

Məhiyyəddin Sadiq oğlu Mehdiyev
Mingəçevir Dövlət Universiteti
mehdiyevms@mail.ru

QAYNAMA TEMPERATURUNUN TƏZYİQDƏN ASLILIĞINI İFADƏ EDƏN EMPIRİK MODEL

Xülasə

“Atmosfer təzyiqi yarıya qədər azaldıqda, maddənin qaynama temperaturu təxminən 15 °S azalır.” Empirik qaydası riyazi modellə əvəz edilmişdir. Təklif edilən riyazi formul $1 \leq P_v < 760$ mm. CS intervalı üçün doğrudur.

Açar sözlər: *distillə, vakuüm, temperatur, empirik, düstur*

An empirical model expressing the dependence of the boiling temperature on pressure

Summary

Large sp empiric rules, "When atmospheric pressure drops by half, the boiling point drops by about 15 °C" has been replaced by a mathematical formula. The proposed mathematical formula is correct for the interval $1 \leq P_v < 760$ mm.Hg.

Key words: *distillation, vacuum, temperature, empirical, formula*

Üzvi maddələrin iştirak etdiyi reaksiyalar çox zaman fərqli sürətlə bir neçə istiqamətdə getdiyi üçün əsas reaksiya məhsulu həmişə digər maddələrlə (ilkin reagentlərlə, əlavə reaksiya məhsulları ilə, qətranabənzər maddələrlə) qarışaraq təmiz halda alınmasına mane olur. Bu səbəbdən də əsas reaksiya məhsulunun qarışıqdan təmizlənməsi zərurəti yaranır. Təmizləmə üsulu ilk növbədə əsas maddənin və qarışıqın aqreqat halından, təbiətindən və qatılığından aslıdır. Maye maddələr distillə üsulu ilə təmizlənir. Distillə-mayenin həll olmuş bərk maddələrdən və ya daha az uçucu mayelərdən ayrılması prosesidir. Ayrılacaq maddələrin xüsusiyyətindən asılı olaraq distillə prosesi müxtəlif şəraitlərdə aparılır. Maddə qaynama nöqtəsində termodestruksiya prosesinə məruz qalmırsa, distillə normal atmosfer təzyiqində aparılır (sadə distillə üsulu). Distillə üsulu qaynama temperaturu 40 °S-dən 150 °S-dək olan mayelər üçün tətbiq edilməlidir, çünki qaynama temperaturu 150 °S-dən çox olarsa, maddə nəzərəcarpacaq dərəcədə parçalana bilər. Belə hallarda mayelərin distillə prosesi aşağı təzyiqdə (vakuümdə) həyata keçirilir. Maddələrin vakuüm şəraitində distillə edilməsinin bir sıra üstün cəhədləri vardır: termolabil birləşmələrin parçalanmasının qarşısı alınır ki, bu da reaksiya məhsulunun çıxımının artmasına səbəb olur.

Təmizlənəcək maddənin verilmiş təzyiqdə hansə temperaturda qaynayacağını əvvəlcədən hesablaşmanın böyük əhəmiyyəti vardır. Birincisi, vakuüm qurğusu üçün uyğun termometrin seçilməsinə; ikincisi, maddənin müşahidə olunan qaynama temperaturunun məlumat kitabı ilə uyğunluğunu dəqiqləşdirməyə imkan verir. Bunun üçün bir sıra üsullar məlumdur. Məsələn, maddənin buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını ifadə edən Klausius-Klapeyron tənliyini göstərmək olar:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (1)$$

və ya inteqralladıqdan sonra:

$$\ln P = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C \quad (2)$$

burada P –buxar təzyiqi, $\Delta_v H$ –molyar buxarlanma istiliyi; T – temperatur (K); R –qaz sabitidir. Tənlik ideal qazlar üçün etibarlıdır, lakin bu üsulda, təcrübə yolu ilə təyin edilən molyar buxarlanma istiliyinin qiyməti tələb olunur. Aydın məsələdir ki, bu üsuldan yalnız $\Delta_v H$ -in qiyməti məlum olduğu hallarda istifadə etmək olar [2]. Digər bir üsul isə nomogram üsuludur [1-4].

Maddənin qaynama temperaturunu təxmin etmək üçün ali məktəb dərsliklərində və monouhfabyalarda geniş yayılmış empirik qaydadan istifadə edilir: “Atmosfer təzyiqi iki dəfə azaldıqda, maddənin qaynama temperaturu təxminən 15 °S azalır.” Məsələn, 760 mm.c.süt. 200 °S-yə bərabər olan mayenin qaynama temperaturu, 380 mm.c.süt. 185 °S-də qaynayar [1,3,4-7].

İşin məqsədi: empirik qaydanı $1 \leq P_v < 760$ mm. təzyiq intervalında üzvi maddələrin qaynama temperaturunu hesablaşmaq üçün empirik düsturla ifadə edilməsindən ibarətdir.

Beləliklə, empirik qaydanın məntiqindən çıxış edərək aşağıdakı ifadələri yazmaq olar:

$$P_v = \frac{P_a}{2^n} \quad (3)$$

$$T_v = T_a - a \cdot n \quad (4)$$

Burada P_{atm} -atmosfer təzyiqi, 760 mm.CS (mm.CS –millimetr civə sütunu) P_v -vakuumdakı təzyiq; T_a -maddənin atmosfer təzyiqində qaynama temperaturu, $^{\circ}S$; T_v -vakuumba qaynama temperaturu, $^{\circ}S$; a –atmosfer təzyiqi iki dəfə azalarsa, ($n = 1$) qaynama temperaturunun neçə dərəcə azaldığını göstərən kəmiyyətdir; n –müsbət tam və kəsr ədədlərdir. (3)-ci və (4)-cü ifadələrdən istifadə edərək (5)-ci ifadəni yazmaq olar:

$$T_v = T_a - \frac{a}{0,693} \cdot \ln \frac{P_a}{P_v} \quad (5)$$

$T_v \equiv Y$; $T_a \equiv X$; $\ln \frac{P_a}{P_v} \equiv Z$; $\frac{a}{0,693} \equiv b$ işarə etsək, (5)-ci ifadəni aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$Y = aX + bZ + c \quad (6)$$

a, b, c sabitlərini tapmaq üçün [9]-cu mənbədən 1943 kimyəvi birləşmələr seçilmiş və hər biri üçün 760,400,100,40,30,10 və 1 mm.CS uyğun gələn qaynama temperaturları (T_a, T_v) STATİSTİCA 10 proqram paketində emal edilmişdir. Beləliklə, bütün üzvi birləşmələr üçün universal statistik model ((7), (8), (9)) qurulmuşdur.

$$T_v = 19,7714 + 0,8467 \cdot T_a - 23,9081 \cdot \ln \frac{P_a}{P_v} \quad (7)$$

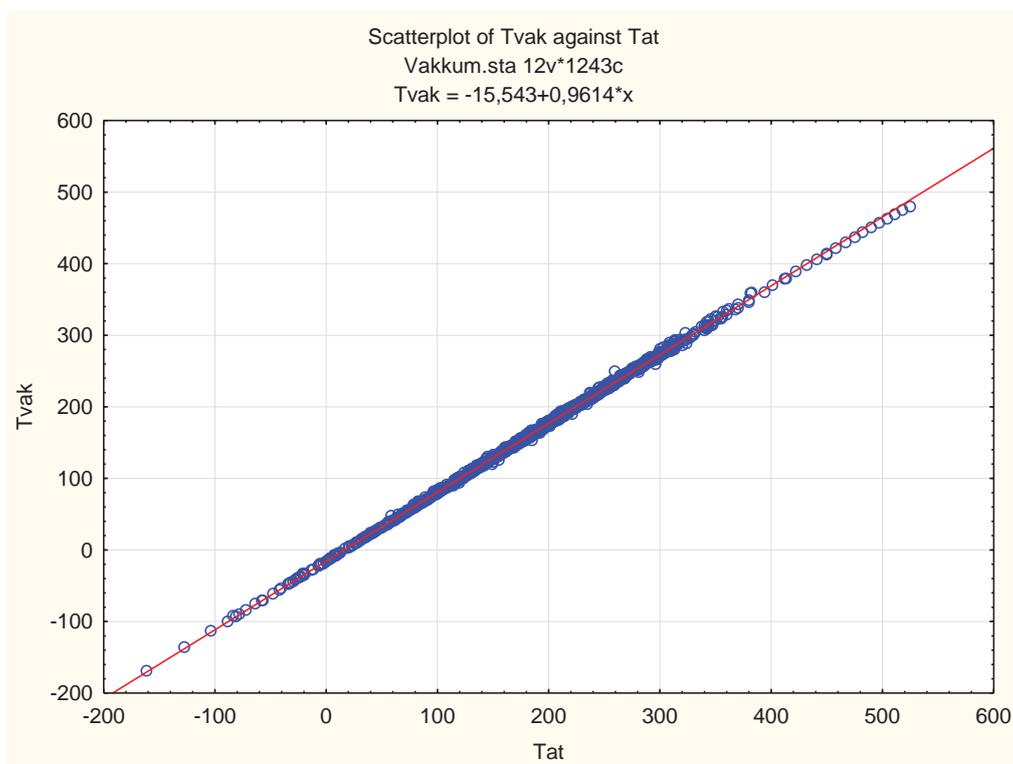
$$N=1943, r=0,98, s=13, F=38813$$

Maddənin molyar kütlənin qaynama temperaturuna təsiri nəzərə alınaraq (7)-ci ifadənin yeni modifikasiyası yaradıldı:

$$T_v = 9,6909 + 0,8236 \cdot T_a + 0,0003 \cdot Mr \cdot P_v - 20,8895 \cdot \ln \frac{P_a}{P_v} \quad (8)$$

$$N=1943, r=0,99, s=11, F=34365$$

(7) və (8)-ci ifadələrin statistik parametrlərinin (korrelyasiya əmsalı (r), orta statistik xəta (s) və Fişer kriteri F) müqayisəsi göstərir ki, ($Mr \cdot P_v$) “elementinin” (7)-ci ifadədə nəzərə alınması korrelyasiya əmsalının artması ilə nəticələndi. Bu da dəyişən parametrlər arasındakı əlaqənin sıx olmasını göstərir. Hər iki modelin adekvatlığını yoxlamaq üçün testdən keçirilmişdir (Cədvəl).



Şəkil. $T_v = f(T_a)$

Cədvəl. (7) və (8)-ci modellərin adekvatlığını yoxlamaq üçün testdən keçirilməsi

№	Maddənin adı	Mr	Ta, °S	Model (7)		Model (8)	
				Ədəbiyyat	Hesabl.	Ədəbiyyat	Hesabl.
1.	Heksahidroazepin	99,2	136-7	71/30	58,1/30	71/30	55,5/30
2.	Anilin	93,1	184,13	68,3/10	71,3/10	68,3/10	70,3/10
3.	1,2,3,4,5,6,7,8- Oktahidroantrasen	186,3	293-5	167/12	169,5/12	167/12	165,8/12
4.	Asetofenon	120,2	202,0	79/10	87,2/10	79/10	86,9/10
5.	2,3-Dixlorbutan	127	116,0	49,8/80	64,2/80	49,8/80	61,2/80
6.	3-Hidroksi-3- metilbutanal	102,1	158-62	66/13	57,9/13	66/13	56,8/13
7.	2-Butanon	72,1	79,53	30/119	42/119	30/119	39/119
8.	1-Bromheksadekan	305,4	336	188/10	200/10	188/10	196,8/10
9.	2-xlorheksan	120,6	122-3	61/100	75/100	61/100	71,8/100
10.	3-Heptanol	116,2	161,0	63,8/16	63,7/16	63,8/16	62,2/16
11.	Desilamin	157,3	220,5	95,8/10	102,9/10	95,8/10	101,3/10
12.	Dibutil efiri	130,2	142,0	47/24	57,4/24	47/24	55,4/24
13.	Qarışqa turşusu	46,01	100,6	80,3/400	89,6/400	80,3/400	84,6/400
14.	Trixlorsirkə turşusunun brom anhidridi	226,52	143,0	79,8/100	92,3/100	79,8/100	91,8/100
15.	1,2-Dixloretan	99	83,5	5,8/30	13,2/30	5,8/30	11,8/30
16.	Propilyodid	170	102,5	81,8/400	91,2/400	81,8/400	101/400
17.	Malein anhidridi	98,04	202,0	111,8/40	120,4/40	111,8/40	115,7/40
18.	Furfurol	96,05	161,6	99,5/100	108/10	99,5/100	103,3/100
19.	Feniltriqlorsilan	211,64	201,0	105,9/40	119/40	105,9/40	116,2/40
20.	Benzoilsianid	213,17	281	248,3/400	242,3/400	248,3/400	253,3/400
21.	Diizoamilsulfid	120,79	216	43/1	44/1	43/1	49,2/1
22.	α, β –Dimetilpropilben zol	148,1	188	89,3/30	101,6/30	89,3/30	98,3/30
23.	1,3,4-Trietilbenzol	162,12	217,5	193/400	188,6/400	193/400	194,8/400
24.	Tetradekan	198,14	253,6	80/1	75,9/1	80/1	80/1
25.	Dibenzilketon	210,15	330,5	301,7/400	284,3/400	301,7/400	293,7/400

Üzvi birləşmələrin normal qaynama temperaturunu T_a bilməklə, 400 mm.CS-da qaynama temperaturunu T_{400} (9)-cu düstur vasitəsilə hesablamaq olar (şəkil):

$$T_v \text{ 400 mm} = 0,961 \cdot T_a - 15,543 \quad (9)$$

$$N = 1170, r = 0,999, s = 2, F = 1944 \cdot 10^3$$

• N-hesablama üçün götürülən birləşmələrin sayı; r-korrelyasiya əmsalı; s-orta statistik xəta; F-Fişer meyarı. Beləliklə, təklif edilən empirik modellər üzvi maddələrin $1 \leq P_v < 760$ mm. CS intervalında verilmiş təzyiqdə qaynama temperaturunu hesablamaq üçün istifadə edilə bilər.

Ədəbiyyat

1. Юсубова Р.Я., Юсубов М.С. Практикум поорганической химии.Част I. Метод очистки и идентификации органических соединений:учебное пособие / Р.Я.Юсубова, М.С.Юсубов/. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009, 95 с.
2. Нифантьева И.Э., Ивченко П.В. Практикум по органической химии. Москва, 2006, 108 с.
3. Малый практикум по органической химии. Выделение и очистка органических веществ. Учебное пособие /сост. Ю.Г.Тришин, М.В.Шафеева, А.И.Кудрявцева/. ВШТЭ СПб ГУПТД. СПб, 2018, 40 с.
4. Быкова А.С., Цыганкова А.В., Посохов А.В. Химия. / Учебно-методическое пособие. Харьков, 2018, 102 с.
5. Храпкина М.Н.Практикум по органическому синтезу. Л.: Химия, 1977, 320 с.
2. Основной практикум по органической химии /перевод с немецкого. М.: «Мир», 1973, 208 с.
3. Лабораторные работы по органической химии /под ред. О.Ф.Гинзбурга, А.А.Петров/. М.: «Высшая школа», 1969, 296 с.
4. Свойства органических соединений. Справочник /под ред. А.А.Потехина. Л.: Химия, 1984, 520 с.
5. Справочник химика. Т.1., Л.: «Химика», 1971. -1071 с.

Göndərilib: 17.09.2020

Qəbul edilib: 19.09.2020