçün  $[\Gamma_0] = \text{mol}/m^2$  olur. Bu isə fazaların səth bölgüsündə (baxılan halda n-doymuş karbohidrogen mayesi-qaz) adsorbsiya kəmiyyətidir. Adsorbtiv iştirak etməyən karbohidrogen mayesi-qaz sistemləri üçün isə adsorbsiya kəmiyyəti yalnız fazaların səth bölgüsündə

uyğun karbohidrogen mayesinin səth qatılığını ( $\Gamma_s$ ) ifadə edir.

Hər bir karbohidrogen üçün  $\Gamma_s$  kəmiyyətini hesablamaq məqsədilə molekulun silindr formasında olduğunu qəbul edərək, məlum ifadədən [6] molyar həcm ( $V_m$ ), bir molekulun həcmi ( $V_0$ ), molekulun diametri ( $D$ ), uzunluğu ( $h$ ), horizontal proyeksiyada bir molekula düşən sahə ( $\omega_m$ ) aşağıdakı ifadələrdən hesablanmışdır:

$$V_m = 32,05 + 16,27m_c \quad (18)$$

$$V_0 = V_m/N_A \quad (19)$$

$N_A$ -Avaqadro ədədi

$$D = 2\sqrt{\omega_k / \pi} \quad (20)$$

$\omega_k$ -molekulun en kəsiyi,  $\omega_k = 23 \cdot 10^{-20} m^2$  [3]

$$h = V_0/\omega_k \quad (21)$$

$$\omega_m = D \cdot h \quad (22)$$

$$\Gamma_s = \frac{1}{\omega_m \cdot N_A} \quad (23)$$

(18)-(23) ifadələrindən alınan nəticələr cədvəl 3-də təqdim edilmişdir. İndi isə bu məlumatların əsasında (16) ifadəsindəki keyfiyyətə səth qatılığı olan mütənəsiblik əmsalını  $\Gamma_0 = 480 \cdot 10^{-6} \text{mol}/m^2$  kəmiyyətə açıqlamağa cəhd edək. Əgər fərz etmiş olsaq ki, fazaların səth bölgüsündə karbohidrogen molekuluları maksimum yerləşmə baxımından sıx vertikal vəziyyətdə düzülüblər, o zaman  $\omega_m = \omega_k = 23 \cdot 10^{-20} m^2$  və  $\Gamma_s = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{mol}/m^2$  olmuş olar. Göründüyü kimi bu halda da  $\Gamma_0$  əmsali  $\Gamma_s$  ilə müqayisədə çox böyükdür. Deməli  $\Gamma_0$  əmsali monotəbəqəni deyil, yalnız və yalnız polimolekulyar təbəqəni xarakterizə edə bilər. Belə örtükdə molekulyar təbəqənin sayını ( $\lambda$ ),  $\Gamma_0/\Gamma_s$  nisbətindən hesablamaqla müəyyən etmək mümkündür.

n-Doymuş karbohidrogen molekulalarında molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi əsasən qeyri-polyar maddələrə xas olan dispersion qüvvələrlə xarakterizə olduğundan, belə qəbul etmək olar ki, bu qüvvələrin molekulun sahəsinə düşən sıxlığı təxminən biricinslidir. Digər tərəfdən maye-qaz səth bölgüsündə qaz fazada (istər həmin mayenin buxarları olsun, istərsə də buxarla hava qarışığı olsun) qeyri-polyar tipli olduğundan molekulaların düzülüşü ehtimal baxımından vertikal və horizontal vəziyyətlər arasında bərabər paylanmış olacaq. Odur ki, qeyd edilən vəziyyətdə maye-qaz səth bölgüsü üçün bir molekula düşən sahənin hər bir homoloji sıra nümayəndəsi üçün  $\omega_k$  ilə  $\omega_m$  kəmiyyətlərinin ədədi ortası olduğunu söyləməyə imkan verir. Yəni  $\bar{\omega}_m = (\omega_k + \omega_m)/2$ . Bu

qiymətlər və uyğun  $\Gamma_s$  qiymətləri də cədvəl 1-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.** n-doymuş karbohidrogenlərin həndəsi ölçüləri ( $V_m, V_0, \omega_k, D, h, \omega_m, \bar{\omega}_m$ ), səth qatılığı ( $\Gamma_s$ ) və monotəbəqələrin sayı ( $\lambda = \Gamma_0/\Gamma_s$ ) haqqında hesablama nəticələri

$C_m$	$V_m \cdot 10^6,$ $m^3$	$V_0 \cdot 10^{29},$ $m^3$	$\omega_k \cdot 10^{20},$ $m^2$	$D \cdot 10^{10},$ $m$	$h \cdot 10^{10},$ $m$	$\omega_m \cdot 10^{20},$ $m^2$	$\bar{\omega}_m \cdot 10^{20},$ $m^2$	$\Gamma_s \cdot 10^6,$ $mol/m^2$	$\Gamma_0/\Gamma_s$
5	113.4	18.8	23	5.4	8.2	44.4	33.7	4.92	98
6	129.4	21.5	23	5.4	9.4	50.6	36.8	4.51	106
7	145.9	24.2	23	5.4	10.5	57.0	40.0	4.15	116
8	162.2	26.9	23	5.4	11.7	63.3	43.1	3.85	125
9	178.5	29.6	23	5.4	12.9	69.7	46.3	3.58	134
10	194.7	32.3	23	5.4	14.1	76.0	49.5	3.35	143
11	311.0	35.0	23	5.4	15.2	82.4	52.7	3.15	152
12	227.3	37.7	23	5.4	16.4	88.7	55.8	2.97	162
13	243.6	40.4	23	5.4	17.6	95.0	59.0	2.87	171
14	259.8	43.1	23	5.4	18.7	101.4	62.2	2.67	180
15	276.1	45.8	23	5.4	19.9	107.8	65.4	2.54	189

Cədvəl 1-də verilmiş  $\Gamma_0/\Gamma_s$  nisbətini  $m_c$ -dən xətti asılılıq ifadəsi müəyyənləşdirilmişdir:

$$\Gamma_0/\Gamma_s = 9.13 m_c + 52 \quad (24)$$

(17) və (24) tənliklərindən istifadə edərək  $\sigma$ -nın  $\Gamma_s, \alpha_0$  və  $m_c$ -dən asılılığını vermək olar:

$$\sigma = \frac{(9.13 m_c + 52) \Gamma_s}{\alpha_0} + 3.4 \quad (25)$$

(25) tənliyində  $\alpha_0 \rightarrow \infty$  olduqda,  $\sigma \rightarrow 3.4 mC/m^2$  olar. Bu riyazi yaxınlaşmanın fiziki mənasını belə şərh etmək olar:  $m_c < 5$  karbohidrogenləri adi şəraitdə qaz halındadır və həqiqətən onlar üçün  $\alpha_0 \rightarrow \infty$  qiymətini ola bilər və bu zaman azca sıxılmış butan üçün məsələn,  $\sigma$  həqiqətən 3.4 və daha kiçik qiymətlərə yaxın olur. Səthi-gərilmənin belə kiçik qiymətləri həmçinin digər sıxılmış qazlarda da təsdiqlənir, məsələn helium üçün 0.24, hidrogen üçün  $2 mC/m^2$  [7]. Beləliklə ilk dəfə olaraq n-doymuş karbohidrogenlər üçün səthi gərilmə ilə səth qatılığı və buxarlanma qabiliyyəti arasında korrelyasiya əlaqəsi aşkar edilmişdir.

(2), (9), (10), (11), (12) tənliklərindən istifadə edərək buxarlanma qabiliyyəti ilə ( $\alpha_0$ ) bəzi termodinamik kəmiyyətlər arasında «xassə-xassə» korrelyasiya əlaqələrinin uyğun analitik ifadələri aşkar edilmişdir:

$$\alpha_0 = \frac{782.8 \cdot 10^{-5}}{57.44 - \Delta H_0} \quad (26)$$

$$\alpha_0 = \frac{309 \cdot 10^{-5}}{\Delta Z^0 + 89.5} \quad (27)$$

$$\alpha_0 = \frac{1577 \cdot 10^{-5}}{\Delta S^0 + 45.37} \quad (28)$$

$$\alpha_0 = \frac{851.8 \cdot 10^{-5}}{C_p + 100.38} \quad (29)$$

Qeyd etmək lazımdır ki, (16) ifadəsini çıxarmazdan öncə, n-doymuş karbohidrogenlər üçün ( $C_5-C_{16}$ ) müxtəlif temperaturlarda (283K, 288K, 293K, 298K, 303K, 313K) səthi-gərilmənin ölçülməsi Vilhelm metodu ilə yerinə yetirilmişdir. Bu məlumatlar əsasında hər bir karbohidrogen üçün  $\sigma = f(T)$  asılılıqları müəyyən edilmişdir:

$$m=5 \quad \sigma = 42,1 - 0,0887 T$$

$$m=10 \quad \sigma = 45,8 - 0,0765 T$$

$$m=6 \quad \sigma = 42,4 - 0,0837 T$$

$$m=6 \quad \sigma = 48,1 - 0,0764 T$$

$$m=7 \quad \sigma = 43,0 - 0,0805 T$$

$$m=6 \quad \sigma = 20,0 - 0,0759 T$$

$$m=8 \quad \sigma = 43,0 - 0,0805 T$$

$$m=6 \quad \sigma = 52,3 - 0,0767 T$$

Bu xətti tənliklərin əmsallarının  $m_c$ -dən təyin edilən xətti asılılıqlarından istifadə edərək daha ümumi şəkildə olan (6) ifadəsi verilmişdir.

Məlumdur ki, böhran temperaturunda ( $T_b$ ) mayelərin səthi-gərilməsi sifirə bərabərdir [6]. n-Doymuş karbohidrogenlər üçün böhran temperaturunun ədəbiyyat məlumatları (cədvəl 2) əsasında  $T_b = f(m_c)$  asılılığı aşkar edilmişdir:

$$T_b = 154.7 \sqrt{m_c} + 129 \quad (30)$$

Digər tərəfdən mayelər üçün böhran temperaturunda  $\sigma = 0$  olduğunu nəzərə alaraq (6) tənliyini  $T_b$ -yə görə həll edək (bu zaman  $T = T_b$  qəbul edək):

$$T_b = 15.95 m_c + 415 \quad (31)$$

Böhran temperaturunun (30) və (31) tənliklərindən hesablanmış qiymətlərinin bir-birinə və onların məlum ədəbiyyat məlumatlarına nəzərə kənaraxıcmaları ilə təyin edilən xətlər haqqında da məlumatlar cədvəl 2-də

verilmişdir. Bu zaman maksimal xətlər  $\pm 10\%$  təşkil edir. Cədvəl 5 məlumatları  $\sigma$  ilə  $m_c$  və  $T$  arasında aşkar edilən korrelyasiya əlaqəsinin kifayət qədər dəqiqliyini təsdiq edir.

**Cədvəl 2.** n-doymuş karbohidrogenlərin böhran temperaturları üzrə nəzəri qiymətlərin öz aralarında və ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəsi

$m_c$	Ədəbiyyat məlumatları	Böhran temperaturu, K				
		Nəzəri qiymətlər və xətlər				
		$T_b=154.7\sqrt{m_c}+129$ (2)	Xəta, %	$T_b=15.95m_c+415$ (3)	Xəta, %	(3)-ün (2)-yə nəzərən xətası, %
5	470.2	474.9	+0.8	494.7	+4.2	+4.1
6	507.8	507.9	+0.02	510.7	+0.5	+0.5
7	539.8	538.3	-0.3	526.6	-2.4	-2.1
8	569	566.5	-0.4	542.6	-4.6	-4.2
10	-	618.0	-	574.5	-	-7.0
12	-	664.8	-	606.4	-	-8.7
14	-	707.8	-	638.3	-	-9.8
16	-	747.7	-	670.2	-	-10.3

İndi isə karbohidrogen məhlullarında kolloid-kimyəvi xassələri əvvəlcədən öyrənilmiş [1] MAT kompozisiyalarının əsasını təşkil edən n-alifatik spirtlərin oksipropilen efirlərinin (ümumi formulu  $C_mH_{2m+1}O(C_3H_6O)_nH$  və ya şərti olaraq  $C_mPO_n$ ) ən çox səmərəlilik göstərən individual nümayəndələrinin maye-qaz səth bölgüsündə adsorbsiya proseslərinə nəzər salaq. Misella əmələ gəlmənin böhran qatılığı (MBQ) qiymətində maksimal adsorbsiya qiymətləri ( $\Gamma_m$ ) Gibbs tənliyi əsasında səthi-gərilmə izotermalarından istifadə etməklə hesablanmışdır [6]:

$$\Gamma_m = -(1/RT) \cdot (d\sigma/d\ln c) \quad (32)$$

Maye-qaz səth bölgüsündə bir adsorbent molekullarına düşən minimal sahə ( $\omega_m$ ) isə (23) ifadəsindən təyin edilmişdir.

(32) və (23) ifadələrinin köməyiylə  $C_1PO_n$  və  $C_2PO_n$  homoloji sıra nümayəndələri üçün  $\Gamma_m$  və  $\omega_m$  hesablanır. Ən səmərəli MAT reagentləri üçün ( $m=1; 2; n=16-20$ )  $T=278-303K$  temperatur intervalında,  $\omega_m=(386-593) \cdot 10^{-20}m^2$  olur. Su-qaz (hava) sistemlərində QSFM-lərin maksimal adsorbsiyası zamanı,  $\omega_m \approx 23 \cdot 10^{-20} m^2$  qiymətinin alkil radikalının ən kəsiyinə uyğun gəldiyi qeyd edilirdisə [1], karbohidrogen mayesi-qaz sərhəd bölgüsündə isə, molekul tərəfindən ekranlaşan minimal sahə, oksipropilen zəncirinin sahəsi ( $\omega_{op}$ ) tərtibində olduğu göstərilir.  $C_1PO_n$  və  $C_2PO_n$  birləşmələrində ən səmərəli efirlər üçün ( $n=16-20$ )  $\omega_m$  qiyməti də  $\omega_{op}$ -yə yaxınlaşmalıdır. Bir oksipropilen zəncirinə düşən sahənin təxminən  $19 \cdot 10^{-20}m^2$

olduğunu [8] nəzərə alsaq,  $n=16-20$  hallarında  $\omega_{op} \approx (304-380) \cdot 10^{-20}m^2$  olur. Göründüyü kimi  $n \geq 16$  qiymətlərində  $\omega \rightarrow \omega_{op}$ , bu isə onu təsdiq edir ki, karbohidrogen mayesi-qaz səth bölgüsü QSFM molekullarının oksipropilen zəncirləri ilə praktiki olaraq tamamilə örtülmüşdür. Bu zaman çox da uzun olmayan hidrofob zəncir karbohidrogen mayesinə meyli olduğu üçün ümumi sahəyə demək olar ki, təsir göstərmir. Karbohidrogen mayesi-qaz sistemlərində  $\omega_m$ -in su-qaz sistemlərindəki  $\omega_m$ -ə nəzərən çox böyük olması səbəbindən,  $\Gamma_m$ -in də həmin sistemlərə nəzərən az olması aydınlaşır.

Beləliklə, adi şəraitdə maye halında olan n-doymuş karbohidrogenlər üçün «xassə-xassə» istiqamətində buxarlanma istiliyi (və ya buxarlanma qabiliyyəti), səthi-gərilmə və digər kəmiyyətlər arasında korrelyasiya əlaqələrinin analitik ifadələrinin aşkar edilməsilə yanaşı, onlar elmi cəhətdən də əsaslandırılmışdır. Qeyd edilən ifadələrin köməyiylə əsas MAT komponenti kimi, karbohidrogen mayələrinin buxarlanma qabiliyyətini kifayət qədər aşağı sala bilən yüksək səmərəli birləşmələrin seçilməsi mümkündür. (6) və (16) tənliklərini bərabərləşdirərək müxtəlif temperaturalarda  $Q_b$  və ona uyğun  $\alpha_0$  (n-doymuş karbohidrogen mayələri individual şəkildə) kəmiyyətini hesablamaq üçün daha münasib ifadələr almaq olar:

$$1.26m_c + 32.76 - 0.079T = 48 \cdot 10^{-5} Q_b + 3.4$$

$$Q_b = (1.26m_c - 0.079T + 29.36) / 48 \cdot 10^{-5} \quad (33)$$

və ya

$$\alpha_0 = 48 \cdot 10^{-5} / (1.26m_c + 29.36 - 0.079T) \quad (34)$$

(34) tənliyindən  $\alpha_0$  üçün hesablanmış nəzəri qiymətlər ( $\alpha_0^{nəz}$ ), həmin temperaturda məlum ədəbiyyat məlumatları [5] ilə müqayisə edilərək, cədvəl 3-də verilmişdir. Cədvəl 3-dən görüldüyü kimi nəzəri və ədəbiyyat məlumatları praktiki olaraq üst-üstə düşür. Belə olan vəziyyətdə (30)

ifadəsinin köməyilə müxtəlif temperaturlarda (278, 283, 288, 293, 298, 303, 313K) adsorbktiv olmayan halda individual n-doymuş karbohidrogen üçün  $\alpha_0$  qiymətlərinin hesablanması mümkündür (cədvəl 4).

**Cədvəl 3.** Bəzi n-doymuş karbohidrogenlər üçün buxarlanma qabiliyyətinin nəzəri ( $\alpha_0^{nəz}$ ) və ədəbiyyatdan məlum olan ( $\alpha_0^{əd}$ ) qiymətlərinin müqayisəsi

n-doymuş karbohidrogenlər	293K-də $\alpha_0$ qiymətləri ( $\alpha_0 \cdot 10^5$ )		
	$\alpha_0^{əd}$ , mol/C	$\alpha_0^{nəz}$ , mol/C	$100(\alpha_0^{nəz}-\alpha_0^{əd})/\alpha_0^{əd}$ , %
C <sub>5</sub>	3.83	3.83	0
C <sub>6</sub>	3.44	3.48	+1.2
C <sub>7</sub>	3.14	3.19	+1.6
C <sub>8</sub>	2.92	2.94	+0.7
C <sub>9</sub>	2.71	2.73	+0.7
C <sub>10</sub>	2.56	2.56	0

**Cədvəl 4.** n-heptan üçün təmiz halda ( $\alpha_0$ ) və adsorbktiv iştirakı ilə ( $\alpha_i$ ) buxarlanma qabiliyyəti və MAT reagentinin buxarlanma nəticəsində itkilərin azaldılması istiqamətində səmərəlilik ( $S_i$ ) məlumatları

T, K	$\alpha_0 \cdot 10^5$ , mol/C	$\alpha_i$ , Si(%); K ( $\alpha_i/\alpha_0$ )											
		C <sub>1</sub> PO <sub>16</sub>			C <sub>2</sub> PO <sub>16</sub>			C <sub>4</sub> PO <sub>16</sub>			C <sub>8</sub> PO <sub>16</sub>		
		S <sub>i</sub>	$\alpha_i$	K	S <sub>i</sub>	$\alpha_i$	K	S <sub>i</sub>	$\alpha_i$	K	S <sub>i</sub>	$\alpha_i$	K
278	2.96	34.7	1.93	0.652	31.9	2.01	0.679	27.2	2.15	0.726	9.4	2.68	0.905
283	3.03	30.6	2.10	0.693	28.4	2.17	0.716	23.7	2.31	0.762	7.5	2.80	0.924
288	3.11	26.4	2.29	0.736	25.5	2.30	0.739	21.2	2.45	0.787	7.0	2.89	0.929
293	3.19	22.9	2.45	0.768	21.4	2.51	0.786	16.7	2.65	0.831	5.6	3.01	0.943
298	3.28	18.9	2.66	0.811	17.7	2.70	0.823	14.0	2.82	0.860	5.1	3.11	0.948
303	3.37	14.5	2.88	0.854	13.8	2.90	0.860	11.2	2.99	0.887	3.6	3.24	0.961
313	3.56	6.9	3.31	0.929	6.0	3.34	0.938	4.1	3.41	0.958	2.1	3.48	0.977
$\alpha_i=(aT+b)\alpha_0$		$\alpha_i=(0.0081T-1.6)\alpha_0$			$\alpha_i=(0.00751T-1.41)\alpha_0$			$\alpha_i=(0.00651T-1.06)\alpha_0$			$\alpha_i=(0.0024T+0.23)\alpha_0$		

(34) ifadəsini adsorbktiv olan hallara da tətbiq etmək olar. Molekulyar-adsorbtsiya təbəqələri hesabına n-doymuş karbohidrogenlərin buxarlanma qabiliyyətini azaltmaqla əldə edilən səmərəni digər üsullarla yanaşı, buxarlanma qabiliyyətinin dəyişməsinə görə də təyin etmək olar:

$$S_i = ((\alpha_0 - \alpha_i) / \alpha_0) \cdot 100, \% \quad (35)$$

burada  $\alpha_i$ -adsorbktiv olan halda mayenin buxarlanma qabiliyyətidir.

$S_i$ -ni təcrübi təyin etməklə hər bir MAT üçün müxtəlif temperaturlarda (278-313K)  $\alpha_i$  kəmiyyətini hesablamaq mümkündür:

$$\alpha_i = \alpha_0(100 - S_i) / 100 \quad (36)$$

Karbohidrogen mayesi olaraq n-heptan götürülmüş, MAT təmsalında isə C<sub>m</sub>PO<sub>6</sub> (m=1, 2, 4, 8) birləşmələri öyrənilmişdir. Bu MAT örtükləri vasitəsilə təcrübələr aparılmış (buxarlanma müddəti 30 gün)  $S_i$  kəmiyyət təyin edilmiş, (36) ifadəsindən isə uyğun  $\alpha_i$  qiymətləri

hesablanmışdır (cədvəl 4). Cədvəl 4 məlumatları əsasında hər bir MAT reagenti üçün ən kiçik kvadratlar metodunun köməyilə  $\alpha_i=(aT+b)\alpha_0$  tənliyinin aşkar ifadələri müəyyənləşdirilmişdir (cədvəl 4). Bu ifadələrdə a və b sabitlərinin MAT reagent molekullarının alkil zəncirindəki karbon atomlarının sayından ( $m_c$ ) asılılıqları müəyyənləşdirilərək,  $\alpha_i$ -in,  $m_c$  və T dəyişənlərindən asılı olaraq təyin etməyə imkan verən daha ümumi empirik tənlik təklif edilmişdir:

$$\alpha_i = (0.0093T - 0.0008 m_c T + 0.25 m_c - 1.969) \alpha_0 \quad (37)$$

Beləliklə (37) tənliyinin köməyilə adi şəraitdə maye halında olan istənilən n-doymuş karbohidrogen üçün verilmiş temperatur şəraitində cari buxarlanma qabiliyyətini ( $\alpha_i$ ) hesablamaqla (35) ifadəsindən MAT reagentlərinin səmərəliliyini nəzəri yolla təyin etmək mümkündür.

İndi «xassə-xassə» korrelyasiya əlaqələri istiqamətində n-doymuş karbohidrogen üçün

buxarlanma və özlülük arasında asılılıqların öyrənilməsilə bağlı tədqiqat nəticələrini şərh edək. Məlumdur ki, hər bir maye üçün qaynama temperaturuna qədər buxarlanma yalnız maye-qaz bölgü sərhəddində baş verən hadisə olmaqla yanaşı, eyni zamanda molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi ilə də müəyyənləşir. Bu qüvvə kifayət qədər olduqda, mayelərin buxarlanma qabiliyyəti də zəif olur (məsələn, cıvə). Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi çox zəif olduqda isə mayelərin buxarlanma qabiliyyəti daha yüksək olur (məsələn, pentan, heksan, benzin və s). Bir sıra xassələr, o cümlədən özlülük ( $\eta$ ) məhz molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin funksiyasıdır.

Adi şəraitdə maye halında olan n-doymuş karbohidrogenlər üçün müxtəlif temperaturlarla ədəbiyyat [5] məlumatları

**Cədvəl 5.** n-doymuş karbohidrogenlər üçün (41) və (34) ifadələrindən özlülük və buxarlanma qabiliyyəti kəmiyyətləri haqqında məlumatlar

$m_c$	$\eta, 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{san}, \alpha_0, 10^{-5} \text{ mol/C}$													
	$T, K$													
	278		283		288		293		298		303		313	
	$\eta$	$\alpha_0$	$\eta$	$\alpha_0$	$\eta$	$\alpha_0$	$\eta$	$\alpha_0$	$\eta$	$\alpha_0$	$\eta$	$\alpha_0$	$\eta$	$\alpha_0$
5	0.261	3.50	0.245	3.60	0.229	3.72	0.213	3.83	0.197	3.96	0.181	4.09	0.149	4.39
6	0.376	3.21	0.353	3.29	0.330	3.38	0.307	3.48	0.284	3.59	0.261	3.69	0.215	3.93
7	0.512	2.96	0.481	3.03	0.450	3.11	0.418	3.19	0.387	3.28	0.355	3.37	0.293	3.56
8	0.669	2.74	0.628	2.81	0.587	2.87	0.546	2.94	0.505	3.02	0.464	3.09	0.383	3.26
9	0.847	2.56	0.795	2.61	0.743	2.67	0.691	2.73	0.640	2.79	0.588	2.86	0.484	3.00
10	1.046	2.39	0.982	2.45	0.918	2.50	0.854	2.55	0.790	2.60	0.726	2.66	0.598	2.78

(41) ifadəsi adi şəraitdə maye halında olan n-doymuş karbohidrogenlərin 273-323K temperatur intervalından özlülüynü praktiki məqsədlər üçün icazə verilə bilən xətlər çərçivəsində hesablamağa imkan verir.

Tədqiq edilən karbohidrogenlər üçün özlülük kəmiyyəti ilə ( $\eta$ ) həmin mayelərin buxarlanma qabiliyyətləri ( $\alpha_0$ ) arasında (17) tənliyinə analogi olan korrelyasiya əlaqəsini müəyyənləşdirməyə cəhd edək.

(13), (14), (34) və (41) ifadələrindən və cədvəl 5 məlumatlarından istifadə edərək n-doymuş karbohidrogenlər üçün daha ümumi  $\alpha_0=f(\eta, m_c, T)$  asılılığını aşkar şəkildə ifadə etmək olar:

$$\alpha_0=4800\eta/(460.44-1.28T)(1.26m_c+29.36-0.079T)m_c^2, \text{ mol/C} \quad (42)$$

Beləliklə, n-doymuş karbohidrogenlər üçün bəzi fiziki-kimyəvi göstəricilər üzrə «xassə-quruluş», «xassə-xassə» qanunauyğunluqları öyrənilərək, əldə edilən çoxsaylı analitik ifadələrin köməyiylə həmin mayelərin saxlama sistemlərində buxarlanmanı azaldan optimal tərkibli molekulyar-

əsasında  $\eta$  ilə  $m_c$  arasında korrelyasiya əlaqələrini əks etdirən analitik ifadələr təklif edilmişdir:

$$\eta_{293} = 0.0085m_c^2 \cdot 10^{-3} \quad (38)$$

$$\eta_{283} = 0.010m_c^2 \cdot 10^{-3} \quad (39)$$

$$\eta_{273} = 0.0111m_c^2 \cdot 10^{-3} \quad (40)$$

(38), (39), (40) ifadələrindən hesablanmış özlülük qiymətlərinin ədəbiyyat məlumatları ilə kifayət qədər yaxın olduğunu və hər bir tənlikdə mütənasiblik əmsallarının temperaturdan asılılığının da xətti olduğunu, nəzərə alsaq,  $\eta$  ilə  $T$  və  $m_c$  arasında daha ümumi ( $T=273-323K$ ;) tənlik almış olarıq:

$$\eta = m_c^2(460.44-1.28T) \cdot 10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{san} \quad (41)$$

adsorbsiya təbəqələrinin iştirakı ilə baş verən itkiləri kəmiyyətcə qiymətləndirmək və eyni zamanda səmərəliliyi nəzəri surətdə təyin etmək mümkündür.

#### ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Daşdiyev A.R.// Azərbaycan M.E.A. Məruzələr. 2004. IX. №3-4. S.148.
2. Daşdiyev A.R., Fərəcov H.M.//Azərbaycan kimya jurnalı. 2005. №3. S.105.
3. Daşdiyev A.R., Fərəcov H.M., Həsənov A.İ.// Azərbaycan kimya jurnalı. 2006. №1. S.199.
4. Daşdiyev A.R.// Azərbaycan neft təsərrüti. 2004. №5. S.49-51.
5. Гороновский Н.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. 991 с.
6. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия. 1981. 304с.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1975. 512с.

8. Daşdiyeva N.C., Hüseynov R.M.// Azərbaycan kimya jurnalı. 2003. №3. S.126.

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ «СВОЙСТВО-СТРОЕНИЕ» И «СВОЙСТВО-СВОЙСТВО» ДЛЯ n-НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО НЕКОТОРЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ**

*A.P. Daşdiyev, G.A. Veliyev*

*Выявлены аналитические выражения, отражающие закономерности «свойство-строение» по некоторым физико-химическим показателям (температура кипения и плавления; теплота испарения и способность испарения, измерение энтальпии и изобарного потенциала при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях (298K), стандартное значение энтропии; теплоемкость при постоянном давлении) для n-насыщенных углеводородов. Отклонения между теоретическими и литературными (в некоторых случаях экспериментальными) данными не превышают возможных погрешностей эксперимента.*

**STUDY ON REGULARITIES OF «PROPERTY-CONSTRUCTION» AND «PROPERTY-PROPERTY» FOR n-SATISFIED HYDROCARBONS ON SOME PHYSICAL-CHEMICAL INDICATORS**

*A.R. Dashdiyev, G.A. Veliyev*

*The analytical expression, reflecting regularity «property-construction» on some physical-chemical indicators (temperature of boiling and melting; heat of evaporation and evaporation ability; surface tension; viscosity; change of enthalpy and isobar potential at formation of the compound from simple substance at standard conditions (298K): standard value of entropy; heat capacity at constant pressure) have been identified for n-satisfied hydrocarbons. Deviation between theoretical and literature (in some experimental) data does not exceed possible defects of the experiment.*