

YOT 532.13:536.22

CaCl₂ + H₂O QARIŞIĞININ MÜXTƏLİF MOLYAR KONSENTRASİYALARDA SIXLIĞININ TƏZYİQDƏN ASILILIGI

SƏFƏROV C. T.^{1,2}, NƏCƏFOV Q.N.¹, ŞAHVERDİYEV A. N.¹

¹ *Azərbaycan Texniki Universiteti*

² *Rostok Universiteti, Rostok, Almaniya*

Təqdim olun məğalədə CaCl₂ + H₂O qarışığının müxtəlif molyar konsentrasiyalarda sıxlığının təzyiqdən asılılığı analiz edilmişdir. Alınmış təcrübi nəticələr hal tənliyinin köməyi ilə yazılmış və ədəbiyyat giymətləri ilə müqayisə edilmişdir.

Elektrolitlərin sulu məhlulları kimya sənayesinin müxtəlif sahələrində, absorpsion soyuducu qurğularda işçi agentlər kimi istifadə olunur. Eyni zamanda ion-ion, ion-həlləddici, həlləddici-həlləddici təsirinin analizi üçün bu qarışıqların termodinamik xassələrinin oyrənilməsi həmişə diqqət mərkəzində olmuşdur. CaCl₂ + H₂O qarışığı həm də geotermal duz qarışıqlarının əsas komponentlərindən biridir.

Bu qarışığın termodinamik xassələrinin analizinə nəzər yetirsək (cədvəl 1) görərik ki, bu sahədə çoxlu ədəbiyyatlar mövcuddur. Amma əksər araşdırmalar kiçik hal parametrləri intervalında aparılmışdır. Xüsusilə də yüksək təzyiqlərdə təcrübi giymətlər azdır.

Təqdim olunan məğalədə CaCl₂ + H₂O qarışığının $T=298.15 \div 398.15$ K temperatur, $p=0.1 \div 60$ MPa təzyiq və $m=0.18388 \div 6.00687$ molyar konsentrasiya intervalında (p, ρ, T) xassələri tədqiq olunmuşdur. Təcrübələr sabit həcmli pyezometr qurğusunun köməyi ilə yerinə yetirilmişdir. Təcrübə qurğusunun quruluşu və iş prinsipi [1]-də verilmişdir. Təcrübə qurğusunun əsas elementi daxili diametri 0.06 m və divarının qalınlığı 0.03 m olan, sferik formalı pyezometrdir. $T=293.15$ K və $p=0.1$ MPa hal parametrlərində pyezometrin həcmi $350.13 \cdot 10^{-6}$ m³-dir. Qurğunun dəqiqliyi suyun sıxlığının təcrübi olaraq tədqiq edilməsi ilə yoxlanılmışdır. Alınmış nəticələr ədəbiyyat giymətləri ilə [2] müqayisə edilmiş və 0.03 %-ə qədər xəta vermişdir. Bu da qurğunun yüksək dəqiqliyini bir daha təsdiq etmişdir. Qurğunun hal parametrlərini ölçmə xətalari: $\Delta T=\pm 3$ mK temperatur üçün, $\Delta p=\pm 5 \cdot 10^{-2}$ MPa yüksək təzyiqlər üçün, $\Delta p=\pm 5 \cdot 10^{-4}$ MPa atmosfer təzyiqi üçün və $\Delta \rho=\pm 3 \cdot 10^{-2}$ kg·m⁻³ sıxlıq üçün.

Qarışıqların hazırlanması zamanı Almaniyanın „Merk“ firmasının istehsalı olan CaCl₂ istifadə edilmişdir. CaCl₂-un texniki xarakteristikaları:

- tərkibi $x_{\text{CaCl}_2} > 98\%$,
- 24 saat ərzində su yığıması 20%,
- sərbəst maddələr Ca(OH)₂ < 0.2 %,
- istehsal nömrəsi 102378.

Qarışığı hazırlamadan əvvəl CaCl₂ vakuum nasos və qızdırıcı vasitəsi ilə 418.15 K temperatura qədər 1 gün ərzində qızdırılaraq qurudulmuşdur. Daha sonra xüsusi deqazasiya olunmuş və iki dəfə distillə edilmiş sudan istifadə edərək VLA-200 tərəzisinin köməyi ilə qarışıq hazırlanmışdır.

Alınmış təcrübi (p, ρ, T) qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Alınmış təcrübələr əvvəlki məqalələrdə başqa məhlullar üçün tətbiq olunmuş hal tənliyi vasitəsilə [3] yazılmışdır:

$$p = A\rho^2 + B\rho^8 + C\rho^{12}. \quad (1)$$

CaCl₂ + H₂O qarışığının termodinamik xassələrinə həsr olunmuş təcrübi araşdırmalar

1-ci müəllif	Ədəbiyyat	İl	Metod	Xassə	Xəta	Temperatur, <i>T</i> (K)	Təzyiq, <i>p</i> (MPa)	Konsentrasiya, <i>m</i> (mol·kq ⁻¹)
BKC ^a	[4]	1928		ρ		268.15 ÷ 413.15	0.1	2 ÷ 40 %
Pesce	[5]	1932	PM	ρ, n_D^{25}		298.15	0.1	C _g =0 ÷ 13.44
Lyons	[6]	1954	P	ρ, η		298.15	0.1	c = 0.03 ÷ 6
Polyakov	[7]	1965	IP	ρ	0.08 %	293.15 ÷ 573.15	100 ÷ 1500 at.	10 %
Dunn	[8]	1966	MD	ρ, V_ϕ	1·10 ⁻⁵ g·ml ⁻¹	298.15	0.1	0.001 ÷ 1
Ellis	[9]	1967		ρ, V_ϕ		323.15 ÷ 473.15	20 atm.	0.05 ÷ 1
Millero	[10]	1971	Xülasə	ρ, V_ϕ				
Perron	[11]	1974	AD	V_ϕ, ρ, c_p	±3·10 ⁻⁶ q·sm ⁻³	298.15	0.1	0.01256 ÷ 0.328
Spitzer	[12]	1978	AD	V_ϕ, c_p		298.15	0.1	0.0203 ÷ 0.406
Alexin	[13]	1980	PM	p, ρ, T	0.008 %	298.15	0.101 ÷ 103.097	0.1044 ÷ 4.3872
Emara	[14]	1981	P	V_ϕ, ρ, k, u		298.15	0.1	c=0.02 ÷ 0.5
Perron	[15]	1981	AK	ρ, c_p	0.05 %	298.15	0.1	0.05001 ÷ 6.4644
Tashima	[16]	1981	P	ρ	±0.0004 q·sm ⁻³	293.15 ÷ 343.15	0.1	0 ÷ 5.988
Kumar	[17]	1982	VBD	ρ, u, k	±3 ppm	298.15	0.1	0.0334 ÷ 7.4
Kumar	[18]	1983	VBD	V_ϕ, ρ, k, α	±3 ppm	278.15 ÷ 318.15	0.1	0.3334 ÷ 7.4488
Romankiw	[19]	1983	RBD	ρ	2.796·10 ⁻⁴ q·cm ⁻³	298.15 ÷ 318.15	1 atm.	0 ÷ 5.05
Isono	[20]	1984	VD	ρ	0.01 kq·m ⁻³	288.15 ÷ 428.15	0.1	0.05 ÷ 6
Gates	[21]	1985	VBD	ρ	50·10 ⁻⁶ q·cm ⁻³	298.15	0.1013 ÷ 40.71	0.0505 ÷ 4.98
Kumar	[22]	1986	VBD	ρ, V_ϕ	0.21 cm ³ ·mol ⁻¹	323.15 ÷ 473.15	20.27 bar	0 ÷ 6.4389
Kumar	[23]	1986	VBD	ρ, V_ϕ	±3 ppm	298.15	0.1	0.5 ÷ 4.5
Pepinov	[24]	1988	HÇM	ρ	0.02 %	298.15 ÷ 623.15	0.1 ÷ 35	1 ÷ 20 %
Gates	[25]	1989	VBD	ρ, V_ϕ	0.02 %	323 ÷ 600	0.101 ÷ 40.71	0.0497 ÷ 6.4244
Oakes	[26]	1995	VBD	ρ, V_ϕ		298.15 ÷ 523.15	70 və 400 bar ətrafında	0.242 ÷ 6.15

^a BKC – beynəlxalq kritik cədvəllər, PM – pyezometr metodu, P – piknometer, IP – impuls pyezometri, MD – magnit dilatometri, AD – axın desimetri, AK – axın kalorimetri, VBD – vibrasiyalı borulu densimetr, RBD – rəgsədən borulu densimetr, VD – Veld densimetri, HÇM – hidrostatik çəkmə metodu, ρ – sıxlıq, η – özlülük, V_ϕ – xəyali molyar həcm, c_p – izobarik istilik tutumu, k – izotermik sıxılma, u – səs sürəti, α – həcmi genişlənmə.

CaCl₂ + H₂O qarışığının müxtəlif molyar konsentrasiyada və yuvarlaq təzyiqlərdə
(p , ρ , T) qiymətləri

T/K	p/MPa							
	0.1	5	10	20	30	40	50	60
$\rho/(kg \cdot m^{-3})$								
$m=0.18388$								
298.15	1013.7	1015.8	1017.9	1022.1	1026.3	1030.5	1034.7	1038.8
323.15	1004.4	1006.4	1008.5	1012.5	1016.5	1020.6	1024.6	1028.6
348.15	991.2	993.2	995.3	999.3	1003.4	1007.5	1011.6	1015.7
373.15	975.0	977.1	979.2	983.5	987.7	992.0	996.3	1000.5
398.15	956.4*	958.5	960.8	965.3	969.9	974.4	979.0	983.5
$m=0.47423$								
298.15	1038.8	1040.9	1042.9	1047.1	1051.2	1055.3	1059.5	1063.6
323.15	1029.1	1031.1	1033.1	1037.1	1041.1	1045.0	1049.0	1053.0
348.15	1015.9	1017.9	1020.0	1024.0	1028.1	1032.2	1036.3	1040.3
373.15	1000.0	1002.1	1004.2	1008.5	1012.7	1016.9	1021.1	1025.4
398.15	981.6*	983.7	986.0	991.0	995.1	999.7	1004.3	1008.8
$m=1.59005$								
298.15	1127.6	1129.5	1131.4	1135.3	1139.1	1142.9	1146.8	1150.6
323.15	1116.6	1118.4	1120.2	1123.7	1127.3	1130.8	1134.4	1137.9
348.15	1103.5	1105.3	1107.1	1110.8	1114.4	1118.0	1121.7	1125.3
373.15	1088.4	1090.3	1092.2	1095.9	1099.7	1103.4	1107.2	1110.9
398.15	1071.9*	1073.8	1075.8	1079.8	1083.6	1087.3	1091.3	1095.2
$m=3.00344$								
298.15	1226.6	1228.2	1229.9	1233.2	1236.5	1239.7	1243.0	1246.3
323.15	1213.3	1214.8	1216.5	1219.8	1223.2	1226.5	1229.9	1233.2
348.15	1199.8	1201.4	1203.1	1206.4	1209.6	1212.9	1216.2	1220.0
373.15	1184.9	1186.7	1188.5	1192.0	1195.6	1199.1	1202.7	1206.3
398.15	1168.8	1170.7	1172.5	1176.3	1180.0	1183.7	1187.5	1191.2
$m=4.85170$								
298.15	1334.0	1335.6	1337.1	1340.2	1343.3	1346.4	1349.5	1352.6
323.15	1319.6	1321.1	1322.6	1325.7	1328.7	1331.7	1334.8	1337.8
348.15	1305.2	1306.7	1308.3	1311.4	1314.4	1317.5	1320.6	1323.6
373.15	1289.4	1291.1	1292.7	1296.1	1299.4	1302.7	1306.1	1309.4
398.15	1272.1	1274.1	1276.0	1280.2	1283.9	1287.8	1291.8	1295.7
$m=6.00687$								
298.15	1392.7	1394.0	1395.3	1397.8	1400.4	1402.9	1405.5	1408.0
323.15	1377.0	1378.4	1379.9	1382.7	1385.6	1388.4	1391.3	1394.1
348.15	1361.2	1362.7	1364.2	1367.1	1370.1	1373.1	1376.1	1379.0
373.15	1345.1	1346.7	1348.3	1351.5	1354.6	1357.8	1361.0	1364.2
398.15	1328.0	1329.9	1331.7	1335.4	1339.1	1342.8	1346.5	1350.2

* gaynəmə təzyiqində

Burada A , B və C hal tənliyinin əmsalları olub, temperatur və molyar konsentrasiyadan aşağıdakı kimi asılıdır:

$$A = \sum_{i=1}^2 T^i \sum_{j=0}^5 a_{ij} m^j; B = \sum_{i=0}^1 T^i \sum_{j=0}^5 b_{ij} m^j; C = \sum_{i=0}^1 T^i \sum_{j=0}^5 c_{ij} m^j. \quad (2)$$

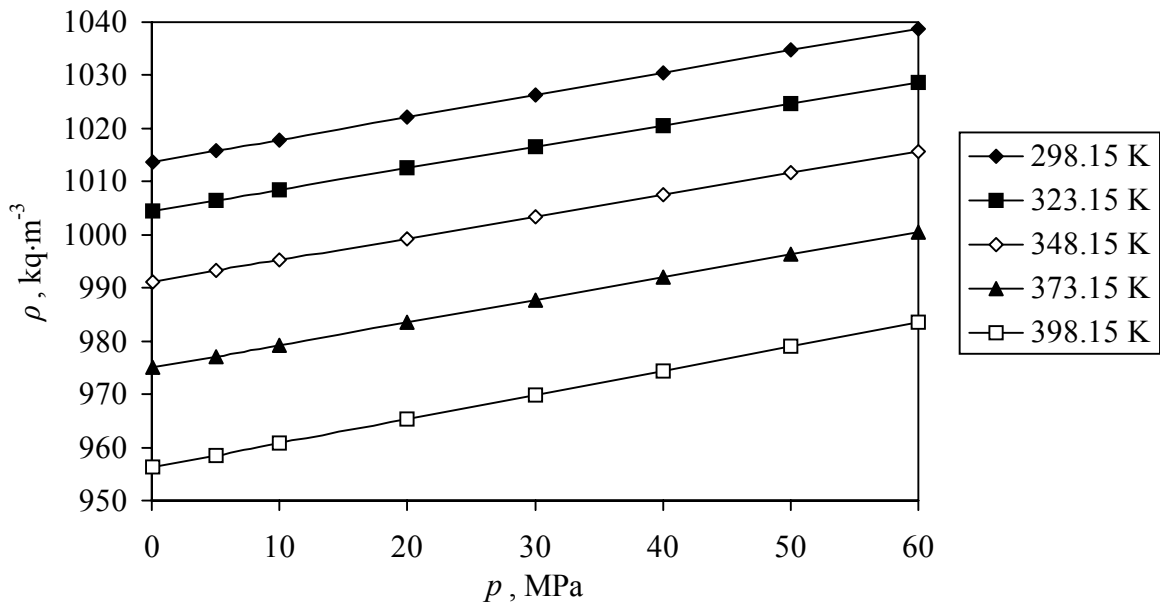
a_{ij} , b_{ij} və c_{ij} polinomun əmsallarıdır və cədvəl 3-də verilmişdir. (1) tənliyi (2)-ni nəzərə almagla təcrübi nəticələri 0.035 % maksimum xəta ilə yazmağa imkan verir.

Cədvəl 3

(2) tənliyindəki a_{ij} , b_{ij} və c_{ij} əmsallarının qiymətləri

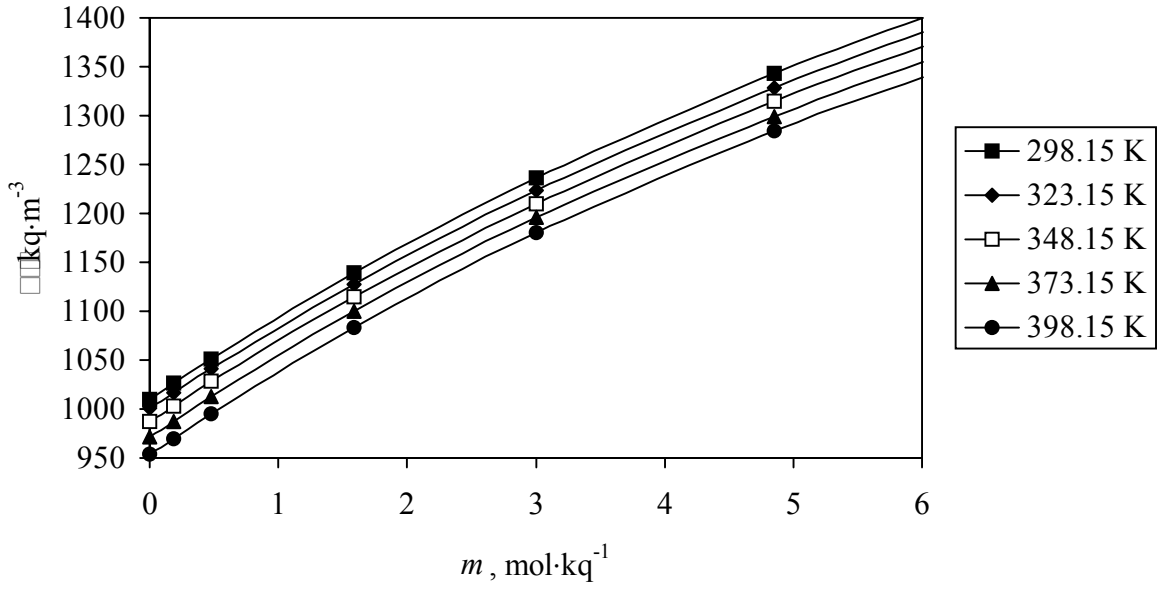
a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}
$a_{10}=-3.960277082914196$	$b_{00}=465.2368895738778$	$c_{00}=-95.7543326012424$
$a_{11}=2.364985439927896$	$b_{01}=-735.7659115078492$	$c_{01}=219.3912124011633$
$a_{12}=-2.297192677926931$	$b_{02}=804.9474471229078$	$c_{02}=-316.3342590148772$
$a_{13}=1.084236677965811$	$b_{03}=-385.1567226335254$	$c_{03}=161.5325338313048$
$a_{14}=-0.2082838032538078$	$b_{04}=76.83567325060636$	$c_{04}=-32.58974065536027$
$a_{15}=0.01384668960276268$	$b_{05}=-5.344471051003636$	$c_{05}=2.255489178160482$
$a_{20}=0.006718274915042545$	$b_{10}=1.363639420626777$	$c_{10}=-0.6326628596841564$
$a_{21}=-0.004189310065700228$	$b_{11}=-1.045141211927259$	$c_{11}=1.003477929300484$
$a_{22}=0.004217855150521485$	$b_{12}=-0.1235977208379671$	$c_{12}=-0.3280357707923063$
$a_{23}=-0.002098175015168549$	$b_{13}=0.2949787661294862$	$c_{13}=-0.01114564935627558$
$a_{24}=0.4320396064279943 \cdot 10^{-3}$	$b_{14}=-0.08356911375713991$	$c_{14}=0.01780576527138107$
$a_{25}=-0.3085736200827762 \cdot 10^{-4}$	$b_{15}=0.006983695423140266$	$c_{15}=-0.001837093997577756$

Şəkil 1-də $m=0.18388$ molyar konsentrasiyada $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qarışığının sıxlığının təzyiqdən asılılığı verilmişdir.



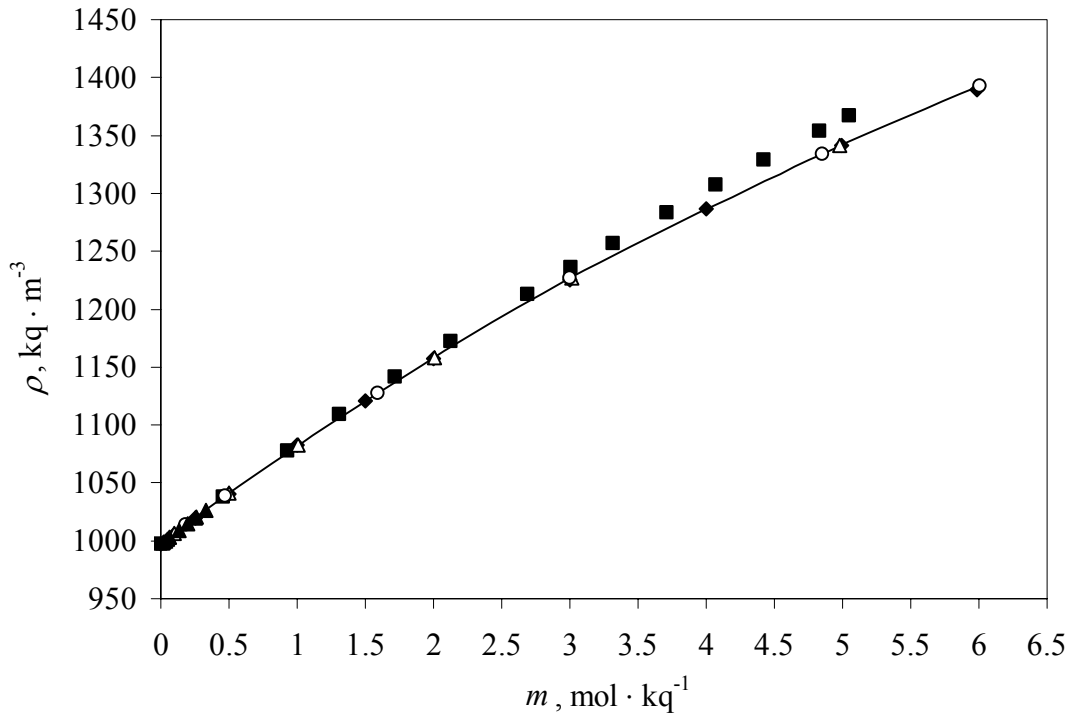
Şəkil 1. $m=0.18388$ molyar konsentrasiyada $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qarışığının sıxlığının təzyiqdən asılılığı.

Şəkil 2-də $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qarışığının sıxlığının 30 MPa təzyiqdə molyar konsentrasiya-dan asılılığı verilmişdir.



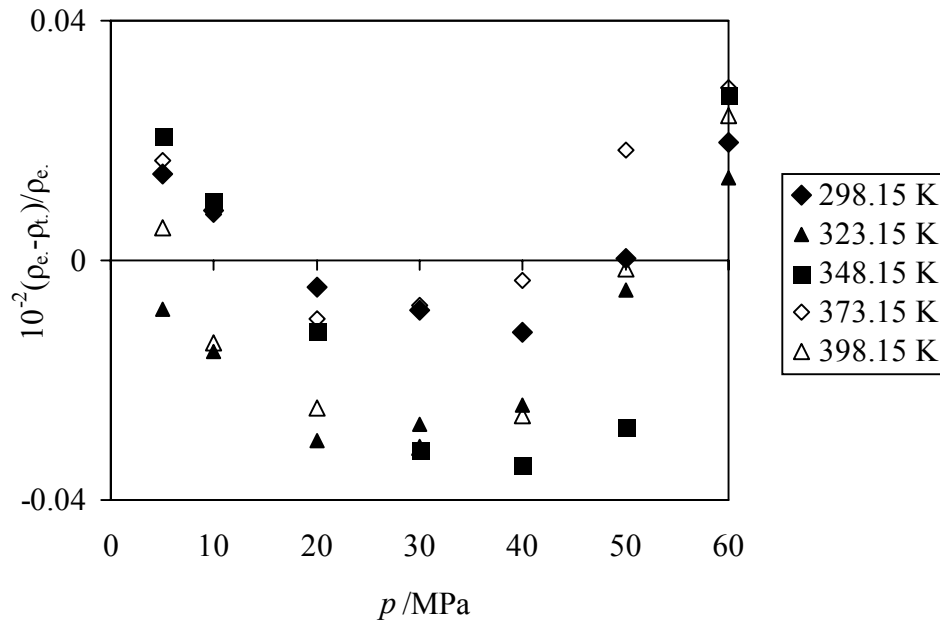
Şəkil 2. $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qarışığının sıxlığının 30 MPa təzyiqdə molyar konsentrasiyadan asılılığı.

Şəkil 3-də $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qarışığının $T=298.15 \text{ K}$ temperatur və $p=0.1 \text{ MPa}$ təzyiqdə sıxlığının ədəbiyyat qiymətləri ilə müqayisəsi verilmişdir.



Şəkil 3. $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ qarışığının $T=298.15 \text{ K}$ və $p=0.1 \text{ MPa}$ təzyiqdə sıxlığının ədəbiyyat qiymətləri ilə müqayisəsi (\blacktriangle , Perron¹⁵; \blacklozenge , Tashima¹⁶; \blacksquare , Romankiw¹⁹; \diamond , Isono²⁰; \triangle , Gates²¹; \circ , bu məqalə).

Şəkil 4-də $m=3.00344$ molyar konsentrasiyada hal tənliyinin təcrübi qiymətləri analitik yazma xətası verilmişdir.



Şəkil 4. $m=3.00344$ molyar konsentrasiyada hal tənliyinin təcrübi qiymətləri analitik yazması.

Dr. Cavid Səfərov Almaniyadakı elmi araşdırmalarına şərait yaratdığına görə Aleksandr von Humboldt fonduna minnətdarlığını bildirir.

1. Səfərov, C.T. // Namizədlik dissertasiyası, **1993**, Bakı, 200 səh.
2. Wagner, W. and Pruß, A. // J. Phys. Chem. Ref. Data, **2002**, 31, 387.
3. Safarov, J.T., Shahverdiyev, A.N., Huseynova, S.H. // J. Chem. Thermodynamics, **2003**, 35, 137-144.
4. The International critical tables, vol. III. NY McGraw Hill. **1928**.
5. Pesce, G. // Z. physikalische Chemie, **1932**, A, 160, 295-300.
6. Lyons, P.A. and Riley J.F. // J. Am. Chem. Soc., **1954**, 76, 5216-5220.
7. Поляков Е.А. // Прикладная геофизика, **1965**, 163-180.
8. Dunn, L.A. // Trans. Faraday Soc., **1966**, 62, 2348-2354.
9. Ellis, A.J. // J. Chem. Soc. (A), **1967**, 660-664.
10. Millero, F.J. // Chemical Reviews, **1971**, 71, 2, 147-176.
11. Perron, G., Desnoyers, J. E. and Millero, F. J. // Can. J. Chem., **1974**, 52, 3738-3741.
12. Spitzer, J.J., Singh, P.P., McCurdy K.G. and Hepler L.G. // J. Soln. Chem., **1978**, 7, 2, 81-86.
13. Alexin, O.S., Lvov, S.N., Zarembo, V.I. // Geoximiya, **1980**, 10, 1554-1557.
14. Emara M.M. and Farid N.A. // J. Indian Chem. Soc., **1981**, 58, 474-478.
15. Perron, G., Roux, A. and Desnoyers, J.E. // Can. J. Chem., **1981**, 52, 3049-3054.
16. Tashima, Y. and Arai, Y. // Memoris of the Faculty of Engineering, Kyushu University, **1981**, 41, 3, 217-232.
17. Kumar, A. // J. Soln. Chem., **1982**, 11, 12, 857-870.
18. Kumar, A. // J. Chem. Eng. Data, **1983**, 87, 5504-5507.
19. Romankiw, L. A. and Chou, M. // J. Chem. Eng. Data, **1983**, 28, 300 – 305.
20. Isono, T. // J. Chem. Eng. Data, **1984**, 29, 45-52.
21. Gates, J.A. and Wood, R.H. // J. Chem. Eng. Data, **1985**, 30, 44-49.
22. Kumar, A. // J. Soln. Chem., **1986**, 15, 5, 409-412.
23. Kumar, A. // J. Chem. Eng. Data, **1986**, 31, 1, 21-23.
24. Пепинов Р.И., Лобкова Н.В. и Панахов И.А. // В сб. „Теплофизические свойства веществ и растворов“, ИТ СО АН СССР, **1988**, 90.

25. Gates, J.A. and Wood, R.H. // J. Chem. Eng. Data, **1989**, 34, 53-56.

26. Oakes, C.S., Simonin, J.M. and Bodnar, R.J. // J. Soln. Chem., **1995**, 24, 9, 897 – 916.

ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ОТ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

САФАРОВ Д. Т., НАДЖАФОВ Г.Н., ШАХВЕРДИЕВ А. Н.

В настоящей работе впервые приведены зависимости давлений от молярной концентрации растворов $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ до 60 МПа. Для вычисления этих параметров использовано модифицированное уравнение состояния. Полученные значения приведены в виде таблицы и построены графики зависимости этих параметров от молярной концентрации.

PRESSURE DEPENDENCE OF $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ SOLUTION AT THE VARIOUS MOLALITIES

SAFAROV J. T., NAJAFOV G.N., SHAHVERDIYEV A. N.

In the present work the pressure dependence of $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution at the various molal concentrations and up to 60 MPa pressures are given. For the calculation of these parameters the modified equation of a state was used. The obtained values were listed in table and were constructed dependence of these parameters from molal concentration.