

**n-DOYMUŞ KARBOHİDROGENLƏR ÜÇÜN BƏZİ FİZİKİ-KİMYƏVİ GÖSTƏRİCİLƏR
ÜZRƏ «XASSƏ-QURULUŞ» VƏ «XASSƏ-XASSƏ» QANUNAUYĞUNLUQLARININ
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 sədə maddələrdən əmələ gəlməsi zamanı entalpiya və izobar potensial dəyişikliyi, entropianın standart qiyməti, istilik tutumu misalında fiziki-kimyəvi göstəricilər üzrə «xassə-quruluş» qanunaugunluqlarını əks etdirən analitik ifadələr aşkar edilmişdir. Hər bir xassə üçün hesablanmış nəzəri qiymətlərlə ədəbiyyat məlumatları arasında kənaraçıxarmalar mövcüd təcrübəi xətalar 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» qanunaugunluqları vasitəsilə tənzimlənə 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 adı şəraitdə maya halında olan karbohidrogenlərin çənlərdə saxlanılması 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 (σ)
- Özlülük (η)
- Standart şəraitdə (298 K) uyğun birləşmələrin bəsət maddələrdən əmələ gəlməsi zamanı entalpiya (ΔH^0) və izobar potensial (ΔZ^0) dəyişikliyi; entropianın standart qiyməti (S^0)
- Sabit təzyiqdə istilik tutumu (C_p)

Qeyd edilən korrelyasiya əlaqələri aşağıdakı ardıcılıqla öyrənilmişdir:

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

Ədəbiyyat məlumatlarından [5] istifadə edərək, ən kiçik kvadratlar metodunun köməyiylə «xassə-quruluş» qanunaugunluqları 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) tənliklərdən

fiziki-kimyəvi xassələr üzrə hesablanmış nəzəri qiymətlərin ədəbiyyat məlumatlarına nəzərən maksimal kənaraçixmalar əsasən təcrubi xətalar tərtibindədir.

Növbəti mərhələdə bəzi «xassə-xassə» korrelyasiya əlaqələrini araşdırıq. Məlumdur ki, qeyri-polyar maddələrin, o cümlədən n-doymuş karbohidrogenlərin normal molyar buxarlanma istilikləri ilə qaynama temperaturu arasında asılılıq F.T.Trotton 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 timsalında adı şəraitdə maya halında olan bəzi homoloji sıra nümayəndələri (C_5 - C_{10}) öyrənilmişdir. Bu karbohidrogenlər üçün səthi-gərilmə (σ) 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 təcrubi xətalar tərtibində üstüste düşür.

Təcrubi məqsədlər üçün buxarlanma istiliyi kəmiyyətinin tərs qiyməti (α_0) daha münasibdir:

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

α_0 -kəmiyyətini mayenin buxarlanma qabiliyyəti adlandırsaq, onun fiziki mənəsi da aydın olar, yəni buxarlanma qabiliyyəti dedikdə, mayeyə 1C istilik verilərkən buxarlanmaya məruz qalan maddə miqdarı (mol sayıları) 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 α_0 ilə əvəz edək:

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

(17) ifadəsində $4,8 \cdot 10^{-5}$ sabitinin (Γ_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 səthi bölgüsündə (baxılan halda n-doymuş karbohidrogen mayesi-qaz) adsorbsiya kəmiyyətidir. Adsorbtiv iştirak etməyən karbohidrogen mayesi-qaz sistemləri üçün isə adsorbsiya kəmiyyəti yalnız fazaların səthi bölgüsündə

uyğun karbohidrogen mayesinin səth qatılığını (Γ_s) ifadə edir.

Hər bir karbohidrogen üçün Γ_s kəmiyyətini hesablaşmaq 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 (ω_m) aşağıdakı ifadələrdən hesablanmışdır:

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

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

N_A -Avaqadro ədədi

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

ω_k -molekulun en kəsiyi, $\omega_k = 23 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [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 keyfiyyətcə səth qatılığı olan mütənasiblik əmsalını $\Gamma_0 = 480 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ kəmiyyətcə açıqlamağa cəhd edək. Əgər fərəz etmiş olsaq ki, fazaların səthi bölgüsündə karbohidrogen molekulları maksimum yerləşmə baxımından six vertikal vəziyyətdə düzülüblər, o zaman $\omega_m = \omega_k = 23 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ və $\Gamma_s = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ olmuş olar. Göründüyü kimi bu halda da Γ_0 əmsalı Γ_s ilə müqayisədə çox böyükdür. Deməli Γ_0 əmsalı monotəbəqəni deyil, yalnız və yalnız polimolekulyar təbəqəni xarakterizə edə bilər. Belə örtükdə molekulyar təbəqənin sayını (λ), Γ_0 / Γ_s nisbətindən hesablaşmaqla müəyyən etmək mümkündür.

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

qiymətlər və uyğun Γ_s qiymətləri də cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. n-doymuş karbohidrogenlərin həndəsi ölçüləri (V_m , V_0 , ω_k , D , h , ω_m , $\bar{\omega}_m$), səth qatılığı (Γ_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	Γ_0/Γ_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 Γ_0/Γ_s nisbətinin m_c -dən xətti asılılıq ifadəsi müəyyənləşdirilmişdir:

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

(17) və (24) tənliklərindən istifadə edərək σ -nın Γ_s , α_0 və m_c -dən asılılığını vermək olar:

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

(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 adı şəraitdə qaz halindadir və həqiqətən onlar üçün $\alpha_0 \rightarrow \infty$ qiymətini ola bilər və bu zaman azca sıxılmış butan üçün məsələn, σ 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 $2mC/m^2$ [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 (α_0) bəzi termodinamiki 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 önce, 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 $\sigma = f(T)$ asılıqları müəyyən edilmişdir:

$$\begin{aligned} m=5 & \sigma=42,1-0,0887 T \\ m=10 & \sigma=45,8-0,0765 T \\ m=6 & \sigma=42,4-0,0837 T \\ m=6 & \sigma=48,1-0,0764 T \\ m=7 & \sigma=43,0-0,0805 T \\ m=6 & \sigma=20,0-0,0759 T \\ m=8 & \sigma=43,0-0,0805 T \\ m=6 & \sigma=52,3-0,0767 T \end{aligned}$$

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

Məlumudur ki, böhran temperaturunda (T_b) mayelərin səthi-gərilməsi sıfır 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 kənaraçixmaları ilə təyin edilən xətalar haqqında da məlumatlar cədvəl 2-də

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 xətalar				(3)-ün (2)-yə nəzərən xətası, %
		T _b =154.7 $\sqrt{m_c}$ +129 (2)	Xəta, %	T _b =15.95m _c +415 (3)	Xəta, %	
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(C₃H₆O)_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 (Γ_m) Gibbs tənliyi əsasında səthi-gərilmə izotermalarından istifadə etməklə hesablanmışdır [6]:

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

Maye-qaz səth bölgüsündə bir adsorbtiv molekuluna düşən minimal sahə (ω_m) isə (23) ifadəsindən təyin edilmişdir.

(32) və (23) ifadələrinin köməyilə C₁PO_n və C₂PO_n homoloji sıra nümayəndələri üçün Γ_m və ω_m hesablanır. Ən səmərəli MAT reagentləri üçün (m=1; 2; n=16-20) T=278-303K temperatur intervalında, ω_m=(386-593)·10⁻²⁰m² olur. Su-qaz (hava) sistemlərində QSFM-lərin maksimal adsorbsiyası zamanı, ω_m≈23·10⁻²⁰ m² qiymətinin alkil radikalının en kəsiyinə uyğun gəldiyi qeyd edilirdi [1], karbohidrogen mayesi-qaz sərhəd bölgüsündə isə, molekul tərəfindən ekranlaşan minimal sahə, oksipropilen zəncirinin sahəsi (ω_{op}) tərtibində olduğu göstərilir. C₁PO_n və C₂PO_n birləşmələrində ən səmərəli efirlər üçün (n=16-20) ω_m qiyməti də ω_{op}-yə yaxınlaşmalıdır. Bir oksipropilen zəncirinə düşən sahənin texminən 19·10⁻²⁰m²

verilmişdir. Bu zaman maksimal xətalar ±10% təşkil edir. Cədvəl 5 məlumatları σ ilə m_c və T arasında aşkar edilən korrelyasiya əlaqəsinin kifayət qədər dəqiqliyini təsdiq edir.

olduğunu [8] nəzərə alsaq, n=16-20 hallarında ω_{op}≈(304-380)·10⁻²⁰m² olur. Göründüyü kimi n≥16 qiymətlərində ω→ω_{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 meylli olduğu üçün ümumi sahəyə demək olar ki, təsir göstərmir. Karbohidrogen mayesi-qaz sistemlərində ω_m-in su-qaz sistemlərindəki ω_m-ə nəzərən çox böyük olması səbəbindən, Γ_m-in də həmin sistemlərə nəzərən az olması aydınlaşır.

Beləliklə, adı 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 edilməsилə yanaşı, onlar elmi cəhətdən də əsaslandırılmışdır. Qeyd edilən ifadələrin köməyilə əsas MAT komponenti kimi, karbohidrogen mayelərinin buxarlanma qabiliyyətini kifayət qədər aşağı sala bilən yüksək səmərəli birləşmələrin seçiləməsi mümkündür. (6) və (16) tənliklərini bərabərəşdirərək müxtəlif temperaturlarda Q_b və ona uyğun α₀ (n-doymuş karbohidrogen mayeləri individual şəkildə) kəmiyyətini hesablaşmaq üçün daha münasib ifadələr almaq olar:

$$1.26m_c + 32.76 - 0.079T = 48 \cdot 10^{-5} Q_b + 3.4 \quad (33)$$

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

və ya

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

(34) tənliyindən α_0 üçün hesablanmış nəzəri qiymətlər (α_0^{noz}), həmin temperaturda məlum ədəbiyyat məlumatları [5] ilə müqayisə edilərək, cədvəl 3-də verilmişdir. Cədvəl 3-dən göründüyü kimi nəzəri və ədəbiyyat məlumatları praktiki olaraq üst-üstə düşür. Belə olan vəziyyətdə (30)

Cədvəl 3. Bəzi n-doymuş karbohidrogenlər üçün buxarlanma qabiliyyətinin nəzəri (α_0^{noz}) və ədəbiyyatdan məlum olan (α_0^{ad}) qiymətlərinin müqayisəsi

n-doymuş karbohidrogenlər	293K-də α_0 qiymətləri ($\alpha_0 \cdot 10^5$)		
	α_0^{ad} , mol/C	α_0^{noz} , mol/C	$100(\alpha_0^{\text{noz}} - \alpha_0^{\text{ad}}) / \alpha_0^{\text{ad}}, \%$
C ₅	3.83	3.83	0
C ₆	3.44	3.48	+1.2
C ₇	3.14	3.19	+1.6
C ₈	2.92	2.94	+0.7
C ₉	2.71	2.73	+0.7
C ₁₀	2.56	2.56	0

Cədvəl 4. n-heptan üçün təmiz halda (α_0) və adsorbtiv iştirakı ilə (α_i) buxarlanma qabiliyyəti və MAT reagentinin buxarlanma nəticəsində itkilərin azaldılması istiqamətində səmərəlilik (S_i) məlumatları

T, K	$\alpha_0 \cdot 10^5$, mol/C	$\alpha_i, S_i(\%)$; K (α_i / α_0)											
		C ₁ PO ₁₆			C ₂ PO ₁₆			C ₄ PO ₁₆			C ₈ PO ₁₆		
		S _i	α_i	K	S _i	α_i	K	S _i	α_i	K	S _i	α_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 adsorbtiv olan hallara da tətbiq etmək olar. Molekulyar-adsorbsiya 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 α_i -adsorbtiv olan halda mayenin buxarlanma qabiliyyətidir.

S_i -ni təcrübi təyin etməklə hər bir MAT üçün müxtəlif temperaturlarda (278-313K) α_i kəmiyyətini hesablaşmaq mümkündür:

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

Karbohidrogen mayesi olaraq n-heptan götürülmüş, MAT timsalında isə C_mPO₆ ($m=1, 2, 4, 8$) birləşmələri öyrənilmişdir. Bu MAT örtükləri vasitəsilə təcrübələr aparılmış (buxarlanma müddəti 30 gün) S_i kəmiyyət təyin edilmiş, (36) ifadəsindən isə uyğun α_i qiymətləri

ifadəsinin köməyilə müxtəlif temperaturlarda (278, 283, 288, 293, 298, 303, 313K) adsorbtiv olmayan halda individual n-doymuş karbohidrogen üçün α_0 qiymətlərinin hesablanması mümkündür (cədvəl 4).

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, α_i -in, m_c və T dəyişənlərin-dən asılı olaraq təyin etməyə imkan verən daha ümumi empirik tənlik təklif edilmişdir:

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

Bələliklə (37) tənliyinin köməyilə adı şəraitdə maye halında olan istənilən n-doymuş karbohidrogen üçün verilmiş temperatur şəraitində cari buxarlanma qabiliyyətini (α_i) hesablaşmaqla (35) ifadəsindən MAT reagentlərinin səmərəliyini 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 mayeqaz 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 (məsələ, civə). 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 (η) məhz molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin funksiyasıdır.

Adı 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	$\eta, 10^{-3}$ Pa·san, $\alpha_0, 10^{-5}$ mol/C													
	T, K													
	278		283		288		293		298		303		313	
	η	α_0	η	α_0	η	α_0	η	α_0	η	α_0	η	α_0	η	α_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 adı şəraitdə maye halında olan n-doymuş karbohidrogenlərin 273-323K temperatur intervalından özlülüyünü praktiki məqsədlər üçün icazə verilə bilən xətalar çərçivəsində hesablamaga imkan verir.

Tədqiq edilən karbohidrogenlər üçün özlülük kəmiyyəti ilə (η) həmin mayelərin buxarlanma qabiliyyətləri (α_0) arasında (17) tənliyinə anoloji 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» qanuna uyğunluqları öyrənilərək, əldə edilən çoxsaylı analitik ifadələrin köməyi ilə həmin mayelərin saxlama sistemlərində buxarlanmanın azaldan optimal tərkibli molekulyar-

əsasında η ilə m_c arasında korrelyasiya əlaqələrini eks 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, η 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

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

Выявлены аналитические выражения, отражающие закономерности «свойство-строение» по некоторым физико-химическим показателям (температура кипения и плавления; теплота испарения и способность испарения, измерение энталпии и изобарного потенциала при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях (298К), стандартное значение энтропии; теплопемкость 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.