

UOT 546.863.22

MOLEKULYAR BİRLƏŞMƏLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN HESABLANMASI ÜSULLARI

A.N.Məmmədov, Ş.C.Cahandarov, F.F.Cəlaləddinov, S.Ə.Quliyeva, M.A.Ağayeva

AMEA M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; itpcht@itpcht.ab.az

Birləşmələrin molekulyarlığının təyini kriteriyası izah edilir, molekulyar birləşmələrin bəzi fiziki-kimyəvi xassələrinin: molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi, paraxor, molekulyar refraksiyanın hesablanma üsullarının qeyri-polyar və polyar molekul birləşmələrə tətbiqi göstərilir.

Açar sözlər: *molekulyarlığın kriteriyası, Lennard-Cons və Ştokmayer potensialları, paraxor, molekulyar refraksiya.*

Birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin təcrübi yolla təyini çox çətindir, bəzi hallarda isə bu mümkün olmur. Praktika üçün önəmli olan maddələrin xassələrinin hesablanma yolu ilə təyini onun tətbiqini sürətləndirir. Fiziki-kimyəvi parametrlərin proqnozunun dəqiqliyi birləşmənin təbiətinin təyinindən çox asılıdır. Bizim əvvəlki işlərimiz qeyri-molekulyar birləşməli sistemlərin, əsasən yarımkeçirici sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin proqnozuna həsr olunmuşdur [1-6]. Bu iş isə molekulyar birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin hesablanma üsullarına həsr edilir. Molekulyar birləşmələrin əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

- 1) Molekulda kimyəvi rabitənin kovalent təbiəti,
- 2) Bərk halda kristallarının molekulyar tipdə olması,
- 3) Maye halda birləşmənin molekulyar təbiətinin saxlanması.

Molekulyar birləşmələr, yüksək ərimə və qaynama temperaturlarına malik atom və ya ion qəfəsli qeyri-molekulyar birləşmələrdən fərqli olaraq, yüksək olmayan ərimə və qaynama temperaturlarına malikdirlər. Molekulyar və qeyri-molekulyar birləşmələr arasında sərhədin təyini kriteriyası olaraq ψ -faktordan istifadə

olunur [7]. Bu parametr molekulların polyarlığının ölçüsü kimi özünü göstərir. ψ -faktor birləşmənin qaynama temperaturu və qaynama temperaturunda mayenin molyar həcmnin qiymətinə əsasən hesablanır

$$\psi = 0.1 \ln T_{\text{qayn.}} - 0.122 \ln V_{\text{qayn.}}^m + 0.006 \quad (1)$$

Zəif polyar birləşmələr üçün $\psi \leq 0.05$, orta polyarlığa malik birləşmələr üçün $\psi < 0.1$, yüksək polyarlığa malik maddələr üçün isə maye halda $\psi > 0.1$. Maye molekulyar birləşmələr üçün yuxarı hədd $\psi = 0.25$ -dir. $\psi = 0.25 \div 0.30$ olan birləşmələrdə təqribən bərabər paylı ion-kovalent təbiətli kimyəvi rabitələr mövcuddur. İon mayələr üçün aşağı hədd $\psi = 0.3$ -dir.

Molekulda iki və ya daha çox kimyəvi rabitə olduqda ψ -faktor molekulun ümumi polyarlığını ifadə edir. Məsələn, cədvəl 1-dən görünür ki, CF_4 molekulundakı C-F rabitələrin polyarlığı, CH_4 molekulundakı C-H rabitələrin polyarlığından və CCl_4 molekulundakı C-Cl rabitələrin polyarlığından çox olsa da, CF_4 molekulunu praktiki olaraq qeyri-polyardır: $\psi = 0.016$. Kimyəvi rabitələrinin yüksək polyarlığına baxmayaraq SF_6 molekullarının polyarlığı çox kiçikdir: $\psi = 0.011$.

Cədvəl.1 Bəzi molekulyar birləşmələrin ψ -faktorunun qiymətləri [7].

Formul	ψ	Formul	ψ	Formul	ψ
CH ₄	0.035	H ₂ S	0.107	HF	0.204
CF ₄	0.016	H ₂ Se	0.097	HCl	0.112
CCl ₄	0.025	H ₂ Te	0.091	HBr	0.097
CBr ₄	0.023	ClF ₃	0.094	HJ	0.087
CJ ₄	0.024	BCl ₃	0.026	DJ	0.087
NH ₃	0.162	PJ ₃	0.048	DCl	0.019
PH ₃	0.062	PCl ₃	0.038	CH ₃ Cl	0.049
OF ₂	0.119	AgBr	0.306	CH ₃ Br	0.078
XeF ₂	0.025	PBr ₃	0.044	CH ₃ J	0.075
SF ₆	0.011	PBr ₅	0.001	CHClF ₂	0.049
BaCl ₂	0.238	BBr ₃	0.030	SiHF ₃	0.017
BeCl ₂	0.181	CClF ₃	0.015	NHF ₂	0.120
CaCl ₂	0.258	SiCl ₃ F	0.001	PH ₄ Cl	0.051
BaBr ₂	0.214	CH ₃ F	0.081	SiHCl ₃	0.013

Molekullararası qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən əsas kəmiyyətləri nəzərdən keçirək.

Molekulların dipol momentləri. Kimyəvi rabitədə elektronların daha elektromənfə element atomuna doğru yerdəyişməsi nəticəsində elektrik dipol momenti yaranır

$$\vec{\mu} = q \vec{l} \quad (2)$$

Burada $\vec{l}$ -mütləq qiyməti q olan nüvənin müsbət yük mərkəzindən istiqamətlənmiş radius vektordur. $\vec{\mu}$ -dipol momentidir, debayla (D) ölçülür.

Lennard-Cons potensialı [7,8]. Bu kəmiyyət qeyri-polyar birləşmələrin termodinamiki və kinetik xassələrinin hesablanması üçün istifadə olunur

$$U(r)=4\varepsilon[(d/r)^{12}-(d/r)^6] \quad (3)$$

Burada r -molekullar arasında məsafə; d -molekullar arasında məsafə ($U=0$ olduqda); ε -molekulların maksimal cəzbətmə qüvvəsi. d , ε - kəmiyyətləri ψ -faktor və paraxorun (Π) qiymətləri əsasında hesablanır:

$$d = \sqrt{0.0562\Pi/(2\sqrt{\psi}+1)} \quad (4)$$

$$\varepsilon/\kappa=(1125\psi+78.7)\Pi \quad (5)$$

κ -Bolsman sabitidir.

Ştokmayer potensialı. Bu kəmiyyət polyar molekulların molekullararası qarşılıqlı təsirini ifadə edir [7,9,10].

$$U(r)=4\varepsilon[(d/r)^{12}-(d/r)^6]-\mu^2/r^3 \quad (6)$$

f - dipolların istiqaməti bucağından asılı funksiyadır. d , ε -aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$d=(0.0018 V_{qayn.}^m -0.01)^{1/3}$$

$$\varepsilon/\kappa=(1.454-10.4\psi^2+T)T_{qayn.}$$

Paraxor. Birləşmənin kompleks xarakteristikasıdır, səthi gərilmə və sıxlıqla aşağıdakı formulla əlaqədərdir

$$\Pi = M(\sigma^{maye})^{1/4}/(\rho^{maye} - \rho^{qaz}) \quad (7)$$

Paraxor additivlik üsulu ilə təyin edilə bilər [7]. Mak-Qouen üsuluna görə birləşmənin paraxoru element atomlarının paraxorlarının cəmindən kimyəvi rabitələrin paraxorlarını çıxmaqla tapılır

$$\Pi(A_qB_r) = q\Pi(A) + r\Pi(B) - 0.338I \quad (8)$$

Burada l - molekuldakı kimyəvi rabitələrin sayıdır.

Bu üsul üçlü və daha mürəkkəb birləşmələrin paraxorlarını hesablamaq üçün istifadə oluna bilər. Homologi sıraya daxil olan birləşmələrin paraxoru aşağıdakı formulla hesablanı bilər

$$\Pi = aT_{\text{qayn.}} + b \quad (9)$$

Birləşmənin paraxorunun (7-9) formulları ilə hesablanmış qiymətləri arasında fərq ± 3 tərtibindədir.

Molyar refraksiya. Molyar refraksiya Lorens-Lorents formulu ilə ifadə olunur

$$R = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (10)$$

Molyar refraksiya natrium spektrinin D xəttinə uyğun uzunluqdakı dalğanın n sındırma əmsalına əsasən hesablanır və R_D ilə işarə edilir. Bu kəmiyyət də, paraxor kimi birləşmənin struktur tərkibinin kəmiyyətlərinin additiv yolla toplanmasına əsaslanır. Təcrübi qiymətlər məlum olmadıqda molyar refraksiya molekulyar birləşmələrin atom refraksiyalarının (cədvəl 2) və ya kimyəvi rabitələrin refraksiyalının cəmi kimi hesablanı bilər (cədvəl.3).

Misal. SiH_2Cl_2 birləşməsinin molekulyar refraksiyasını hesablayaq

1) atom refraksiyalarına görə (cədvəl.2):

$$R_D(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) = R_D(\text{Si}) + 2 R_D(\text{H}) + 2 R_D(\text{Cl}) = 6.5 + 2 + 12 = 20.5$$

2) rabitələrin refraksiyalarına görə (cədvəl.3)

$$R_D(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) = 2 R_D(\text{Si-H}) + 2 R_D(\text{Si-Cl}) = 2 \times 3.5 + 2 \times 7.1 = 21.2$$

3) təcrübi qiymət 21.5 [7]

İki müxtəlif üsulla hesablanmış kəmiyyətlər təcrübi qiymətə yaxındır.

Cədvəl.2. Atom refraksiyaları [7]

Element	$R_D, \text{sm}^3/\text{mol}$	Element	$R_D, \text{sm}^3/\text{mol}$
Al	5.0	N	3.0
As	12.0	O	4.0
B	3.5	P	7.5
Br	8.9	S	8.6
C	2.5	Sb	15.0
Cd	13.2	Se	9.0
Cl	6.0	Si	6.5
F	0.8	Sn	11.0
Ge	7.0	Te	10.0
H	1.0	Ti	6.0
Hg	12.4	U	16.0
J	14.0	Zn	9.5

Cədvəl. 3. Kimyəvi rabitələrin refraksiyası [7]

Rabitə	$R_D, \text{sm}^3/\text{mol}$	Rabitə	$R_D, \text{sm}^3/\text{mol}$	Rabitə	$R_D, \text{sm}^3/\text{mol}$
Al-Cl	7.5	Ge-J	17.5	S-O	4.9
Al-Br	10.5	Ge-O	2.5	S=O	3.5
Al-J	16.7	Ge-S	7.0	Sb-H	6.0
As-H	4.7	Ge-N	2.3	Sb-Cl	10.6

As-Cl	9.2	H-F	1.9	Sb-Br	13.6
As-Br	13.3	H-Cl	6.5	Sb-J	20.9
As-J	18.4	H-Br	8.9	Se-H	5.8
B-H	2.2	H-J	13.9	Se-F	2.2
B-F	2.0	Hg-Cl	7.2	Se-Cl	10.5
B-Cl	6.7	N-H	1.9	Se-C	6.0
B-Br	10.0	N-F	2.4	Si-H	3.5
B-J	14.0	N-O	2.4	Si-F	2.2
B-O	1.6	N=O	4.0	Si-Cl	7.1
B-S	5.4	N-N	2.0	Si-Br	10.0
B-N	2.0	N=N	4.1	Si-J	17.4
C-F	1.8	P-H	4.0	Si-O	1.8
C-Cl	6.5	P-F	2.0	Si-S	6.1
C-Br	9.4	P-Cl	8.5	S-N	2.2
C-J	14.6	P-Br	12.0	Sn-H	3.2
C=O	3.3	P-J	17.3	Sn-Cl	8.6
C-S	4.6	P-O	3.1	Sn-Br	11.5
C=S	10.2	P-S	7.6	Sn-J	17.6
C-N	1.6	P=S	6.9	Sn-O	3.8
C=N	3.8	S-H	4.8	Te-F	2.5
Ge-H	4.4	S-F	2.2	Te-Cl	11.0
Ge-F	2.3	S-Cl	10.0	Ti-Cl	7.5
Ge-Cl	7.6	S-Br	13.0	Ti-Br	10.4
Ge-Br	10.7	S-S	8.1	U-F	3.5

Cədvəl 1-3-də verilmiş kəmiyyətlərin köməyi ilə üç, dörd elementdən ibarət və daha mürəkkəb molekulyar birləşmələrin bir çox fiziki-kimyəvi xassələrini kifayət qədər

dəqiqliklə hesablamaq mümkündür. Növbəti işlərimiz molekulyar birləşmələrin əsas termodinamiki və kinetik xassələrinin hesablanma üsullarına həsr olunacaqdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Мамедов А.Н., Мехдиев И.Г., Агаева С.А., Кулиева С.Г. Расчет адсорбции компонентов бинарного сплава с помощью функции стабильности. // Журнал физич. химии. 1996. №8. С.1455.
2. Kurbanova R.D., Mamedov A.N., Agdam-skaya S.A., Alidzhanov M.A. System PbTe-CoSe₂. // *Inorganic Materials*. No.7. 2002. p.792.
3. Məmmədov A.N., Bağırov Z.B., Quliyeva S.Ə. Qeyri-molekulyar birləşməli sistemlərin termodinamikası. Bakı:Elm. 2006. 192 səh.
4. Məmmədov A.N., Məmmədov V.S., Bağırov Z.B. Lantanoid kationları və xalkogenid anionlarının standart entropiya inkrementləri. // *Kimya Problemləri Jurnalı*. 2005. №2. S.102-104.
5. Мамедов А.Н., Алиева Д.М., Багиров З.Б., Мамедов В.С. Расчетные методы определения стандартных термодинамических функций соединений. // *Kimya Problemləri Jurnalı*. 2005. N.1. S.93-96.
6. Məmmədov A.N., Quliyeva S.Ə. Ln₂SnSe₄ (Ln-La,Ce,Pr,Nd) birləşmələrinin əmələgəlmə termodinamiki funksiyaları. // *Kimya Problemləri Jurnalı*. 2012. №4. S.525-527.
7. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных

- неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчета). Справочник. Л.:Химия. 1987. 192 с.
8. Сладков И.Б. // Журн.физич.химии. 1984. Т.58. N.10. С.2439.
9. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.:Химия. 1977. 360 с.
10. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Пер. с польск. М.:Химия. 1966. 535с.

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Н.Мамедов, Ш.Дж.Джаханбаров, Ф.Ф.Джалаладдинов, С.А.Гулиева, М.А.Агаева

Анализируются методы расчета критерия молекулярности и некоторых физико-химических характеристик молекулярных соединений, в частности параметров межмолекулярного взаимодействия, парахора и молярной рефракции,

Ключевые слова: *критерий молекулярности, потенциалы Леннарда-Джонса и Штокмайера, парахор, молярная рефракция.*

CALCULATION METHODS FOR DETERMINATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MOLECULAR COMPOUNDS

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

Calculation methods for identification of molecularity criterion and some physicochemical properties of molecular compounds, particularly, parameters of inter-molecular interaction, molar refraction and paraxor have been analyzed.

Keywords: *molecularity criterion, potentials of Lennard-Johns and Stockmayer, molar refraction.*

Redaksiyaya daxil olub 14.05.2013.