

ПРОСТОЙ СПОСОБ РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© И.Б.Сладков, Н.А.Семенова

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Поступило в Редакцию 12 декабря 2006 г.

Предложен способ расчета критического давления молекулярных неорганических соединений, опирающийся на единственную экспериментальную характеристику вещества – его температуру кипения.

Критическое давление относится к числу фундаментальных констант вещества и используется в качестве исходного параметра для расчета многих физико-химических свойств (давление насыщенного пара, теплота испарения, поверхностное натяжение жидкости, расчеты по уравнениям состояния реальных газов и др.) [1]. Экспериментальные данные по критическому давлению весьма ограничены, вследствие чего важное практическое значение приобретает определение критического давления с помощью расчетных методов. В настоящем сообщении излагается метод, позволяющий прогнозировать критическое давление по минимальному числу легкодоступных исходных данных.

Из выражения для критического фактора сжимаемости

$$z_k = \frac{P_k V_k}{RT_k}$$

следует, что критическое давление

$$P_k = \frac{z_k RT_k}{V_k} \quad (1)$$

Если выражать критическую температуру T_k (К), критический объем V_k ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) и использовать для универсальной газовой постоянной значение $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, то расчет будет давать критическое давление P_k (МПа). Однако применять уравнение (1) на практике не представляется возможным, поскольку все исходные параметры относятся к числу малодоступных.

Для практического использования уравнения (1) учтем, что критический фактор сжимаемости различных веществ лежит в довольно узких пределах (для большинства веществ он находится в пределах 0.25–0.30). Анализ большого массива экспериментальных данных по критическому фактору сжимаемости (50 веществ, свойства которых взяты из работ [2]) показывает, что его среднее значение можно

принять равным 0.280. Это позволяет в уравнении (1) избавиться от одной переменной величины:

$$P_k = \frac{0.28 RT_k}{V_k} \quad (2)$$

Кроме того, от труднодоступных значений температуры и объема в критической точке перейдем к легкодоступным соответствующим параметрам в точке кипения. Это можно сделать с помощью соотношений, приведенных в работе [3]:

$$T_k = T_{\text{кип}} / (0.667 - 0.055f^{0.5}), \quad (3)$$

$$V_k = V_{\text{кип}} (0.05f + 2.69), \quad (4)$$

$$V_{\text{кип}} = (-6.2f + 31.2)\Pi^{0.54}, \quad (5)$$

где f – определяющий критерий термодинамического подобия,

$$f = \ln T_{\text{кип}} - 1.1 \ln \Pi - 4;$$

$T_{\text{кип}}$ – нормальная температура кипения (К), $V_{\text{кип}}$ – молярный объем жидкости в точке кипения ($\text{см}^3 \times \text{моль}^{-1}$), Π – парахор ($\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Парахор Π рассчитывается аддитивным методом на основании стехиометрической формулы соединения [2].

Совокупность уравнений (2)–(5) позволяет вместо малодоступных величин критической температуры и критического объема вести расчет критического давления по единственной экспериментальной характеристике вещества – его температуре кипения.

Возможности предложенного способа расчета критического давления проверены на массиве данных для 50 молекулярных соединений [2]. В их число вошли вещества различных химических классов и различной полярности: гидриды (B_2H_6 , N_2H_4), фториды PF_3 , PuF_3 , MoF_6 , PtF_6 , UF_6 , ReF_6), хлориды (CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3),

Погрешность расчета критического давления (МПа) по уравнениям (2)–(4) для некоторых веществ

Вещество	Расчет	Данные литературы	Расхождение, %
MoF ₆	5.17	4.94	3.8
SiCl ₄	3.66	3.73	-1.9
GeBr ₄	4.24	4.20	0.9
BI ₃	4.99	5.00	-0.2
CBrF ₃	3.93	3.97	-1.2
SiHBr ₃	4.40	4.36	0.9
PBr ₃ O	5.36	5.39	-0.6
SeOF ₂	10.89	10.84	0.4
VCl ₃ O	5.14	5.17	-0.6
OsO ₄	8.18	8.61	-4.9

S₂Cl₂, HgCl₂, HCl), бромиды (BBr₃, SnBr₄, GeBr₄, PBr₃, TiBr₄), иодиды (BI₃, SiI₄, SnI₄), смешанные галогениды (CCl₃F, CCl₂F₂, CClF₃, CBr₂F₂, SiBrCl₃, SiBr₂Cl₂, PFCl₂, PCl₂F, PBrF₂, PBr₂F), гидрогалогениды (CHClF₂, SiHBr₃), оксигалогениды (PCl₃O, PBr₃O, SCl₂O, SeOF₂, WCl₄O, VCl₃O, ClO₃F), оксиды (SO₂, OsO₄).

Результаты расчетов по уравнениям (2)–(5) для различных веществ приведены в таблице. Для 50 указанных веществ средняя абсолютная ошибка расчета критического давления по предложенной методике

составила 2.4% (максимальная ошибка не превысила 10%). Если для этих же веществ провести расчет по уравнению (2), используя экспериментальные значения T_k и V_k , точность расчета составляет 1.9%.

Таким образом, замена критических параметров на температуру кипения снижает точность прогноза критического давления всего на 0.5%. Если известны экспериментальные значения молярного объема жидкости в точке кипения $V_{кип}$, то уравнение (5) можно исключить из схемы расчета, и тогда снижения точности вообще не происходит (1.9%).

Следует иметь в виду, что среди 50 использованных веществ отсутствовали ассоциированные жидкости (NH₃, H₂O), для которых погрешность расчета существенно возрастает.

Выводы

Предложен способ расчета, обеспечивающий надежный прогноз критического давления по минимальному числу легкодоступных исходных данных.

Список литературы

- [1] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 591.
- [2] Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. СПб: Химия, 1996. 312 с.
- [3] Сладков И.Б. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 12. С. 1961–1965.