

SU-PEQ-KOH SİSTEMLƏRİNİN ÖZLÜ AXININ AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ MƏHLULDA PEQ-in PARSİAL MOLYAR HƏCMİ

B.G. PAŞAYEV

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika fakültəsi.

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

İşdə su-PEQ-KOH sistemlərinin 293.15-323.15 K temperatur və PEQ-in 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüü və sıxlığı ölçülmüşdür. PEQ-in 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 molekulyar kütləli fraksiyalarına baxılmışdır və KOH-ın konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmli hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, həm konsentrasiyanın, həm də molekulyar kütlənin artması ilə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir.

Açar sözlər: sulu məhlul, PEQ, KOH, özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm

UOT: 541.8, 539.199

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

GİRİŞ.

Polietilenqlikol (PEQ) və ya polietilenoksid (PEO) öz qonşu homoloqları olan polimetilenoksid (PMO) və polipropilenoksid (PPO) poliefirlərdən fərqli olaraq polimerləşmə dərəcəsinin geniş intervalında otaq temperaturunda suda yaxşı həll olur [1]. Hesab edilir ki, PEQ-in suda yaxşı həll olması onun efir oksigen atomlarının su molekulları ilə hidrogen rabitəsi yaratması nəticəsində baş verir. Belə qarşılıqlı təsirlər nəticəsində PEQ-in sulu məhlulunda geləbən-zər aqreqatlar və ya klasterlər əmələ gəlir. PEQ toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından təbabətdə, farmakologiyada, kosmetologiyada və yeyinti sənayesində geniş istifadə olunur. PEQ bərk zərrəcikləri kapsullaşdırmaqla onların steril sabitliyini təmin etmək, səthi aktiv olan maddələri özündə saxlamaq və müxtəlif proseslərdə sürtünməni azaltmaq xassələrinə malikdir [2, 3]. PEQ-in bu və ya digər funksiyaları əsasən su mühitində baş verir. Bu səbəbdən su-PEQ sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi və üçüncü komponentin daxil edilməsi ilə məhlulda yaranan struktur dəyişikliklərinin öyrənilməsi həm elmi, həm də praktiki cəhətdən böyük əhəmiyyətə malikdir.

İşdə su-PEQ-KOH sistemlərinin 293.15-323.15 K temperatur və PEQ-in 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında struktur xüsusiyyətləri viskozimetriya və piknometriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında sulu məhlulların dinamik özlülüü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

TƏCRÜBİ VƏ NƏZƏRİ HİSSƏ.

Tədqiqat obyektı və metodları. Tədqiqat obyektı olaraq su-PEQ-KOH sistemləri götürülmüşdür. PEQ-

in 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 molekulyar kütləli fraksiyalarına baxılmışdır və KOH-ın konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. İstifadə olunmuş PEQ-lər və KOH kimyəvi safdır. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Mayələrin özlü axınının Eyrinq nəzəriyyəsinə [4, 5, 6] görə özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\#}$)

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

ifadəsilə təyin olunur. Eyrinq nəzəriyyəsinə [4, 5, 6] görə

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

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

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

ifadəsilə təyin olunur [4]. x_i və M_i uyğun olaraq i -ci komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir. T mütləq temperaturunda mayenin dinamik özlülüü (η) və sıxlığı (ρ) təcrübədə təyin olunur.

(1) ifadəsini termodinamikadan məlum olan [4,5]

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

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

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

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

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

olur [4, 5]. (1) ifadəsindən $\Delta G_{\eta}^{\#}$ və (6) ifadəsindən $\Delta H_{\eta}^{\#}$ təyin edildikdən sonra, (4) ifadəsilə özlü axının aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) 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 [4, 5]. Burada V_m - məhlulun molyar həcmi olub,

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

düsturu ilə hesablanır.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

Müxtəlif molyar kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-KOH sistemlərinin 293,15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$) və özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\#}$) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları cədvəl 1 və cədvəl 2-də, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı isə şəkil 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1-dən görünür ki, $\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ və $\Delta S_{\eta}^{\#}$ parametrləri verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə artır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlənin artması ilə artır.

Cədvəl 1.

PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15K$, $x_{KOH}=0.01$).

x	$M_{PEO}=1000$	$M_{PEO}=1500$	$M_{PEO}=3000$	$M_{PEO}=4000$	$M_{PEO}=6000$
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

Cədvəl 2.

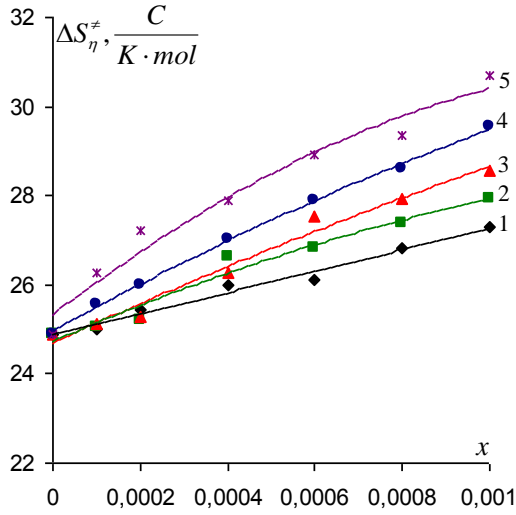
Su-PEQ-KOH sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\#}$, C / mol)

PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15K$, $x_{KOH}=0.01$).

x	$M_{PEQ}=1000$	$M_{PEQ}=1500$	$M_{PEQ}=3000$	$M_{PEQ}=4000$	$M_{PEQ}=6000$
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

Qeyd edək 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 [4, 8-12]. Özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqlarına (cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1) əsasən deyə bilərik ki, məhlulda PEQ-in konsentrasiyası artdıqca, məhlul daha möhkəm struktura malik olur və daha da strukturlaşmış hala keçir.



Şəkil 1. Su-PEQ-KOH sistemlərində özlü axının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($x_{\text{KOH}}=0.01$) $T=293.15\text{K}$.
1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000).

Sulu məhlullarda strukturu xüsusiyyətləri məhlulun komponentlərinin parsial molyar həcmi ilə də xarakterizə olunur. Məlumdur ki, i - ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə, həcm dəyişməsinə bərabərdir [4, 5]. Müxtəlif molyar kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-KOH sistemlərində 293.15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3-dən görünür ki, hər iki sistem üçün məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə azalır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlənin artması ilə artır. Hesablamalar göstərir ki, verilmiş temperatur və konsentrasiyada PEQ-in bir monomere düşən parsial molyar həcmi $\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or}$ PEQ-in molyar kütləsindən demək olar ki, asılı deyil. Şəkil 2-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomere düşən parsial molyar həcmi

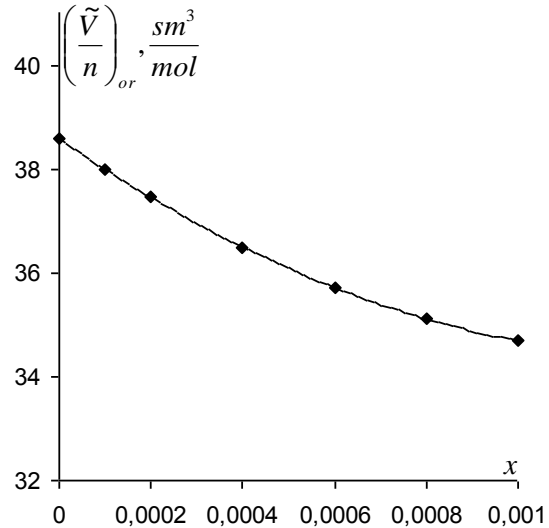
$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or}$ PEQ-in molyar kütləsindən demək olar ki, asılı deyil. Şəkil 2-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomere düşən parsial molyar həcmi

Şəkil 2-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomere düşən parsial molyar həcmi

minin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir. Bu asılılıqları

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 2193496,5x^2 - 6804,1x + 38,6$$

ifadəsilə təsvir edə bilərik. Güman etmək olar ki, böyük ölçülü assosiatların fəzadakı həcm payı, bölündükdə onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzadakı həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə. İki strukturlu su modelinə [4, 5] 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 və bu da konsentrasiyanın artması ilə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi azalmasına səbəb olur. Bu isə PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.



Şəkil 2. Su-PEQ-KOH sistemlərində PEQ-in bir monomere düşən parsial molyar həcmi orta qiymətinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($x_{\text{KOH}}=0.01$) $T=293.15\text{K}$.

Cədvəl 3.

Su-PEQ-KOH sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V} , sm^3 / mol) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15\text{K}$, $x_{\text{KOH}} = 0.01$).

x	$M_{\text{PEO}}=1000$	$M_{\text{PEO}}=1500$	$M_{\text{PEO}}=3000$	$M_{\text{PEO}}=4000$	$M_{\text{PEO}}=6000$
0	848	1309	2754	3682	4950
0.0001	837	1284	2708	3610	4913
0.0002	828	1261	2666	3542	4879
0.0004	811	1222	2592	3418	4819
0.0006	798	1191	2532	3312	4769
0.0008	788	1168	2487	3224	4731
0.001	782	1154	2456	3152	4703

Göründüyü kimi, həm özlü axının aktivləşmə entropiyasının, həm də məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi konsentrasiyada asılılığı göstərir ki, verilmiş

temperaturda həm götürülmüş fraksiyalı PEQ üçün konsentrasiyanın artması ilə, həm də götürülmüş konsentrasiyalı və müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər üçün mole-

kulyar kütlənin artması ilə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir. Ehtimal etmək olar ki, tədqiq olunan sistemdə PEQ molekullarının ətrafında hidrogen rabitəsi vasitəsilə su molekullarının (ilk növbədə sərbəst su molekulları) toplanması nəticəsində müəyyən ölçülü aqreqatlar əmələ gəlir. PEQ-in həm konsentrasiyası-

nın, həm də molekulyar kütləsinin artması ilə məhlulda belə aqreqatların sayı artır və ölçüləri böyüyür, nəticədə məhlul daha da strukturlaşmış hala keçir. Sözsüz ki, su-PEQ-KOH sistemində K^+ və OH^- ionları hidratlaşmaya məruz qaldıqlarından, yaranan struktur, su-PEQ sisteminin strukturundan fərqli olacaq.

- [1] *F.F.Bailey, J.V.Koleske.* Poly (Ethylene Oxide). Academic press: New York, 1976. 173 p.
- [2] *D.H. Napper.* J. Colloid and Ynterface Sci., 1977, v.58, №2, p. 390-407.
- [3] *Th.F. Tadroq, B. Vincent.* J. Colloid and Ynterface Sci., 1978, v.66, №1, p. 77-84.
- [4] *E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev.* Mayelərin özlülüyü. Bakı, "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya", 2016, 285 s.
- [5] *E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov.* Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı, "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya" 2007.418 s.
- [6] *C. Глессон, К. Лейдлер, Г. Эйринг.* Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
- [7] *P. Atkins, De Paula.* J. Physical chemistry. Oxford University Press. 2006. 1067 p.
- [8] *E.Ə. Məsimov, B.G. Paşayev, H.Ş. Həsənov.* Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, № 3, s.109-116.
- [9] *Э.А. Масимов, Г.Ш. Гасанов, Б.Г. Пашаев.* Журнал физической химии, 2013, том 87, № 6, с. 969–972.
- [10] *Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, С.И. Мусаева.* Журнал физической химии, 2013, том 87, № 12, с. 2151-2153.
- [11] *Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, Н.Г. Гасанов.* Журнал физической химии, 2015, том 89, № 7, с. 1133-1137.
- [12] *Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов.* Журнал физической химии, 2017, том 91, № 4, с. 644-647.

B.G. Pashayev

ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW IN WATER-PEG-KOH SYSTEMS AND PARTIAL MOLAR VOLUME OF POLYETHYLENE GLYCOL IN SOLUTIONS

The dynamic viscosity and density of water-PEG-KOH systems was measured at the range of temperature 293,15-323,15 K and a concentration of molar fraction of polyethylene glycol to 0-0.001. PEG molecules with a molecular weight of 1000, 1500, 3000, 4000 were investigated and the concentration of KOH was taken 0,01 molar fraction. Using experimental results, the temperature and concentration at the range of investigated systems the activation parameters of the viscous flow and partial molar volumes of PEG in solutions were calculated. It was determined that when concentration and molecular weight increase, the solution becomes more structured.

Б.Г. Пашаев

ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА-ПЭГ-КОН И ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРЕ ПЭГ

В работе измерены динамическая вязкость и плотность систем вода - ПЭГ - КОН в интервале температур 293,15-323,15 K и 0-0,001 мольной доли ПЭГ. Рассмотрены фракции ПЭГ с молярной массой 1000, 1500, 3000, 4000, 6000 и концентрация КОН в системах вода - ПЭГ - КОН 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. Установлено, что при увеличении концентрации как для фракции ПЭГ при данной температуре, так и при увеличении концентрации молекулярной массы для концентрированных и различных фракционных ПЭГ, раствор становится более структурированным.

Qəbul olunma tarixi: 13.05.2019