

**СЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

УДК 546:536.423.3

Е.Ю.Колосова (5 курс, каф. ФХ), И.Б.Сладков, д.х.н., проф.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКОГО ОБЪЕМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В современной науке и технике широкое применение находят молекулярные неорганические соединения. Соответственно, резко возросла потребность в информации о свойствах таких веществ. Поскольку экспериментальное определение физико-химических свойств веществ является сложной задачей, важное практическое значение приобретает оценка физико-химических величин методами приближенного расчета.

В настоящей работе расчеты проведены на массиве данных, включающем свойства 50-ти молекулярных неорганических соединений. Задача исследования состояла в том, чтобы при использовании различных методов расчета плотности жидкого и парообразного состояния веществ сравнить значения критического объема, полученные экспериментальным и расчетным путем, и найти оптимальный метод расчета.

Определялась зависимость

$$\frac{\rho^{\text{ж}} + \rho^{\text{п}}}{2} = a - b \cdot T$$

при различных исходных данных (табл. 1). Так, в способах 3 и 4 плотность пара рассчитывалась по уравнению состояния идеального газа (1), в способах 1, 2, 5 и 6 она полагалась равной нулю, в способах 2, 4 и 6 использовались расчетные значения критической температуры (2), а в способах 5 и 6 использовались расчетные значения плотности жидкости (3).

$$\rho^{\text{п}} = \frac{M \cdot P}{8.31 \cdot T}, \tag{1}$$

где P – давление насыщенного пара (в МПа):  $P = 10^{-\frac{A}{T} + \frac{B \cdot \log T}{2.303} + C} \cdot 10^{-6}$ .

$$T_{\text{к}} = T_{\text{кип}} + 0.89 \cdot T_{\text{кип}}^{0.2 \cdot \psi + 0.92}, \tag{2}$$

где  $\psi$  – фактор, вычисленный по формуле:  $\psi = 0.1 \cdot \ln T_{\text{кип}} - 0.122 \cdot \ln V_{\text{кип}} + 0.006$ .

$$\rho^{\text{ж}} = \rho_{\text{кип}} \cdot \left[ 1 + c \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{кип}}} \right) \right], \tag{3}$$

где  $c = 0.46$ , если  $\psi < 0.1$ ;  $c = 0.38$ , если  $\psi > 0.1$ .

Таблица 1. Сравнение точности различных способов расчета критического объема

Способ расчета	Исходные данные	Средняя погрешность, %
1	$\rho^{\text{ж}}, T_{\text{к}}$	2.8
2	$\rho^{\text{ж}}, T_{\text{кип}}, V_{\text{кип}}$	2.8
3	$\rho^{\text{ж}}, P, T_{\text{к}}$	2.6
4	$\rho^{\text{ж}}, P, T_{\text{кип}}, V_{\text{кип}}$	2.7
5	$\rho_{\text{кип}}, T_{\text{кип}}, T_{\text{к}}$	2.5
6	$T_{\text{кип}}, V_{\text{кип}}$	2.0

Изучение этих способов проведено на массиве из 50 веществ, для которых в литературе имеются экспериментальные данные о плотности жидкости в интервале температур между точками плавления и кипения. Сравнение исследованных способов определения критического объема приводится в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для прогнозирования критического объема малоизученных веществ наиболее пригоден способ 6, который сочетает легкодоступные исходные данные с высокой точностью расчета критического объема. В этом способе плотность жидкости рассчитывается по уравнению (3), а критическая температура – по уравнению (2). В обоих случаях исходными данными служат температура кипения и молярный объем жидкости в точке кипения.