

FİZİKA

UOT 541.8, 539.199

SU-POLIETİLENQLİKOL- NaOH SİSTEMLƏRİNİN ÖZLÜ AXININ
AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ MƏHLULDA
POLİETİLENQLİKOLUN PARSİAL MOLYAR HƏCMİ

B.G.PAŞAYEV

Bakı Dövlət Universiteti

p.g.bakhtiyar@gmail.com

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

Açar sözlər: sulu məhlul, polietilenqlikol, NaOH , özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm.

Polietilenqlikolun (PEQ) müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyaları bir çox sənaye sahələrində (mineralların zənginləşdirilməsində, neft kimyasında, tibbdə, kosmetologiyada və s.) mühim maddə olaraq istifadə olunur [1]. PEQ-nin 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.

İşdə su-PEQ- NaOH sistemlərinin 293.15-323.15 K temperatur və PEQ-nin 0-0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında struktur xüsusiyyətləri viskozimetriya və piknometriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında sulu məhlulların dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və

məhlulda PEQ-nin parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-nin konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Tədqiqat obyektı olaraq su-PEQ-*NaOH* sistemləri götürülmüşdür. PEQ-nin 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 molekulyar kütləli fraksiyalarına baxılmışdır, *NaOH*-in konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. İstifadə olunmuş PEQ-lər və *NaOH* kimyəvi safdırlar. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Mayələrin özlü axınının Eyriinq nəzəriyyəsinə [2-6] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi (ΔG_η^\ddagger)

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

ifadəsilə təyin olunur. Eyriinq nəzəriyyəsinə [2, 3, 4] görə $\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M}$ olur. Burada R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədi, h -Plank sabitidir. $M = \sum_{i=1}^N x_i M_i$ -məhlulun molyar kütləsidir [2]. 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 [2, 3]

$$\Delta G_\eta^\ddagger = \Delta H_\eta^\ddagger - T \Delta S_\eta^\ddagger \quad (2)$$

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

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{T} - \Delta S_\eta^\ddagger \quad (3)$$

(3) ifadəsindən görünür ki, özlü axının aktivləşmə entalpiyası (ΔH_η^\ddagger)

$$\Delta H_\eta^\ddagger = R \frac{\partial \ln(\eta / \eta_0)}{\partial (1/T)} \quad (4)$$

olur [2, 3]. (1) ifadəsindən ΔG_η^\ddagger və (4) ifadəsindən ΔH_η^\ddagger təyin edildikdən sonra (2) ifadəsilə özlü axının aktivləşmə entropiyası (ΔS_η^\ddagger) hesablanır.

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

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (5)$$

düsturu ilə təyin olunur [2, 3, 7]. Burada V_m -məhlulun molyar həcmi olub, $V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho}$ düsturu ilə hesablanır.

Müxtəlif molyar kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-*NaOH* sistemlərinin 293,15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin (ΔG_η^\ddagger) və

özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) PEQ-nin konsentrasiyasından (x) asılılıqları cədvəl 1 və cədvəl 2-də, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) PEQ-nin konsentrasiyasından (x) asılılığı isə şəkil 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

Su-PEQ-NaOH sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}, C/mol$)

PEQ-nin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 K, x_{NaOH} = 0.01$)

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

Cədvəl 2

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

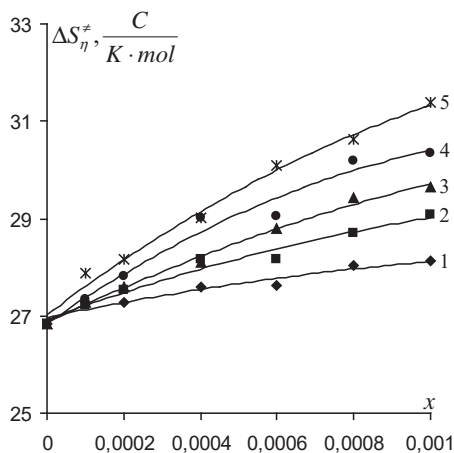
PEQ-nin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 K, x_{NaOH} = 0.01$).

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

Qeyd edək ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ 1 mol sayda molekulun bağlı haldan aktiv hala keçməsinə sərf olunan enerjidir, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ isə struktur baxımından xarakterizə edir. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artması molekulun potensial çəpəri keçməsinə daha çox enerji sərf olunmasını, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir [2,8-12]. Özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqlarına (cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1) əsasən deyə bilərik ki,

məhlulda PEQ-nin konsentrasiyası artdıqca məhlul daha möhkəm struktura malik olur və daha da strukturlaşmış hala keçir.

Cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1-dən görünür ki, ΔG_{η}^{\neq} , ΔH_{η}^{\neq} və ΔS_{η}^{\neq} parametrləri verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə artır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlənin artması ilə artır.



Şək. 1. Su-PEQ-*NaOH* sistemlərində özlü axının aktivləşmə entropiyasının PEQ-nin konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15\text{ K}$, $x_{NaOH} = 0.01$).

1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)

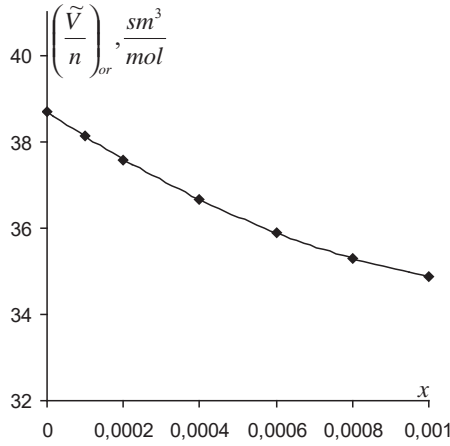
Sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətləri məhlulun komponentlərinin parsial molyar həcmliəri ilə də xarakterizə olunur. Məlumdur ki, i -ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcmnin dəyişməsinə bərabərdir [2, 3, 7]. Müxtəlif molyar kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-*NaOH* sistemlərində 293.15 K temperaturda PEQ-nin parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-nin konsentrasiyasından (x) asılılığı cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3

Su-PEQ-*NaOH* sistemlərində PEQ-nin parsial molyar həcmnin (\tilde{V} , sm^3/mol)

PEQ-nin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T = 293.15\text{ K}$, $x_{NaOH} = 0.01$).

x	$M_{PEQ} = 1000$	$M_{PEQ} = 1500$	$M_{PEQ} = 3000$	$M_{PEQ} = 4000$	$M_{PEQ} = 6000$
0	847	1314	2763	3697	4965
0.0001	839	1289	2717	3623	4931
0.0002	831	1266	2675	3553	4899
0.0004	816	1226	2601	3429	4842
0.0006	805	1195	2541	3325	4792
0.0008	795	1173	2496	3241	4750
0.001	789	1159	2465	3176	4715



Şək. 2. Su-PEQ-*NaOH* sistemlərində PEQ-nin bir monomerə düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin PEQ-nin konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15\text{ K}$, $x_{NaOH} = 0.01$).

Cədvəl 3-dən görünür ki, hər iki sistem üçün məhlulda PEQ-nin 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-nin bir monomerə düşən parsial molyar həcmi $\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or}$ PEQ-nin molyar kütləsindən,

demək olar ki, asılı deyil. Şəkil 2-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomerə düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir. Bu asılılığı

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 2106749,5x^2 - 5922,9x + 38,7$$

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 [2,3,13] görə su hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlər arası sərbəst su molekullarından ibarətdir. Parsial molyar həcmnin 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 həcmnin azalmasına səbəb olur. Bu isə PEQ-nin konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

Göründüyü kimi, həm özlü axının aktivləşmə entropiyasının, həm də məhlulda PEQ-nin parsial molyar həcmnin konsentrasiyada asılılığı göstərir ki, verilmiş temperaturda həm götürülmüş fraksiyalı PEQ üçün konsentrasiya-

nın artması ilə, həm də götürülmüş konsentrasiyalı və müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər üçün molekulyar 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 konsentrasiyasının, 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-*NaOH* sistemində Na^+ və OH^- ionları hidratlaşmaya məruz qaldıqlarından yaranan struktur, su-PEQ sisteminin strukturundan fərqli olacaq.

ƏDƏBİYYAT

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2005, 240 с.
2. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G. Mayələrin özlüklüyü. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2016, 285 s.
3. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş.. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007, 418 s.
4. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Иностран. лит., 1948, 600 с.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007, 576 с.
6. Северс Э.Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966, 200 с.
7. Atkins P., De Paula J. Physical chemistry. Oxford University Press. 2006, 1067 p.
8. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş. Suyun özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və təzyiqdən asılılığı. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, № 3, s.109-116.
9. 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, том 87, № 6, с. 969–972.
10. 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, том 87, № 12, с. 2151-2153.
11. 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, том 89, № 7, с. 1133-1137
12. 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
13. Nemethy G. 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.

ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЕ В СИСТЕМАХ ВОДА- ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-NaOH И ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Б.Г.ПАШАЕВ

РЕЗЮМЕ

В работе измерены динамическая вязкость и плотность систем вода-полиэтиленгликоль-NaOH в интервале температур 293,15-323,15 K и 0-0,001 мольной доли ПЭГ. Рассмотрены фракции полиэтиленгликоль с молярной массой 1000, 1500, 3000, 4000, 6000 и концентрация NaOH в системах вода- полиэтиленгликоль - NaOH составляла 0,01 мольной доли. С использованием результатов эксперимента были вычислены активационные параметры вязкого течения и парциальные молярные объемы полиэтиленгликоль, а также исследованы зависимости этих параметров от концентрации полиэтиленгликоль в данном интервале температур и концентрации исследуемых систем. Установлено, что при увеличении концентрации как для фракции полиэтиленгликоль при данной температуре, так и при увеличении концентрации молекулярной массы для концентрированных и различных фракционных полиэтиленгликоль, раствор становится более структурированным.

Ключевые слова: водный раствор, полиэтиленгликоль, NaOH, параметры активации вязкого течение, парциальный молярный объем.

ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW OF SYSTEMS WATER- POLYETHYLENE GLYCOL-NaOH AND PARTIAL MOLAR VOLUMES OF POLYETHYLENE GLYCOL IN SOLUTIONS

B.G.PASHAYEV

SUMMARY

The dynamic viscosity and density of water- polyethylene glycol -NaOH 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. Polyethylene glycol molecules with a molecular weight of 1000, 1500, 3000, 4000 were investigated and the concentration of NaOH 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 polyethylene glycol in solutions were calculated. It was determined that when concentration and molecular weight increase, the solution becomes more structured.

Key words: aqueous solutions, polyethylene glycol, NaOH, activation parameters of viscous flow, partial molar volume.

Redaksiyaya daxil oldu: 17.09.2019-cu il

Çapa imzalandı: 16.10.2019-cu il