

## STATİK METODLA $\text{LiI}+\text{CH}_3\text{OH}$ QARIŞIĞININ BUXAR TƏZYİQİNİN ARAŞDIRILMASI

CAVİD T. SƏFƏROV

*Azərbaycan Texniki Universiteti  
AZ1073, Bakı, H. Cavid Pr. 25*

$\text{LiI}+\text{CH}_3\text{OH}$  qarışığının  $T=(298.15\div 323.15)\text{K}$  temperatur intervalında buxar təzyiqi ölçülmüş, osmotik  $\phi$ , aktivlik əmsalları  $\gamma$ , və qarışdırıcının aktivliyi  $a_s$  hesablanmışdır. Təcrübələr  $m=(0.33112\div 6.76559)\text{mol}\cdot\text{kq}^{-1}\text{mol}$  konsentrasiyası intervalında aparılmışdır. Buxar təzyiqinin alınmış təcrübə qiymətlərinin analitik yazılması üçün Antuan tənliyindən, osmotik əmsalların hesablanmış qiymətlərinin analitik yazılması üçün isə üçüncü virial əmsalın ion-bənd asılılığı olan Arxer genişlənməli Pitzer-Mayorqa modelindən istifadə edilmişdir. Aktivlik əmsalının hesablanması üçün Arxer genişlənməli Pitzer-Mayorqa modelinin parametrlərindən istifadə olunmuşdur.

Absorbsion soyuducu maşınlar və istilik nasosları son illər alternativ enerji mənbələri kimi geniş istifadə olunurlar. Bu qurğuların xassələrinin araşdırılması zamanı əsas məsələlərdən biri orada istifadə olunan istilikdaşıyıcı agentin istilik-fiziki xassələrinin araşdırılmasıdır. Belə ki, ənənəvi duzların sulu qarışıqlarını bu sistemlərdə tətbiq edən zaman bir sıra problemlər meydana çıxır: korroziya, kristallizasiya və s. Eyni zamanda duzların sulu qarışıqlarından istifadə edən zaman qurğuda mənfi temperatur almaq qeyri mümkün olur.

Odur ki, təqdim olunan məqalədə yeni alternativ istilikdaşıyıcı agent kimi  $\text{LiI}+\text{CH}_3\text{OH}$  qarışığının tətbiq olunması sahəsində mühüm addım atılmış və qarışığın əsas istilik-fiziki xassələrindən biri olan buxar təzyiqi  $p$  araşdırılmışdır.  $\text{LiI}$ -un sulu qarışıqlarının absorbsion soyuducu maşınları və istilik nasoslarında, hava kondisionerlərində və günəş soyutma sistemlərində istifadəsinə aid ədəbiyyatların analizi [1-4] məsələnin aktuallığını bir daha göstərir.

Təcrübələr statik metodla işləyən qurğuda [5]  $T=(298.15\div 323.15)\text{K}$  temperatur və  $m=(0.33112\div 6.76559)\text{mol}\cdot\text{kq}^{-1}\text{mol}$  konsentrasiyası intervalında aparılmışdır. Metil spirtinin və  $\text{NaCl}+\text{CH}_3\text{OH}$  qarışığının buxar təzyiqləri qurğunun dəqiqliyini yoxlamaq üçün ölçülmüş və yüksək dəqiqlikli ədəbiyyat qiymətləri ilə [6-7] müqayisə olunmuşdur.

Təcrübə qurğusunun əsas hissəsi daxili həcmi  $95.64\text{cm}^3$  olan şüşə qabdan ibarətdir. Bu qab ikinci şüşə qabın daxilində yerləşdirilmişdir və onların arasından isə  $\pm 0.02\text{K}$  dəqiqliklə tənzimlənən termostatlaşdırıcı su axır. Təcrübə temperaturu Pt-100 (42441-V100 tipli) platin müqavimət termometri ilə ölçülür. Termometr  $T=\pm 0.01\text{K}$  dəqiqliyi olan Kelvimat 4303 tipli siqnat cihazına qoşulmuşdur. Təcrübə təzyiqi yüksək dəqiqliklə kalibrləşdirilmiş və 670A siqnal kondisionerinə qoşulmuş həssas başlıq (MKS Baratron, ABS, 615A tipli) vasitəsi ilə ölçülür. Təcrübənin xətası temperatur üçün  $\Delta T=\pm 0.01\text{K}$  və təzyiq üçün  $\Delta p=\pm 10\text{Pa}$ -dır.

Metil spirti ( $w>0.998$ ) və litium yod ( $w>0.998$ ) müvafiq olaraq Almaniyanın Carl Roth və Merck firmasından alınmışdır. Metil spirti uzunluğu 90sm olan Vigreux kolonu istifadə etməklə vakuum distillatorunda deqazlaşdırılmışdır. Karl-Fişer titratoru ilə metil spirtinin son təmizliyi  $w>0.999$  və su miqdarı  $<50\text{ppm}$  olmuşdur.  $\text{LiI}$  istifadədən əvvəl xüsusi qabda elektrik monomeri və TRIVAC<sup>®</sup> vakuum nasosu ilə  $T=413.15\text{K}$ -ə qədər 24 saat ərzində qızdırılaraq vakuumlaşdırılmışdır. Qarışıqlar kütlə fraksiyası ilə dəqiqliyi 0.0001 q. olan BP 221 S elektron tərəzidə (Sartorius AG, Almaniya) hazırlanmışdır.

Buxar təzyiqinin alınmış nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

LiI+CH <sub>3</sub> OH qarışığının buxar təzyiqinin təcrübi qiymətləri						
T/K	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
<i>m</i> /(mol·kq <sup>-1</sup> )			<i>p</i> /Pa			
0.33112	16666	21504	27481	34845	43792	54654
0.59790	16410	21178	27068	34327	43147	53857
0.79259	16204	20915	26736	33908	42626	53211
1.52337	15299	19755	25263	32055	40312	50343
2.28724	14117	18236	23332	29613	37258	46542
3.05760	12672	16384	20977	26648	33551	41947
3.69652	11289	14612	18724	23810	30001	37547
4.52587	9309	12074	15502	19753	24938	31272
5.61208	6619	8616	11106	14208	18006	22658
6.09402	5482	7156	9244	11853	15056	18996
6.76559	4041	5297	6878	8857	11307	14326
7.67881	2481	3292	4324	5635	7277	9330
8.33196	1884	2522	3343	4395	5726	7407
8.80464	1600	2158	2883	3820	5015	6538

LiI+CH<sub>3</sub>OH qarışığının buxar təzyiqinin LiI-un mol konsentrasından asılılığı şəkil 1-də verilmişdir.

Osmotik əmsal və qarışdırıcının aktivliyi təcrübi buxar təzyiqi qiymətlərindən aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablanmışdır:

$$\ln a_s = \ln(p/p^*) + (B_s - V_s^*)(p-p^*)/RT, \quad (1)$$

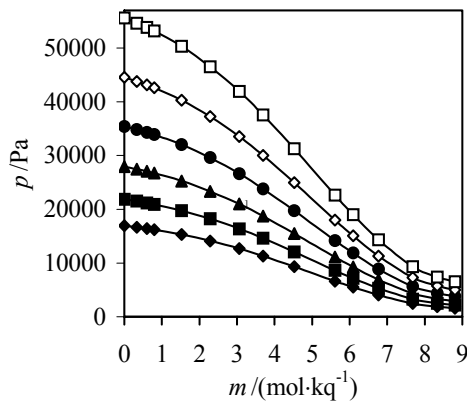
$$\phi = -\ln a_s / (vmM_s), \quad (2)$$

(1) və (2) tənliklərinin parametrləri [5]-də, alınmış nəticələr isə cədvəl 2-də verilmişdir.

Buxar təzyiqinin təcrübi qiymətləri Antuan tənliyi vəsiti ilə yazılmışdır:

$$\ln p = A - B/(T + C). \quad (3)$$

Araşdırılmış qarışıqlar üçün tənliyin *A*, *B* və *C* əmsalları xəta ilə birlikdə cədvəl 3-də verilmişdir:



$$\frac{\delta p}{p} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{p_{\text{exp.}} - p_{\text{cal.}}}{p_{\text{exp.}}} \right) \right]. \quad (4)$$

Antuan tənliyi təcrübi nəticələri  $\delta p/p=0.014\%$ -dən aşağı həddə yazmağa imkan verir.

Şəkil 1.

LiI + CH<sub>3</sub>OH qarışığının buxar təzyiqinin mol konsentrasiyasından asılılığı (◆, 298.15 K; ■, 303.15 K; ▲, 308.15 K; ●, 313.15 K; ◇, 318.15 K; □, 323.15K; — Antuan tənliyi).

Osmotik əmsallar Arxer genişlənməli Pitzer-Mayorqa modelinin [8] köməyi ilə yazılmışdır. 1:1 elektrolitlər üçün model aşağıdakı kimidir:

$$\phi - 1 = f^\phi + mB_{MX}^\phi + m^2 C_{MX}^\phi, \quad (5)$$

harada:

$$f^\phi = -A_\phi(I)^{1/2} / (1 + b(I)^{1/2}), \quad (6)$$

$$A_\phi = (1/3)(2\pi N_A d_s)^{1/2} [e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT)]^{3/2} \quad (7)$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp[-\alpha_{(1)}(I)^{1/2}]. \quad (8)$$

Araşdırmalar [8-10] nəticəsində qərara gəlinmişdir ki,  $B_{MX}^{\phi}$  əmsalını aşağıdakı kimi yazanda tənliyin xətası daha da azalır:

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp[-\alpha_{(1)}(I)^{1/2}] + \beta_{MX}^{(2)} \exp[-\alpha_{(2)}(I)^{1/2}]. \quad (9)$$

Üçüncü virial əmsal üçün Arxer əlavəsini aşağıdakı kimi yazanda

$$C_{MX}^{\phi} = C_{MX}^{(0)} + C_{MX}^{(1)} \exp[-\alpha_{(3)}(I)^{1/2}], \quad (10)$$

tənliyin əhatə zonası genişlənir və xətası bir daha azalır. (5-10) tənliklərinin parametrləri [5]-də verilmişdir.

$I$  parametri mol konsentrasiyadan asılı ion rəbitəsini nəzərə alır:

$$I = 0.5 \sum m_j z_j^2, \quad (11)$$

burada  $m_j$  j-cu ionun mol konsentrasiyası və  $z_j$  ionun valentliyidir.

Osmotik əmsalların qiymətlərinin analizindən sonra aydın oldu ki,  $b=3.2\text{ kq}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ ,  $\alpha_1=2\text{ kq}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ ,  $\alpha_2=7\text{ kq}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$  və  $\alpha_3=1\text{ kq}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$  olan anda tənliyin yazma xətası minimum olur.  $\alpha_3=1\text{ kq}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$  qiyməti eyni zamanda müxtəlif sulu və qeyri-sulu məhlullar üçün də [11-12] yaxşı nəticə vermişdir. Model vasitəsi ilə hesablanmış parametrlər cədvəl 4-də standart xəta ilə birlikdə göstərilmişdir. Hesablanmış osmotik əmsallar mol konsentrasiyasından asılı olaraq Pitzer və Mayorqa modelinin nəticələri ilə birlikdə şəkil 2-də göstərilmişdir.

Orta mol aktivlik əmsalı  $\gamma_{\pm}$  Arxer genişlənməli Pitzer-Mayorqa modelinin əmsallarının köməyi ilə hesablanmışdır. Tənlik 1:1 elektrolitlər üçün aşağıdakı kimidir:

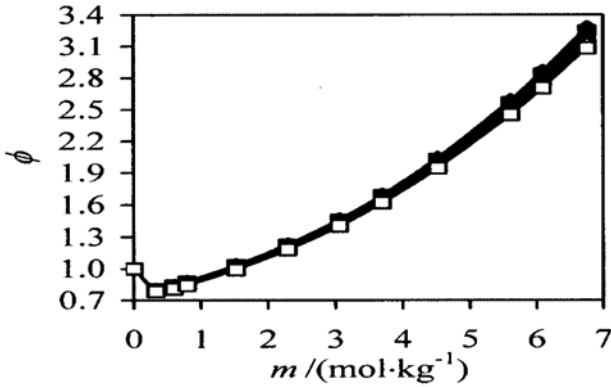
$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\phi} \left\{ \frac{m^{1/2}}{1+bm^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bm^{1/2}) \right\} + m[2\beta^{(0)} + A_1 + A_2] + \frac{m^2}{2} \cdot [3C^{(0)} + A_3], \quad (12)$$

harada

$$A_1 = (2\beta^{(1)}/\alpha_1^2 m) \{1 - (1 + \alpha_1 m^{1/2} - \alpha_1^2 m / 2) \exp(-\alpha_1 m^{1/2})\}, \quad (13)$$

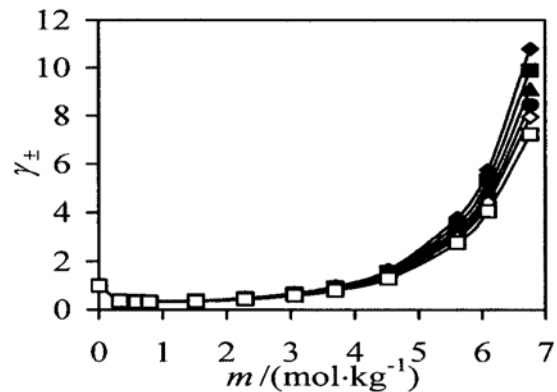
$$A_2 = (2\beta^{(2)}/\alpha_2^2 m) \{1 - (1 + \alpha_2 m^{1/2} - \alpha_2^2 m / 2) \exp(-\alpha_2 m^{1/2})\}, \quad (14)$$

$$A_3 = 4C^{(1)} \{ [6 - (6 + 6\alpha_3 m^{1/2} + 3\alpha_3^2 m + \alpha_3^3 m^{3/2} - \alpha_3^4 m^2 / 2) \exp(\alpha_3 m^{1/2})] / (\alpha_3^4 m^2) \}. \quad (15)$$



Şəkil 2.

LiI + CH<sub>3</sub>OH qarışığının osmotik əmsallarının mol konsentrasiyasından asılılığı (◆, 298.15 K; ■, 303.15 K; ▲, 308.15 K; ●, 313.15 K; ◇, 318.15 K; □, 323.15 K; \_\_\_ Pitzer-Mayorqa modeli).



Şəkil 3.

LiI-un qarışıqda orta mol aktivlik əmsalının mol konsentrasiyasından asılılığı (◆, 298.15 K; ■, 303.15 K; ▲, 308.15 K; ●, 313.15 K; ◇, 318.15 K; □, 323.15 K).

**Cədvəl 2.**

 LiI + CH<sub>3</sub>OH qarışığı üçün qarışığın aktivliyi  $a_s$  və osmotik əmsallar  $\phi$ 

$m/(\text{mol}\cdot\text{kq}^{-1})$	$a_s$	$\phi$	$a_s$	$\phi$	$a_s$	$\phi$
	T=298.15 K		T=303.15 K		T=308.15 K	
0.33112	0.983037	0.806	0.983106	0.803	0.983197	0.799
0.59790	0.968158	0.845	0.968451	0.837	0.968700	0.830
0.79259	0.956181	0.882	0.956622	0.873	0.957040	0.864
1.52337	0.903507	1.039	0.904390	1.029	0.905243	1.020
2.28724	0.834583	1.234	0.835849	1.223	0.837177	1.212
3.05760	0.750123	1.467	0.752057	1.454	0.753915	1.442
3.69652	0.669082	1.696	0.671655	1.680	0.674001	1.665
4.52587	0.552706	2.044	0.556103	2.023	0.559276	2.004
5.61208	0.393937	2.590	0.397916	2.562	0.401910	2.535
6.09402	0.326599	2.865	0.330868	2.832	0.334962	2.801
6.76559	0.241059	3.281	0.245273	3.241	0.249640	3.201
7.67881	0.148206	3.880	0.152674	3.819	0.157222	3.760
8.33196	0.112603	4.090	0.117034	4.018	0.121635	3.946
8.80464	0.095653	4.160	0.100171	4.078	0.104932	3.996
	T=313.15 K		T=318.15 K		T=323.15 K	
0.33112	0.983304	0.793	0.983401	0.789	0.983505	0.784
0.59790	0.968999	0.822	0.969266	0.815	0.969551	0.807
0.79259	0.957421	0.857	0.957840	0.848	0.958233	0.840
1.52337	0.906144	1.010	0.907014	1.000	0.907893	0.990
2.28724	0.838386	1.203	0.839729	1.192	0.840951	1.182
3.05760	0.755836	1.429	0.757746	1.416	0.759679	1.403
3.69652	0.676534	1.650	0.678913	1.635	0.681499	1.619
4.52587	0.562678	1.983	0.565936	1.963	0.569397	1.942
5.61208	0.406124	2.506	0.410207	2.478	0.414345	2.450
6.09402	0.339305	2.768	0.343566	2.736	0.348018	2.703
6.76559	0.254015	3.161	0.258557	3.120	0.263078	3.080
7.67881	0.161934	3.700	0.166778	3.640	0.171764	3.580
8.33196	0.126397	3.874	0.131345	3.802	0.136494	3.730
8.80464	0.109900	3.914	0.115081	3.832	0.120533	3.750

**Cədvəl 3.**

 LiI+CH<sub>3</sub>OH qarışığının Antuan parameterləri və standard xətası.

$m/(\text{mol}\cdot\text{kq}^{-1})$	A	B	C	$\delta p/p, \%$
0.33112	23.7082	3770.25	-28.5979	0.019
0.59790	23.8372	3848.19	-25.8359	0.016
0.79259	23.8163	3841.49	-26.1509	0.015
1.52337	23.8056	3860.81	-25.6858	0.016
2.28724	23.7270	3855.02	-26.1289	0.013
3.05760	23.7006	3887.40	-25.4150	0.017
3.69652	23.6518	3908.90	-25.1835	0.022
4.52587	23.6679	3993.00	-23.3216	0.024
5.61208	23.7136	4147.27	-20.1051	0.018
6.09402	23.7850	4254.69	-17.7857	0.028
6.76559	24.0198	4486.07	-12.6948	0.007
7.67881	24.8810	5070.46	-1.01424	0.019
8.33196	25.6850	5559.00	8.2360	0.017
8.80464	26.5844	6072.40	18.0126	0.016

**Cədvəl 4.**

Osmotik əmsallar üçün Arxer genişlənməli Pitzer -Mayorqa modeli.

$T/K$	$m$ (mol·kq <sup>-1</sup> )	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(0)}$	$C^{(1)}$	$SD(\phi)$
298.15	0.33112 - 6.76559	0.443611	-0.501834	-0.197404	0.026768	-0.461189	0.001
303.15	0.33112 - 6.76559	0.440621	-0.517421	0.004337	0.026021	-0.454638	0.001
308.15	0.33112 - 6.76559	0.433801	-0.520068	0.248262	0.025344	-0.442158	0.001
313.15	0.33112 - 6.76559	0.448202	-0.598279	0.990200	0.023959	-0.461285	0.001
318.15	0.33112 - 6.76559	0.453219	-0.655273	1.956604	0.022796	-0.464892	0.001
323.15	0.33112 - 6.76559	0.454277	-0.672185	1.947659	0.022108	-0.467130	0.002

**Cədvəl 5.**LiI-un qarışıqda Arxer genişlənməli Pitzer və Mayorqa modelindən hesablanmış orta mol aktivlik əmsalı  $\gamma_{\pm}$ .

$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
0.33112	0.37054	0.36457	0.36025	0.36024	0.36392	0.35562
0.59790	0.34759	0.34005	0.33423	0.33192	0.33278	0.32365
0.79259	0.34694	0.33844	0.33171	0.32836	0.32800	0.31820
1.52337	0.39271	0.38039	0.37020	0.36397	0.36084	0.34762
2.28724	0.50152	0.48318	0.46770	0.45745	0.45129	0.43205
3.05760	0.70012	0.67079	0.64570	0.62789	0.61629	0.58615
3.69652	0.98272	0.93662	0.89677	0.86714	0.84680	0.80064
4.52587	1.65842	1.56790	1.48869	1.42720	1.38250	1.29601
5.61208	3.78691	3.53366	3.30923	3.12999	2.99143	2.76857
6.09402	5.74344	5.32314	4.94927	4.64930	4.41215	4.05777
6.76559	10.7930	9.89900	9.10135	8.46105	7.94148	7.23492

Orta mol aktivlik əmsalı Arxer genişlənməli Pitzer- Mayorqa modelinin osmotik əmsalları necə yazmasından asılıdır. Alınmış nəticələr cədvəl 5-də və orta mol aktivlik əmsalının mol konsentrasiyasından asılılığı isə şəkil 3-də verilmişdir.

**TƏŞƏKKÜR**

Müəllif Almaniyanın Rostok Universitetində elmi araşdırmalara şərait yaratdığına görə Almaniyanın Alexander von Humboldt Fonduna, məsləhət və göstərişlərinə görə isə Rostok universitetinin əməkdaşları Prof. Andreas Heintz, Prof. Egon Hassel, Dr. Sergey Verevkin və Dr. Eckard Bichə təşəkkür edir.

1. R.O.Bach, W.W.Bourdman, *Vapor pressure of aqueous lithium iodide solutions*, *ASHRAE J.*, **9** (1967) 33.
2. K.R.Patil, S.K.Chaudhart, S.S.Katti, *Heat recovery Systems & CHP*, **11** (1991) 341.
3. K.R.Patil, S.K.Chaudhart, S.S.Katti, *Heat recovery Systems & CHP*, **11** (1991) 351.
4. K.R.Patil, Sh.K.Chaudhari, S.S.Katti, *Applied Energy*, **39** (1991) 189.
5. J.T.Safarov, *J. Chem. Thermodyn.*, (2005) in press.
6. D.Ambrose, C.H.S.Sprake, *J. Chem. Thermodyn.*, **2** (1970) 631.
7. J.Barthel, R.Neueder, *Messtechnik*, **11** (1984) 1002.
8. K.S.Pitzer, G.Mayorga, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 2300.
9. K.S.Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 268.
10. K.S.Pitzer, *Activity Coefficient in Electrolyte solutions*, 2<sup>nd</sup> ed, CRC press, BoCa Roton, FL, (1991) 542.

11. K.Nasirzadeh, N.Papaiconomou, R.Neueder, W.Kunz, *J. Solution Chem.*, **33** (2004) 227.

12. D.G.Archer, J.A.Rard, *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 791.

**INVESTIGATION OF THE VAPOR PRESSURE OF LiI+CH<sub>3</sub>OH SOLUTIONS  
USING A STATIC METHOD**

**J.T.SAFAROV**

Vapor pressure  $p$  of LiI+CH<sub>3</sub>OH solutions at  $T=(298.15\div 323.15)$ K were measured, osmotic  $\phi$  and activity coefficients  $\gamma$ , and activity of solvent  $a_s$  were calculated. The experiments were carried out in molality concentrations  $m=(0.33112\div 6.76559)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The Antoine equation was used for the empiric description of experimental vapor pressure results. The Pitzer-Mayorga model with inclusion of Archer's ionic strength dependence of the third virial coefficient was used for the description of calculated osmotic coefficients. The parameters of Archer extended Pitzer model was used for evaluation of activity coefficients.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА РАСТВОРОВ LiI+CH<sub>3</sub>OH  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИЧЕСКОГО МЕТОДА**

**Д.Т.САФАРОВ**

Давление пара растворов LiI+CH<sub>3</sub>OH измерены при  $T=(298.15\div 323.15)$ К, осмотические  $\phi$  коэффициенты и коэффициенты активности  $a_s$  вычислены. Эксперименты были проведены при мольной концентрации  $m=(0.33112\div 6.76559)\text{моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Уравнение Антуана было использовано для эмпирического описания экспериментальных значений давления пара. Метод Питзер-Майорга с расширением зависимости Арчера ионной связи третьего вириального коэффициента был использован для описания вычисленных осмотических коэффициентов. Параметры этой модели были использованы для вычисления коэффициентов активности LiI в растворе.

Редактор: М.Алиев