

### ÖZLÜ AXININ AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİNİN TƏYİNİ ÜSULLARI

E.Ə.MƏSİMOV, H.Ş.HƏSƏNOV, B.G.PAŞAYEV, N.H.HƏSƏNOVA

*İşdə məhlullarda özlü axının aktivləşmə parametrlərini hesablamaq üçün ədəbiyyatda istifadə olunmuş üsullar təhlil edilmişdir. Alınan nəticələri müqayisə etmək məqsədi ilə su və LiCl-in, HCl-in, KOH-ın sulu məhlullarının özlü axının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılığına baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, oxşar nəticələrlə yanaşı bəzən fərqli nəticələr də alınır.*

Özlü axının aktivləşmə parametrləri dedikdə, sistemin Gibbs sərbəst enerjisinin ( $\Delta G^*$ ), entalpiyasının ( $\Delta H^*$ ) və entropiyasının ( $\Delta S^*$ ) dəyişmələri başa düşülür. Məlum olduğu kimi, bu parametrlər arasında

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (1)$$

termodinamik münasibəti mövcuddur. Burada T-mütləq temperaturdur.

Özlü axının bu parametrləri əsasən Frenkel və Eyriinq nəzəriyyələrinə istinad edilməklə hesablanır. Frenkel və Eyriinq nəzəriyyəsinə görə, dinamik özlülüyün temperaturdan asılılığı aşağıdakı kimi ifadə olunur [1,2]:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (2)$$

burada R-universal qaz sabitidir. (2) ifadəsindəki  $\eta_0$  əmsalı Frenkel nəzəriyyəsinə görə [1]

$$\eta_0 = \frac{6kT\tau_0}{\delta^3}, \quad (3)$$

Eyriinq nəzəriyyəsinə görə isə [2]

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{\sum_i x_i M_i} \quad (4)$$

kimi ifadə olunurlar. Burada k-Bolsman sabiti,  $\tau_0$ -atomun tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs periodu,  $\delta$ -qonşu atomlar arasında orta məsafə,  $N_A$ -Avoqadro ədədi,  $h$ -Plank sabiti,  $M_i$ -  $i$ -ci komponentin molekulyar kütləsi,  $x_i$  -  $i$ -ci komponentin molyar hissəsidir.

(3) və (4) düsturlarından görüldüyü kimi,  $\eta_0$  kəmiyyəti maddənin təbiətindən, məhlulun konsentrasiyasından və temperaturdan asılıdır. Beləliklə,  $\eta_0$  kəmiyyətinin qiyməti məlum olduqda (1) və (2) ifadələri yanaşma metodundan asılı olaraq özlü axının aktivləşmə parametrlərini təyin etməyə imkan verir.

Məhlulda baş verən struktur dəyişmələrini öyrənmək üçün özlü axının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılığının tədqiqi olduqca vacibdir. Ədəbiyyatda [3-7] özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsullarında müxtəliflik müşahidə olunur. Tədqiqatlar göstərir ki, eyni obyektin müxtəlif üsullarla tədqiqi zamanı bəzi hallarda oxşar nəticələrə gətirirsə də, bəzi hallarda kəskin fərqli nəticələr alınır. Bunları araşdırmaq məqsədilə özlü axının aktivləşmə parametrlərini hesablamaq üçün ədəbiyyatda təklif və istifadə olunmuş üsullarla tanış olaq.

Özlü axının aktivləşmə parametrlərini hesablamaq üçün istifadə olunmuş ilk üsula A.A.Tagerin işlərində [3, 4] rast gəlinir (üsul 1). Bu üsulda Frenkel-Eyrinq düsturuna daxil olan  $\eta_0$  parametri məhlulun komponentlərinin təbiətindən, həllolan maddənin konsentrasiyasından və temperaturdan asılı olmadığı qəbul edilir. O, bu nəticəyə aşağıdakı mülahizəyə əsasən gəlmişdir: (2) ifadəsindən görüldüyü kimi, temperatur sonsuzluğa yaxınlaşdıqda ( $T \rightarrow \infty$ ),  $\eta$ ,  $\eta_0$ -a yaxınlaşır ( $\eta \rightarrow \eta_0$ ). Deməli, yüksək temperaturlarda, yəni maye qaz (buxar) halına keçdikdə onun özlülüyü  $\eta_0$ -a bərabər olur. Təcrübədən alınmış nəticələr göstərir ki, müxtəlif təbiətli qazların (buxarların) özlülüyü təxminən bərabər olub,  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Pa-san tərtibindədir [8]. Odur ki,  $\eta_0 = 10^{-5}$  Pa-san götürərək özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisini

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (5)$$

ifadəsi ilə hesablamaq olar.

(1) ifadəsini (5)-də nəzərə alsaq və onun şəklini bir qədər dəyişərək aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (6)$$

A.Tager [3] hesab etmişdir ki,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  kəmiyyətləri ya temperaturdan asılı deyil, ya da zəif asılıdır. Bu səbəbdən də (6) ifadəsinin formasını dəyişərək aşağıdakı kimi yazır:

$$\ln \eta = \ln A + \Delta H^*/RT \quad (7)$$

Burada A-sabitdir. (7) ifadəsindən görünür ki, dinamik özlülüyün natural loqarifmi temperaturun tərs qiymətindən xətti asılıdır. Bu xəttin bucaq əmsalını təyin etməklə özlü axının aktivləşmə entalpiyasını təyin etmək olar.

Tager [3, 4] qeyd edir ki, əgər  $\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı xətti olmasa, özlü axının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığını

$$\Delta H^* = R \frac{d \ln \eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (8)$$

ifadəsi ilə təyin etmək olar.

Beləliklə, (5) ifadəsinə əsasən  $\Delta G^*$ -nin, (8) ifadəsinə əsasən  $\Delta H^*$ -in temperaturdan asılılığı təyin edilir.  $\Delta G^*$  və  $\Delta H^*$  məlum olduqdan sonra (1) ifadəsinə əsasən  $\Delta S^*$ -in temperaturdan asılılığı təyin edilir.

Özlü axının aktivləşmə parametrlərini hesablamaq üçün ikinci üsula Q.M Dakarın işlərində [5, 6] rast gəlinir (üsul 2). Bu üsulda  $\eta_0$  parametri Eyriinq nəzəriyyəsinə [2] istinad edilərək (4) ifadəsi ilə hesablanır və deməli,  $\eta_0$  parametri məhlulun komponentlərinin təbiətindən, həllolan maddənin konsentrasiyasından və temperaturundan asılı olur. (4) və (5) ifadələrini (2)-də nəzərə alsaq,  $\Delta G^*$ -ni hesablamaq üçün aşağıdakı ifadəni almaq olar:

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{\eta \sum_i x_i M_i}{N_A h \rho} \quad (9)$$

Bu üsulda  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrləri müxtəlif temperatur intervalları üçün hesablanır [5, 6], yəni qəbul edilir ki, hər hansı yaxın  $T_1$ - $T_2$  temperatur intervalında  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrləri temperaturdan asılı olmurlar. Odur ki, (6) ifadəsini ixtiyari yaxın iki temperatur üçün aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{cases} \Delta G_1^* = \Delta H^* - T_1 \Delta S^* \\ \Delta G_2^* = \Delta H^* - T_2 \Delta S^* \end{cases} \quad (10)$$

Yazılmış xətti tənliklər sistemindən asanlıqla  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərini hesablamaq üçün

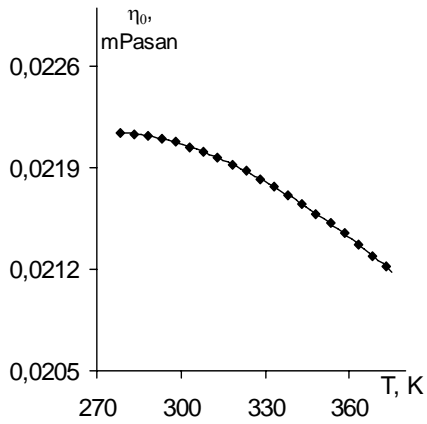
$$\Delta S^* = \frac{\Delta G_1^* - \Delta G_2^*}{T_2 - T_1} \quad (11)$$

$$\Delta H^* = \frac{\Delta G_1^* T_2 - \Delta G_2^* T_1}{T_2 - T_1} \quad (12)$$

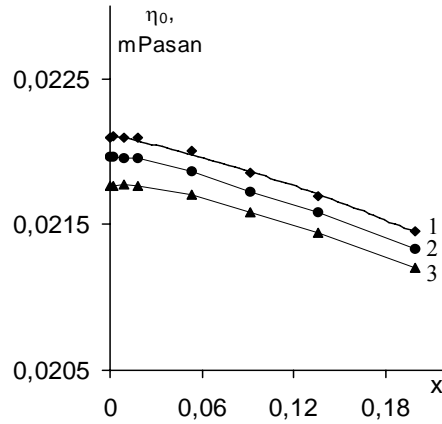
ifadələri alınır:

Beləliklə, bu üsulda (9) ifadəsinə əsasən  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığı, (11) və (12) ifadələrinə əsasən isə müxtəlif temperatur intervallarına uyğun olaraq  $\Delta S^*$  və  $\Delta H^*$  parametrləri təyin edilir.

Üsul 1 və 2-nin təhlilindən görüldüyü kimi, bu üsullar müəyyən mənada bir-birindən fərqlənirlər. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, hər iki üsulda çatışmazlıqlar mövcuddur. Bunu əyani olaraq, su üçün  $\eta_0$ -ın (4) düsturu ilə hesablanmış qiymətlərinin temperaturdan, su-LiCl sistemi üçün isə müxtəlif temperaturlarda LiCl-in molyar hissəsindən asılılıq qrafiklərindən (şəkil 1 və 2) görmək olar.



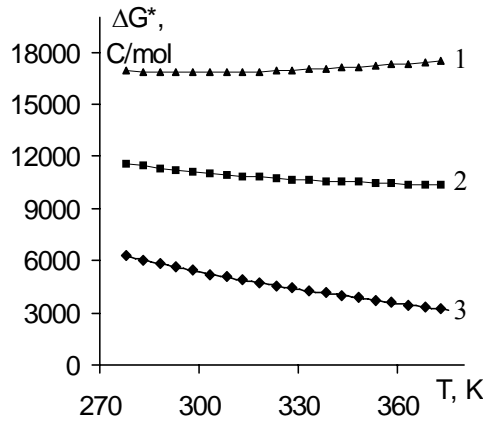
Şəkil 1. Su üçün  $\eta_0$  parametrinin temperaturdan asılılığı.



Şəkil 2. Su-LiCl sistemi üçün  $\eta_0$  parametrinin müxtəlif temperaturlarda LiCl-in molyar hissəsindən asılılığı. 1-293.15 K, 2-313.15 K, 3-333.15 K

Şəkillərdən görüldüyü kimi,  $\eta_0$  parametri temperaturdan və konsentrasiyasından zəif də olsa asılıdır. Üsul 1-də isə, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi,  $\eta_0$  parametri mayenin növündən, temperaturdan və məhlulun konsentrasiyasından asılı olmayaraq sabit götürülmüşdür.

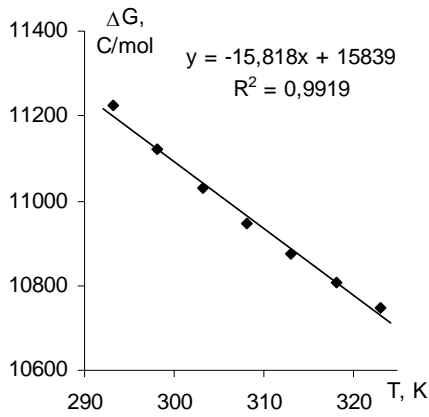
Aktivləşmə parametrlərinin təyində  $\eta_0$ -ın qiymətinin nə dərəcədə vacibliyini öyrənmək məqsədilə ona mümkün ola biləcək  $10^{-4}$  Pa·san,  $10^{-5}$  Pa·san,  $10^{-6}$  Pa·san qiymətlərini verməklə  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığını quraq (şəkil 3).



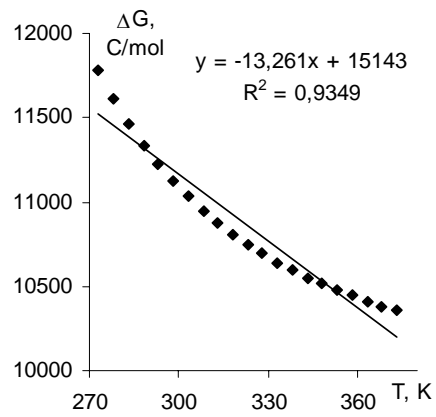
Şəkil 3. Su üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin  $\eta_0$ -ın müxtəlif qiymətlərində temperaturdan asılılığı. 1- $\eta_0=10^{-6}$  Pa·san, 2- $\eta_0=10^{-5}$  Pa·san, 3- $\eta_0=10^{-4}$  Pa·san

Şəkil 3-dən görünür ki,  $\eta_o$ -in qiymətindən asılı olaraq  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığı nəinki qiymətcə, hətta istiqamətcə belə dəyişir. Bütün bunları ümumiləşdirərək demək olar ki,  $\eta_o$ -in qiymətinin sabit götürülməsi səhv nəticələrə gətirib çıxara bilər.

A.Tager öz tədqiqatlarına [3] istinad edərək qeyd edir ki,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrləri ya temperaturdan asılı deyil, ya da çox zəif asılıdır. O, bunu  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığının düz xətt olması ilə əsaslandırır. A.Tagerin işlərində əsasən polimer məhlulları (polimer məhlulları üçün  $\Delta G^*$  temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişmir) tədqiq edildiyindən və nisbətən kiçik temperatur intervalına baxıldığından  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılı olaraq düz xətdən kənara çıxması o qədər də nəzərə çarpmamışdır [3, 4]. Lakin suya və kiçik molekullu sulu məhlullara nisbətən böyük temperatur intervalında baxdıqda  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılıq qrafiklərinin düz xətdən kənara çıxması aydın müşahidə olunur. Üsul 2-də də kiçik temperatur intervalı götürməklə  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığı düz xəttə yaxınlaşdırılır. Temperatur intervallarının  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$ -in qiymətlərinə təsirini əyani olaraq görmək üçün su üçün 293,15-323,15 K və 273,15-373,15 K temperatur intervallarında üsul 2-yə görə hesablanmış  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığını quraq (şəkil 4 və 5).



Şəkil 4. Su üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin 293,15-323,15 K intervalında temperaturdan asılılığı.



Şəkil 5. Su üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin 273,15-373,15 K intervalında temperaturdan asılılığı.

Şəkil 4 və 5-dən görünür ki,  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığı kiçik temperatur intervalında düz xəttə yaxın olduğu halda böyük temperatur intervalında düz xətdən kənara çıxır. Odur ki,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrləri baxılmış temperatur intervalları üçün müxtəlif qiymətlər alır.

Üsul 2-nin təhlili göstərir ki,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  kəmiyyətlərinin müxtəlif temperatur intervallarında hesablanması bu parametrlərin temperaturdan, həmçinin müxtəlif temperaturlarda konsentrasiyadan asılılıqlarını qurmağa imkan vermir. Digər tərəfdən təcrübədə ölçülən temperatur intervalı kifayət

qədər böyük olduğundan  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  kəmiyyətlərinə bu intervalda sabit baxmaq düzgün olmaz. Belə hesablama qaydası  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin nəinki qiymətlərində, hətta konsentrasiyadan asılılıq qrafiklərində istiqamətə fərqi yaranmasına gətirib çıxara bilər.

Özlü axının  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  aktivləşmə parametrlərinin hesablanması üçün yuxarıda şərh etdiyimiz üsullarda qeyd etdiyimiz iradları aradan qaldırmaq məqsədilə üsul 2 tərəfimizdən təkmilləşdirilmişdir (üsul 3). Üsulun mahiyyəti ilə tanış olaq.

Bu üsulda özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi ( $\Delta G^*$ ) üsul 2-də olduğu kimi Eyrinq nəzəriyyəsinə [2] istinad edilməklə (9) ifadəsinə əsasən hesablanır. Buna görə də tədqiq olunan sistemdə  $\Delta G^*$  parametri üçün alınan qiymətlər hər iki üsul (üsul 2 və üsul 3) üçün eyni olur. (1) ifadəsini (9)-da nəzərə alıb, onun şəklini bir qədər dəyişsək alarıq:

$$\ln \frac{\eta}{\rho} = \ln \frac{N_A h}{M} + \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (13)$$

(13)-dən görüldüyü kimi, özlü axının aktivləşmə entalpiyası ( $\Delta H^*$ ),  $\ln \frac{\eta}{\rho} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  funksiyasının qrafikinə ixtiyari nöqtədə çəkilən toxunanın bucaq əmsəlidir, yəni:

$$\Delta H^* = R \frac{d \ln \frac{\eta}{\rho}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (14)$$

$\Delta H^*$ -ı hesablamaq üçün  $\ln \frac{\eta}{\rho} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ -yə uyğun məqsəd funksiyası aşağıdakı kimi seçilmişdir:

$$\ln \frac{\eta}{\rho} = a + b\left(\frac{1}{T}\right) + c\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (15)$$

Burada  $a$ ,  $b$  və  $c$  temperaturdan asılı olmayan sabitlərdir.

(14)-i (15)-də nəzərə alsaq alarıq:

$$\Delta H = R \left( b + 2c \left( \frac{1}{T} \right) \right) \quad (16)$$

Beləliklə, (9) ifadəsinə əsasən  $\Delta G^*$ , (16) ifadəsinə əsasən isə  $\Delta H^*$  hesablanır.  $\Delta G^*$  və  $\Delta H^*$  məlum olduğdan sonra isə (1) ifadəsinə əsasən  $\Delta S^*$ -in temperaturdan asılılığı müəyyən edilir.

Qeyd edək ki,  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığı müəyyən edildikdən sonra  $\Delta S^*$  parametrini

$$\Delta S^* = -\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p \quad (17)$$

ifadəsi ilə də hesablamaq olar [7]. Bu halda  $\Delta G^*$ -nin temperaturdan asılılığı üçün polinom tənlik yazılır. Məsəl üçün bu tənliyi aşağıdakı kimi seçmək olar:

$$\Delta G^*(T) = \Delta G^*(298,15) + a\left(1 - \frac{298,15}{T}\right) + b\left(1 - \frac{298,15}{T}\right)^2 \quad (18)$$

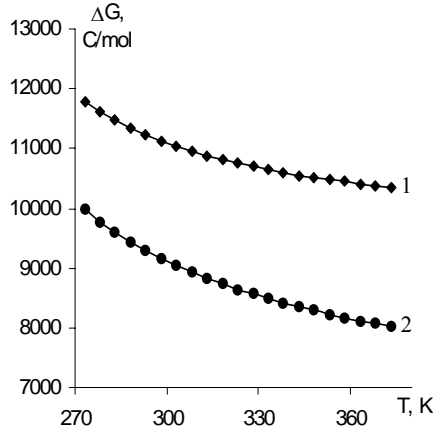
Burada  $a$  və  $b$  temperaturdan asılı olmayan sabit kəmiyyətlərdir və riyazi optimallaşma üsulu ilə tapılır. (18) ifadəsini (17)-ə uyğun olaraq  $p=Const$  olmaqla temperatura görə diferensiallasaq  $\Delta S^*$ -i hesablamaq üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\Delta S^*(T) = -\frac{298,15}{T^2} \left[ a + 2b\left(1 - \frac{298,15}{T}\right) \right] \quad (19)$$

Bu halda da  $\Delta G^*$  və  $\Delta S^*$  parametrləri məlum olduqdan sonra (1) ifadəsinə əsasən  $\Delta H^*$  parametri hesablanır.

Təqdim olunan işdə yuxarıda şərh etdiyimiz hər üç metod müqayisə edilmişdir. Bu məqsədlə su və LiCl-in, HCl-in, KOH-ın müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlulları götürülmüşdür. Qeyd edək ki, suyun sıxlığının və dinamik özlülüyünün müxtəlif temperaturda qiymətləri [9]-dan, LiCl-in sulu məhlulunun müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda sıxlığı və dinamik özlülüyü [10]-dan, HCl-in, KOH-ın isə sulu məhlulunun müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda sıxlığı və dinamik özlülüyü [11]-dən götürülmüşdür.

Su üçün hər üç üsulla hesablanmış  $\Delta G^*$  parametrinin temperaturdan asılılığı şəkil 6-da göstərilmişdir:



Şəkil 6. Su üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı.  
1-üsul 1, 2-üsul 2 (üsul 3)

Şəkil 6-dan görüldüyü kimi,  $\Delta G^*$ -nin üsul 1 və üsul 2-yə (üsul 3-ə) əsasən hesablanmış qiymətləri temperaturdan asılı olaraq yalnız qiymətce

fərqlənirlər. Baxılan hallarda  $\Delta G^*$  parametrinin qiyməti temperaturun artması ilə azalır.

Üsul 2-ni şərh edərkən göstərdik ki,  $\Delta S^*$  və  $\Delta H^*$  parametrləri bu üsulda müxtəlif temperatur intervalları üçün uyğun olaraq (11) və (12) ifadələri ilə hesablanır. Su üçün bu parametrlərin müxtəlif temperatur intervallarında qiymətləri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

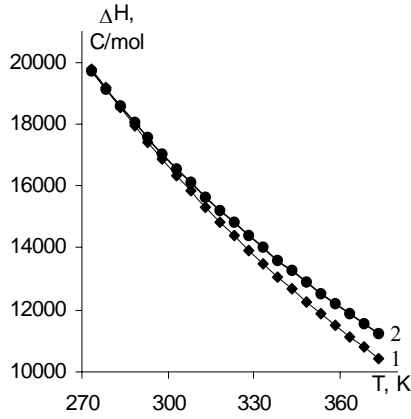
*Cədvəl 1*

Suyun normal atmosfer təzyiqində üsul 2-ə əsasən hesablanmış  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin müxtəlif temperatur intervallarında qiymətləri

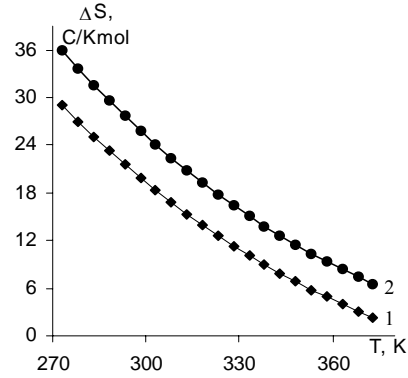
T, K	278,15-283,15	283,15-288,15	288,15-293,15	293,15-298,15
$\Delta S^*$ , C/mol·K	35,5	32,1	29,0	26,4
$\Delta H^*$ , C/mol	19640	18690	17780	17020
T, K	298,15-303,15	303,15-308,15	308,15-313,15	313,15-318,15
$\Delta S^*$ , C/mol·K	24,1	22,2	20,5	18,7
$\Delta H^*$ , C/mol	16350	15780	15240	14690
T, K	318,15-323,15	323,15-328,15	328,15-333,15	333,15-338,15
$\Delta S^*$ , C/mol·K	17,4	16,3	15,2	14,3
$\Delta H^*$ , C/mol	14280	13900	13540	13260
T, K	338,15-343,15	343,15-348,15	348,15-353,15	353,15-358,15
$\Delta S^*$ , C/mol·K	13,4	12,5	11,8	11,0
$\Delta H^*$ , C/mol	12940	12650	12400	12130
T, K	358,15-363,15	363,15-368,15	368,15-373,15	-
$\Delta S^*$ , C/mol·K	10,6	9,6	9,5	-
$\Delta H^*$ , C/mol	11990	11620	11600	-

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, temperatur intervallarının böyük temperatur oblastına tərəf sürüşdükcə uyğun olaraq  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin qiymətləri azalır.

Yuxarıda dediklərimizdən aydındır ki, üsul 2-dən fərqli olaraq yalnız üsul 1 və üsul 3-ə əsasən hesablanmış  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin temperaturdan asılılıqlarını qurmaq olur. Üsul 1 və üsul 3-ə əsasən hesablanmış  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin temperaturdan asılılıqları aşağıdakı şəkillərdə göstərilmişdir:



Şəkil 7. Su üçün özlü axının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 3



Şəkil 8. Su üçün özlü axının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 3

Şəkil 7-dən görüldüyü kimi, üsul 1 və üsul 2-yə əsasən hesablanmış  $\Delta H^*$  parametri bir-birilərindən demək olar ki, çox cuzi fərqlənir. Bu isə hər iki üsulla hesablanan  $\Delta H^*$ -in ifadələrinin ((8) və (14)-ün) müəyyən qədər yaxın olması ilə əlaqədardır. Belə ki, üsul 1-də  $\Delta H^*$  (8) ifadəsindən görüldüyü kimi, dinamik özlülüyn temperaturdan asılılığına əsasən hesablanır, üsul 2-də isə  $\Delta H^*$  parametri (14) ifadəsindən görüldüyü kimi dinamik özlülüyn sıxlığa nisbətinin temperaturdan asılılığına əsasən hesablanır. Fərq isə sözsüz ki, məhlulun sıxlığının hesabına yaranır. Şəkil 8-ə görə isə deyə bilərik ki, üsul 1 və üsul 2-yə əsasən hesablanmış  $\Delta S^*$  parametri yalnız qiymətcə fərqlənirlər.

Qeyd edək ki, (15) ifadəsinə daxil olan  $a$ ,  $b$ ,  $c$  parametrləri riyazi optimallaşma üsulu ilə tapılmışdır. Tədqiq olunan maddələr üçün bu parametrlərin qiymətləri və hər tənliyə uyğun korrelyasiya ədədi ( $R^2$ ) cədvəl 2-də göstərilmişdir:

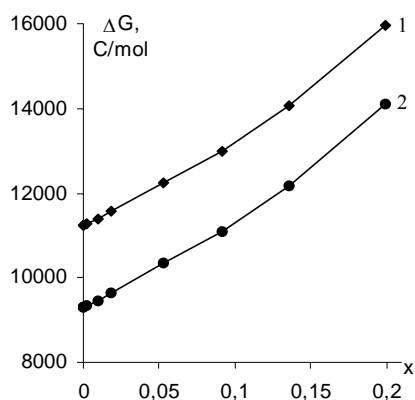
Cədvəl 2

Suyun və LiCl-in, HCl-in, KOH-in sulu məhlulları üçün müxtəlif molyar hissələrdə (16) ifadəsinə daxil olan  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , parametrləri və hər tənliyə uyğun korrelyasiya ( $R^2$ ) ədədi

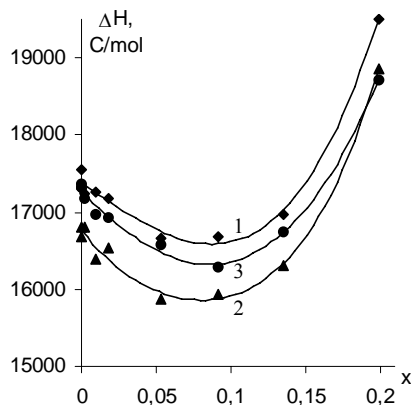
$X$	$A$	$b$	$c$	$R^2$
H <sub>2</sub> O				
1	-14,557	-1632,1	542963	0,9999
LiCl				
0,0001	-13,879	-2020,4	598851	1
0,0019	-13,615	-2162,5	618243	1
0,0094	-13,032	-2479,9	665083	1
0,0183	-13,869	-1945,0	585282	1
0,0532	-14,308	-1483,5	508341	1
0,0916	-13,469	-1824,1	558459	1
0,1352	-15,110	-663,59	393494	0,9999
0,1990	-12,686	-1967,5	628983	1

$X$	$A$	$b$	$c$	$R^2$
HCl				
0,009964	0,6812	-2402	647857	1
0,020134	1,3362	-2720,3	686544	1
0,030517	1,9426	-3016,8	722861	1
0,041119	1,9495	-2968	710192	1
0,051948	2,3569	-3144,1	728720	1
0,063011	3,1357	-3525,7	775807	1
0,074314	2,9796	-3350	739637	1
0,085868	3,3858	-3550,7	765695	1
0,097679	3,4892	-3568,9	764563	1
0,109756	4,1414	-3903,9	809108	1
KOH				
0,00651	2,7531	-3726,3	859549	0,9993
0,01319	2,7163	-3639,8	838809	0,9995
0,02007	0,3399	-2148,4	608083	0,9993
0,02714	1,0815	-2548,2	663105	0,9994
0,03442	2,396	-3309,7	776005	0,9992
0,04192	2,672	-3418,6	786658	0,9987
0,04964	3,5688	-3914	857703	0,9985
0,0576	2,4099	-3189,8	747990	0,9990
0,0658	3,5226	-3848,4	848957	0,9994
0,07426	0,9088	-2217,6	599346	0,9997
0,08299	3,404	-3744,2	836972	0,9999
0,092	4,3962	-4309,5	922406	0,9982

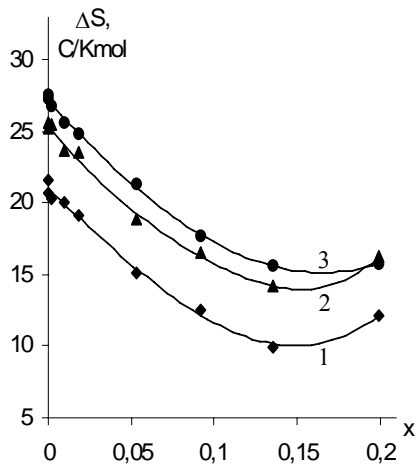
İndi isə hər üç üsul ilə LiCl-in, HCl-in və KOH-ın müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlullar üçün hesablanmış  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin tədqiq olunan maddələrin uyğun olaraq molyar hissəsindən asılılıqlarını quraq. Qeyd edək ki, təqdim olunan işdə  $\Delta G^*$  parametri hər üç üsul üçün 293,15 K temperaturda,  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrləri isə üsul 2-də 293,15-323,15 K temperatur intervalında, üsul 1 və üsul 3-də isə 293,15 K temperaturda hesablanmışdır.



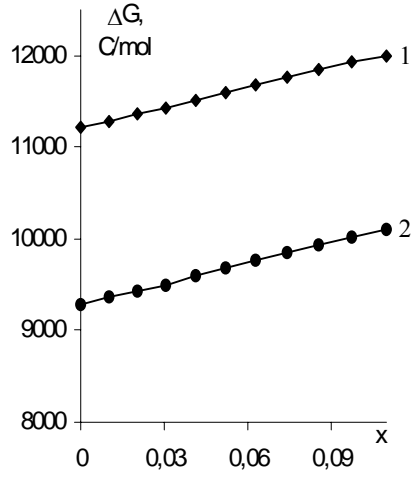
Şəkil 9. Su-LiCl sistemi üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin LiCl-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1-üsul 1, 2- üsul 2 (üsul 3)



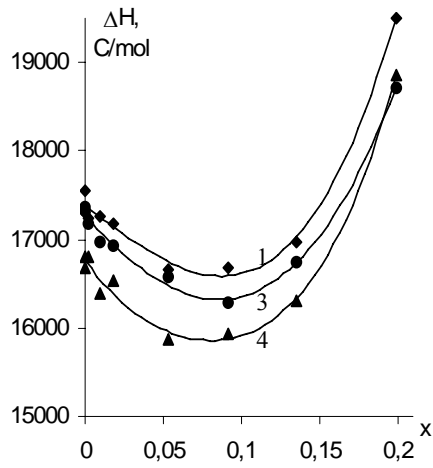
Şəkil 10. Su-LiCl sistemi üçün özlü axının aktivləşmə entalpiyasının LiCl-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2, 3- üsul 3



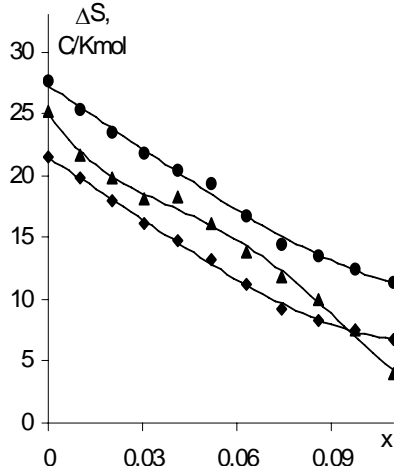
**Şəkil 11.** Su-LiCl sistemi üçün özlü axının aktivləşmə entalpiyasının LiCl-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2, 3- üsul 3



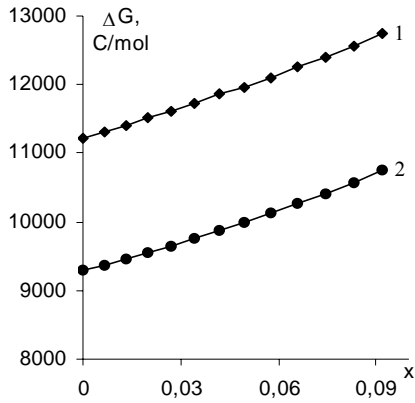
**Şəkil 12.** Su-HCl sistemi üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin HCl-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2 (üsul 3)



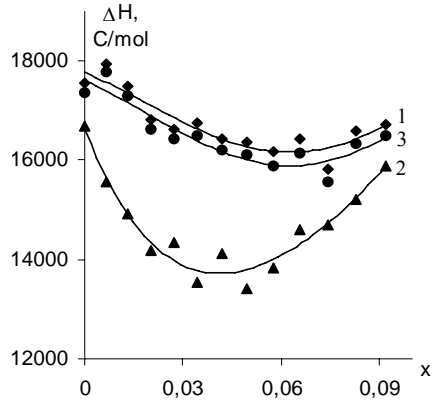
**Şəkil 13.** Su-HCl sistemi üçün özlü axının aktivləşmə entalpiyasının HCl-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2, 3- üsul 3



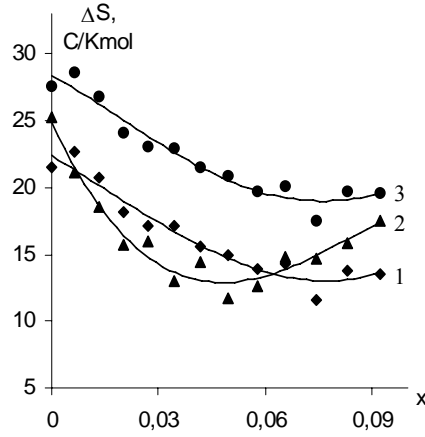
**Şəkil 14.** Su-HCl sistemi üçün özlü axının aktivləşmə entropiyasının HCl-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2, 3- üsul 3



Şəkil 15. Su-KOH sistemi üçün özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin KOH-in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2 (üsul 3)



Şəkil 16. Su- KOH sistemi üçün özlü axının aktivləşmə entalpiyasının KOH -in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2, 3- üsul 3



Şəkil 17. Su- KOH sistemi üçün özlü axının aktivləşmə entropiyasının KOH -in molyar hissəsindən asılılığı.  
1- üsul 1, 2- üsul 2, 3- üsul 3

Üsulların müqayisəsi göstərir ki,  $\Delta G^*$ -nin müxtəlif temperaturlarda tədqiq olunmuş maddələrin molyar hissəsindən asılılıq əyriləri bir-birindən yalnız qiymətlərinə görə fərqlənirlər, istiqamətlərində isə heç bir fərq müşahidə olunmur.  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$ -in molyar hissədən asılılıq əyriləri isə bir-birindən həm qiymət, həm də istiqamətcə az da olsa fərqlənirlər. Doğrudur, LiCl-in və HCl-in sulu məhlulları üçün  $\Delta H^*$  və  $\Delta S^*$  parametrlərinin molyar hissədən asılılıqları demək olar ki, istiqamətcə eynidir. Lakin KOH üçün bu parametrlərin molyar hissədən asılılıq qrafikləri bir-birilərindən nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənirlər. Bu isə sözsüz ki, hər üç üsul üçün yuxarıda qeyd etdiyimiz fərqi nəticəsidir.

## ӘДӘБИҮАТ

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Издательство «Наука» Ленинградское отделение. Ленинград 1975, с.221-235.
2. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. Изд-во «Иностр. лит.», М.1948. 600 с.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Издательство «Химия», Москва 1968. с. 251–467.
4. Тагер А.А., Ботвинник Г.О. Активационные параметры вязкого течения и структура концентрированных растворов полимеров. **Высокомолекулярные соединения**. Том (А) XVI 1974, с.1284-1288.
5. Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю. Энтропия активации вязкого течения и структурные особенности водных растворов неэлектролитов в области малых концентраций. **Журнал физ. химии**, 1998, т.72, №4, с.662-666.
6. Дакар Г.М. Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности систем  $H_2O - 2$ -бутанол и  $H_2O - 2$ -бутанол – ацетон. **Журнал физ. химии**, 2001, т.75, №4, с.656-660.
7. Глазкова Е.Н., Измайлова Г.А., Лебедь В.И., Рубцов В.И. Параметры активации вязкого течения в системе уксусная кислота – вода – 1,4-диоксан. **Журнал физ. химии**, 1997, т.71, №4, с.616-619.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963. с.669-671.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. –Л.; Химия, 1983, с. 109-115.
10. Timmermans J. The physico-chemical constants of binary in concentrated solutions. V.3. NY; L.:Sntesci. Publ. Ltd., 1960.
11. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Справочник физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Москва, Химия 1988, с.111-185.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

Э.А. МАСИМОВ, Г.Ш. ГАСАНОВ, Б.Г. ПАШАЕВ, Н.Г. ГАСАНОВА

### АННОТАЦИЯ

В работе проанализированы использованные в литературе методы определения активационных параметров вязкого течения. Для сравнения полученных результатов рассмотрены концентрационные и температурные зависимости активационных параметров водных растворов LiCl, HCl и KOH.

## METHODS OF DEFINITION OF THE ACTIVATION PARAMETERS OF THE VISCOUS CURRENT

E.A.MASIMOV, Q.Sh.QASANOV, B.Q.PASHAYEV, N.Q.QASANOVA

### ABSTRACT

In this article it has been analyzed the methods of definition of the activation parameters of viscous current used in literature. For comparison of the obtained results it has been considered concentrated and temperature dependences of activation parameters of LiCl, HCl and KOH water solutions.