

SU-POLİETİLENQLİKOL-LiOH, NaOH, KOH SİSTEMLƏRİNDƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

B.G. PAŞAYEV

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika fakültəsi,

E-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

İşdə su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərinin 293,15-323,15 K temperatur və PEQ-in 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. PEQ-in molekulyar kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyalarına baxılmışdır və su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinə əsasların (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyası 0,01 molyar hissə götürülmüşdür. Təcrübə nəticələrindən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi hesablanmış və bu parametrlərin PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ həm suya, həm də su-LiOH, su-NaOH və su-KOH sistemlərinə strukturlaşdırıcı təsir göstərir, lakin LiOH, NaOH, KOH-ın iştirakı uyğun ardıcılıqla PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər zəiflədir. Bu isə LiOH, NaOH, KOH-ın uyğun ardıcılıqla suyun strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır.

Açar sözlər: polietilenqlikol, LiOH, NaOH, KOH, sulu məhlul, suyun strukturu, özlü axınının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm.

PACS: 77.22.Ej, 64.75.Bc, 31.70.Dk, 61.20.Og.

UOT: 541.8, 539.199

GİRİŞ.

Məlumdur ki, su canlı orqanizmlərdə baş verən bütün bioloji, biokimyəvi və biofiziki proseslərdə fəal iştirak edir. Su, bu proseslərdə özünü həlledici kimi aparmaqla yanaşı, bioloji funksya daşıyan makromolekulların aktiv konformasiyalarının formalaşmasında, orqanizmdə baş verən bütün qarşılıqlı təsirlərdə, fermentativ reaksiyaların gedışində, kimyəvi maddələrin daşınmasında mühüm rol oynayır. Bioloji obyektlərin funksional fəaliyyəti suyun strukturu ilə müəyyən olunur və sulu məhlulun fiziki xassələri onun tərkibindəki komponentlərin təbiətindən ciddi şəkildə asılıdır. Qeyd edək ki, sulu məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri su molekulları, həllolan maddə molekulları və su-həllolan maddə molekulları arasında baş verən qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Belə molekulyar qarşılıqlı təsirlər hidrogen, ion-dipol və digər növ rabitələrin yaranması hesabına məhlulun strukturunu formalaşdırır. Suda həll olan maddələr onun strukturunu dəyişdirir. Bu isə baş verən bütün proseslərə öz təsirini göstərir. Ona görə də suyun strukturunun tədqiqi, o cümlədən müxtəlif maddələrin ona təsirinin öyrənilməsi aktualdır.

Praktik əhəmiyyətliyinə görə polietilenqlikol (PEQ), LiOH, NaOH və KOH daimi tədqiqatçıların tədqiqat obyektı olubdur [1-9]. Polietilenqlikolun bütün molekulyar kütləli fraksiyaları suda yaxşı həll olur [5]. PEQ molekulunda (HO-[-CH₂-CH₂-O-]_n-H) həm hidrofob (CH₂), həm də hidrofil (OH) qrupları var [10]. PEQ-in (OH) qrupu, - O - və -H atomları su molekulu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilirlər, CH₂ qrupları isə hidrofob effekti yaradırlar. PEQ toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından təbabətdə, farmakologiyada, kosmetologiyada və yeyinti sənayesində geniş istifadə olunur [6]. PEQ bərk zərrəcikləri kapsullaşdırmaqla onların steril sabitliyini təmin etmək, səthi aktiv olan maddələri özündə saxlamaq və müxtəlif proseslərdə sürtünməni azaltmaq xassələrinə malikdir [7, 8]. PEQ-in geniş tətbiq sahəsinin olmasına baxmayaraq

onun müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarının sulu məhlullarının özlü axın və həcmi xassələri az araşdırılmışdır. Həmçinin elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, istər su-PEQ sistemində struktur xüsusiyyətlərinin araşdırılmasına, istərsə də bu sistemə müxtəlif duzların, əsasların və s. təsirinin öyrənilməsinə zərurət var. Bu səbəbdən su-PEQ-LiOH, NaOH, KOH sistemlərinə struktur xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

İşdə su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərinə struktur xüsusiyyətləri 293,15-323,15 K temperatur və PEQ-in 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında viskozimetriya və piknometriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Polietilenqlikolun (PEQ) molekulyar kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyalarına baxılmışdır və su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinə qələvi metal hidroksidlərinin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyası 0,01 molyar hissə götürülmüşdür. Tədqiq olunan məhlulların qeyd olunan temperatur və konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür və təcrübə qiymətlər əsasında məhlulların özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) qiymətləri hesablanmışdır və PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

TƏCRÜBİ VƏ NƏZƏRİ HİSSƏ.

Tədqiqat obyektı və metodları. Tədqiqat obyektı olaraq molekulyar kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan PEQ, LiOH, NaOH və KOH götürülmüşdür. İstifadə olunmuş maddələr kimyəvi safdır. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan

istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozi-
metrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Mayelərin özlü axınının Frenkel və Eyrinq nəzə-
riyyəsinə [10-15] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs
enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$)

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

ifadəsilə təyin olunur. Eyrinq nəzəriyyəsinə [10, 13]
görə

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2)$$

olur. Burada R - universal qaz sabiti, N_A - Avoqadro
ədədi, h - Plank sabitidir. M - məhlulun molyar kütləsi
olub

$$M = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (3)$$

ifadəsilə təyin olunur [10]. x_i və M_i uyğun olaraq i -ci
komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir. T
mütləq temperaturunda mayenin dinamik özlülüüyü (η)
və sıxlığı (ρ) təcrübədə təyin olunur.

(1) ifadəsini termodinamikadan məlum olan [10,
11, 16]

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (4)$$

ifadəsində nəzərə alsaq və bütün hədləri T -yə bölsək
alarıq:

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{T} - \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (5)$$

(5) ifadəsindən görünür ki, özlü axının
aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$)

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (6)$$

olur [10, 11]. (1) ifadəsindən $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və (6) ifadəsindən
 $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ təyin edildikdən sonra (4) ifadəsilə özlü axının
aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) hesablanır.

Məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V})

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (7)$$

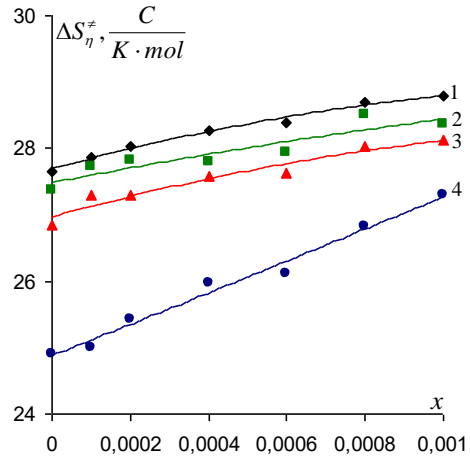
düsturu ilə təyin olunur [10]. Burada V_m - məhlulun
molyar həcmi olub,

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (8)$$

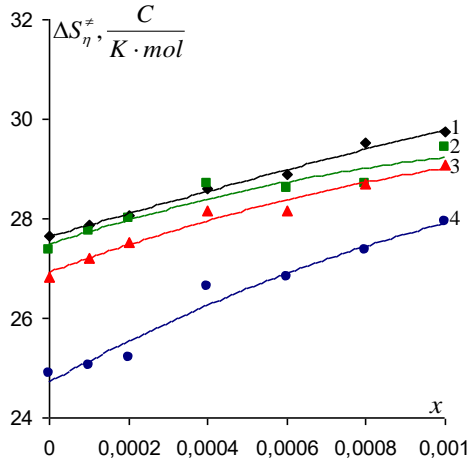
düsturu ilə hesablanır [10].

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

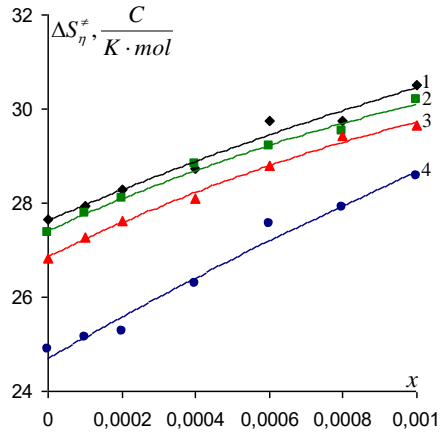
Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-
PEQ-KOH sistemlərinin 293,15 K temperaturda özlü
axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) və özlü
axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) PEQ-in
konsentrasiyasından (x) asılılıqları cədvəl 1 və cədvəl
2-də, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$)
PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları isə şəkil 1-
5-də göstərilmişdir.



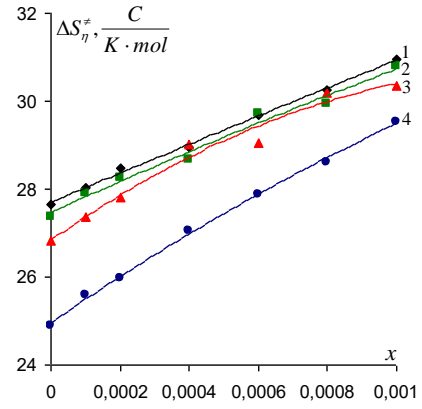
Şəkil 1. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=1000$). ($T= 293.15K$, $x_{LiOH}= 0.01$, $x_{NaOH}= 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).



Şəkil 2. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=1500$). ($T= 293.15K$, $x_{LiOH}= 0.01$, $x_{NaOH}= 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).



Şəkil 3. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin öz-lü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).



Şəkil 4. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin öz-lü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=4000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).

Cədvəl 1

Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinin öz-lü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı (C / mol). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).

| x | $M_{PEQ}=1000$ | $M_{PEQ}=1500$ | $M_{PEQ}=3000$ | $M_{PEQ}=4000$ | $M_{PEQ}=6000$ |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Su-PEQ | Su-PEQ | Su-PEQ | Su-PEQ | Su-PEQ |
| 0 | 9292 | 9292 | 9292 | 9292 | 9292 |
| 0.0001 | 9373 | 9463 | 9561 | 9711 | 10525 |
| 0.0002 | 9423 | 9682 | 9862 | 10162 | 11656 |
| 0.0004 | 9610 | 10023 | 10435 | 10978 | 13417 |
| 0.0006 | 9735 | 10405 | 10937 | 11749 | 14938 |
| 0.0008 | 9920 | 10735 | 11552 | 12449 | 16154 |
| 0.001 | 10064 | 11149 | 12062 | 13081 | 17261 |
| x | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH |
| 0 | 9598 | 9598 | 9598 | 9598 | 9598 |
| 0.0001 | 9683 | 9758 | 9852 | 9995 | 10777 |
| 0.0002 | 9750 | 9937 | 10140 | 10427 | 11977 |
| 0.0004 | 9897 | 10294 | 10591 | 11217 | 13303 |
| 0.0006 | 10088 | 10761 | 11246 | 11869 | 15116 |
| 0.0008 | 10196 | 11129 | 11878 | 12655 | 16326 |
| 0.001 | 10385 | 11382 | 12276 | 13480 | 17834 |
| x | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH |
| 0 | 9549 | 9549 | 9549 | 9549 | 9549 |
| 0.0001 | 9603 | 9700 | 9795 | 9939 | 10730 |
| 0.0002 | 9691 | 9881 | 10086 | 10376 | 11534 |
| 0.0004 | 9813 | 10242 | 10642 | 10972 | 13576 |
| 0.0006 | 9993 | 10511 | 11201 | 11928 | 14779 |
| 0.0008 | 10172 | 10984 | 11635 | 12824 | 16297 |
| 0.001 | 10282 | 11339 | 12438 | 13242 | 17499 |
| x | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH |
| 0 | 9457 | 9457 | 9457 | 9457 | 9457 |
| 0.0001 | 9533 | 9618 | 9716 | 9863 | 10663 |
| 0.0002 | 9632 | 9803 | 10007 | 10306 | 11579 |
| 0.0004 | 9765 | 10171 | 10781 | 10806 | 13529 |
| 0.0006 | 9887 | 10754 | 11139 | 11873 | 15043 |
| 0.0008 | 10069 | 10921 | 11677 | 12566 | 16562 |
| 0.001 | 10165 | 11073 | 12282 | 13094 | 17055 |

Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinin özlü axımının aktivləşmə entalpiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı (C / mol).
($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).

| x | $M_{PEQ}=1000$ | $M_{PEQ}=1500$ | $M_{PEQ}=3000$ | $M_{PEQ}=4000$ | $M_{PEQ}=6000$ |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Su-PEQ | Su-PEQ | Su-PEQ | Su-PEQ | Su-PEQ |
| 0 | 17397 | 17397 | 17397 | 17397 | 17397 |
| 0.0001 | 17543 | 17633 | 17747 | 17926 | 18818 |
| 0.0002 | 17643 | 17908 | 18158 | 18508 | 20093 |
| 0.0004 | 17897 | 18407 | 18858 | 19465 | 22091 |
| 0.0006 | 18059 | 18870 | 19654 | 20452 | 23880 |
| 0.0008 | 18333 | 19390 | 20271 | 21315 | 25262 |
| 0.001 | 18503 | 19869 | 21006 | 22158 | 26685 |
| x | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH | Su-PEQ-LiOH |
| 0 | 17619 | 17619 | 17619 | 17619 | 17619 |
| 0.0001 | 17813 | 17896 | 17992 | 18179 | 19062 |
| 0.0002 | 17908 | 18150 | 18378 | 18713 | 20296 |
| 0.0004 | 18044 | 18708 | 19039 | 19618 | 21849 |
| 0.0006 | 18279 | 19145 | 19805 | 20577 | 23999 |
| 0.0008 | 18553 | 19543 | 20531 | 21432 | 25387 |
| 0.001 | 18701 | 20010 | 21128 | 22506 | 27222 |
| x | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH | Su-PEQ-NaOH |
| 0 | 17417 | 17417 | 17417 | 17417 | 17417 |
| 0.0001 | 17602 | 17680 | 17793 | 17959 | 18898 |
| 0.0002 | 17690 | 17951 | 18179 | 18529 | 19788 |
| 0.0004 | 17900 | 18500 | 18876 | 19475 | 22086 |
| 0.0006 | 18089 | 18767 | 19642 | 20443 | 23600 |
| 0.0008 | 18387 | 19392 | 20262 | 21677 | 25271 |
| 0.001 | 18527 | 19866 | 21128 | 22141 | 26699 |
| x | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH | Su-PEQ-KOH |
| 0 | 16753 | 16753 | 16753 | 16753 | 16753 |
| 0.0001 | 16860 | 16960 | 17085 | 17361 | 18370 |
| 0.0002 | 17084 | 17188 | 17413 | 17922 | 19557 |
| 0.0004 | 17380 | 17981 | 18483 | 18732 | 21705 |
| 0.0006 | 17542 | 18621 | 19216 | 20044 | 23519 |
| 0.0008 | 17929 | 18940 | 19860 | 20954 | 25166 |
| 0.001 | 18164 | 19264 | 20659 | 21753 | 26051 |

Cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1-5-dən görüldüyü kimi, tədqiq olunan sistemlər üçün özlü axımın aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə artır.

Maye sükunət halında olduqda (axmadıqda) zərrəciklərin bütün istiqamətlərdə sıçrayışları eyni ehtimallı olur. Lakin axın zamanı axın istiqamətində zərrəciklərin sıçrayışlarının sayı digər istiqamətlərə nəzərən üstünlük təşkil edir. Özlü axımın aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) 1 mol sayda zərrəciyin bağlı haldan (G_b , H_b , S_b) aktiv hala (G_a , H_a , S_a) keçməsi zamanı uyğun parametrlərin qiymətləri fərqinə bərabərdir [10]: $\Delta G_{\eta}^{\#} = G_a - G_b$, $\Delta H_{\eta}^{\#} = H_a - H_b$, $\Delta S_{\eta}^{\#} = S_a - S_b$.

Məlumdur ki, $\Delta G_{\eta}^{\#}$ 1 mol sayda molekulun bağlı haldan aktiv hala keçməsinə sərf olunan enerjidir,

$\Delta H_{\eta}^{\#}$ məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, $\Delta S_{\eta}^{\#}$ isə struktur baxımından xarakterizə edir.

Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\#}$ -nin artması molekulun potensial çəpəri keçməsinə daha çox enerji sərf olunmasını, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını, $\Delta S_{\eta}^{\#}$ -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir [9, 10, 17-21]. Özlü axımın aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) konsentrasiyadan asılılıqlarına (cədvəl 1, cədvəl 2, şəkil 1-5) əsasən deyə bilərik ki, verilmiş temperaturda tədqiq olunan sistemlər PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə daha strukturlaşmış hala keçirlər.

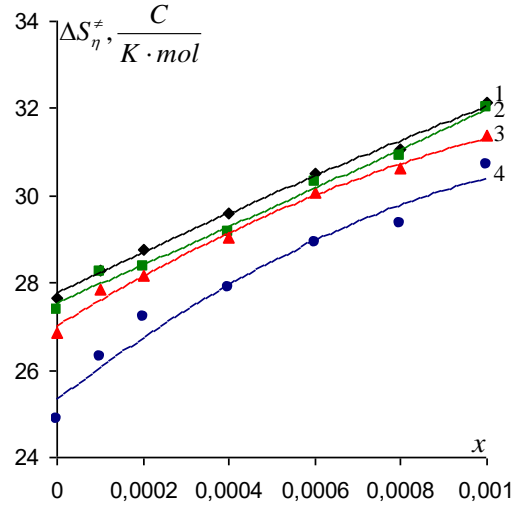
Şəkil 1-5-dən görünür ki, su-PEQ sisteminə eyni konsentrasiyalı ($x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$) LiOH, NaOH və KOH əlavə etdikdə verilmiş tempera-

tur və konsentrasiyada $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrinin qiyməti uyğun ardıcılıqla azalır. Bu onu göstərir ki, su-PEQ sisteminə LiOH, NaOH və KOH əlavə etdikdə PEQ-in məhlulu strukturlaşdırması uyğun ardıcılıqla zəifləyir. Bu isə LiOH, NaOH və KOH-in su-PEQ sisteminə uyğun ardıcılıqla daha çox dağıdıcı təsir etdiyini göstərir. Bu nəticəni izah etmək üçün ionlarla su molekulları arasında mövcud olan elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabına yaranan hidratlaşma prosesinə əsaslanacağıq. Sulu məhlulda ionlar əsasən polyar su molekullarının yaratdığı daxili lokal elektrostatik sahəni dəyişirlər. Bu dəyişmə, öz növbəsində, ionun səthi yük sıxlığı ilə əlaqədardır. Təbiidir ki, böyük səthi yük sıxlığına malik kiçik ionlar, kiçik səthi yük sıxlığına malik böyük ionlara nisbətən suyun strukturuna fərqli təsir edəcək. Səthi yük sıxlığı böyük olan ionların yaxın ətrafında elektrik sahəsinin intensivliyi böyük olduğundan, bu ionlar su molekullarını cəzb edərək öz ətraflarında hidrat təbəqəsi yaradırlar. Səthi yük sıxlığı kiçik olan ionlarda isə ion-dipol qarşılıqlı təsiri hidrat təbəqəsinin yaranması üçün kifayət etmir. Qeyd edək ki, Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu, Na^+ ionu ilə müqayisədə isə K^+ ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [10, 22], görünür, LiOH-a nisbətən NaOH, NaOH-a nisbətən isə KOH verilmiş temperatur və konsentrasiyada su-PEQ sisteminə daha çox dağıdıcı təsir edir.

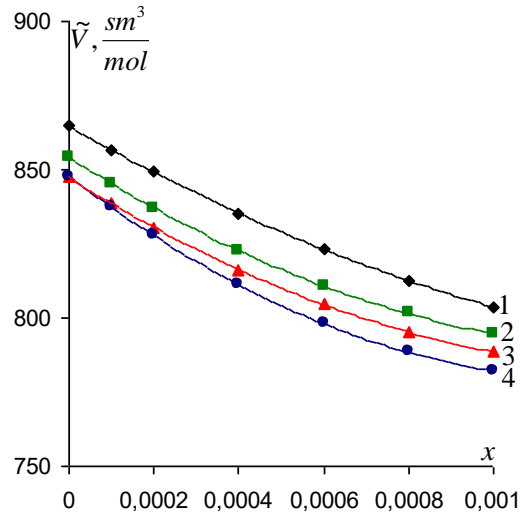
Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərində 293,15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6-10-da göstərilmişdir. Şəkil 6-10-dan görüldüyü kimi, tədqiq olunan sistemlər üçün məhlulda PEQ-in parsial molyar həmi (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyanın artması ilə azalır. Məlumdur ki, i -ci komponentin parsial molyar həmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcm dəyişməsinə bərabərdir [10, 16, 23, 24]. Deyə bilərik ki, böyük ölçülü assosiatların fəzadakı həcm payı, bölündükdə onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzadakı həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə. İki strukturlu su modelinə [10, 16, 25] görə su hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlərarası sərbəst su molekullarından ibarətdir. Parsial molyar həcm konsentrasiyadan asılılığına əsasən ehtimal etmək olar ki, PEQ molekulları ilk növbədə sərbəst su molekulları ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşirlər. Bu isə konsentrasiyanın artması ilə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi azalmasına səbəb olur. Bu da PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərində 293,15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6-10-da göstərilmişdir. Şəkil 6-10-dan görüldüyü kimi, tədqiq olunan sistemlər üçün məhlulda PEQ-in parsial molyar həmi (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyanın artması ilə azalır. Məlumdur ki, i -ci komponentin parsial molyar həmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə, həcm dəyişməsinə bərabərdir [10, 16,

23, 24]. Deyə bilərik ki, böyük ölçülü assosiatların fəzadakı həcm payı, bölündükdə onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzadakı həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə. İki strukturlu su modelinə [10, 16, 25] görə su hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlərarası sərbəst su molekullarından ibarətdir. Parsial molyar həcm konsentrasiyadan asılılığına əsasən ehtimal etmək olar ki, PEQ molekulları ilk növbədə sərbəst su molekulları ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşirlər. Bu isə konsentrasiyanın artması ilə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi azalmasına səbəb olur. Bu da PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

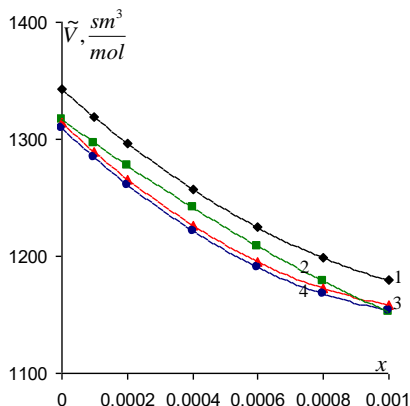


Şəkil 5. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin öz-lü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=6000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).

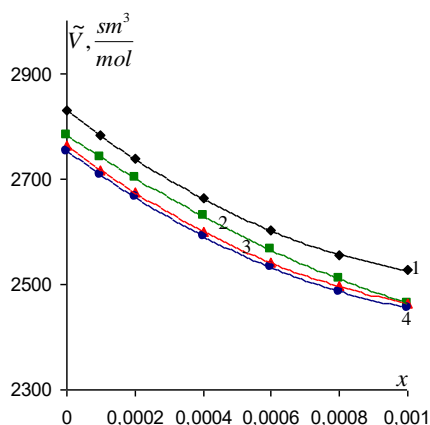


Şəkil 6. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmi PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=1000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$).

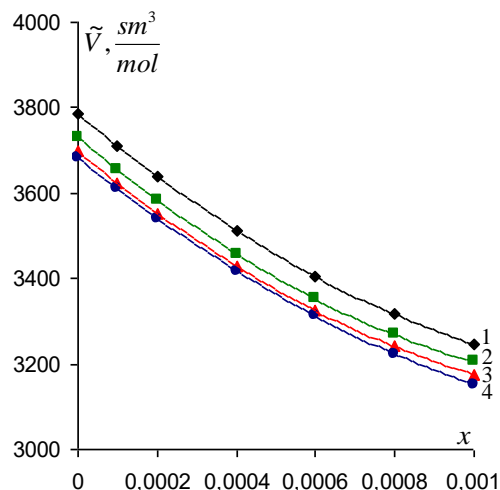
Beləliklə həm özlü axının aktivləşmə entropiyasının, həm də məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılıqlarına əsasən deyə bilərik ki, PEQ həm suya, həm də su-LiOH, su-NaOH və su-KOH sistemlərinə strukturlaşdırıcı təsir göstərir, lakin LiOH, NaOH, KOH-ın iştirakı uyğun ardıcılıqla PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər zəiflədir. Bu isə LiOH, NaOH, KOH-ın uyğun ardıcılıqla suyun strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır.



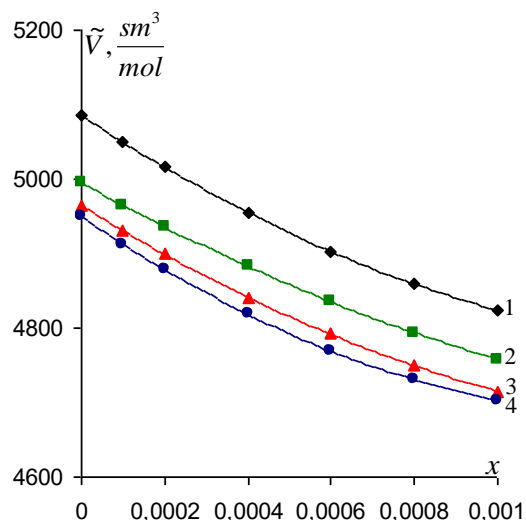
Şəkil 7. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=1500$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$)



Şəkil 8. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$)



Şəkil 9. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=4000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$)



Şəkil 10. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=6000$). ($T = 293.15K$, $x_{LiOH} = 0.01$, $x_{NaOH} = 0.01$, $x_{KOH}=0.01$)

[1] Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, С.И. Мусаева. Журнал физической химии, 2013, том 87, № 12, с. 2151-2153.
 [2] И.В. Шуляк, Е.И. Грушова, А.М. Семеченко. Жур. физ. химии. 2011 т.85, №3, с. 485-488.
 [3] И.В. Шуляк, Е.И. Грушова. Жур.физ. химии. 2013 т.87, №12, с. 2079-2084.
 [4] И.В. Шуляк, Е.И. Грушова. XI международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Тез. докл. Иваново. 2011. с. 200.

[5] F.F. Bailey, J.V. Koleske. Poly (Ethylene Oxide). Academic press: New York, 1976, 173p.
 [6] К.Р. Ланге. Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: "ПРОФЕССИЯ", 2005. 240 с.
 [7] D.H. Napper. J. Colloid and Interface Sci., 1977, v.58, №2, p. 390-407.
 [8] Th.F. Tadroq, B.J. Vincent. Colloid and Interface Sci., 1978, v.66, №1, p. 77-84.

- [9] *E.Ə. Məsimov, B.G. Paşayev, H.Ş. Həsənov, S.İ. Musayeva.* Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2013, № 3, s.126-133.
- [10] *E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev.* "Məyələrin özlülüyü", Bakı, "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya", 2016, 285 s.
- [11] *E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev, N.H. Həsənov.* Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.
- [12] *Я.И. Френкель.* Кинетическая теория жидкостей. Издательство «Наука» Ленинградское отделение. Ленинград 1975, с.221-235.
- [13] *С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг.* Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
- [14] *А.А. Тагер.* Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
- [15] *Э.Т. Северс.* Реология полимеров. М.: Химия, 1966. 200 с.
- [16] *E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov.* Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı, "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya" 2007.418 s.
- [17] *Э.А. Масимов, Г.Ш. Гасанов, Б.Г. Пашаев.* Журнал физической химии, 2013, т. 87, №6, с. 969–972.
- [18] *Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, Н.Г. Гасанов.* Журнал физической химии, 2015, т. 89, № 7, с. 1133-1137.
- [19] *Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов.* Журнал физической химии, 2017, т. 91, № 4, с. 644-647.
- [20] *Г.М. Дакар, Е.Ю. Кораблева.* Журнал физ. химии, 1998, т. 72, №4, с.662-666.
- [21] *Г.М. Дакар.* Журнал физ. химии, 2001, т. 75, №4, с.656-660.
- [22] *О.Я. Самойлов.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., АН СССР, т. 1957, с. 76-182.
- [23] *P. Atkins, De Paula.* J. Physical chemistry. Oxford University Press. 2006. 1067 p.
- [24] *В.П. Белоусов, М.Ю. Панов.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983, 265 с.
- [25] *G. Nemethy.* The structure of water and the thermodynamic properties of aqueous solutions. Istituto superiore di sanita-V.le Regina Elena, 299-Roma. Volume VI fascicolo speciale 1, 1970. p.492-592.

B.G. Pashayev

**STRUCTURAL FEATURES IN SYSTEMS
WATER - POLYETHYLENE GLYCOL - LiOH, NaOH, KOH**

In this work, the dynamic viscosity and density of the water - PEG systems, water - PEG - LiOH, water - PEG - NaOH, and water - PEG - KOH were measured in the temperature range 293.15-323.15 K and 0-0.001 mole fraction of PEG. PEG fractions with a molar mass 1000, 1500, 3000, 4000, 6000 and the concentration of alkali metal hydroxides (LiOH, NaOH, KOH) in the water - PEG - LiOH, water - PEG - NaOH, water - PEG - KOH systems were considered to be 0.01 mole fraction. Using the results of the experiment, the activation parameters of the viscous flow and the partial molar volumes of PEG were calculated, and the dependences of these parameters on the concentration of PEG in this temperature range and concentration of the studied systems were investigated. It was found that PEG has a structural effect on both water and water - LiOH, water - NaOH and water - KOH systems, but the presence of LiOH, NaOH, KOH consistently weakens the structural effect of PEG. This is due to the destructive effects on the structure of LiOH, NaOH, KOH in the corresponding sequence.

Б.Г. Пашаев

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ В СИСТЕМАХ
ВОДА - ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ - LiOH, NaOH, KOH**

В работе измерены динамическая вязкость и плотность систем вода - ПЭГ, вода - ПЭГ - LiOH, вода - ПЭГ - NaOH и вода - ПЭГ - KOH в интервале температур 293,15-323,15 К и 0-0,001 мольной доли ПЭГ. Рассмотрены фракции ПЭГ с молярной массой 1000, 1500, 3000, 4000, 6000 и концентрация гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH) в системах вода - ПЭГ - LiOH, вода - ПЭГ - NaOH, вода - ПЭГ - KOH составляла 0,01 мольной доли. С использованием результатов эксперимента были вычислены активационные параметры вязкого течения и парциальные молярные объемы ПЭГ, а также исследованы зависимости этих параметров от концентрации ПЭГ в данном интервале температур и концентрации исследуемых систем. Было установлено, что ПЭГ оказывает структурное воздействие как на воду, так и на системы вода - LiOH, вода - NaOH и вода - KOH, но присутствие LiOH, NaOH, KOH последовательно ослабляет структурное влияние ПЭГ. Это связано с разрушительными действиями на структуры LiOH, NaOH, KOH в соответствующей последовательности.

Qəbul olunma tarixi: 19.04.2019