

## FİZİKA

UOT 541.8, 539.199

SU-POLİETİLENQLİKOL-LiOH, NaOH, KOH SİSTEMLƏRİNİN  
ÖZLÜ AXININ AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ MƏHLULDA  
POLİETİLENQLİKOLUN PARSİAL MOLYAR HƏCMİ

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV

*Bakı Dövlət Universiteti**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 və 4000 olan fraksiyalarına baxılmışdır və su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərində əsasların (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyası 0,01 molyar hissə götürülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmliəri 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-in iştirakı uyğun ardıcılıqla PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər zəiflədir. Bu işə LiOH, NaOH, KOH-in uyğun ardıcılıqla struktura göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır.*

**Açar sözlər:** polietilenqlikol, LiOH, NaOH, KOH, özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm, suyun strukturu

Məlumdur ki, bioloji obyektlərin funksiyanal fəaliyyəti suyun strukturu ilə müəyyən olunur və sulu məhlulun fiziki xassələri onun tərkibindəki komponentlərin təbiətindən ciddi şəkildə asılıdır. Qeyd edək ki, sulu məhlulların yaranması zamanı bir sıra proseslər müşayiət olunur. Bu proseslər 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 ilk növbədə məhlulun özlü axın və həcmi xassələrinə təsir edir [1-6]. Buna görə də sulu məhlulların özlü axın və həcmi xassələrinin tədqiqi, müasir fiziki-kimyada, biofizikada böyük əhəmiyyət kəsb edir.

İşdə su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərində 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

$M_{PEQ} = 1000$  və  $M_{PEQ} = 4000$  olan fraksiyalarına baxılmışdır və su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərində qələvi metal hidrokidlərinin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyası 0,01 molyar hissə götürülmüşdür. Tədqiq olunan məhlulların qeyd olunan temperatur və konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür və təcrübi qiymətlər əsasında məhlulların özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ( $\Delta G_{\eta}^*$ ), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ( $\Delta H_{\eta}^*$ ), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ( $\Delta S_{\eta}^*$ ), məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin ( $\tilde{V}$ ) qiymətləri hesablanmışdır və PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

### Təcrübi və nəzəri hissə

*Tədqiqat obyektı və metodları.* Tədqiqat obyektı olaraq molekulyar kütləsi 1000 və 4000 olan PEQ, LiOH, NaOH və KOH götürülmüşdür. İstifadə olunmuş maddələr kimyəvi safdır. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Mayelərin özlü axınının Eyrinq nəzəriyyəsinə [7-9] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi ( $\Delta G_{\eta}^*$ )

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

ifadəsilə təyin olunur. Eyrinq nəzəriyyəsinə [7-9] 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 [8].  $x_i$  və  $M_i$  uyğun olaraq  $i$ -ci komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir.  $T$  mütləq temperaturunda mayenin dinamik özlülüyü ( $\eta$ ) və sıxlığı ( $\rho$ ) təcrübədə təyin olunur.

(1) ifadəsini termodinamikadan məlum olan [7-9]

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

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 ( $\Delta H_{\eta}^*$ )

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

olur [8, 9]. (1) ifadəsindən  $\Delta G_{\eta}^{\circ}$  və (6) ifadəsindən  $\Delta H_{\eta}^{\circ}$  təyin edildikdən sonra (4) ifadəs ilə özlü axının aktivləşmə entropiyası ( $\Delta S_{\eta}^{\circ}$ ) 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 [8, 10, 11]. Burada  $V_m$  -məhlulun molyar həcmi olub,

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

düsturu ilə hesablanır [8].

### Alınmış nəticələrin müzakirəsi

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

Cədvəl 1

**Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı (C / mol).**

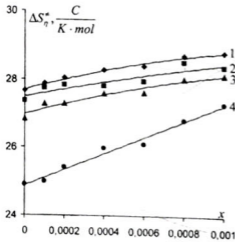
( $T = 293.15K$ ,  $x_{LiOH} = 0.01$ ,  $x_{NaOH} = 0.01$ ,  $x_{KOH} = 0.01$ ).

x	$M_{PEQ} = 1000$			
	Su-PEQ	Su-PEQ-LiOH	Su-PEQ-NaOH	Su-PEQ-KOH
0	9292	9598	9549	9457
0.0001	9373	9683	9603	9533
0.0002	9423	9750	9691	9632
0.0004	9610	9897	9813	9765
0.0006	9735	10088	9993	9887
0.0008	9920	10196	10172	10069
0.001	10064	10385	10282	10165
x	$M_{PEQ} = 4000$			
	Su-PEQ	Su-PEQ-LiOH	Su-PEQ-NaOH	Su-PEQ-KOH
0	9292	9598	9549	9457
0.0001	9711	9995	9939	9863
0.0002	10162	10427	10376	10306
0.0004	10978	11217	10972	10806
0.0006	11749	11869	11928	11873
0.0008	12449	12655	12824	12566
0.001	13081	13480	13242	13094

Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ( $C / mol$ ).

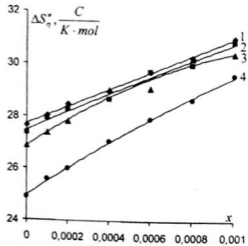
$$(T = 293.15K, x_{LiOH} = 0.01, x_{NaOH} = 0.01, x_{KOH} = 0.01).$$

x	$M_{PEQ} = 1000$			
	Su-PEQ	Su-PEQ-LiOH	Su-PEQ-NaOH	Su-PEQ-KOH
0	17397	17619	17417	16753
0.0001	17543	17813	17602	16860
0.0002	17643	17908	17690	17084
0.0004	17897	18044	17900	17380
0.0006	18059	18279	18089	17542
0.0008	18333	18553	18387	17929
0.001	18503	18701	18527	18164
x	$M_{PEQ} = 4000$			
	Su-PEQ	Su-PEQ-LiOH	Su-PEQ-NaOH	Su-PEQ-KOH
0	17397	17619	17417	16753
0.0001	17926	18179	17959	17361
0.0002	18508	18713	18529	17922
0.0004	19465	19618	19475	18732
0.0006	20452	20577	20443	20044
0.0008	21315	21432	21677	20954
0.001	22158	22506	22141	21753



Şək. 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 ( $M_{PEQ} = 1000$ ).

$$(T = 293.15K, x_{LiOH} = 0.01, x_{NaOH} = 0.01, x_{KOH} = 0.01).$$



Şək. 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 ( $M_{PEQ} = 4000$ ).

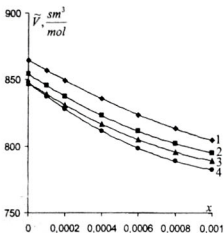
Cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1, şəkil 2-dən göründüyü kimi, tədqiq olunan sistemlər üçün özlü axının aktivləşmə parametrləri ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ ) verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə artır. Məlumdur ki,  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  molekulun 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 [1-9]. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ ) konsentrasiyadan asılılıqlarına əsasən deyə bilərik ki, verilmiş temperaturda tədqiq olunan sistemlər PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə daha strukturlaşmış hala keçirlər.

Şəkil 1 və şəkil 2-dən görünür ki, su-PEQ sistemində eyni konsentrasiyalı ( $x_{LiOH} = 0.01$ ,  $x_{NaOH} = 0.01$ ,  $x_{KOH} = 0.01$ ) LiOH, NaOH və KOH əlavə etdikdə verilmiş temperatur və konsentrasiyada  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  parametrinin qiyməti uyğun ardıcılıqla azalır. Bu onu göstərir ki, su-PEQ sistemində LiOH, NaOH və KOH əlavə etdikdə PEQ-in məhlulu strukturlaşdırması uyğun ardıcılıqla zəifləyir. Bu isə LiOH, NaOH və KOH-ın su-PEQ sistemində 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. Qeyd edək ki,  $Li^+$  ionu ilə müqayisədə  $Na^+$  ionu,  $Na^+$  ionu ilə müqayisədə isə  $K^+$  ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8,12], görünür, LiOH-a nisbətən NaOH, NaOH-a nisbətən isə KOH verilmiş temperatur və konsentrasiyada su-PEQ sistemində 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 həcmnin ( $\tilde{V}$ ) PEQ-in konsentrasiyasından ( $x$ ) asılılıqları şəkil 3 və şəkil 4-də göstərilmişdir.

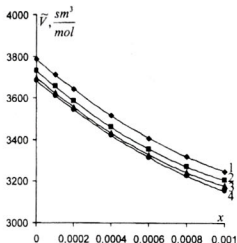
Şəkil 3 və şəkil 4-dən göründüyü kimi, tədqiq olunan sistemlər üçün məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi ( $\tilde{V}$ ) PEQ-in konsentrasiyanın artması ilə azalır. Məlumdur ki,  $i$ -ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcm dəyişməsinə bərabərdir [8,10]. 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 [8,10,13] görə su hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlər arası 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 işə konsentrasiyanın artması ilə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin azalmasına səbəb olur. Bu da PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.



Şəkil 3. 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  $M_{PEQ} = 1000$ ).

$$(T = 293.15K, x_{LiOH} = 0.01, x_{NaOH} = 0.01, x_{KOH} = 0.01).$$



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

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-in iştirakı uyğun ardıcılıqla PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər zəiflədir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. Изменение структуры воды в водных растворах уксусной кислоты в зависимости от концентрации и температуры по данным денситометрии, вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2013, т. 87, № 6, с. 969–972.
2. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. Молекулярная структура системы вода-КОН-полиэтиленгликоль по данным денситометрии и вискозиметрии. Журнал физической химии, 2013, т. 87, № 12, с. 2151-2153.
3. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. Изучение структуры воды в водных растворах КВг методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2015, т. 89, № 7, с. 1133-1137
4. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. Структура водных растворов сахарозы по данным вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2017, том 91, № 4, с. 644-647
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  $\text{H}_2\text{O}$ -2-бутанол и  $\text{H}_2\text{O}$  – 2-бутанол-ацетон. Журнал физ. химии, 2001, т.75, №4, с.656-660.
  7. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, 600 с.
  8. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G. Mayələrin özlülüyü. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2016, 285 s.
  9. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G., Həsənov N.H. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.
  10. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007.418 s.
  11. Atkins P., De Paula J. 2006: Physical Chemistry. Oxford University Press. 1067 p.
  12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., АН СССР, т.1957, с.76-182.
  13. Nemethy G. 1970: The Structure of Water and the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions. Istituto superiore di sanita-V.le Regina Elena, 299-Roma. Vol. VI Fascicolo Speciale 1, pp.492-592.

## ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЕ В СИСТЕМАХ ВОДА-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-LiOH, NaOH, KOH И ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ

### РЕЗЮМЕ

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 полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молярной массой  $M_{ПЭГ} = 1000$  и  $M_{ПЭГ} = 4000$ , 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.

**Ключевые слова:** полиэтиленгликоль, LiOH, NaOH, KOH, водные растворы, параметры активации вязкого течения, парциальный молярный объем.

**ACTIVATION PARAMETERS FOR A VISCOUS FLOW  
IN WATER-POLYETHYLENYCLOLE-LiOH, NaOH, KOH AND PARTIAL  
MOLAR VOLUME SOLUTION IN POLYETHYLENE GLYCOL**

**E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV**

**SUMMARY**

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. Polyethylene glycol (PEG) fractions with a molar mass 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 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.

**Key words:** polyethylene glycol, LiOH, NaOH, KOH, activation parameters of viscous flow, partial molar volume.

*Redaksiyaya daxil oldu: 13.01.2019-cu il*

*Çapa imzalandı: 08.04.2019-cu il*