

## FİZİKA

SU-ETANOL-KARBAMİD SİSTEMLƏRİNDƏ ÖZLÜ AXINININ  
AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ  
VƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV\*, H.Ş.HƏSƏNOV, N.Ə.İBRAHİMOV

*Bakı Dövlət Universiteti,**\*Azərbaycan Beynəlxalq Universiteti*

*Su-etanol-karbamid sistemlərinin müxtəlif temperaturlarda özlü axının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqları tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, etanol 0.15 molyar hissə konsentrasiyaya qədər suya strukturlaşdırıcı, sonra isə dağıdıcı təsir göstərir, karbamid isə elə kiçik konsentrasiyalardan başlayaraq suyun strukturunu dağıdır. Karbamidin etanol-su sistemində əlavə edilməsi inversiya nöqtəsinə təsir etmir.*

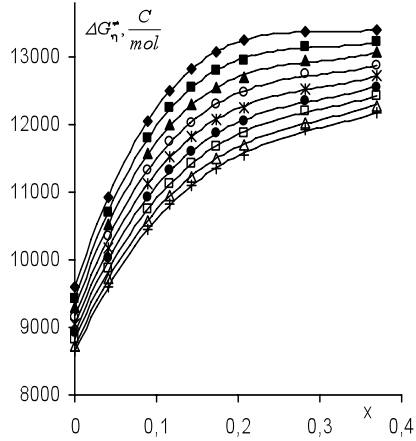
Son illərdə aparılmış tədqiqatlarda [1-5] müəyyən edilmişdir ki, bir sıra maddələrin sulu məhlulları üçün təcrübədə tapılmış bəzi fiziki-kimyəvi parametrlərin konsentrasiyadan asılılıq izotermində inversiya müşahidə olunur. Məsələn, su-etanol məhlulunda adiabatik sıxılmanın və məhlulda etanolun parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılıq ayrılarda etanolun molyar hissəsinin uyğun olaraq,  $x_{mv}^{\beta} = 0.06$  [3] və  $x_{mv}^{\bar{v}} = 0.07$  [4] qiymətlərində minimum,  $x_{\max}^R = 0.09$  [5] qiymətində isə molekulyar işıq səpilməsinin intensivliyinin birinci maksimumu müşahidə olunur. Tədqiqatçılar inversiya müşahidə olunan konsentrasiyada kvazikristallik və ya klatrata bənzər (100-150 su molekulundan ibarət buza bənzər struktur) strukturun əmələ gəlməsini iddia edirlər. Deməli, əvvəlcə etil spirtinin konsentrasiyasının artması ilə suyun strukturlaşması artır və konsentrasiyanın inversiya nöqtəsinə uyğun gələn qiymətində maksimal strukturlaşmış hala keçir. Etil spirtindən fərqli olaraq karbamid ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) bütün konsentrasiyalarda suyun strukturunu dağıdır, yəni karbamidin suyun strukturuna təsiri temperaturun təsiri kimidir. Canlı orqanizmdə, xüsusən insan orqanizmində, su-etanol-karbamid sistemi həmişə mövcud olduğundan, bu sistemin tədqiqi böyük maraq kəsb edir.

Təqdim olunan işdə:

- 1) Su-etanol,
- 2) Su-karbamid,
- 3) 0.02 molyar hissəli karbamidin sulu məhlullu-etanol,
- 4) 0.12 molyar hissəli karbamidin sulu məhlullu-etanol,
- 5) 0.05 molyar hissəli etanolun sulu məhlullu-karbamid,

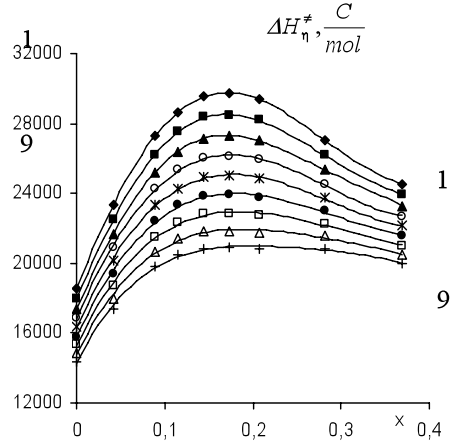
sistemlərinin müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübədən alınan nəticələrdən istifadə edərək, Eyriinq nəzəriyyəsinə [6, 7] görə özlü axının aktivləşmə parametrləri ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ) baxılan temperatur və konsentrasiyalarda hesablanmışdır [8]. Bu parametrlərin dəyişməsinə əsasən məhlulda baş verən struktur xüsusiyyətləri təhlil edilmişdir.

Etanolun sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin müxtəlif izotermələrinin konsentrasiyadan asılılıqları şəkil 1, 2 və 3-də göstərilmişdir.

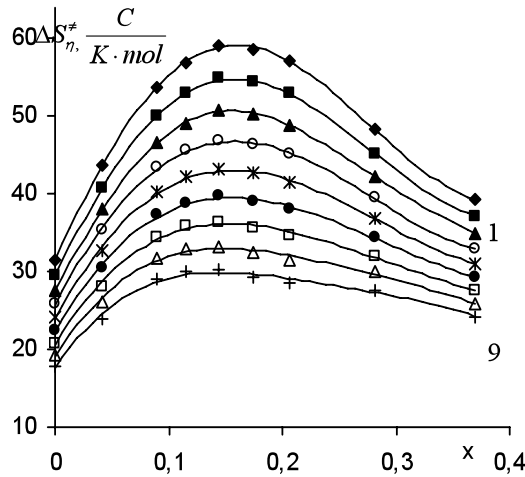


**Şəkil 1.** Etanolun sulu məhlulunun müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı.

1-283.15 K, 2-288.15 K, 3-293.15 K, 4-298.15 K, 5-303.15 K, 6-308.15 K, 7-313.15 K, 8-318.15 K, 9-323.15 K.



**Şəkil 2.** Etanolun sulu məhlulunun müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı.

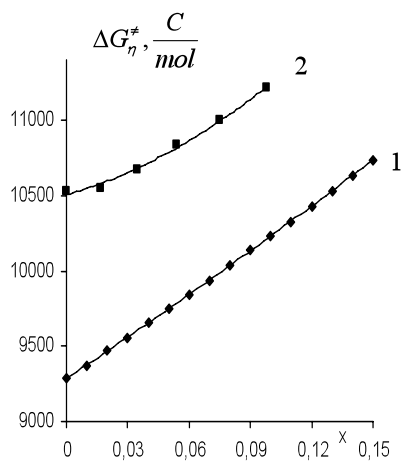


**Şəkil 3.** Etanolun sulu məhlulunun müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı.  
1-283.15 K, 2-288.15 K, 3-293.15 K, 4-298.15 K, 5-303.15 K, 6-308.15 K, 7-313.15 K, 8-318.15 K, 9-323.15 K.

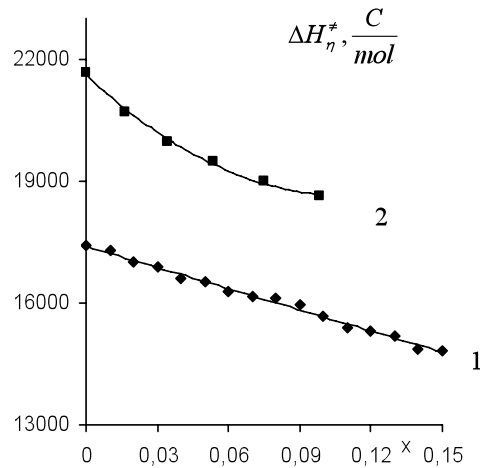
Şekillərdən görünür ki,  $\Delta G_{\eta}^{\#}$ -nin konsentrasiyadan asılılıq izotermi, məhlulda etanolun molyar hissəsinin artması ilə artır (şəkil 1),  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  və  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıq izotermi, uyğun olaraq məhlulda etanolun molyar hissəsinin artması ilə əvvəlcə artır, sonra isə azalırlar (şəkil 2 və 3) və bu cür asılılıq tədqiq olunmuş bütün temperaturlarda özünü biruzə verir. Həmçinin şəkil 2 və 3 görüldüyü kimi, temperaturun artması ilə maksimum, yəni inversiya nöqtəsi sürüşür,  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  və  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ -in artıb-azalma xarakteri isə zəifləyir.

Göründüyü kimi etanol-su məhlulunda özlü axının aktivləşmə entalpiyasının və entropiyasının konsentrasiyadan asılılığını təsvir edən əyri də maksimumdan keçir (şəkil 2 və 3). Özlü axının aktivləşmə entropiyasının məhlulda yaranan struktur dəyişmələrini xarakterizə etdiyindən,  $\Delta S_{\eta}^{\#} = f(x)$  asılılığına əsaslanaraq deyə bilərik ki, etanol  $x \approx 0.15$  molyar hissəyə qədər suya strukturlaşdırıcı, bu konsentrasiyadan sonra isə struktur dağıdıcı təsir göstərir.

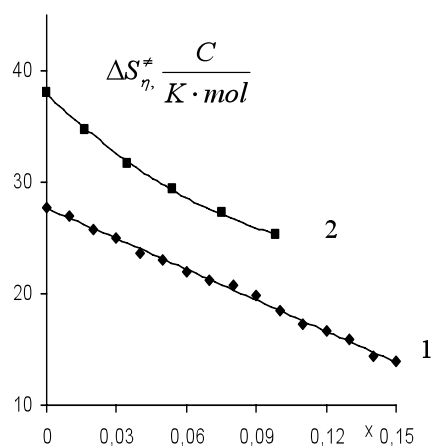
Su-karbamid və 0.05 molyar hissəli etanolun sulu məhlulu-karbamid sistemlərinin  $T=293.15$  K temperaturunda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqları şəkil 4, 5 və 6-da göstərilmişdir.



**Şəkil 4.** Su-karbamid (1), 0.05 molyar hissəli etanolun sulu məhlulu-karbamid (2) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin karbamidin molyar hissəsindən asılılığı ( $T=293.15$  K).



**Şəkil 5.** Su-karbamid (1), 0.05 molyar hissəli etanolun sulu məhlulu-karbamid (2) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının karbamidin molyar hissəsindən asılılığı ( $T=293.15$  K).



**Şəkil 6.** Su-karbamid (1), 0.05 molyar hissəli etanolun sulu məhlulu-karbamid (2) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entropiyasının karbamidin molyar hissəsindən asılılığı ( $T=293.15$  K).

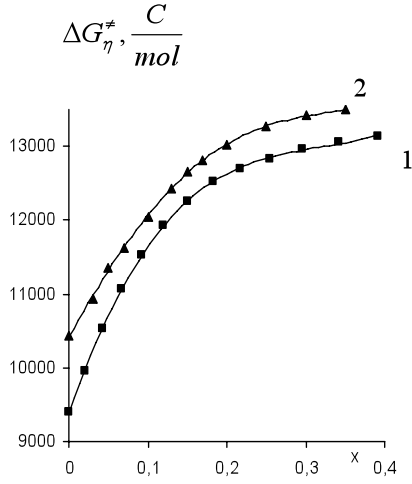
Şəkil 4, 5 və 6-dan görüldüyü kimi, həm suda, həm də etanolun 0.05 molyar hissəli sulu məhlulunda karbamidin konsentrasiyasının artması ilə  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  artır,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  və  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  parametrləri isə azalır. Qeyd edək ki, bu cür asılılıq tədqiq olunan bütün temperatur intervalında (293.15 K-323.15 K) müşahidə olunur.

Suyun strukturuna güclü təsir edən üzvi maddələrə tipik misal karbamidi göstərmək olar. Ultrasəs və termik ölçülərin nəticələrinin analizi göstərir ki, karbamid suyun strukturunu dağıdır. Digər tədqiqatlarda [9] da karbamidin suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərməsi təsdiq olunmuşdur. Görüldüyü kimi bu işdə də analogi nəticələr alınır. Belə ki, karbamid-su sistemində özlü axınının aktivləşmə entropiyası konsentrasiyanın artması ilə azalır (şəkil 6). Karbamidin suyun strukturuna təsir mexanizmi [10]-da göstərilmişdir.

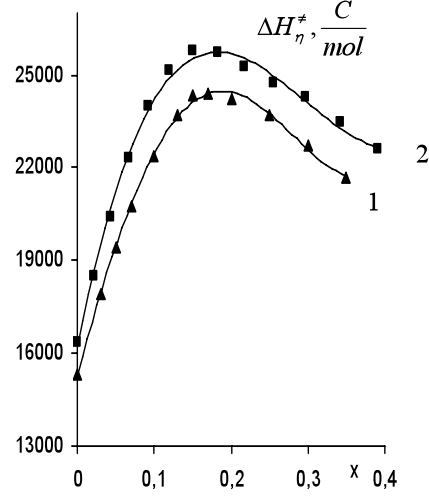
Karbamidin su-etanol sistemlərində müşahidə olunan inversiya nöqtəsinə təsirini öyrənmək üçün karbamidin 0.02 və 0.12 molyar hissəli sulu məhlulu-etanol sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqları tədqiq edilmişdir (şəkil 7, 8 və 9).

Göründüyü kimi konsentrasiyanın artması ilə  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  artır (şəkil 7),  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  və  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  parametrləri isə əvvəlcə artır sonra isə azalırlar (şəkil 8 və 9). Qeyd edək ki, hər iki halda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqları tədqiq olunan bütün temperatur intervalında (293.15 K-323.15 K) eyni xarakterlidir və etanol-su sistemində (şəkil 1, 2 və 3) oxşar olaraq temperaturun artması ilə  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  və  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  parametrlərinin etanolun molyar hissəsindən asılı olaraq artıb-azalma xarakteri zəifləyir. Həmçinin bu hallarda da temperaturun artması ilə maksimum sürüşür, və  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = f(x)$  asılılığında inversiya  $x \approx 0.15$  molyar hissəyə uyğun gəlir. Alınmış nəticələrə əsaslanaraq deyə bilərik

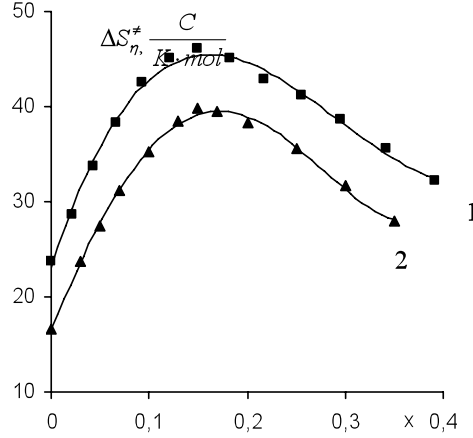
ki, karbamid-etanol-su və etanol-su sistemlərində özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin etanolu molyar hissəsindən asılılıqları, demək olar ki, oxşardır. Buna görə də yuxarıda etanol-su sistemi üçün qeyd etdiyimiz mülahizələri karbamid-etanol-su sisteminə də aid etmək olar.



**Şəkil 7.** 0.02 (1) və 0.12 (2) molyar hissəli karbamidin sulu məhlulu-etanol sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin etanolun molyar hissəsindən asılılığı ( $T=293.15$  K).



**Şəkil 8.** 0.02 (1) və 0.12 (2) molyar hissəli karbamidin sulu məhlulu-etanol sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının etanolun molyar hissəsindən asılılığı ( $T=293.15$  K).



**Şəkil 9.** 0.02 (1) və 0.12 (2) molyar hissəli karbamidin sulu məhlulu-etanol sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entropiyasının etanolun molyar hissəsindən asılılığı ( $T=293.15$  K).

## ƏDƏBİYYAT

1. 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.
2. Дакар Г.М. Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности систем  $H_2O - 2\text{-бутанол}$  и  $H_2O - 2\text{-бутанол} - \text{ацетон}$ . Журнал физ. химии, 2001, т.75, №4, с.656-660.
3. Endo H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46, № 6, P. 1586.
4. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983, 265 с.
5. Вукс. М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. Ленинградского Университета, 1977, с.131-198.
6. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука 1975, с.221-235.
8. Məsimov E.Ə., Nəsenov H.Ş., Paşayev B.G., Nəsenov N.H. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları. Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.
9. Barone G., Rizzo E., Vitagliano V. Opposite effect of urea and some of its derivatives on water structure. J. Phys. Chem., 1970, v.74, p.2230-2232.
10. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Nəsenov H.Ş. Bir sıra mayələrin struktur temperaturu, karbamid və asetat turşusunun suyun strukturuna təsiri. Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2001, №1, s.64-69.

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА-ЭТАНОЛ-КАРБАМИД

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

#### РЕЗЮМЕ

Исследована концентрационная зависимость активационных параметров вязкого течения некоторых водных растворов при различных температурах. Полученные результаты показывают, что этанол до концентрации 0,15 мольной доли структурирует, выше этой концентрации разрушает структуру воды. Карбамид при всех концентрациях разрушает структуру воды. Добавление карбамида в раствор вода-этанол не влияет на точку инверсии в этих растворах.

### THE ACTIVATION PARAMETERS AND STRUCTURE PECULIARITIES OF VISCOUS FLOW IN WATER-ETHANOL-CARBAMIDE SYSTEMS

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV, H.Sh.HASANOV, N.A. IBRAHIMOV

#### SUMMARY

Dependences of activation parameters of viscous flow on concentration in water-ethanol-carbamide systems at different temperatures were investigated. The obtained results show that ethanol with molar concentration of to 0.15 parts has structure-forming and then destructive effect on water, while carbamide destructs the water structure starting from low concentrations. Addition of carbamide into water-ethanol system does not affect the inversion point.