

UOT 546.863.22

MOLEKULAR BİRLƏŞMƏLƏRİN BÖHRAN HALI PARAMETRLƏRİNİN HESABLANMASI

A.N.Məmmədov, Ş.C.Cahandarov, F.F.Cəlaldınoy, S.Ə.Quliyeva, ¹S.F.Cəfərova

AMEA M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; itpcht@itpcht.ab.az

¹AMEA Fizika İnstitutu, AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,33; e-mail: azhep@ physics.ab.az

Molekulyar birləşmələrin böhran temperaturu, təzyiqi, həcmi, sıxlığı və sıxılma əmsalının hesablanma tənlikləri təhlil edilir. Bu hesablama üsullarının iki, üç və dörd komponentli qeyri-polyar və polyar molekullu birləşmələrə tətbiqi göstərilir.

Açar sözlər: böhran halı, temperatur, təzyiq, həcm, sıxılma əmsalı, qeyri-üzvi molekulyar birləşmələr.

Bu iş qeyri-üzvi molekulyar birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin proqnozuna həsr edilmiş [1] işinin davamıdır. [1] işində molekulyar və qeyri-molekulyar birləşmələr arasında sərhədin təyini kriteriyası olaraq ψ -faktordan istifadə olunmuş, Lennard-Cons və Ştokmayer potensialları, paraxor və molekulyar refraksiyanın lazımı dəqiqliklə proqnozunun mümkünlüyü göstərilmişdir.

Böhran halında maddənin maye və buxar halı arasındakı fərq itir və buxarlanma istliyi sıfıra bərabər olur. $T \geq T_{\text{böhran}}$ temperaturlarında təzyiqin artırılması qazı maye halına keçirə bilmir. Qeyri-üzvi molekulyar birləşmələrin kritik parametrlərinin hesablanma üsulları [2] işində sistemləşdirilmişdir.

Böhran temperaturu. Quldberg formuluna görə böhran temperaturu (T_{boh}) qaynama temperaturunun (T_{qayn}) gətirilmiş temperatura (θ) nisbəti kimi hesablanır

$$T_{\text{boh}} = T_{\text{qayn}} / \theta \quad (1)$$

Qaynama temperaturu üçün gətirilmiş temperatur (θ) buxarlanma entropiyasının qaynama temperaturunda qiymətinə (ΔS_{qayn}) və ya mayenin qaynama temperaturunda (ρ_{qayn}^m) sıxlığına əsasən hesablanır

$$\theta = a - b / \Delta S_{\text{qayn}} \quad (2)$$

$$\theta = 2 - \exp[A - B \sqrt{\ln(M / \rho_{\text{qayn}}^m)}] \quad (3)$$

a , b , A və B parametrlərinin qiymətləri birləşmənin tipinə uyğun olaraq seçilir (cədvəl 1).

Böhran temperaturunu həmçinin birləşmənin paraxoruna əsasən hesablamaq mümkündür

$$T_{\text{boh}} = T_{\text{qayn}} / [2 - \exp(0.45 - 0.065 \sqrt{3.296 + \ln \Pi})] \quad (4)$$

Paraxor məlum olmadıqda isə böhran temperaturu aşağıdakı formulla hesablanır

$$T_{\text{boh}} = T_{\text{qayn}} / [2 - \exp(0.237 \ln M / M^{0.265})] \quad (5)$$

Cədvəl 1. Qaynama temperaturunda gətirilmiş temperaturu (θ) hesablamaq üçün (2 və 3) formullarının parametrləri

Birləşmənin tipi (ψ -faktor)	a	b	Birləşmənin tipi (ψ -faktor)	A	B
<0.05	0.772	12.72	<0.05	0.45	0.065
0.05 – 0.075	1.061	39.35	0.05 – 0.1	0.49	0.088
0.075 - 0.13	0.940	31.41	<0.1	0.505	0.089
0.13 – 0.26	0.310	-28.40			

Böhran həcm. Sıxlıq. Böhran həcm və böhran sıxlıq arasında əlaqə aşağıdakı tənliklə ifadə olunur

$$\rho_{böh} = M/V_{böh} \quad (6)$$

Böhran halında həcmnin təcrübi qiyməti məlum olmadıqda

$$\rho_{böh} = c_1 \rho_{qayn}^m \quad (7)$$

“Ef” faktorun qiyməti $\psi < 0.1$ olduqda, $c_1 = 0.371$ və $\psi > 0.1$ olduqda, $c_1 = 0.356$ olur.

Sonra (6) formulu ilə böhran həcm $V_{böh}$ hesablanır.

Böhran həcm aşağıdakı tənliklə də hesablanı bilər

$$V_{böh} = V_{qayn}^m (2.8g - 1) / (c_2 + 0.78g)$$

Burada $g = -\ln(V_{qayn}^m / 82.056 T_{qayn})$. $\psi < 0.1$ olduqda, $c_2 = 1.08$ və $\psi > 0.1$ olduqda, $c_2 = 1.06$.

Böhran təzyiq. $T_{böh}$ və $V_{böh}$ – in qiymətləri məlum olduqda böhran təzyiq aşağıdakı formulla hesablanır

$$P_{böh} = z_{böh} R T_{böh} / V_{böh} \quad (8)$$

$z_{böh}$ – böhran sıxılma əmsalıdır və bu formulla hesablanır

$$z_{böh} = 1 / (0.068 \ln S_{qayn} + 0.869)$$

Böhran təzyiqin qiyməti aşağıdakı tənliklə də hesablanı bilər

$$P_{böh} = z_{böh} R T_{böh} / M\theta \quad (9)$$

Və ya

$$P_{böh} = 0.61 T_{böh} \rho_{qayn}^m / M \quad (10)$$

Misal. Perxlorflüoridin böhran təzyiqini hesablayaq: $M(\text{ClO}_3\text{F}) = 102.54$; $T_{böh} = 368.4\text{K}$,

$\rho_{qayn}^m = 1.71 \text{ q/sm}^3$. Bu kəmiyyətləri tənlik 10-da yerinə qoyaraq alırıq $P_{böh} = 5.29 \text{ MPa}$. Hesablamadan alınmış rəqəm təcrübi qiymətdən yalnız 1.5% fərqlənir.

Mayenin ərimə temperaturunda sıxlığı və molyar həcmi. Bu kəmiyyətlər arasında əlaqə aşağıdakı formulla ifadə olunur

$$\rho_{ərimə}^m = M/V_{ərimə}^m$$

Sıxlığı qaynama temperaturu və birləşmənin paraxoruna (atom paraxorlarının additiv toplanması əsasında təyin edilir) əsasən hesablamaq olar

$$\rho_{ərimə}^m = 1.253 M (T_{qayn}/\theta - T_{пл})^{0.3} / \Pi^{1.2} \quad (11)$$

Burada $\theta = 2 - \exp(0.45 - 0.065 \sqrt{3.296 + \ln \Pi})$

Heç bir təcrübi kəmiyyət məlum olmadıqda molyar həcm paraxor əsasında hesablanı bilər

$$V_{ərimə}^m = K\Pi$$

Burada $K = 23$, əgər $\psi < 0.1$ və $K = 21$, əgər $\psi > 0.1$.

Qaynama temperaturunda mayenin sıxlığı və molyar həcmi. $T_1^m < T_{qayn}^m$ temperaturunda bir temperatur üçün mayenin sıxlığı (ρ_1^m) məlum olduqda

$$\rho_{qayn}^m = \rho_1^* (2 - T_{qayn}/T_{böh}) / (2 - T_1/T_{böh}) \quad (12)$$

Böhran temperaturunun təcrübi qiyməti məlum olmadıqda

$$\rho_{qayn}^m = \rho_1^m / (1.46 - 0.46 T_1 / T_{qayn}) \quad (13)$$

Heç bir təcrübi kəmiyyət məlum olmadıqda sıxlıq paraxor əsasında hesablanı bilər

$$\rho_{qayn}^m = M / K\Pi$$

Burada $K=27$, əgər $\psi < 0.025$; $K=25.9$, əgər $\psi = 0.025 \div 0.1$; $K=23.6$, əgər $\psi > 0.1$.

Qaynama temperaturunda doymuş buxarın sıxlığı. Qaynama temperaturunda buxarın sıxlığı ideal qaz halı tənlikləri əsasında hesablanır

$$\rho_{qayn}^{bux} = (P_{qayn} M / (RT_{qayn})) = 0.0122 M / T_{qayn} \quad (14)$$

Doymuş buxarın sıxlığı qaynama temperaturu və böhran temperaturu intervalında aşağıdakı tənliklə approksimasiya edilir

$$\rho^{bux} = M [1 - (1 - P/P_{böh})^a]^{1/b} / V_{böh} \quad (15)$$

Sabitlərin qiyməti aşağıdakı intervalda dəyişir $a=0.31 \div 0.34$ и $b=1.05 \div 1.07$ [1].

Mayenin doymuş buxarının təzyiqi. Temperaturun artması ilə doymuş buxarın təzyiqi artır. Böhran temperaturunda maye faza tamamilə yox olur və maddə yalnız qaz halında olur. Doymuş buxar təzyiqi anlayışı yalnız ərimə temperaturu və böhran temperaturu arasındakı intervala aiddir.

Ərimə və qaynama temperaturu arasında doymuş buxar təzyiqinin temperatur asılılığı aşağıdakı tənliklə approksimasiya olunur

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + D \quad (16)$$

Burada A , B və D sabitləri təcrübi kəmiyyətlərin ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənməsi ilə hesablanır.

Doymuş buxar təzyiqinin temperatur asılılığının fiziki-kimyəvi mahiyyəti Klapayron-Klazius tənliyi ilə ifadə olunur

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{qayn}}{RT} + \frac{\Delta H_{qayn}}{RT_{qayn}} + 11.526 \quad (17)$$

Əgər ΔH və R C/mol ilə götürülsə, doymuş buxar təzyiqi paskalla (Pa) alınır.

Qaynama və böhran temperaturu arası interval üçün doymuş buxar təzyiqinin temperatur asılılığı üçün təcrübi nəticələr çox məhduddur.

Mayelərin səthi gərilməsi. Ərimə və qaynama temperaturu intervalında mayenin səthi gərilməsi temperaturun artması ilə xətti olaraq azalır

$$\sigma = a - b T \quad (18)$$

T_{qayn} –dan yuxarı temperaturlarda temperaturun artması ilə səthi gərilmə sürətlə azalır və böhran temperaturunda sıfıra bərabər olur. $T_{qayn} \div T_{böh}$ səthi gərilmə bu formula ilə approksimasiya olunur

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_{böh})^m \quad (19)$$

Səthi gərilmənin bir T_1 temperaturunda (ρ_1) qiymətinə əsasən səthi gərilmənin $T_{ərimə} \div T_{qayn}$ intervalının istənilən nöqtəsində qiymətini aşağıdakı ardıcılıqla hesablamaq olar. Əvvəlcə T_1 temperaturu üçün səthi gərilmənin qiyməti hesablanır

$$\sigma_1 = 2.12 (T_{qayn}/\theta - T_1) / (M/\rho_1)^{2/3} \quad (20)$$

Burada qaynama temperaturunda gətirilmiş θ temperaturunun qiymətləri 2 və 3 tənlikləri ilə hesablanır. Sonra σ_1 səthi gərilmənin qiyməti 21 tənliyində yerinə qoyulur. Bu ardıcılıqla $T_{ərimə} \div T_{qayn}$ intervalının istənilən temperaturu üçün səthi gərilmənin qiymətini hesablamaq olar

$$\sigma = \sigma_1 [(1 - \theta T / T_{qayn}) / (1 - \theta T_1 / T_{qayn})]^{1.22} \quad (21)$$

(1-21) tənliklərinin müxtəlif tip birləşmələrdə PBr_3 , $SiHCl_3$, $Ni(CO)_4$ və $PSCl_2F$ tətbiqi hesablanmış kəmiyyətlərin təcrübi nəticələrdən fərqləndiyini göstərir.

ƏDƏBİYYAT

1. Məmmədov A.N., Cəhəndarov Ş.C., Cəlaləddinov F.F, Quliyeva S.Ə. Molekulyar birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin hesablanması üsulları. // Kimya Problemləri . 2013. №2. s.180-184.
2. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчета). Справочник (второе издание). Л.:Химия. 1996. 312 с.

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

А.Н.Мамедов, Ш.Д.Джахандаров, Ф.Ф.Джалаладдинов, С.А.Гулиева, С.Ф.Джафарова

Анализируются методы расчета параметров критического состояния молекулярных соединений. Приведены и апробированы на конкретных системах уравнения оценки и аппроксимации критической температуры, давления, плотности, объема и коэффициента сжимаемости.

Ключевые слова: критическое состояние, температура, объем, давление, коэффициент сжимаемости, молекулярные соединения.

**CALCULATION OF PARAMETRES OF CRITICAL CONDITIONS OF MOLECULAR
COMPOUNDS**

A.N.Mammadov, Sh.J.Jahandarov, F.F.Jalaladdinov, S.A.Qulieva, S.F.Jafarova

Methods of calculation of parametres of critical state of molecular compounds have been analysed. Estimates and approximation of critical temperature, pressure, density, volume and coefficient of compressibility have been cited and tested on specific equation systems.

Keywords: critical state, critical temperature, pressure, volume, density, coefficient of compressibility, molecular compounds.

Redaksiyaya daxil olub 25.07.3.2013.