

UOT 532

PACS: 77.22.Ej, 64.75 Bc, 31.70. Dk, 61.70 Og

**AQAROZANIN SUDA MƏHLULLARININ
ÖZLÜ AXININ AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİNİN
TEMPERATURDAN ASILILIĞI****A.H.ƏSƏDOVA***Bakı Dövlət Universiteti**aynuramrahova@gmail.com*

İşdə aqarozanın ($M=120000q/mol$) sulu məhlullarının $288\div 323$ K temperatur və $0.01\%-0.09\%$ konsentrasiya intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək verilən temperatur intervalında verilmiş konsentrasiyalar üçün özlü axının aktivləşmə parametrləri (ΔG_{η} , ΔH_{η} , ΔS_{η}) hesablanmışdır. Alınan nəticələr göstərir ki, özlü axının aktivləşmə parametrləri temperaturdan asılı olub məhlulun strukturuna çox həssasdırlar.

Açar sözlər: aqaroza, özlü axının aktivləşmə parametrləri

Məlumdur ki, yüksək molekullu birləşmələrin məhlulları, xüsusən də sulu məhlulları praktikada tətbiqi nöqtəyi-nəzərdən böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məhlulların tətbiqi onların xassələri ilə, xassələri isə öz növbəsində məhlulun bütün komponentlərinin bir-biriləri ilə qarşılıqlı təsirləri nəticəsində formalaşan strukturu ilə sıx əlaqədardır. Müxtəlif xarici təsirlər nəticəsində (temperatur, təzyiq, əlavələr və.s) məhlulun strukturunda (eyni zamanda xassəsində) baş verən dəyişikliklər onu xarakterizə edən fiziki-kimyəvi parametrlərin qiymətlərində özünü biruzə verir [1; 2]. Bu kəmiyyətlərin ən vacibləri sırasında məhlulun reoloji xassələrini xarakterizə edən özlü axının aktivləşmə parametrləridir. Özlü axının aktivləşmə parametrləri özlü axının aktivləşmə entalpiyası, aktivləşmə entropiyası və aktivləşmə sərbəst Gibbs enerjisi məhlulun özlülüüyünün və sıxlığının temperaturdan asılılıqlarının təcrübədə təyin edilməsi əsasında hesablanmasıdır. Məhlulun dinamik özlülüüyü Ubellohde kapilyar viskozimetri [3], sıxlıq piknometr vasitəsi ilə ölçülmüşdür [4]. Tədqiqat obyektini olaraq aqaroza (CONDA firması $M=120000q/mol$) seçilmişdir, məhlullar bidistillə olunmuş suda hazırlanmışdır. Eyrinq [5] nəzəriyyəsinə görə özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$\Delta G_{\eta} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

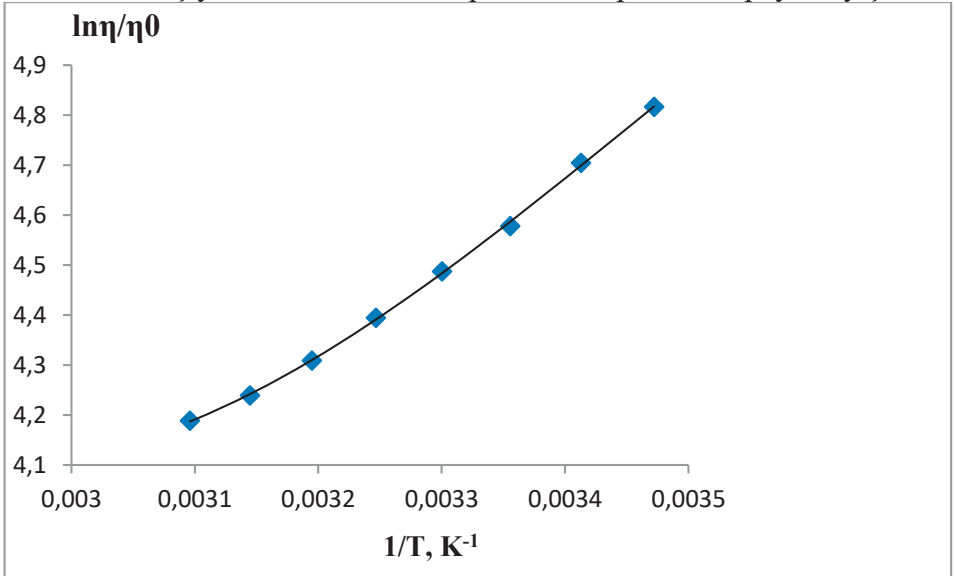
Burada, $\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M}$, R-universal qaz sabiti, N_A -Avaqadro sabiti, h- Plank sabiti, M-polimerin molekulyar kütləsidir. Özlü axının aktivləşmə entalpiyası (H_{η})

$$\Delta H_{\eta} = R \frac{\partial \ln(\frac{\eta}{\eta_0})}{\partial (\frac{1}{T})} \quad (2)$$

Özlü axının aktivləşmə entropiyası isə,

$$\Delta G_{\eta} = \Delta H_{\eta} - T \Delta S_{\eta} \quad (3)$$

Məlum termodinamik asılılığından istifadə edərək hesablanmışdır. Şəkil 1-də aqarozanın 0.05%-li sulu məhlulunun özlülüyünün temperaturun tərs qiymətindən asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi $(\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T})$ asılılığı əyri xətti xarakter daşıyır və bu xəttin bucaq əmsalı nöqtədən-nöqtəyə dəyişir.



Şəkil 1. Aqarozanın 0.05%-li sulu məhlulunun özlülüyünün temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

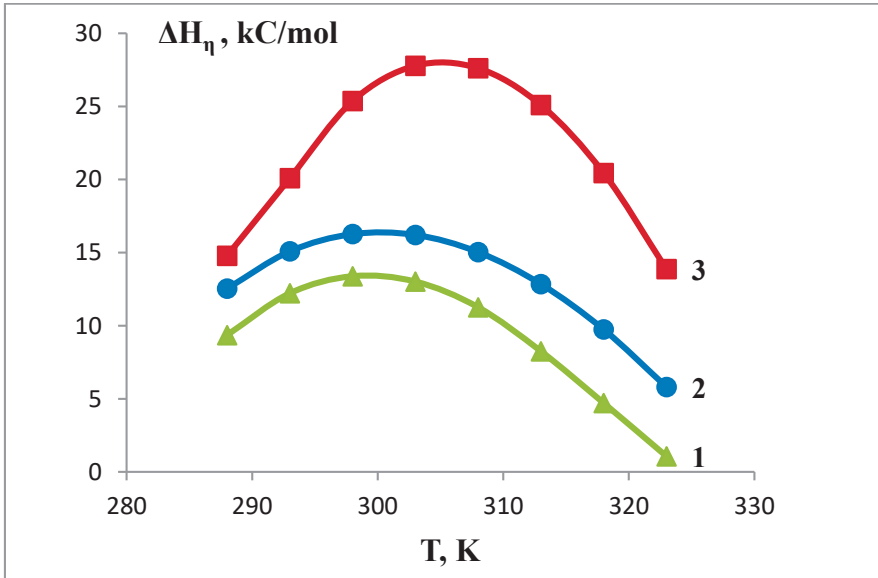
Bu asılılığın düzxətli olmaması struktursuz mayelər üçün verilmiş Frenkel-Eyrinq nəzəriyyəsinə tabe olmaması onu göstərir ki, aqarozanın sulu məhlullarında güclü müxtəlif xarakterli qarşılıqlı təsirlər (H-rabitəsi, ion-dipol və.s) mövcuddur. Aktivləşmə entalpiyası $(\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T})$ asılılığının hər bir nöqtəsinə çəkilən toxunanın bucaq əmsalı vasitəsilə təyin edilmişdir. Kompüter vasitəsi ilə asanlıqla tapmaq olar ki, bu təcrübi nöqtələrdən keçən əyriyə uyğun olan funksiya

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = a_0 + a_1 \left(\frac{1}{T}\right) + a_2 \left(\frac{1}{T}\right)^2 + a_3 \left(\frac{1}{T}\right)^3 \quad (4)$$

kimidir [6]. Burada a_0 , a_1 , a_2 və a_3 temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlər olub riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin olunur. (4)-ü (2)-də nəzərə alsaq ΔH üçün

$$\Delta H_{\eta} = R(a_1 + 2a_2 \left(\frac{1}{T}\right) + 3a_3 \left(\frac{1}{T}\right)^2) \quad (5)$$

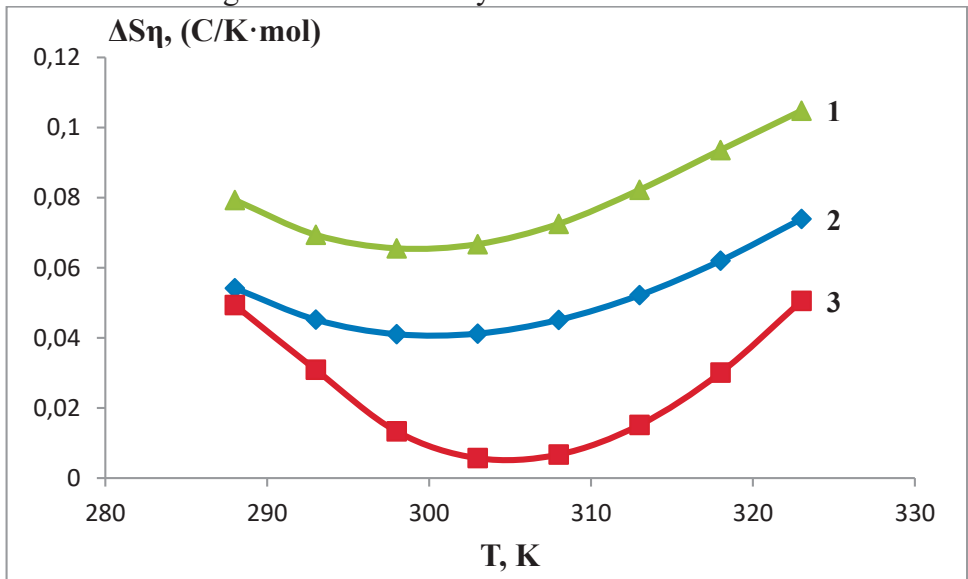
ifadəsini alırıq. Beləliklə, (1) ifadəsinə görə ΔG_{η} , (5) ifadəsinə görə ΔH_{η} hesablanmışdır. ΔG_{η} və ΔH_{η} məlum olduqdan sonra isə (3) ifadəsinə əsasən özlü axının aktivləşmə entropiyası (ΔS_{η}) təyin edilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, özlü axının aktivləşmə entropiyası və aktivləşmə entalpiyası temperaturdan asılıdır (şəkil 2; 3). Şəkil 2-də aqarozanın müxtəlif konsentrasiyaları üçün özlü axının aktivləşmə enerjilərinin temperaturdan asılılıqları verilmişdir. Məlum olduğu kimi özlü axının aktivləşmə parametrləri məhlulun strukturuna çox həssasdırlar: aktivləşmə entalpiyası məhlulun daxilindəki qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunan möhkəmliyini, aktivləşmə entropiyası isə məhlulun nizamlılığını xarakterizə edir.



Şək. 2. Aqarozanın müxtəlif konsentrasiyaları üçün özlü axının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı.
1.0.05%-li, 2.0.07%-li, 3.0.09%-li aqarozanın sulu məhlulu

Şəkil 2-dən göründüyü kimi özlü axının aktivləşmə entalpiyasının temperatur asılılığında ΔH_{η} kiçik temperaturlarda müəyyən enli maksimuma qədər artır sonra isə azalır. Alınan nəticəni başa düşmək üçün qeyd edək ki, təmiz mayelərdən fərqli olaraq məhlulun möhləmliyinə və uyğun olaraq özlülüyünə iki faktor təsir edir: birinci amil odur ki, temperaturun artması ilə istilik hərəkətinin intensivliyi artır və mövcud zəif rabitələr qırılır, məhlulun möhkəmliyi azalır və ΔH_{η} azalır, ikinci faktor isə odur ki, temperaturun artması ilə həlledicinin polimerə hərisliyini, termodinamik keyfiyyətini xarakterizə edən

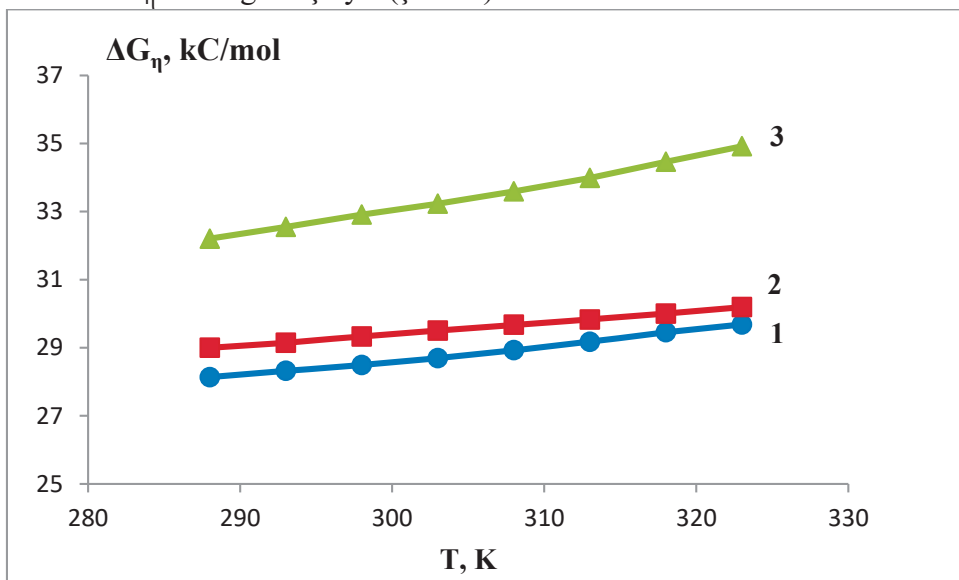
ikinci virial əmsal (A_2) dəyişir və məhlulun strukturuna öz təsirini göstərir. Lakin müxtəlif sistemlərdə ikinci virial əmsal temperaturdan asılı olaraq müxtəlif cür dəyişir. Aqarozanın duru sulu məhlullarının xarakteristik özlülüyünün və $\frac{\eta_{gətirilmiş}}{c} - C$ asılılığından təyin olunan Haqqins sabitinin temperaturdan asılılığı göstərir ki, [7] temperatur artdıqca $[\eta]$ artır, uyğun olaraq k' -azalır. Bu kəmiyyətin temperatur asılılıqları ikinci virial əmsalın temperatur artdıqca artdığını göstərir, yəni həlledicinin termodinamik keyfiyyəti yaxşılaşır. Bu isə temperatur artdıqca suyun məhlulda mövcud olan statistik yumağa nüfuz etməsinin asanlaşması deməkdir. Su yumağa daxil olaraq makromolekulun seqmentləri ilə müəyyən rabitələr yaradaraq məhlulun möhkəmliyini artırır və ΔH_{η} -in qiyməti artır. Lakin bu nisbətən kiçik temperaturlarda temperaturun strukturu dağıtma effektivə üstün gələ bilər. Ola bilsin ki, ΔH_{η} -T asılılığında T-artdıqca suyun polimerə hərisliyinin artması nəticəsində onun strukturlaşdırıcı effekti, T-nin nisbətən kiçik qiymətlərində onun artması nəticəsində məhlulun dağıdıcı təsirini üstələyir.



Şək. 3. Aqarozanın müxtəlif konsentrasiyaları üçün özlü axının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı. 1.0.05%-li, 2.0.07%-li, 3.0.09%-li aqarozanın sulu məhlulu

Lakin temperaturun müəyyən qiymətindən sonrakı qiymətlərində onun dağıdıcı təsiri üstünlük təşkil edir və temperatur artdıqca ΔH_{η} -in qiyməti azalmağa başlayır. Özlü axının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı yuxarıdakı mülahizələrlə uzlaşır. Doğrudan da suyun yumağa daxil olaraq polimerin seqmentləri ilə müəyyən müxtəlif rabitələrin yaranması nəticəsində kiçik temperaturlarda məhlulda nizamlılıq artır (ΔS_{η} azalır), sonra isə istilik hərəkətinin intensivlənməsi nəticəsində rabitələr qırılır bu seqmentlər sərbəst-

lənir, müəyyən makroskopik hala uyğun makroskopik halların yaranması imkanları artır və ΔS_{η} -artmağa başlayır (şəkil 3).



Şəkil 4. Aqarozanın müxtəlif konsentrasiyaları üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı. 1.0.05%-li, 2.0.07%-li, 3.0.09%-li aqarozanın sulu məhlulu

Özlü axının aktivləşmə sərbəst Gibbs enerjisi isə molekulların hər hansı halında rabitələrin qırılması üçün əldə etdikləri əlavə enerjinin rabitə enerjisindən artıq qalan və iş görərək digər hala keçməsinə sərf olunan sərbəst enerjinin temperatur asılılığı isə şəkil 4-də göstərilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю., //т.72, N4, с.662, 1998
2. Масимов Э.А, Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г.,// Журнал физ.химии, 2017, т.91, N4, с.644
3. Felipe de Oliveira Baldner 1, Fabiana Rodrigues Leta2, Claudio Roberto da Costa Rodrigues 3, Alex Pablo Ferreira Barbosa 4, Arthur Tortelote dos Santos 5, Dalni Malta do Espirito Santo Filho6, Pedro Bastos Costa7// Measurement of dimensional parameters IN ubbelohde type viscometers using digital images/ Conference Paper · November 2011
- 4.Масимов Э.А, Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш.// Журнал физ.химии, 2013, т.87, N6, с.969
- 5.Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр.лит., 1948. 600 с.
6. Мəsimov Е.Ə., Нəсənov А.Ə., Нəсənov Х.Т. //Suyun strukturu və onun struktur temperaturunun tədqiqi//s.78, Bakı, 2018
7. Holman J.P. Heat Transfer, McGraw-Hill, 2002 ISBN 0071226214 Frank P. Incropera, David P. DeWitt, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, Wiley, N 2007, 0471457280

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВИДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРОЗЫ

А.Г.АСАДОВА

РЕЗЮМЕ

Изучены концентрационные (в интервале 0,01÷0,09%) и температурные (288÷323К) зависимости динамической вязкости и плотности водных растворов (M=120000 г/моль). С использованием экспериментальных данных были вычислены значения активационных параметров (свободной энергии, энтропии и энтальпии) для вязкого течения в заданном интервале температуры и концентрации. Получении данных показывают, что растворов очень чувствительны к изменением этих параметров.

Ключевые слова: агароза, активационные параметры

THE DEPENDENCE OF ACTIVATION PARAMETERS ON TEMPERATURE FOR VISCOUS FLOW OF LIQUID SOLUTIONS OF AGAROSE

A.H.ASADOVA

SUMMARY

In the present work the dynamic viscosity and density of the liquid solutions of agarose (M=120000 g/mol) in 0.01%÷0.09% concentration interval and 288÷323K temperature interval were determined. Due to the experimental results the activation parameters (free energy, entropy and enthalpy) for viscous flow were determined in given temperature and concentration interval. The results show that the activation parameters are depend on the temperature and very sensitive to the structure of solution.

Key words: agarose, activation parameters