ETİLPROPİONATIN ÖZLÜ AXININ AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ TERMİK XASSƏLƏRİ

E.Ə. MƏSİMOV, B.G. PAŞAYEV, H.Ş. HƏSƏNOV
Bakı Dövlət Universiteti, Az-1148, Z. Xəlilov, 23

K.D. HÜSEYNOV
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti, Az1000, Bakı, Ü. Hacıbəyov, 34

İşdə etilpropionatın 300-500 K temperatur və 5-50 MPa təzyiq intervalında özlü axının aktivləşmə parametrləri, istidən həcmin genişlənmə əmsalı və izotermik sıxılma əmsalı hesablanmış, bu parametrlərin temperaturdan və təzyiqdən asılı olaraq dəyişmələri təhlil edilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, $\Delta H_\eta^{\neq} = f(T)_P$, $\Delta S_\eta^{\neq} = f(T)_P$, $\alpha_P = f(T)_P$ və $\beta_T = f(T)_P$ asılılıqlarında izobarlar, $\Delta H_\eta^{\neq} = f(P)_T$, $\Delta S_\eta^{\neq} = f(P)_T$, $\alpha_P = f(P)_T$ və $\beta_T = f(P)_T$ asılılıqlarında isə izotermlərin uzantıları bir nöqtədə kəsişirlər.

Etilpropionat propion turşusunun mürəkkəb efiridir, adi halda şəffafdır, kimya texnologiyasının bir çox sahələrində tətbiq olunur və fərdi mayelər qrupuna aiddir. Bu mayenin sıxlığı və dinamik özlülüyü tərəfimizdən geniş temperatur və təzyiq intervalında ətraflı şəkildə tədqiq edilmişdir [1] və həmin nəticələr hal parametrlərinin uyğun qiymətlərində 1 və 2 saylı cədvəllərdə verilmişdir.

Cədvəl 1

Müxtəlif təzyiq və temperaturlarda etilpropionatın dinamik özlülüyü (η, mPa·san).

T, K	5 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa	40 MPa	50 MPa
300	0,504	0,533	0,573	0,612	0,651	0,690
325	0,394	0,413	0,445	0,477	0,509	0,538
350	0,313	0,331	0,360	0,389	0,416	0,441
375	0,255	0,271	0,294	0,317	0,341	0,364
400	0,209	0,224	0,243	0,264	0,287	0,309
425	0,172	0,184	0,202	0,222	0,242	0,261
450	0,141	0,152	0,169	0,187	0,206	0,225
475	0,115	0,125	0,141	0,159	0,178	0,196
500	0,092	0,103	0,118	0,134	0,152	0,169

Cədvəl 2

Müxtəlif təzyiq və temperaturlarda etilpropionatın sıxlığı (ρ, kg/m^3).

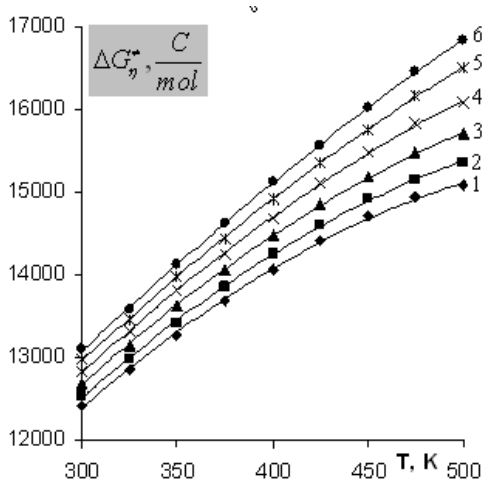
T, K	5 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa	40 MPa	50 MPa
300	886,4	891,2	900,3	908,5	915,8	923,2
325	861,9	867,2	876,1	884,2	892,3	900,4
350	834,1	839,8	850,6	860,7	869,7	878,1
375	805,9	813,2	825,7	836,8	847,2	855,0
400	776,2	785,8	799,7	813,2	824,9	836,0
425	744,0	753,7	772,7	788,8	802,8	815,1
450	708,0	721,6	745,0	764,4	780,6	794,6
475	669,5	687,9	716,5	738,8	757,0	773,8
500	624,0	653,9	689,2	714,2	734,6	751,8

Təcrübənin xətası dinamik özlülülük əmsalı (η) üçün 1-2%, sıxlıq (ρ) üçün isə 0.05-0.07% olmuşdur. Cədvəllərdən görünür ki, maye etilpropionatın fiziki xassələri hal parametrlərindən ciddi şəkildə asılıdır.

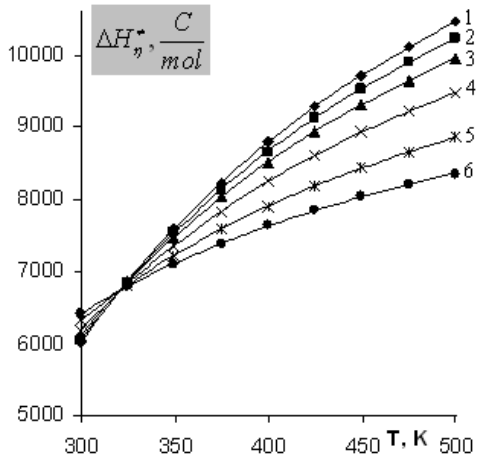
İşdə qarşıya qoyulan məqsəd geniş təzyiq və temperatur intervalında etilpropionatin ($C_2H_5COOC_2H_5$) özlü axının aktivləşmə parametrlərini ($\Delta G_\eta^{\neq}$, $\Delta H_\eta^{\neq}$, $\Delta S_\eta^{\neq}$), istidən həcmin genişlənmə əmsalını (α_P) və izotermik sıxılma əmsalını (β_T) təyin etmək, bu parametrlərin təzyiq və temperatur asılılıqlarında müşahidə olunan qanunauyğunluqları müəyyənləşdirmək olmuşdur. Bu məqsədlə 5-50 MPa təzyiq və 300-500K temperatur intervalında etilpropionatin dinamik özlülüyünün və sıxlığının qiymələrindən istifadə edərək, baxılan təzyiq və temperaturlarda özlü axının aktivləşmə parametrləri, istidən həcmin genişlənmə və izotermik sıxılma əmsalları təyin edilmiş və bunlara əsasən baxılan mayedə yaranan struktur xüsusiyyətləri təhlil edilmişdir.

Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulu [2, 3] işlərində ətraflı verilmişdir.

Etilpropionatin özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin müxtəlif izobarlarının temperaturdan asılılıqları 1-3 saylı şəkillərdə göstərilmişdir.

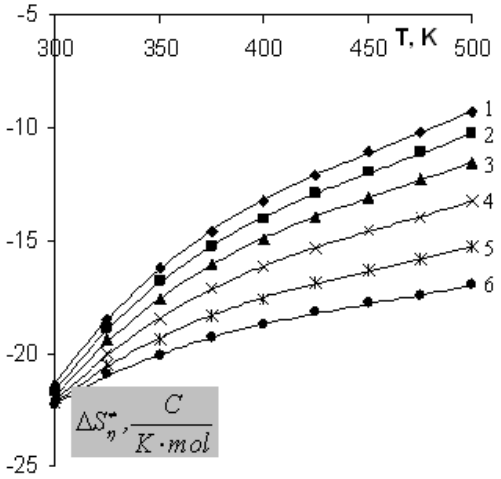


Şəkil 1. Etilpropionatın müxtəlif təzyiqlərdə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı.



Şəkil 2. Etilpropionatın müxtəlif təzyiqlərdə özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı

1-5 MPa, 2-10 MPa, 3-20 MPa, 4-30 MPa, 5-40 MPa, 6-50 MPa.

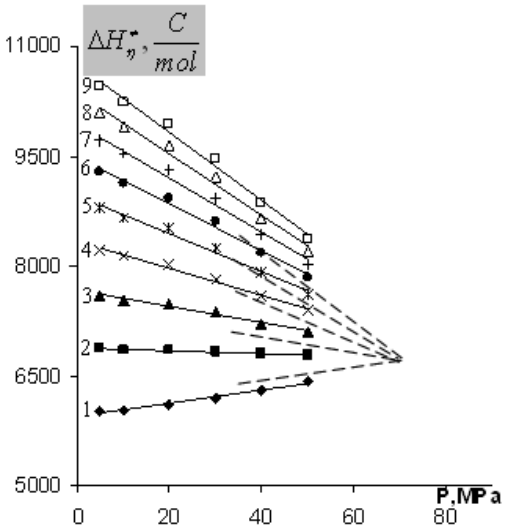


Şəkil 3. Etilpropionatın müxtəlif təzyiqlərdə özlü axınının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı.
1-5 MPa, 2-10 MPa, 3-20 MPa, 4-30 MPa, 5-40 MPa, 6-50 MPa.

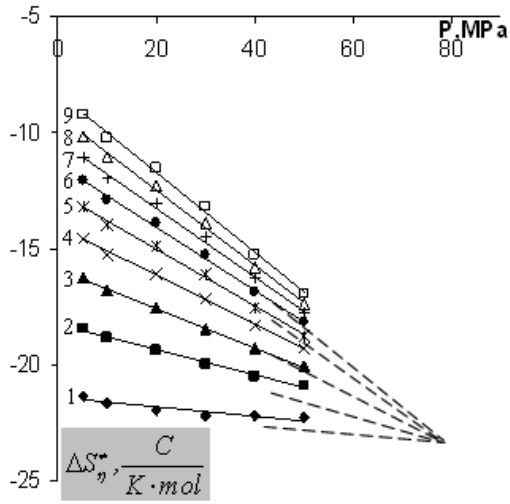
1 saylı şəkildən görünür ki, etilpropionat üçün təzyiqin və temperaturun artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\neq}$ artır. Özlü axının Eyrinq [4] və Frenkel [5] nəzəriyyələrinə görə $\Delta G_{\eta}^{\neq}$ molekulun potensial çəpəri keçməsi üçün görülən işdir. Ehtimal etmək olar ki, temperaturun artması ilə tədqiq olunan mayedə potensial çəpəri aşmaq istəyən molekulların sayı artır. Həmçinin, təzyiqin artması ilə potensial çəpərin hündürlüyü, temperaturun artması ilə isə potensial çəpərin eni artır. Bu da maye molekullarının potensial çəpəri keçməsini çətinləşdirir. Nəticədə $\Delta G_{\eta}^{\neq}$ təzyiqdən və temperaturdan asılı olaraq artır.

Qeyd edək ki, özlü axının aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\eta}^{\neq}$) mayedə yaranan dəyişmələri enerji baxımından, özlü axının aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\eta}^{\neq}$) isə struktur baxımından xarakterizə edir. Tədqiq olunan mayedə təzyiqdən və temperaturdan asılı olaraq enerji və struktur xarakteristikalarını müəyyənləşdirmək üçün $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(T)_P$, $\Delta S_{\eta}^{\neq} = f(T)_P$ və $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(P)_T$, $\Delta S_{\eta}^{\neq} = f(P)_T$ asılılıqları təhlil edilmişdir (şəkil 2-5).

Şəkil 2-dən görünür ki, hər bir izobar üçün temperatur artdıqca $\Delta H_{\eta}^{\neq}$ artır, həmçinin $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(T)_P$ asılılığında hər bir izobarı xarakterizə edən xətləri bir nöqtədə kəsişirlər. Deməli, kəsişmə nöqtəsində $\left(\frac{\partial \Delta H_{\eta}^{\neq}}{\partial P}\right)_T = 0$ olur. Etilpropionat üçün bu nöqtə $T_{k.}^{\Delta H_{\eta}^{\neq}} \approx 320K$ qiymətinə uyğun gəlir. Həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, etilpropionat üçün təzyiqin elə qiyməti var ki, $\left(\frac{\partial \Delta H_{\eta}^{\neq}}{\partial T}\right)_P = 0$ olur (şəkil 4). Bunu $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(P)_T$ asılılığında hər bir izotermi xarakterizə edən xətləri ekstrapolyasiya etməklə tapmaq olar. Etilpropionat üçün bu nöqtə $P_{k.}^{\Delta H_{\eta}^{\neq}} \approx 86MPa$ qiymətinə uyğun gəlir.



Şəkil 4. Etilpropionatın müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının təzyiqdən asılılığı.



Şəkil 5. Etilpropionatın müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə entropiyasının təzyiqdən asılılığı.

1-300 K, 2-325 K, 3-350 K, 4-375 K, 5-400 K, 6-425 K, 7-450 K, 8-475 K, 9-500 K.

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, $\Delta H_\eta^{\neq} = f(T)_P$ və $\Delta H_\eta^{\neq} = f(P)_T$ asılılıqlarında müşahidə olunan qanunauyğunluqlar $\Delta S_\eta^{\neq} = f(T)_P$ və $\Delta S_\eta^{\neq} = f(P)_T$ asılılıqlarında da müşahidə olunur (şəkil 3 və 5). Belə ki, hər tədqiq olunan maye üçün $\Delta S_\eta^{\neq} = f(T)_P$ asılılığında hər bir izobarı xarakterizə edən xətlər $T_{k.}^{\Delta S_\eta^{\neq}} \approx 300K$ nöqtəsində kəsişirlər. $\Delta S_\eta^{\neq} = f(P)_T$ asılılığında hər bir izotermi xarakterizə edən xətlər isə etilpropionat üçün $P_{k.}^{\Delta S_\eta^{\neq}} \approx 86MPa$ nöqtəsində kəsişirlər. Göründüyü kimi, baxılan maye üçün $P_{k.}^{\Delta H_\eta^{\neq}} = P_{k.}^{\Delta S_\eta^{\neq}}$ olur.

İşdə etilpropionatın istidən həcmin genişlənmə və izotermik sıxılma əmsallarının təzyiqdən və temperaturdan asılılıqları da tədqiq olunmuş, həmçinin özlü axının aktivləşmə parametrləri ilə müqayisə edilmişdir. Termodinamikadan məlumdur ki, istidən həcmin genişlənmə və izotermik sıxılma əmsalları

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \qquad (1)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \qquad (2)$$

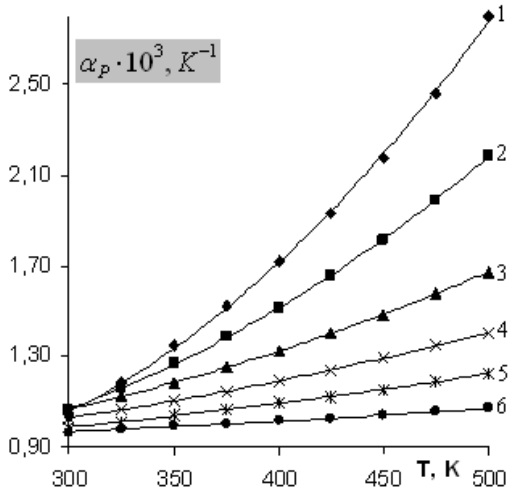
(1) və (2) düsturları ilə hesablanır [6]. Bu düsturlarla α_P və β_T-ni hesablamaq üçün, uyğun olaraq, hər bir izobar üçün $\rho(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2$ və hər bir izoterm üçün isə $\rho(P) = b_0 + b_1P + b_2P^2$ asılılığı qurulmuşdur. Yazılmış polinom tənliklərə daxil olan $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2$ sabitləri riyazi optimallaşma metodu ilə təyin edilmişdir. Bu polinomları yuxarıdakı tənliklərdə nəzərə alsaq, α_P və β_T-ni hesablamaq üçün aşağıdakı ifadələri alarıq:

$$\alpha_P = -\frac{1}{\rho}(a_1 + 2a_2T) \qquad (4)$$

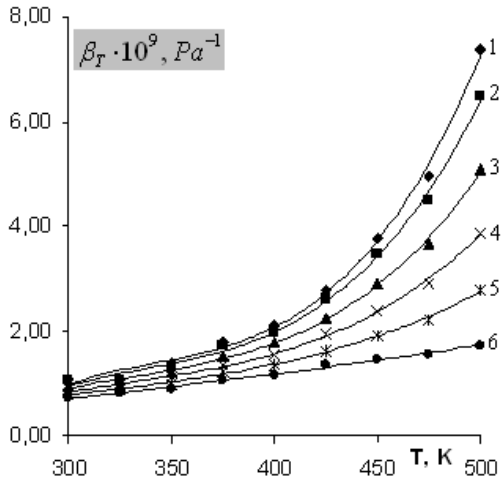
$$\beta_P = \frac{1}{\rho}(b_1 + 2b_2P) \qquad (5)$$

Etilpropionatin istidən həcmin genişlənmə və izotermik sıxılma əmsallarının müxtəlif izobarlarının temperaturdan asılılıqları 6-7 saylı şəkillərdə, müxtəlif izotermlərinin təzyiqdən asılılığı isə 8-9 saylı şəkillərdə göstərilmişdir.

Şəkil 6 və 7-dən görünür ki, $\Delta S_\eta^{\neq} = f(T)_P$ asılılığında olduğu kimi, $\alpha_P = f(T)_P$ və $\beta_T = f(T)_P$ aslılığında temperaturun elə qiyməti var ki, həm $\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T = 0$ və həm də $\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial P}\right)_T = 0$ olur. Tədqiqatlarımız nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, temperaturun bu qiyməti $T_{k.}^{\Delta S_\eta^{\neq}} \approx T_{k.}^{\alpha_P} \approx T_{k.}^{\beta_T} \approx 300K$-dir. Şəkil 8 və 9 əsasən ehtimal etmək olar ki, $\Delta H_\eta^{\neq} = f(P)_T$ və $\Delta S_\eta^{\neq} = f(P)_T$ asılılıqlarında olduğu kimi, $\alpha_P = f(P)_T$ və $\beta_T = f(P)_T$ asılılıqlarında da müxtəlif izotermlərin uzantıları bir nöqtədə kəsişirlər. Görünür etilpropionatın maye fazasının özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin və termik xassələrinin belə səciyyəvi xarakteri ümumi bir əsasa malikdir, bu isə bir çox məsələlərdə özünü göstərir.

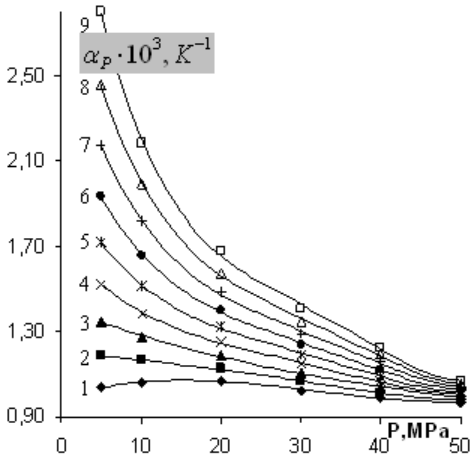


Şəkil 6. Etilpropionatın müxtəlif təzyiqlərdə istidən həcmin genişlənmə əmsalının temperaturdan asılılığı.

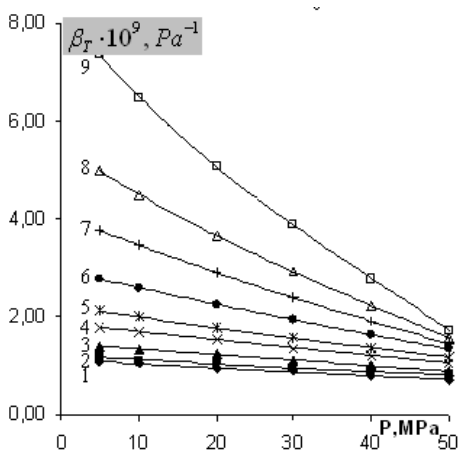


Şəkil 7. Etilpropionatın müxtəlif təzyiqlərdə izotermik sıxılma əmsalının temperaturdan asılılığı.

1-5 MPa, 2-10 MPa, 3-20 MPa, 4-30 MPa, 5-40 MPa, 6-50 MPa.



Şəkil 8. Etilpropionatın müxtəlif temperaturlarda istidən həcmin genişlənmə əmsalının təzyiqdən asılılığı.



Şəkil 9. Etilpropionatın müxtəlif temperaturlarda izotermik sıxılma əmsalının təzyiqdən asılılığı.

1-300 K, 2-325 K, 3-350 K, 4-375 K, 5-400 K, 6-425 K, 7-450 K, 8-475 K, 9-500 K.

[1] *К.Д. Гусейнов.* Докторская диссертация. Баку-1979.

[2] *E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev, N.H. Həsənova*. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.

[3] *K.D. Hüseynov, B.G. Paşayev, Ə.M. Quliyev.* Metilpropionatın özlü axininin aktivləşmə parametrləri və struktur xüsusiyyətləri. AMEA-nın Xəbərləri, fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya 2008, № 2, s.117-120.

[4] *С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг.* Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.

[5] *Я.И. Френкель.* Кинетическая теория жидкостей. Издательство «Наука» Ленинградское отделение. Ленинград 1975, с.221-235.

[6] *Б.П. Никольский, Н.А. Симирнова, М.Ю. Панов, Н.В. Лутугина, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Ф.А. Белинская, О.К. Первухин, А.К. Чарыков.* Физическая химия. Ленинград издательство «Химия», 1987., 880 с.

E.A. Masimov, K.D. Huseynov, B.G. Pashayev, H.Sh. Hasanov

THE ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW AND THERMAL PROPORTIES IN ETILPROPIONAT

The dynamic viscosity and density of etilpropionate has been studied at the temperature interval from 300 K to 500 K and pressure range from 5 MPa to 50 MPa. The activation parameters and thermal coefficients of viscous flow are calculated on the basis of obtained date. The obtained results show that isobars in dependences $\Delta H_\eta^{\neq} = f(T)_P$, $\Delta S_\eta^{\neq} = f(T)_P$, $\alpha_P = f(T)_P$ and $\beta_T = f(T)_P$ and isotherms in dependences $\Delta H_\eta^{\neq} = f(P)_T$, $\Delta S_\eta^{\neq} = f(P)_T$, $\alpha_P = f(P)_T$ and $\beta_T = f(P)_T$ intersect each other at some points.

Э.А. Масимов, К.Д. Гусейнов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛПРОПИОНАТА

В работе изучено динамическая вязкость и плотность этилпропионата в интервале температур 300-500 К и давлении 5-50 МПа. На основе полученных данных были вычислены активационные параметры вязкого течения и термические коэффициенты. Полученные результаты показывают, что на зависимостях $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(T)_P$, $\Delta S_{\eta}^{\neq} = f(T)_P$, $\alpha_P = f(T)_P$ и $\beta_T = f(T)_P$ изобары, а на зависимостях $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(P)_T$, $\Delta S_{\eta}^{\neq} = f(P)_T$, $\alpha_P = f(P)_T$ и $\beta_T = f(P)_T$ изотермы пересекаются в определенных точках.

Received: 02.07.08