

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**BİR SIRA KİÇİK MOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN
MÜXTƏLİF FRAKSİYALI POLİETİLENQLİKOLLARIN
SUDA MƏHLULLARININ STRUKTURUNA TƏSİRİ**

İxtisas: 2206.01- Molekulyar fizika

Elm sahəsi: Fizika

Elmlər doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____ **f.-r.e.n., dos. Bəxtiyar Gülmalı oğlu Paşayev**

Elmi məsləhətçi: _____ **f.-r.e.d., prof. Eldar Əli oğlu Məsimov**

Bakı - 2021

MÜNDƏRİCAT

Giriş	4
I Fəsil. Ədəbiyyat icmalı	16
1.1. Suyun strukturu və xassələri haqqında müasir təsəvvürlər	16
1.2. Polimer məhlullarında qarşılıqlı təsirlər və struktur xüsusiyyətləri.....	29
1.3. Bioloji sistemlərdə hidratlaşma prosesləri haqqında müasir təsəvvürlər	38
1.4. Su-PEQ sistemlərinin fiziki kimyəvi xassələrinin müxtəlif metodlarla tədqiqi	54
II Fəsil. Təcrübi hissə	65
2.1. Tədqiqat obyektləri	65
2.2. Tədqiqat metodları	67
2.3. Nümunələrin hazırlanması	70
2.4. Tədqiqat zamanı istifadə olunan qurğular.....	72
2.5. Özlü axının aktivləşmə parametrləri və hesablanması.....	76
2.6. Parsial molyar həcm hesablanması	84
2.7. Polimer makromolekulunun hidratlaşma ədədinin təyini	87
2.8. Polimer makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini	89
2.9. İonların effektiv radiuslarının və hidratlaşma ədədlərinin təyini.....	93
2.10. İonların elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin təyini	97
2.11. Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun İQ-spektroskopiya metodu ilə təyini	101
III Fəsil. Su-qələvi və su-duz sistemlərində struktur xüsusiyyətləri	106
3.1. Suyun özlü axınının aktivləşmə parametrləri.....	106
3.2. Qələvi metal hidrosidlərinin suyun strukturuna təsiri.....	110
3.3. Kaliumun halogenid duzlarının suyun strukturuna təsiri.....	119
3.4. Qələvi metal hidrosidlərinin sulu məhlullarının ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionlarının hidratlaşma ədədləri	131
3.5. Kaliumun hallogenid duzlarının sulu məhlullarının ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionlarının hidratlaşma ədədləri	139

IV Fəsil. Su - PEQ sistemlərində struktur xüsusiyyətləri	149
4.1. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lərin suyun strukturuna təsiri	149
4.2. Su-PEQ sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini.....	164
V Fəsil. Su - PEQ sistemlərinin strukturuna bir sıra qələvilərin təsiri.....	175
5.1. Su-PEQ-qələvi sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə parametrləri, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi və hidratlaşma ədədi.....	176
5.2. Su-PEQ-qələvi sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini.....	195
5.3. Su-PEQ-qələvi sistemlərində ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionların hidratlaşma ədədləri.....	208
5.4. Qələvi metal hidroksidlərinin su-PEQ sisteminin strukturuna təsiri	216
5.5. Su-PEQ-qələvi sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə qələvilərin təsiri	225
VI Fəsil. Su - PEQ sistemlərinin strukturuna bir sıra duzların təsiri	237
6.1. Su-PEQ-duz sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə parametrləri, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi və hidratlaşma ədədi.....	238
6.2. Su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini.....	256
6.3. Su-PEQ-duz sistemlərində ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionların hidratlaşma ədədləri.....	270
6.4. Kaliumun halogenid duzlarının su-PEQ sisteminin strukturuna təsiri	278
6.5. Su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə duzların təsiri	287
Nəticə	299
İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı.....	303
İxtisarlər və şərti işarələr	340

Giriş

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Təbiətdə əhəmiyyətinə və xassələrinə görə müxtəlif məhlullardan istifadə olunur. Məhlulun xassələri onun strukturundan, strukturu isə onu təşkil edən zərrəciklərin ölçülərindən və zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirlərlərdən asılıdır. Su bütün canlı aləmin əsasını təşkil etdiyindən və təbiətdə ən universal həlledici olduğundan, sulu məhlullar xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Mübaliğəsiz təsdiq etmək olar ki, fiziki və bioloji aləmin özünəməxsusluğu və rəngarəngliyi suyun fiziki, kimyəvi və fiziki-kimyəvi xassələrinin spesifik xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Təsadüfi deyil ki, müdrik təbiət canlı orqanizmlərin çoxşaxəli və mürəkkəb fəaliyyətinin reallaşdığı mühit kimi məhz suyu seçmişdir. Su canlı aləmdə baş verən bütün proseslərin bilavasitə iştirakçısı olub, bu proseslərin gedişinə öz köklü təsirini göstərir. Bioloji funksiya daşıyan makromolekulların aktiv konformasiyaları su mühitində formalaşır, müxtəlif maddələrin canlı orqanizmdə daşınması su vasitəsilə həyata keçirilir, su fermentativ reaksiyaların gedişində aktiv iştirak edir, su orqanizmi mexaniki təsirlərdən və ətraf mühitdə baş verən kəskin temperatur dəyişmələrindən qoruyur. Su yüksək enerjili şüaları udmaq, səpmək və yaymaq qabiliyyətinə malikdir. Su ilk baxışdan sadə maddə kimi təsəvvür olunsa da, onun fiziki - kimyəvi xassələrinin tədqiqi göstərir ki, o, olduqca mürəkkəb maddədir. Suyun demək olar ki, əksər fiziki-kimyəvi xassələri anomaldır. Suyun bu əsrarəngiz xüsusiyyətləri, onun molekulunda elektron buludunun spesifik paylanması nəticəsində yaranan hidrogen rabitələrinin mövcud olması ilə formalaşan və qeyri-adi xassələrə malik olan strukturu ilə əlaqədardır. Suyun strukturunun və ya termodinamik halının müxtəlif səbəblərdən dəyişməsi canlı orqanizmlərdə gedən bütün biokimyəvi proseslərdə özünü göstərir.

Məlumdur ki, sulu məhlulların əhəmiyyəti onun digər komponentlərinin əhəmiyyəti ilə, həmçinin suyun strukturuna göstərdiyi təsirlə bilavasitə bağlıdır. Son dövrlərdə sənayenin bütün sahələrində polimerlərin istifadəsi geniş vüsət almışdır. Belə praktik əhəmiyyətli və sənaye yönümlü polimerlərdən biri də polietilenqlikoldur. Polietilenqlikol (PEQ) immun sisteminə mənfi təsir göstərmədiyi

üçün, toksik xasslərə malik olmadığına görə, bədənədən sürətlə təmizləndiyindən yeyinti sənayesində, təbabətdə, farmakologiyada, kosmetologiyada, biotexnologiyada və s. geniş istifadə edilir. PEQ səthi aktiv maddələri özündə saxlamaq, bərk hissəcikləri kapsullaşdırmaqla onların steril sabitliyini təmin etmək və müxtəlif proseslərdə sürtünməni azaltmaq xüsusiyyətlərinə malikdir. PEQ-in çoxlu molekulyar kütləli fraksiyaları mövcuddur və bu fraksiyaların hamısı suda yaxşı həll olur. Bu da PEQ-in sənayedə daha geniş istifadə olunması imkanlarını artırır. PEQ-in sulu məhlulları biokomponentlidir, toxumaların bərpasında və orqanların qorunması üçün istifadə olunur. Bir sıra hallarda PEQ canlı orqanizmlərdə gedən proseslərə təsir göstərir və bu təsirin molekulyar mexanizminin öyrənilməsi PEQ - in sulu məhlullarının fiziki - kimyəvi xassələrinin daha da geniş tədqiqinə zərurət yaradır.

Qeyd edək ki, bioloji sistemlərdə həm polimerlərin, həm də ayrı-ayrı ionların əsas fəaliyyəti su mühitində baş verir. Su ilə müqayisə olunacaq elə bir mühit yoxdur ki, həm müxtəlif polimerlər (o cümlədən PEQ), həm də bir sıra ionlar (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , Br^- , I^- və s.) o mühitdə, suda olduğu qədər əhəmiyyətli funksya yerinə yetirsinlər. Odur ki, bioloji sistemlərdə struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi və bu struktura müxtəlif maddələrin təsirinin öyrənilməsi müasir molekulyar fizikada, fiziki kimyada, biofizikada, molekulyar biologiyada böyük əhəmiyyət kəsb edir. Su-polimer - elektrolit sistemlərində struktur xüsusiyyətləri sistemin komponentlərinin molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunur və bu strukturun dəyişmə mexanizmini izah etmək çox çətindir. Müxtəlif qarşılıqlı təsirlər sistemdə müxtəlif struktur dəyişmələri yaradır. Bu isə komplekslərin, assosiatların yaranmasına səbəb olur. Bəzi hallarda bu strukturlar bir-biri ilə uyuşmurlar. Bu sahədə kifayət qədər araşdırmalar olsa da, yeni tədqiqatların aparılmasına ehtiyac böyükdür. PEQ-in sulu məhlulları uzun illərdə intensiv tədqiq olunur. Lakin, bu istiqamətdə müəyyən boşluqlar və çatışmazlıqlar da mövcuddur. Ədəbiyyatda su-PEQ sistemlərilə əlaqədar ən çox rast gəlinən elmi işlər iki fazlı sistemlərin tədqiqi ilə bağlıdır. Müxtəlif maddələrin su-PEQ sistemlərinin strukturuna, məhlulda PEQ makromolekulunun konformasiyasına, ölçülərinə, hidratlaşmasına və s. təsirinə çox az rast gəlinir. Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, məqsədyönlü və sistemli şəkildə

belə tədqiqatların aparılmasına ehtiyac var. Təqdim olunan dissertasiya işi, su-PEQ-elektrolit bioloji sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi kimi aktual problemə həsr olunub.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektləri olaraq müxtəlif fraksiyalı (1000, 1500, 3000, 4000, 6000) PEQ-lərdən, bir sıra qələvilərdən (LiOH, NaOH, KOH) və duzlardan (KCl, KBr, KI) ibarət sulu məhlullar götürülmüşdür. Tədqiqatın predmeti kimi tədqiq olunan sulu məhlullarda baş verən struktur xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin məqsədi geniş tətbiq sahələrinə malik olan müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərə uyğun su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində struktur xüsusiyyətlərini tədqiq etmək, PEQ-lərin suda məhlullarının strukturuna bir sıra qələvilərin və duzların təsirini öyrənmək, bu təsirlərin molekulyar mexanizmini araşdırmaq və məhlulun tətbiq sahələrinə uyğun xassələrinin məqsədyönlü dəyişmələrinə nail olmaqdır.

Bu məqsədə nail olmaq üçün dissertasiya işinin qarşısında aşağıdakı məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir:

- su-qələvi, su-duz, su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərindən ibarət sulu məhlulların müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda özlülüyünün, sıxlığının, elektrik keçiriciliyinin və İQ oblastda udma spektrlərində su molekullarına məxsus OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinin təcrübi təyini;

- bir sıra qələvilərin və duzların suda məhlullarının müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə parametrlərini, məhlulda qələvilərin və duzların parsial molyar həcmələrini təyin etmək və bu kəmiyyətlərin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqlarını müəyyənləşdirmək;

- müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərə uyğun su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərinin müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə parametrlərini, məhlulda polietilenqlikolun parsial molyar həcmi, o cümlədən polietilenqlikolun vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmi təyin etmək və bu kəmiyyətlərin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqlarını müəyyənləşdirmək;

- tədqiq olunan bir sıra məhlulların İQ oblastda su molekullarına məxsus OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinə əsasən məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisini və uzunluğunu təyin etmək və bu kəmiyyətlərin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılığını müəyyənləşdirmək;

- su-qələvi, su-duz, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində müxtəlif temperaturlarda ionların elektrik keçiriciliklərini, effektiv radiuslarını, hidratlaşma ədədlərini və ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərini təyin etmək;

- tədqiq olunan bütün fraksiyalı PEQ-lərə uyğun su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində müxtəlif temperaturlarda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədini təyin etmək, hidratlaşma ədədinə qələvilərin və duzların təsirini müəyyənləşdirmək;

- qələvilərin, duzların və PEQ-in suyun strukturuna, həmçinin qələvilərin və duzların su-PEQ sistemlərinin strukturuna təsirinin müxtəlif metodlarla müqayisəli öyrənilməsi və sistemdə baş verən struktur dəyişmələrinin molekulyar mexanizminin araşdırılması;

- su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərindən ibarət duru məhlullarda PEQ makromolekulunun struktur xarakteristikalarını (xarakteristik özlülük, Haggins sabiti, Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametri, şişmə əmsalı, makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, Kun seqmentinin uzunluğu) təyin etmək və bu kəmiyyətlərin müxtəlif xarici amillərdən (temperaturdan, konsentrasiyadan, polimerin molekul kütləsindən) asılı olaraq dəyişmələrini müəyyənləşdirmək;

- θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun struktur xarakteristikalarını (xarakteristik özlülük, makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, Kun seqmentinin uzunluğu) təyin etmək və bu kəmiyyətlərin müxtəlif xarici amillərdən (temperaturdan, konsentrasiyadan, polimerin molekul kütləsindən) asılı olaraq dəyişmələrini müəyyənləşdirmək;

- PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə qələvilərin və duzların təsirinin müəyyənləşdirilməsi və baş verən dəyişmələrin molekulyar mexanizminin təhlili.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində tədqiqat metodları olaraq viskozimetriya, densitometriya, konduktometriya və İQ spektroskopiya metodlarından istifadə edilmişdir. Bu eksperimental tədqiqat metodları ilə tədqiq olunan sulu məhlulların reoloji, həcmi, elektrik keçiricilik və spektroskopik xassələri öyrənilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

1. Mayelərdə özlü axın prosesində iştirak edən molekul əldə etdiyi əlavə enerji hesabına bir haldan digər hala keçməsi üçün iki mərhələni keçməlidir. Birinci mərhələdə əlavə enerjinin bir hissəsi molekulun ətrafdakı bağlı olduğu digər molekulardan ayrılaraq (qoparaq) azad olmasına sərf olunur. İkinci mərhələdə isə əlavə enerjinin yerdə qalan hissəsi (sərbəst hissəsi) molekulun hərəkətinə (kinetik enerjiyə çevrilərək) sərf olunur.

2. Qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlullarında konsentrasiyanın artması ilə məhlulun özlü axının aktivləşmə entropiyası azalır, məhlulda qələvilərin parsial molyar həcmələri isə artır. $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-LiOH}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-NaOH}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KOH})$ və $\tilde{V}(\text{su-LiOH}) < \tilde{V}(\text{su-NaOH}) < \tilde{V}(\text{su-KOH})$ olur.

3. Duzların (KCl, KBr, KI) sulu məhlullarında konsentrasiyanın artması ilə məhlulun özlü axının aktivləşmə entropiyası azalır, məhlulda duzların parsial molyar həcmələri artır, su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi isə azalır. $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KCl}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KBr}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KI})$, $\tilde{V}(\text{su-KCl}) < \tilde{V}(\text{su-KBr}) < \tilde{V}(\text{su-KI})$, və $E_{\text{H}}(\text{su-KCl}) > E_{\text{H}}(\text{su-KBr}) > E_{\text{H}}(\text{su-KI})$ olur.

4. Qələvilər (LiOH, NaOH, KOH) və duzlar (KCl, KBr, KI) konsentrasiyanın artması ilə suyun və su-PEQ sisteminin strukturuna dağıdıcı təsir göstərirlər. Bu dağıdıcı təsir qələvilər üçün LiOH, NaOH, KOH sırasına, duzlar üçün isə KCl, KBr, KI sırasına uyğun güclənir.

5. Müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərin sulu məhlullarında konsentrasiyanın artması ilə məhlulun özlü axının aktivləşmə parametrləri artır, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmələri azalır, su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi isə artır. PEQ həm konsentrasiyadan, həm də molekul kütləsindən asılı olaraq suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir.

6. Su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində götürülmüş temperatur və konsentrasiyada müxtəlif molekul kütləli polietilenqlikolların vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmi polietilenqlikolanın molekul kütləsindən asılı olmur.

7. PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi temperaturun artması ilə azalır, PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, qələvilərin təsiri ilə LiOH, NaOH, KOH sırasına uyğun, duzların təsiri ilə isə KCl, KBr, KI sırasına uyğun ardıcılıqla azalır.

8. Su ilə müqayisədə su-PEQ sistemində Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- ionlarının elektrik keçiricilikləri və hidratlaşma ədədləri azalır, effektiv radiusları kiçilir, ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entropiyası isə artır. $N_h(\text{Li}^+) > N_h(\text{Na}^+) > N_h(\text{K}^+)$, $\Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Li}^+) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Na}^+) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{K}^+)$ və $N_h(\text{Cl}^-) > N_h(\text{Br}^-) > N_h(\text{I}^-)$, $\Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Cl}^-) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Br}^-) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{I}^-)$ olur.

9. Temperaturun artması ilə su-PEQ sistemində Haggins sabitinin qiyməti, PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə və Kun seqmentinin uzunluğu kiçilir.

10. PEQ makromolekulu su, su-qələvi və su-duz mühitlərində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi qismən şişmiş, mütəhərrik yumaq formasında olur. $\alpha(\text{su-PEQ-LiOH}) < \alpha(\text{su-PEQ-NaOH}) < \alpha(\text{su-PEQ-KOH})$, $\alpha(\text{su-PEQ-KCl}) < \alpha(\text{su-PEQ-KBr}) < \alpha(\text{su-PEQ-KI})$ olur.

11. Qələvilərin və duzların konsentrasiyası artdıqca su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemləri üçün Haggins sabitinin qiyməti artır. $K_H(\text{su-PEQ-LiOH}) > K_H(\text{su-PEQ-NaOH}) > K_H(\text{su-PEQ-KOH})$ və $K_H(\text{su-PEQ-KCl}) > K_H(\text{su-PEQ-KBr}) > K_H(\text{su-PEQ-KI})$ olur.

12. Qələvilərin və duzların konsentrasiyası artdıqca məhlulda PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə və Kun seqmentinin uzunluğu kiçilir. $\langle h \rangle(\text{su-PEQ-LiOH}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-NaOH}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-KOH})$, $A(\text{su-PEQ-LiOH}) < A(\text{su-PEQ-NaOH}) < A(\text{su-PEQ-KOH})$ və $\langle h \rangle(\text{su-PEQ-KCl}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-KBr}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-KI})$, $A(\text{su-PEQ-KCl}) < A(\text{su-PEQ-KBr}) < A(\text{su-PEQ-KI})$ olur.

13. θ -həllədicidə PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə və Kun seqmentinin uzunluğu qələvilərin konsentrasiyası artdıqca artır, duzların konsentrasiyası artdıqca isə azalır. $\langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-LiOH}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-NaOH}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KOH})$, $A_\theta(\text{su-PEQ-LiOH}) > A_\theta(\text{su-PEQ-NaOH}) > A_\theta(\text{su-PEQ-KOH})$ və $\langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KCl}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KBr}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KI})$, $A_\theta(\text{su-PEQ-KCl}) > A_\theta(\text{su-PEQ-KBr}) > A_\theta(\text{su-PEQ-KI})$ olur.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

1. Mayelərdə özlü axın prosesi ilə əlaqədar yeni yanaşma təklif edilmişdir.
2. Su-qələvi və su-duz sistemlərində struktur xüsusiyyətləri müxtəlif metodlarla müqayisəli tədqiq olunmuşdur, qələvilərin və duzların suyun strukturuna təsiri öyrənilmişdir.
3. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin suda məhlullarında struktur xüsusiyyətləri müxtəlif metodlarla müqayisəli tədqiq olunmuşdur və PEQ-lərin suyun strukturuna təsiri öyrənilmişdir.
4. Məhlulda polimer makromolekulunun hidratlaşma ədədini təyin etmək üçün yeni metod verilmişdir və hidratlaşma ədədinin təyininin yeni ifadəsi alınmışdır. Bu ifadə ilə su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi təyin edilmişdir.
5. İlk dəfə olaraq su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində struktur xüsusiyyətləri müxtəlif metodlarla müqayisəli tədqiq olunmuşdur, qələvilərin və duzların su-PEQ sistemlərinin strukturuna təsiri öyrənilmişdir.
6. Su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmələri təyin edilmişdir və vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmənin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığını təsvir edən ifadələr alınmışdır.
7. Bir sıra qələvilərin və duzların ionlarının suda və su-PEQ sistemində elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri təyin edilmişdir.
8. İlk dəfə olaraq suda, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun ölçüləri qiymətləndirilmiş və konformasiyası müəyyən

edilmişdir, PEQ makromolekulunun ölçülərinə və konformasiyasına temperaturun, qələvilərin, duzların təsiri öyrənilmişdir.

9. İlk dəfə olaraq su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun ölçüləri qiymətləndirilmiş və mütəhərriqliyi müəyyən edilmişdir, həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun ölçülərinə və mütəhərriqliyinə temperaturun, qələvilərin, duzların təsiri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Bioloji sistemlərdə dəqiq eksperimental nəticələr (xüsusən sıxlıq və özlülük ölçüləri), polimer makromolekullarının konformasiyasının müəyyən edilməsi, ölçülərinin və hidratlaşmasının qiymətləndirilməsi müxtəlif hüceyrələrin yaradılması üçün molekulyar - dinamik modelləşdirmədə son dərəcədə vacibdir. Həmçinin bioloji sistemlərdə müxtəlif maddələrin təsiri ilə suyun strukturunun məqsədyönlü dəyişdirilə bilməsi, bioloji funksiya daşıyan makromolekulların aktiv konformasiyalarının formalaşdırılması istiqamətində mühim rol oynaya bilər. Buna görə də təqdim olunan dissertasiya işində aparılmış tədqiqatlar (həm təcrübi nəticələr, həm də hesablanmış kəmiyyətlər) fiziki, fiziki - kimyəvi, biofiziki və tibbi - bioloji nöqtəyi nəzərdən həm nəzəri, həm də müəyyən praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas müddəaları və nəticələri aşağıdakı konfranslarda müzakirə olunmuş və onların materiallarında dərc edilmişdir: 1) XVII International Conference Chemical Thermodynamics in Russia, June 29 - July 3 2009, Kazan, Russia; 2) VI Международная научная конференция, Кинетика и механизм кристаллизации, Самоорганизация при фазообразовании, 21-24 сентября 2010, Иваново, Россия; 3) XI Международная научная конференция, Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах, 10-14 октября 2011, Иваново, Россия; 4) VII Международная научная конференция, Кинетика и механизм кристаллизации, 25-28 сентября 2012, Иваново, Россия; 5) Fizikanın aktual problemləri respublika elmi konfransı, 17 dekabr 2015, BDU, Bakı, Azərbaycan; 6) BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutunun yaradılmasının 10 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans, Opto, nanoelektronika,

kondensə olunmuş mühit və yüksək enerjilər fizikası, 25-26 dekabr 2015, BDU, Bakı, Azərbaycan; 7) II International Scientific Conference of Young Researchers, 27-28 April 2018, BEU, Bakı, Azerbaijan; 8) Fizika və astronomiya problemləri beynəlxalq elmi konfransı, 24-25 may 2018, BDU, Bakı, Azərbaycan; 9) Conference Proceedings, Modern Trends In Physics, 01-03 May, 2019, BSU, Bakı, Azerbaijan.

Dissertasiya işinin materialları 33 məqalə (onlardan 13-ü "Web of Science" bazasında indekslənen jurnallarda) və 8 tezis şəklində yerli və xarici jurnallarda dərc edilmişdir. Dissertasiya işinin mövzusunə və materiallarına dair həmçinin 1 monoqrafiya və 1 dərs vəsaiti də çapdan çıxarılmışdır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin "Optika və molekulyar fizika" və "Maddə quruluşu" kafedralarında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi bütövlükdə 341 səhifədə yerləşdirilib. O, 75 şəkil, 73 cədvəl daxil olmaqla, girişdən, 6 fəsildən, nəticədən, istifadə edilmiş 357 adda ədəbiyyat siyahısından, ixtisarlardan və şərti işarələrin siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi (məndəki boşluqlar və şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) - 373816 işarədir (giriş - 22186, I fəsil - 95728, II fəsil - 62027, III fəsil - 43692, IV fəsil - 26655, V fəsil - 58013, VI fəsil - 58980, nəticə - 6535 işarə).

Dissertasiyanın əsas məzmunu.

Girişdə dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar verilmiş, tədqiqat obyektləri, tədqiqat metodları, dissertasiyanın materiallarının aprobeşiyası və publikasiyası göstərilmiş, elmi yeniliyi və praktik əhəmiyyəti şərh olunmuşdur.

Birinci fəsil elmi ədəbiyyatın analizinə həsr edilmişdir. İcmaldə əsasən son illərin ədəbiyyat məlumatları analiz edilərək suyun strukturu və xassələri, polimer məhlullarında qarşılıqlı təsirlər və struktur xüsusiyyətləri, bioloji sistemlərdə hidratlaşma prosesləri və su-PEQ sistemlərinin fiziki kimyəvi xassələri haqqında müasir təsəvvürlər şərh olunmuşdur. Bu fəsildə su molekulunun quruluşu, suda

hidrogen rabitəsi, suyun fiziki xassələri, suyun struktur modelləri, polimer məhlullarında qarşılıqlı təsirlər və struktur xüsusiyyətləri ilə əlaqədar tədqiqat istiqamətləri, polimer məhlullarının reologiyası, suda polimer makromolekulunun konformasiyası, iki fazalı polimer sistemləri, hidratlaşma prosesi (ionların, polimer makromolekullarının, o cümlədən zülalların hidratlaşması), Hofmeister sırası, PEQ-in tətbiq sahələri və su-PEQ sistemlərinin fiziki kimyəvi xassələrinin müxtəlif metodlarla tədqiqi və s. haqqında müasir və dolğun məlumatlar verilmişdir.

İkinci fəsil bir sıra kəmiyyətlərin təcrübi təyini və sulu məhlullarda struktur xarakteristikalarının tədqiqi ilə bağlı müxtəlif kəmiyyətlərin hesablanması metodlarının şərhinə həsr edilmişdir. Bu fəsildə tədqiqat obyektləri, tədqiqat metodları və onların seçilməsinin səbəbləri, nümunələrin hazırlanması, eksperimental tədqiqatların aparılması üçün istifadə olunan qurğular, özlü axının aktivləşmə parametrləri və təyini, parsial molyar həcmnin hesablanması, polimer makromolekulunun hidratlaşma ədədinin təyini, polimer makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini, ionların effektiv radiuslarının və hidratlaşma ədədlərinin təyini, ionların elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin təyini, su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun İQ-spektroskopiyaya metodu ilə təyini ətraflı şərh olunmuşdur.

Üçüncü fəsil su-qələvi və su-duz sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin analizinə həsr edilmişdir. Bu fəsildə bir sıra qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) və duzların (KCl, KBr, KI) suyun strukturuna təsiri müxtəlif metodlarla müqayisəli təhlil olunmuşdur. Tədqiq olunan qələvilərin və duzların sulu məhlullarının dinamik özlülüyünün, sıxlığının, elektrik keçiriciliyinin, İQ oblastda OH valent rəqslərinin tezliyinin təcrübi qiymətləri əsasında təyin olunmuş məhlulun özlü axının aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda həllolan maddənin parsial molyar həcmnin, məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun konsentrasiyadan asılılıqlarının, suda ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin, ionların (Li⁺, Na⁺, K⁺, OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) hidratlaşma ədədlərinin və effektiv radiuslarının isə temperaturdan asılılıqlarının müqayisəli təhlili verilmişdir.

Dördüncü fəsil su-PEQ sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin analizinə həsr

edilmişdir. Bu fəsildə müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin suyun strukturuna təsiri öyrənilmişdir, həmçinin su-PEQ sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun təsiri təhlil olunmuşdur. Tədqiq olunan PEQ-lərin sulu məhlullarının özlülüyünün, sıxlığının, İQ oblastda OH valent rəqslərinin tezliyinin təcrübi qiymətləri əsasında təyin edilmiş məhlulun özlü axının aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin, məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun konsentrasiyadan asılılıqlarının, PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədinin, məhlulun xarakteristik özlülüyünün, Haggins sabitinin, Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametrinin, makromolekulun şişmə əmsalının, suda həyacanlanmış və θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin və Kun seqmentinin uzunluğunun temperaturdan asılılıqlarının müqayisəli təhlili verilmişdir.

Beşinci fəsil su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin analizinə həsr edilmişdir. Bu fəsildə müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin su-qələvi sistemlərinin strukturuna, həmçinin qələvilərin həm su-PEQ sistemlərinin strukturuna, həm də məhlulda və θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə təsiri təhlil olunmuşdur. Tədqiq olunan su-PEQ-qələvi sistemlərinin özlülüyünün, sıxlığının, elektrik keçiriciliyinin təcrübi qiymətləri əsasında təyin olunmuş məhlulun özlü axının aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda PEQ - in parsial molyar həcmnin PEQ - in konsentrasiyasından, məhlulun xarakteristik özlülüyünün, Haggins sabitinin, Mark - Kun - Hauvink ifadəsinə daxil olan α parametrinin, makromolekulun şişmə əmsalının, su-qələvi sistemlərində həyacanlanmış və θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin və Kun seqmentinin uzunluğunun qələvilərin konsentrasiyasından, məhlulda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədinin, su-PEQ sistemində ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin, ionların (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) hidratlaşma ədədlərinin və effektiv radiuslarının isə temperaturdan asılılıqlarının müqayisəli təhlili verilmişdir.

Altıncı fəsil su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində struktur

xüsusiyyətlərinin analizinə həsr edilmişdir. Bu fəsilə müxtəlif molekullu kütləli PEQ-lərin su-duz sistemlərinin strukturuna, həmçinin duzların həm su-PEQ sistemlərinin strukturuna, həm də məhlulda və θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə təsiri təhlil olunmuşdur. Tədqiq olunan su-PEQ-duz sistemlərinin özlülüyünün, sıxlığının, elektrik keçiriciliyinin təcrübi qiymətləri əsasında təyin edilmiş məhlulun özlü axının aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda PEQ - in parsial molyar həcmnin PEQ - in konsentrasiyasından, məhlulun xarakteristik özlülüyünün, Haggins sabitinin, Mark - Kun - Hauvink ifadəsinə daxil olan α parametrinin, makromolekulun şişmə əmsalının, su-duz sistemlərində həyacanlanmış və θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin və Kun seqmentinin uzunluğunun duzların konsentrasiyasından, məhlulda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədinin, su-PEQ sistemində ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin, ionların (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) hidratlaşma ədədlərinin və effektiv radiuslarının isə temperaturdan asılılıqlarının müqayisəli təhlili verilmişdir.

Nəticədə dissertasiya işinin icrası zamanı əldə olunan əsas nəticələr verilmişdir.

I Fəsil

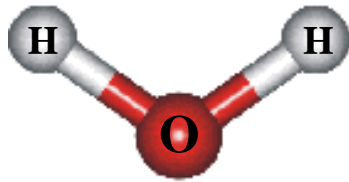
ƏDƏBİYYAT İCMALI

1.1. Suyun strukturu və xassələri haqqında müasir təsəvvürlər

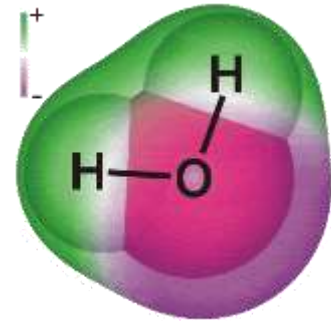
Su həyat mənbəyidir, su varsa, həyat da var, su olmasa həyat da yoxdur. Bu fikirlər suyun həyatımızda necə vacib rol oynadığını tam şəkildə ifadə edir. Məşhur fransız yazıçısı Antuan de Sent-Ekzüperi su haqqında belə demişdir: "Su, sənə nə dadın, nə rəngin, nə də iynin var, lakin çox ləzzətliyənsən, sən hisslərimizə təsəvvür edə bilmədiyimiz bir xoşbəxtlik gətirirsən. Sən nəinki həyat üçün lazımsan, elə sən özün həyatsan" [76, s.323]. Son vaxtlar insanlar Ayda, Marsda hər hansı bir həyat əlamətlərinin mövcudluğunu axtarmağa başlamışlar. Bəs görəsən digər planetlərdə həyatın olub-olmadığını insan nəyə əsasən, hansı əlamətlərə görə müəyyənləşdirməyə çalışır? Sözsüz ki, həyat axtarışında olan insan dühasının ağına ilk olaraq su gəlir. İnsan qonşu planetlərdə məhz suyu axtarır, bilir ki, su olan yerdə mütləq həyat olacaq. Suyun canlı orqanizmin həyat fəaliyyətində xüsusi rolu var. Su, hüceyrə və toxumaların tərkib hissəsi olmaqla yanaşı, həm də bütün biokimyəvi proseslərin getməsi üçün əlverişli mühitdir. Belə hesab etmək olar ki, həyatın öyrənilməsi sadələşdirilmiş olsa da, elə, müxtəlif struktur formalarında suyun öyrənilməsi deməkdir [5, s.269].

Su molekulunun quruluşu: Su molekulu (H_2O), iki hidrogen atomundan və bir oksigen atomundan ibarətdir. Hidrogen atomunun (1_1H) əsas halda elektron konfigurasiyası $1s^1$, oksigen atomunun (${}^{16}_8O$) isə əsas halda elektron konfigurasiyası $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ kimi olur [5, s.147]. Göründüyü kimi, oksigen atomunun cütləşməmiş spinə malik olan iki p -elektronu ($2p_y^1$ və $2p_z^1$) bir-biri ilə 90° bucaq əmələ gətirən orbitallarda yerləşib [9, s.5-6]. Hidrogen atomu oksigen atomuna yaxınlaşdıqda oksigen atomunun cütləşməmiş spinə malik olan p -elektronu ilə hidrogen atomunun onunla antiparalel spinə malik olan $1s$ -elektronu arasında kimyəvi rabitə əmələ gəlir. Maksimal örtmə prinsipinə əsasən bu rabitələr oy və oz oxları boyunca yaranmalı və H_2O molekulunda valent bucağı $\angle HOH=90^\circ$ -yə bərabər

olmalıdır [5, s.147]. Lakin çox saylı tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, H_2O molekulunda $\angle HOH=104.5^\circ$ -yə bərabər olur. Bu isə onu göstərir ki, H_2O molekulu **V** formalıdır (şəkil 1.1.1) [9, s.5], [195, s.303], [269, s.4138]. Su molekulunda $\angle HOH$ valent bucağının təcrübi və nəzəri qiymətləri arasındakı bu fərqi olmasını aşağıdakı mülahizələrə əsasən izah etmək olar: O–H rabitəsi kovalent rabitədir. Çünki, oksigen atomunun elektromənfililiyi böyük olduğu üçün O–H rabitəsində elektron buludu oksigen atomuna doğru sürüşmüşdür. Buna görə də hidrogen atomlarında müsbət yük yaranır, yəni hidrogen atomları protonlaşır. Bu müsbət yüklərin bir-birini itələməsi nəticəsində $\angle HOH$ valent bucağı böyüyür. Həmçinin su molekulunda O–H rabitələrini əmələ gətirən elektronların spinləri eyni cür yönəlmişdir ki, bu da hidrogen atomları arasında əlavə itələmə qüvvəsinin yaranmasına səbəb olur [5, s.148]. Su molekulundakı oksigen atomunun bölünməz elektron cütü olduğundan **V** formalı quruluşun təpəsində elektromənfi oksigen atomu, uclarında isə elektromüsbət hidrogen atomları durur (şəkil 1.1.2) [9, s.5].



Şəkil 1.1.1. Su molekulunun quruluş modeli.

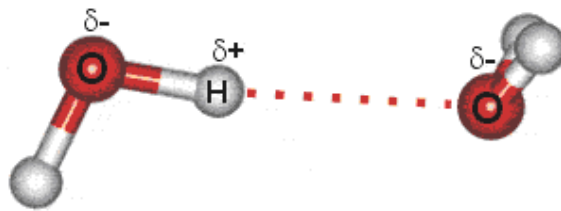


Şəkil 1.1.2. Su molekulunun fəza quruluşu.

Su molekulunda oksigen atomu ilə hidrogen atomunun (d_{O-H}) və iki hidrogen atomunun (d_{H-H}) tarazlıq halında nüvələri arasındakı məsafə uyğun olaraq $d_{O-H}=0.965\text{Å}$ və $d_{H-H}=1.5\text{Å}$ -ə bərabərdir [9, s.6], O–H kovalent rabitəsinin enerjisi isə $E_{O-H}=470\text{kC/mol}$ -dur [5, s.271-272]. Su molekulunda müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşmədiyi üçün H_2O molekulu polyar molekuldur [238, s.526-532]. Odur ki, su molekulu müəyyən dipol momentinə malikdir. Ədəbiyyat mənbələrinə görə su molekulunun dipol momenti $1.83D$ -yə bərabərdir və

bu qiymət temperaturdan asılı olaraq dəyişə bilər [356, s.8471]. Beləliklə, su molekulunda hidrogen atomları ilə oksigen atomu arasındakı rəbitə polyar kovalentdir və molekul dipol momentinə malikdir.

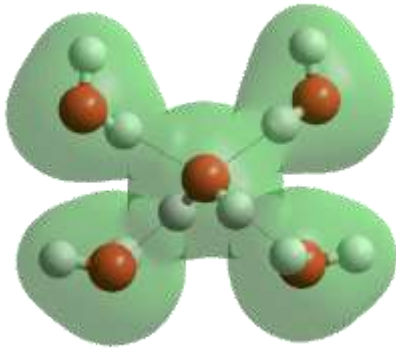
Suda hidrogen rəbitəsi: Çox sayda və tutarlı təcrübi faktlar göstərir ki, hidrogen atomu, heç olmasa bir bölünməz elektron cütünə malik olan iki müxtəlif elektromənfə atom arasında rəbitə əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Belə yaranan rəbitə hidrogen rəbitəsi adlanır [5, s.120]. Su molekulunda hidrogen atomu oksigen atomu ilə kovalent rəbitədə olduğu üçün onun elektron buludu oksigen atomuna tərəf sürüşmüş vəziyyətdə olur. Bu su molekulunun protonlaşmış hidrogen atomu ilə digər su molekulunun oksigen atomunun bölünməz elektron cütü arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində hidrogen rəbitəsi yaranır (şəkil 1.1.3) [63, s.5]. Hidrogen rəbitəsinin yaranmasının əsas səbəbi müsbət polyarlaşmış hidrogen atomunun çox kiçik ölçüyə malik olması və onunla kovalent rəbitədə olmayan mənfə polyarlaşmış qonşu atomun elektron təbəqəsinə daxil ola bilməsidir. Məhz buna görə də hidrogen rəbitəsi yaranarkən elektrostatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı həm də donor-akseptor qarşılıqlı təsiri də mühüm rol oynayır [188, s.170-173]. Ədəbiyyatda [221, s.97], [223, s.403-406] su molekulaları arasındakı hidrogen rəbitəsinin təqribən 90%-nin elektrostatik, 10%-nin isə kovalent qarşılıqlı təsiri olduğu göstərilir.



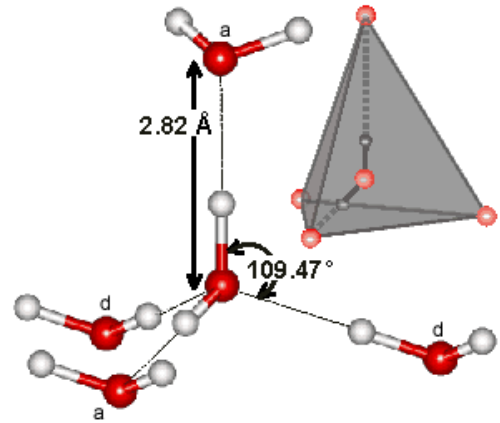
Şəkil 1.1.3. Hidrogen rəbitəsində olan iki su molekulunu (dimer)

Su haqqında uğurlu işlərdən biri Berrumun oksigen atomunun elektron orbitində sp^3 hibridləşməyə aid təsəvvürünə əsaslanmış tetraedrik modelidir [76, s.20]. Bu modelə görə dörd sp^3 -hibrid orbitalı tetraedrin təpələrinə doğru istiqamətlənib, onlardan ikisi hidrogen atomları ilə kovalent rəbitə əmələ gətirir, digər ikisində isə elektron cütü yerləşir. Hər yük tetraedrin mərkəzindən 0.99Å məsafədə yerləşir, tetraedrin təpələrindəki yüklərin miqdarı $\pm 0.171e$ olur və molekulun dipol

momenti $1.87D$ -ya bərabərdir. Göründüyü kimi, su molekulunda oksigen atomunun iki dənə bölünməz elektron cütü və iki dənə hidrogen atomu olduğ üçün hər bir su molekulunu dörd dənə hidrogen rabitəsi yarada bilər [247, s.735-739]. Yəni, bir su molekulunu ən çoxu dörd su molekulunu ilə eyni zamanda hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilər (şəkil 1.1.4 və şəkil 1.1.5) [9, s.10]. Berrum modelinin əsas çatışmazlığı onun sərt olmasındadır, daha dəqiq bu modeldə bütün məsafələr və bucaqlar sabit hesab edilir. Bu modelin köməkliliklə buzun kristallik quruluşu izah olunur.



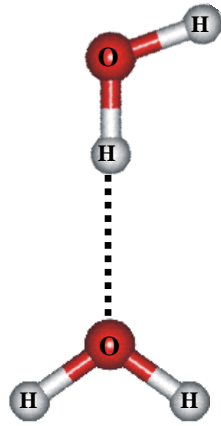
Şəkil 1.1.4. Bir su molekulunun dörd su molekulunu ilə yaratdığı hidrogen rabitəsi



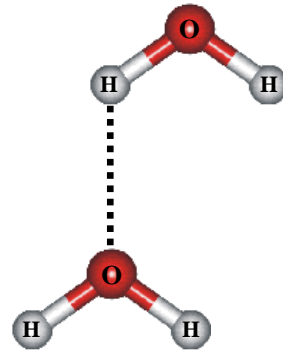
Şəkil 1.1.5. Bir su molekulunun dörd su molekulunu ilə yaratdığı hidrogen rabitəsi

Spektroskopik eksperimental tədqiqatların və kvant-mexaniki hesablamaların nəticələri göstərir ki, ixtiyari iki su molekulunu arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi, rabitənin istiqamətinin simmetriya oxuna nəzərən meylindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır (şəkil 1.1.6 və şəkil 1.1.7) [9, s.9]. Başqa sözlə, hidrogen rabitəsi müəyyən bir istiqamətlə xarakterizə olunur və nəticədə hidrogen rabitəsini yaradan hər iki molekulunu və ya molekul qrupunu müəyyən bir istiqamətdə (oriyentasiyada) saxlaya bilər [63, s.5], [316, s.8462]. Bu səbəbdən, hidrogen rabitəsində olan molekul arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisinin qiyməti maksimum olduqda, hidrogen rabitələri ən dayanıqlı vəziyyətdə olur [153, s.14-20]. Hidrogen rabitəsinin oriyentasiyası 20^0 -dən az dəyişərsə bu onun enerjisinin qiymətinə demək olar ki, təsir göstərmir [209, s.4234-4235], [302, s.95-96]. Kvant-mexaniki hesablamalar göstərir ki, bir hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edən su

molekulu ikinci bir hidrogen rabitəsi yaratmaq qabiliyyətini artırır. Suda hidrogen rabitəsi yaratma qabiliyyətinə "kooperativlik" deyilir və bu təsir maye suyun quruluşunu anlamaq üçün son dərəcə əhəmiyyətlidir. Hidrogen rabitəsinin ən vacib xassəsi kooperativlikdir. Yəni bir hidrogen rabitəsinin yaranması növbəti bir hidrogen rabitəsinin yaranmasına zəmin yaradır, bu da öz növbəsində digərinin yaranmasına zəmin yaradır və s [343, s.724-732].



Şəkil 1.1.6. İki su molekulu arasında yaranan güclü hidrogen rabitəsi

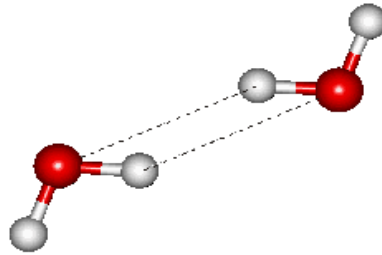


Şəkil 1.1.7. İki su molekulu arasında yaranan zəif hidrogen rabitəsi

Bernal və Fauler qaydalarına görə suda hidrogen rabitəsi aşağıdakı hallarla xarakterizə olunur [76, s.44]: a) hər bir oksigen atomunun yanında iki hidrogen atomu yerləşir. b) hər bir hidrogen rabitəsində (O-O xətti boyunca) yalnız bir proton (H^+) yerləşə bilər. c) hər bir su molekulunun oksigen atomu dörd qonşu hidrogen atomu ilə rabitə yaradır (iki hidrogen atomu ilə kovalent rabitə, iki qonşu su molekulu ilə hidrogen rabitəsi - buzun kristal quruluşunda olduğu kimi). d) bir hidrogen rabitəsinin yaranmasında gəlməsində iştirak edən və iki oksigen atomları arasında yerləşən proton (H^+) iki tarazlıq vəziyyətinə malik olur. Bu tarazlıq vəziyyətləri təqribən molekulun öz oksigen atomundan 1Å , qonşu molekulun oksigen atomundan isə 1.7Å məsafədə yerləşir. Yəni, adi $HO-H\dots OH_2$ dimeri ilə yanaşı $HO\dots H-OH_2$ ion cütü də sabitdir. Əslində, bir molekul daha "turş", digər molekul isə daha "qələvi"dir. Buna görə bu molekulların və digər hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi üçün daha az enerji tələb olunur. Bu isə su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin kooperativ təbiətindən irəli gəlir. e) $O-H\dots O$ üçlüyünün fəzada kovalent və hidrogen

rabitələri ixtiyari istiqamətdə yönələ bilməz. Bu rabitələr fəzada konkret istiqamətlərə malik olmalıdır.

Hidrogen rabitəsi ortaq elektromənfi atom olduqda özünü daha çox göstərir. Bu hal onu digər atomlara yaxınlaşmağa və onların elektronları ilə qarşılıqlı əlaqə qurmağa imkan verir (məsələn, su molekulları ilə birləşərək H_3O^+ - hidroksonium ionunu əmələ gətirir) [76, s.44]. İki su molekulu arasında iki qat hidrogen rabitəsinin yaranması mümkündür. Belə ki, iki su molekulundan birinin oksigeni ilə digərinin hidrogeni, eyni zamanda birinin hidrogeni ilə digərinin oksigeni arasında iki qat hidrogen rabitəsi yarana bilər (şəkil 1.1.8) [76, s.25]. Belə yaranmış iki qat hidrogen rabitəsinin gücü adi (bir qat) hidrogen rabitəsinin gücündən iki dəfədən də artıq zəif olur [9, s.12].



Şəkil 1.1.8. İki su molekulu arasında yaranan iki qat hidrogen rabitəsi

Hidrogen rabitəsinin istiqamətinin nisbətən böyük bucaq qədər dəyişməsi, rabitənin enerjisinin azalmasına və oksigen atomları arasındakı məsafənin (bu məsafə $d=2.82\text{Å}$ -ə bərabərdir) artmasına səbəb olur [9, s.9]. Göstərilmişdir ki, 20°C temperatur ətrafında hər su molekuluna düşən hidrogen rabitələrinin sayı təqribən 3.4-ə bərabərdir. Molekulların istilik hərəkətinin hesabına maye suda molekullar arası hidrogen rabitələrinin fasiləsiz olaraq qırılması və bərpa olunması prosesləri baş verir [292, s.111-116], [338, s.497-506]. Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin yaşama müddəti $10-100\text{ps}$, qırılmış rabitənin yenidən bərpa müddəti isə 0.1ps tərtibindədir [338, s.497-506]. Ədəbiyyatda [345, s.507-509] hidrogen rabitəsinin uzağa təsirli olması haqqında fikirlər də mövcuddur. Işıq səpilməsi metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, hidrogen rabitəsi səth təsirlərini 10nm -lər tərtibində məsafələrə ötürür [214, s.19423], [319, s.513-516].

Suyun fiziki xassələri: Məlumdur ki, su onu adi mayelərdən fərqləndirən bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir. Onun müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrində müəyyən anomaliyalar müşahidə olunur. Suyun xassələrinin aşağıdakı anomal hallarını göstərmək olar:

Su qeyri-adi yüksək ərimə və qaynama temperaturlarına, böhran nöqtəsinə, səthi gərilməyə, özlülüyə, buxarlanma istiliyinə, xüsusi istilik tutumuna (c_p və c_v) malikdir [9, s.14], [40, s. 9-10], [340, s.486-532]. Su digər maddələrlə müqayisədə daha dayanıqlı faza hallarına malikdir [155, s.12385]. Buzun sıxlığı maye suyun sıxlığından kiçikdir. Suyun sıxlığı 0-3.984°C temperatur intervalında artır və 3.984°C-də maksimal qiymət alır [317, s.108-109]. Ərimə prosesində və temperatur artdıqca hər bir su molekulunun ətrafındakı yaxın qonşu molekulların sayı artır [9, s.14], [213, s.90]. Təzyiqin artması buzun əriməsinə səbəb olur [155, s.12385]. Təzyiq artdıqca suyun ərimə temperaturu aşağı düşür (13.35 MPa təzyiqdə ərimə temperaturu -1°C olur) və maksimal sıxlığa uyğun temperatur azalır [167]. Temperatur aşağı düşdükcə suyun özlülüyü qeyri-adi yüksək artır [9, s.14]. Suyun özlülüyü təzyiqin artması ilə azalır (33°C-dən kiçik temperaturlarda) [326, s.4315]. Həllolan maddələr suyun sıxlıq və özlülük kimi xassələrinə müxtəlif təsirlər göstərirlər (hər ikisini artır, hər iksini azalda, birini artırıb digərini azalda bilir) [9, s.15]. Su qeyri-adi kiçik sıxılmaya malikdir. Temperatur artdıqca sıxılma azalır (minimum sıxılma 46.5°C temperaturunda müşahidə olunur) [9, s.14], [252, s.98-99], [17, s.115]. Suyun istidən genişlənmə əmsalı kiçikdir. Kiçik temperaturlarda suyun istidən genişlənmə əmsalı mənfi olur [9, s.15], [17, s.114-115]. Maye suyun xüsusi istilik tutumu ayrılıqda buz və buxar hallarının xüsusi istilik tutumundan iki dəfə çoxdur. Xüsusi istilik tutumu (c_p) 36°C-də öz minimal qiymətini alır [13, s.101], [180, s.7380], [340, s.486]. Suda səsin sürəti temperatur artdıqca artır (73°C-də maksimumdan keçir) [294, s.698]. D₂O və T₂O fiziki xassələrinə görə H₂O-dan kütləcə ağırlığına görə gözlənilməyindən daha çox fərqlənir. Belə ki, onların maksimal sıxlığa uyğun temperaturları artır (uyğun olaraq 11.185°C və 13.4°C) [167]. Suyun heç bir məhlulu ideal məhlul deyil, hətta D₂O-nun H₂O-da məhlulu ideal deyil [9, s.15]. NMR spin-qəfəs relaksasiyasının qiyməti aşağı temperaturlarda çox kiçikdir

[251, s.12728]. Rentgen şüalarının difraksiyası suda yaxına düzülüş quruluşun olduğunu göstərir [9, s.15]. İfrat soyudulmuş su fərqli termodinamik funksiyalara malik olur. İfrat soyudulmuş suyun şüşələşmiş halı nə çox kövrək, nə də çox möhkəm deyil [155, s.12385]. İfrat soyudulmuş su iki fazadan ibarətdir və -45°C -də ikinci böhran nöqtəsinə malikdir [134, s.1563]. Maye su -25°C -yə qədər asanlıqla ifrat soyudulur, -38°C -yə kimi isə onun ifrat soyudulması bir qədər çətinliklə mümkün olur. Bundan sonra kiçik damcılardan ifrat soyudulması təqribən -70°C -yə kimi mümkün olur [136, s.2182-2183]. İfrat soyudulmuş maye su -123°C -dən -149°C arasında şüşələşmiş amorf buzdan alınabilir və -63°C -yə kimi qızdırıldıqda kubik quruluşlu buzla birgə mövcud ola bilər [307, s.124508], [356, s.8456-8458]. Bərk su başqa maddələrə nisbətən daha çox müxtəlif stabil (və metastabil) kristal və amorf quruluşlara malik olur [9, s.15]. Suyun tərkibində olan hidrogen ionları və protonlar digər ionlarla müqayisədə daha sürətlə yayılırlar [155, s.12385].

Suyun yuxarıda göstərilən anomal xassələri, onun molekullarının quruluş xüsusiyyətləri və molekullar arasındakı spesifik qarşılıqlı təsirlərin - hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Suyun bu spesifik və unikal xassələrinin hər biri vacib bioloji və həyati əhəmiyyət kəsb edir. Suda müxtəlif anomallıqların mövcudluğu onun çox incə bir quruluşa malik olması və suda kvazikristallik strukturların olması ilə izah olunur.

Suyun struktur modelləri: Suyun unikallığının səbəblərini onun struktur xüsusiyyətlərində, su molekullarının yüksək təşkilində axtarmaq lazımdır. Müasir kvant kimyası yalnız tək su molekulunun xassələrini yüksək dəqiqliklə öyrənə bilər. Suyun assosiativ xassələrini başa düşmək, fiziki - kimyəvi xassələrini, anomallıqlarını izah etmək üçün, onun strukturu ilə bağlı bir sıra modellər təklif edilmişdir [108, s.833], [166, s.211], [202, s.26040], [246, s.11931]. Bu modellərin təhlili göstərir ki, maye su, müəyyən struktura malikdir və bu strukturun mövcud olmasının başlıca səbəbi, su molekulları arasında hidrogen rabitələrinin yaranmasıdır. Hal-hazırda, maye suyun quruluşunu kifayət qədər dolğun təsvir edən 20-dən çox model məlumdur. Təklif olunan bütün modelləri 5 qrupa bölmək olar: 1) iki strukturlu modellər; 2) boşluqları doldurulmuş modellər; 3) klaster modellər; 4)

kəsilməz strukturlu modellər; 5) assosiatlar modelləri [58, s.12-78], [226, s.11313]. Şübhəsiz ki, belə bir bölgü şərtidir, çünki ayrı-ayrı modellərin qarşılıqlı əlaqəsi o qədər yaxındır ki, onların arasında hər hansı bir sərhəd qoymaq mümkün deyil. Müxtəlif alimlərin fikrinə görə, bu modellərin hamısı üçün səciyyəvi olan üç fərziyyə əsas götürülür: fərqli strukturların mövcudluğu, suyun incə karkasındakı boşluqların doldurulması, hidrogen rabitələrinin kooperativlik xassəsi [180, s.7379], [214, s.19423].

Suyun üçölçülü molekulyar fəza quruluşu aşağıdakı şərtlər əsasında qurulur: 1) molekullar davamlı hidrogen rabitələri yaratmaq qabiliyyətinə malik olmalıdır, 2) bu rabitələr hər molekul üçün dördədən az olmamalıdır, 3) molekulun həndəsi ölçüləri hidrogen rabitələrinin optimal istiqaməti ilə ziddiyyət təşkil etməməlidir. Bütün bu tələbləri eyni zamanda ödəyən yalnız bir maddə mövcuddur ki, bu da sudur. Bərk halda göstərilən quruluş buzun bütün həcmi əhatə edir, maye halda isə suda bu quruluşun yalnız müəyyən hissəsi saxlanılır və bu da suya anomal xassələr verir.

Suyun ilk struktur modeli Bernal və Fauler tərəfindən verilmişdir. Bu model iki strukturlu model adlanır və müxtəlif vaxtlarda bir çox alimlər tərəfindən müəyyən qədər təkmilləşdirilmişdir [9, s.16-19], [196, s.40-52]. Bu modelə görə, maye su iki fərqli struktura malik olur: 1) tetraedrik tipli konfigurasiyaya malik buzabənzər struktur (assosiatlar - çoxlu su molekullarının bir-birilə hidrogen rabitəsi ilə birləşməsi hesabına yaranan struktur). İstilik hərəkəti nəticəsində bu struktur qismən pozulur. 2) hidrogen rabitələri zəifləmiş və ya tamamilə dağılmış struktur (sərbəst su molekullarından ibarət struktur). Bu modelə görə, temperaturun azalması nəticəsində assosiatların ölçüləri böyüyür, sərbəst su molekullarının sayı isə azalır [320, s.2868]. Həmçinin, buzun əriməsi zamanı yeni strukturun yaranması uzağa nizamın pozulması, yaxına nizamın isə saxlanması ilə baş verir. Buzun əriməsi zamanı ikinci strukturdakı su molekulları birinci strukturdakı boşluqlara dolur və bu da sıxlığın artmasına səbəb olur. Bu isə suyun anomal xassələrindən birini - suyun sıxlığının buzun sıxlığından böyük olmasını izah etməyə imkan verir [9, s.16]. Suyun iki strukturlu modelinin tərəfdarlarından biri də Samoylovdur [5, s.273-275], [76, s.32-40]. Samoylova görə su, öz aralarında hidrogen rabitələri ilə birləşmiş və müəyyən

sayda su molekullarından təşkil olunmuş klasterlərdən (buzabənzər strukturlar), həmçinin hidrogen rabitəsində olmayan sərbəst su molekullarından ibarət struktura malikdir. Samoylovun fikrincə, buzda su molekullarının əksər hissəsi kristal qəfəsin düyünlərində, maye suda isə az hissəsi buzabənzər heksaqanal qəfəsin düyünlərində, daha çox hissəsi isə düyünlər arasındakı boşluqlarda yerləşirlər. Odur ki, maye suyun sıxlığı, buzun sıxlığından böyük olur. Samoylov göstərmişdir ki, klasterlərdəki su molekulları ilə sərbəst su molekullarının sayları nisbəti temperaturdan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, 0°C temperaturda maye halında sərbəst su molekulları bütün molekulların yalnız 10%-ni təşkil edir. Samoylov modeli suyun bəzi anomal xassələrini uğurla izah etdi [147, s.955]. Maye suda buzabənzər strukturların olması ideyası böyük nailiyyət hesab edilir. Buzun strukturunu yaradan və formalaşdıran hidrogen rabitələri maye suda qismən saxlanılır. 0°C ərimə temperaturunda hidrogen rabitələrinin bir qismi qırılır, lakin buzun maye halına keçməsi prosesində real olaraq hansı dəyişikliklərin getdiyi hələ də birqiymətli məlum deyil. Fərqli işlərdə 0°C-də maye suda qırılan hidrogen rabitələrinin payının 3-72% arasında dəyişdiyi göstərilir [76, s.32-50]. Maye halında suda temperaturun yüksəlməsi ilə koordinasiya ədədi artır, yəni molekulların nizamsız yerləşməsi onların sıxlaşmasına səbəb olur. Buzun və suyun dielektrik nüfuzluğunun və sıxlığının təhlili göstərir ki, maye suyun strukturunda buza məxsus müəyyən boşluqlar saxlanılır. Yəni, molekulların yerləşməsi mümkün qədər (maksimum) sıx olmur [7, s.210].

Karkaslar arasındakı boşluqları doldurulmuş modellərə misal olaraq Polinq modelini göstərmək olar [9, s.16]. Suyun strukturunun Polinq tərəfindən təklif edilmiş modeli hidrat modeli adlanır. Bu modelə görə, suyun bir strukturu hidrogen rabitələrinin şaxələnmiş şəbəkəsindən ibarət molekullardan, digəri isə karkaslar arasındakı boşluğu dolduran "sərbəst" molekullardan ibarətdir. Suyun strukturuna bu cür yanaşmanın əsasını "qaz hidrat" quruluşu haqqında təsəvvürlər yaradır. Bu halda çox böyük boşluqları olan karkaslar yarana bilər ki, bu da klatrat hidratlar strukturu adlanır. Bu strukturu ən yaxşı təsvir edən düzgün çoxüzümlü dodekaedrdir. Karkasın düyünlərində su molekulları ("ev sahibləri"), dodekaedrin boşluqlarında isə "sərbəst" su molekulları ("qonaqlar") yerləşir. Frank və Quistin fikirlərinə görə boşluğa düşmüş su

molekulları sanki hidrofoblaşır, yəni düyünlərdəki su molekulları ("ev sahibləri") ilə əlaqələrdən qaçır [200, 405-415]. Belə şərtlərdə istiqamətlənmiş hidrogen rabitələrinin yaranmasının mümkünüyü azalır. Malenkov [71, s.5], [72, s.258] Polinq tərəfindən verilən modeli müəyyən qədər təkmilləşdirmişdir. O, dodekaedrin təpələrində üç yox, dörd hidrogen rabitəsi əmələ gətirmiş su molekulunun olmasını daha məqsədə uyğun hesab edir. Bu hal hidrogen rabitələri arasındakı bucağın nisbətən kiçilməsinə səbəb olur. Bəzi müəlliflər Polinqin klatrat modelini klasterlərlə əlaqələndirməyə çalışdılar. Onların fikrinə görə, dodekaedr formalı karkaslar öz aralarında hidrogen rabitələri ilə birləşərək nizamlı struktura malik qruplar əmələ gətirə bilirlər. Belə qruplar hidrogen rabitələrinin kooperativlik xassəsi hesabına daim yaranır və yox olur. Belə strukturları "çırpınan klasterlər" adlandırırlar.

Bəzi müəlliflərin fikrinə görə klaster, iki strukturlu və boşluqları doldurulmuş modellər bir-birilə sıx bağlıdır. Odur ki, bu modelləri qarışıq modellər sinfində birləşdirilər. Sonrakı modellərin iki ayrı quruluş tipi ilə təkmilləşdirilməsi boşluqları doldurulmaqla (klatrat modelləri də daxil olmaqla) və klaster modellərin yaradılmasına gətirib çıxardı. Bu cür modellərin müəllifləri yalnız onları konkretləşdirmək və iki struktur tipi arasında həcm əlaqələrini qurmağa çalışdılar, çünki maye fazada strukturun ayrıca müəyyənləşdirilməsi üçün birbaşa üsul mövcud deyil [99, s.62-80]. Klaster modellərinə misal olaraq Nemeti və Şeraqa modelini göstərmək olar [12, s.188]. Bu modelə görə, suda klasterlər, monomer molekullar, həmçinin molekulları arasında hidrogen rabitəsi olan digər strukturlar da mövcuddur. Nemeti və Şeraqa hesab edirlər ki, hidrogen rabitələrinin kooperativ xarakteri, monomer su molekulları arasında buzabənzər strukturların xaotik paylanmasına səbəb olur. Bu strukturlar, sərbəst molekulların onlara birləşməsi səbəbindən arta bilər və monomer molekullar oblastına keçərkən azala bilər. Nemeti və Şeraqaya görə, suda iki əsas struktura baxmaq yetərlidir: *a*) hidrogen rabitəsi ilə yaranan klasterlər, *b*) sərbəst monomer molekullar. Koordinasiya ədədi klasterlərdəki molekul üçün 4-ə, sərbəst molekul üçün isə 8-ə bərabər olur. Koordinasiya ədədinin belə artımı, sərbəst molekulların daha kəp yığılmasını göstərir və buz əriyərkən molyar həcmnin azalması məhz bununla izah edilir [215, s.3770]. Klasterlərdəki molekullar

fərqli sayda hidrogen rabitələrinə malik ola bilər və bu beş mümkün enerjə halı ilə müəyyən olunur. Klasterlərin daxilində yerləşən hər bir molekul dörd hidrogen rabitəsində olur, kənarlarda yerləşmiş monomerlərlə əlaqədə olan molekullar isə üç, iki və hətta bir hidrogen rabitəsində ola bilər. Suyu, sərbəst monomer molekulları arasında üzən klasterlər kimi təsəvvür etmək olar. Nemeti və Şeraqa göstərdilər ki, bu model əsasında 0-70°C temperatur intervalında suyun termodinamik və həcmi xassələrini, həmçinin spektral analiz məlumatlarını izah etmək mümkündür. Bununla yanaşı, bu model istilik tutumunun hesablanmış və təcrübə təyin olunmuş qiymətləri arasında müəyyən bir uyğunsuzluq verir, həmçinin 30-40°C temperaturda istilik tutumunun kəskin azalmasını izah edə bilmir [76, s.45-47].

[73, s.210] - işində maye suyun ifrat soyudulmuş halından böhran nöqtəsinə kimi bütün oblastda su klasterlərinin təbiəti təhlil edilmişdir. Maye suyun klaster tərkibi dielektrik relaksasiya xassələrinə, dielektrik nüfuzluğunun temperaturdan asılılığının xarakterinə və istilik tutumunun temperaturdan asılılığına əsasən araşdırılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, suyun strukturunda, kristallaşma nöqtəsi ətrafında tetramerlər üstünlük təşkil edir, temperaturun artması ilə əsas rol trimerlərə keçir, kritik nöqtə ətrafında isə struktur dimerlərlərdən təşkil olunur. Suyun kristallaşma nöqtəsinə yaxın temperaturlar üçün alınmış nəticələr emissiya və rentgen spektroskopiyası məlumatları ilə yaxşı uyğun gəlir. [112, s.341] - işində suyun klaster quruluşu İzinq modelində müəyyən dəyişikliklər etməklə öyrənilmişdir. Alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, korrelyasiyanın uzunluğu su molekulunun ölçüsündən bir neçə dəfə böyükdür. Təkmilləşdirilmiş model əsasında buzun ərimə temperaturunda alınmış bütün qiymətləndirilmələr qənaətbəxş olmuşdur. Mikrodalğalı effekt modelinin qurulması üçün suyun nanostrukturunu haqqındakı məlumatlaq qəbul edilmişdir.

Kəsilməz strukturlu modellərə misal olaraq Heyger və başqaları tərəfindən verilən modeli, Naberuxin tərəfindən verilən modeli və s. göstərmək olar [9, s.19], [99, s.62-80]. Bu modellərə görə, maye suyun strukturunu, molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisi və fəzada oriyentasiyası ilə fərqlənən molekullar toplusundan ibarətdir. Hidrogen rabitələri müəyyən bir enerjisi ilə xarakterizə olunduğundan, molekulların

ümumi həcmdəki payının dəyişməsi suyun strukturunun dəyişməsi hesab edilir. Suda hidrogen rabitələrinin kooperativ xassəsinə əsaslansaq, suyun strukturunda yaranan lokal bir dəyişiklik, bütün molekul toplusunun strukturunun pozulması ilə müşayiət oluna bilər. Naberuxinə görə, suyun strukturunun əsas mənzərəsi fasiləsiz dördkoordinasiyalı, bütün fəzanı tutan və əhəmiyyətli flüktasiya xassələri ($O\cdots O$ uğunluğu, rabitə bucaqları və enerjiləri) ilə xarakterizə olunan hidrogen rabitələrinin nizamsız bir şəbəkəsindən ibarətdir [76, s.52]. Bu təsəvvürlər, müxtəlif kiçikmolekullu və yüksəkmolekullu birləşmələrin (elektrolitlərin və qeyri elektrolitlərin) təsiri ilə suyun strukturunun dəyişməsi ilə bağlı çoxlu eksperimental nəticələri böyük dəqiqliklə izah etməyə imkan verir [128, s.267-268].

Maye su üçün təklif olunan modellər arasında ən çox ziddiyyət təşkil edən buzabənzər quruluşlu və müxtəlif saylı molekulardan təşkil olunmuş assosiatlardan ibarət modellərdir. Belə qruplardakı molekulaların sayı bir qayda olaraq 8-dən çox deyildir [197, s.23], [328, s.12-15]. Aikenin fikrinə görə, assosiatlarda qonşu molekulalar ehtimal olaraq istiqamətlərdə orientasiya edirlər ki, sistemin potensial enerjisi minimum olsun. Normal temperaturda 6 müxtəlif molekuldan ibarət qrupların əmələ gəlməsi üçün əsas amil hidrogen rabitələridir. Su molekulalarından ibarət müxtəlif assosiatların strukturunu müəyyən etmək çox çətindir. Smith və Lausonun işlərində [113, s.6-11] buzabənzər strukturun karkasındakı boşluqların doldurulması hidrogen rabitələrinin qırılması ilə deyil, onların əyilməsi (deformasiyaya uğraması) ilə əlaqədardır fikri diqqəti cəlb edir. Əyilmə yalnız ərimə temperaturuna çatdıqdan sonra reallaşa bilər və o temperatur artıqca güclənir. Suyun bərk fazası üçün bu hal xarakterik deyil. Hidrogen rabitələrinin əyilməsi barədə fərziyyə özlülük, elektrik keçiricilik və spektroskopik tədqiqatların nəticələrinin təhlili zamanı öz təsdiqini tapır [113, s.6-11].

Son illər alimlər suyun strukturunu riyazi modelləşdirmənin köməyi ilə öyrənməyə başlamışlar [347, s.729]. Bu tədqiqatlarda çox sayda molekulaların xüsusiyyətlərinin statistikasına baxılır. Belə bir model makrosistem xassələrinə malik olur. Riyazi modelləşdirmənin maye suyun strukturuna tətbiqi daha çox ehtimal etməyə imkan verir ki, maye suyu hidrogen rabitələrinin üç ölçülü, kəsilməz, təsadüfi

fəza toru modeli ilə təsvir edək [57, s.8-12]. Bu model suyun müxtəlif kimyəvi, biokimyəvi və fiziki-kimyəvi proseslərdə iştirakını müəyyənləşdirməyə və xarici amillərin (temperatur, təzyiq və s.) təsirlə xassələrinin dəyişməsinə izah etməyə imkan verir [64, s.5-16], [68, s.79-85].

Yuxarıda haqqında qısa olaraq məlumat verdiyimiz suyun struktur modelləri ayrı-ayrılıqda onun müxtəlif fiziki - kimyəvi xassələrini izah etsə də, suyun strukturu tam olaraq hələ də elmə məlum deyil. Son 50 ildə ən müasir fiziki və kimyəvi tədqiqat metodları ilə tədqiq edilsə də, bu günə qədər bu bənzərsiz və həyat mənbəli mayenin strukturu haqqında, onun bütün fiziki xassələrini izah edən ümumqəbul edilmiş bir model yoxdur. Hal - hazırkı vaxtda da bu istiqamətdə elmi işlər aparılır. Sonda qeyd edək ki, su, özünəməxsus fiziki və kimyəvi xassələrinə görə fiziki və bioloji aləmin xarakterini müəyyənləşdirən ən vacib maddələrdən biridir. Suyun özünəməxsus xassələri su molekulunun quruluşu və suyun struktur xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır. Bu baxımdan, müxtəlif xarici amillərin təsiri ilə suyun strukturunun dəyişməsi dedikdə, su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin enerjisinin, uzunluğunun, istiqamətinin, konsentrasiyasının və molekulların istilik hərəkətinin kT enerjisinin dəyişməsi başa düşülür.

1.2. Polimer məhlullarında qarşılıqlı təsirlər və struktur xüsusiyyətləri

Polimerlər, molekulları ardıcıl olaraq təkrarlanan, öz aralarında kimyəvi rabitələrlə birləşən və çox saylı monomer halqalarından ibarət olan maddələrdir. Polimer molekulu çox saylı təkrarlanan monomer halqalarından təşkil olunduğu üçün makromolekul adlanır [9, s.133]. Polimerlər təbii (züllələr, nuklein tuşuları, kauçuk və s.) və sintetik (polietilen, polietilenqlikol, polipropilen və s.) olmaqla mənşəyinə görə iki yerə bölünürlər [6, s.6]. Polimerlər canlı təbiətin əsas hissəsini təşkil edirlər. Sənayedə əhəmiyyətliyinə və praktik tətbiqinə görə ən çox polimer məhlulları tədqiq olunur [115, s.279-280]. Polimer məhlullarının molekulyar xüsusiyyətlərini araşdırarkən bəzi məsələlərə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır: 1) məhlulda polimer makromolekulunun orta kvadratik ölçülərinin müəyyən olunması, 2) θ -həlləddicidə və

məhlulda polimerin konformasiyasının müəyyənləşdirilməsi 3) polimerin molekul kütləsindən asılı olaraq paylanma funksiyasının müəyyən edilməsi, 4) duru polimer məhlullarının xarakteristik özlülüyünün təyin edilməsi və xarakteristik özlülüyə xarici amillərin (temperaturun, konsentrasiyanın və s.) təsirinin təhlili [9, s.144].

Həllədicidə polimerin həll olması üçün, həllədicə molekulları ilə polimer makromolekulları arasında mövcud olan qarşılıqlı təsir enerjisi, həm polimer makromolekullarının, həm də həllədicə molekullarının öz aralarında mövcud olan qarşılıqlı təsir enerjisindən böyük olmalıdır. Molekul kütləsi kiçik olan maddələrdə olduğu kimi, polimerlərin həll olması zamanı da Gibbsin sərbəst enerjisi azalır [9, s.142]. Polimerin həll olması zamanı həllədicinin çevik molekulları, nisbətən böyük ölçülü polimer makromolekullarına nüfuz edir və nəticədə makromolekul şişir. Polimerlərin həllolma və şişmə qabiliyyəti bir sıra faktorlarla müəyyən olunur: polimerin və həllədicinin təbiətindən, polimerin molekul kütləsindən, polimer zəncirinin mütəhərrikiyindən, polimerin qablaşma sıxlığından, kimyəvi tərkibin qeyri-bircinsliyindən, eninə kimyəvi rabitələrdən [6, s.272-276].

Makromolekulun daxili hissələri istilik hərəkəti etdiyi üçün onun bir hissəsi digər hissəsi ətrafında dönə bilər. Bu proses kimyəvi rabitələrin qırılması ilə müşayiət olunursa belə çevrilmə konfigurasiya, qırılması ilə müşayiət olunmursa isə konformasiya çevrilməsi adlanır. Müxtəlif xarici amillərin, o cümlədən istilik hərəkətinin hesabına makromolekul konfigurasiya çevrilməsinə məruz qalmadan müəyyən konformasiya dəyişikliklərinə məruz qala bilər [115, s.44-47]. Makromolekul təbiətindən və xarici amillərin təsirindən asılı olaraq müxtəlif növ konformasiyalara malik olur: yumaq, sərt çubuq, spiral və qlobulyar [6, s.20-21]. Polimer məhlullarının və komponentlərinin vacib xüsusiyyətlərindən biri onların funksionallığıdır. Biopolimerlərin funksionallığı əsas etibarilə onların molekullarının konformasiya və konfigurasiya keçidlərinə məruz qalmalarıdır [48, s.70-78]. Bioloji makromolekulların konformasiya və konfigurasiya dəyişmələri makromolekulun praktiki olaraq bütün bioloji funksiyalarını yerinə yetirməsi üçün hədsiz vacibdir. Sent-Dyerdiyə görə zülalları, nuklein turşularını, nukleoproteidləri və suyu bir-birindən ayırmaq olmaz, onlar bütöv bir sistem əmələ gətirirlər [110, s.90-102]. Bu

sistemi parçalamaq, komponentlərə ayırmaq sistemin mənasını, məğzini dağıtmaq deməkdir. Bu yanaşma başqa müəlliflər tərəfindən də müdafiə olunur [140, s.675-679], [217, s.1000-1015]. Bu nöqteyi-nəzərdən bioloji makromolekulların konformasiyalarının modifikasiya olunma üsullarının Hippel və Şleyx [7, s.27] tərəfindən verilmiş təsnifatı maraq kəsb edir. Bu təsnifata əsasən, makromolekulların konformasiyasının formalaşdığı mühitin (suyun) molekulları ilə polimer makromolekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlərin balansına təsir göstərən amillər aşağıdakılardır: 1) temperatur, 2) mühitin turşuluğu (pH), 3) sudan başqa digər həlledicilər, 4) hidrogen rabitəsi yaratmaq uğrunda rəqabət aparən maddələr, 5) bir sıra duzlar, 6) məhlulda hidrofob qarşılıqlı təsirləri dəyişdirə bilən maddələr. Saydığımız bu amillərin hər birinin ayrılıqda dəyişməsi nəticəsində suyun strukturu, su molekulları ilə polimer makromolekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər, həmçinin makromolekulun konformasiyası və ölçüləri dəyişir.

Polimer məhlulları ilə aparılan tədqiqatlarda son 50 ildə ən çox təyin edilən kəmiyyət xarakteristik özlülük olmuşdur. Polisaxaridlərin suda məhlullarının özlülüyü biopolimerin daxili xüsusiyyətlərindən (molekulyar kütlə, həcm, ölçü, forma, səth yükü, deformasiya qabiliyyəti və s.) və ətraf mühit amillərindən (pH, temperatur, ion gücü, həlledici və s.) asılıdır. Makromolekulların xarakteristikalarını müəyyənləşdirmək üçün ən çox kapilyar vizkozimetriya metodundan istifadə edilir. Ədəbiyyatda polimer məhlullarının özlülüyünə əsasən makromolekulların hidrodinamik ölçülərinin təyini haqqında çoxlu məlumatlar olsa da, az sayda işlərdə makromolekulların vəziyyəti müxtəlif temperaturlarda qiymətləndirib. Belə tədqiqatların əhəmiyyəti sənaye proseslərində polisaxaridlərin davranışının təhlili, enerjinin azaldılması tələbləri, axın problemlərinin qarşısının alınması və məhsulun keyfiyyətinə nəzarətdən ibarətdir. Bir çox tədqiqatçılar [137, s.380], [263, s.13], məhlulda dekstranın fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərini xarakterizə etmək üçün istifadə olunan bir sıra parametrlərlə yanaşı molekulyar kütlə, hidrodinamik radiusu da təyin etməyi məqsədə uyğun hesab edirlər.

Tədqiqatlar göstərir ki, çox duru polimer məhlullarında belə verilmiş temperaturda məhlulun osmotik təzyiqi ($p_{os.}$) Vant-Hoff qanununa ($p_{os.}=cRT$) tabe

olmur. Belə ki, məhlulun osmotik təzyiqinin polimerin molyar konsentrasiyasından (c) asılılığı daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Bu asılılıq

$$p_{os.} = (A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots)RT \quad (1.2.1)$$

ifadəsilə təsvir olunur [6, s.282]. Burada A_1 , A_2 , A_3 kəmiyyətləri virial əmsalları adlanır. Təcrübə göstərir ki, eyni polimerin müxtəlif həlledicilərdəki məhlulları üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]$) ölçülmüş qiymətləri ilə ikinci virial əmsallarının (A_2) qiymətləri arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur. İkinci virial əmsalın böyük qiymətlərində xarakteristik özlülüyün qiymətləri böyük olur. Sərt zəncirli polimerlər üçün belə korrelyasiya zəif olur [6, s.251-252]. Xarakteristik özlülüyün təcrübi tapılması ikinci virial əmsalların ölçülməsindən daha asan olduğu üçün həlledicinin keyfiyyəti xarakteristik özlülükə qiymətləndirilir. Aydınır ki, xarakteristik özlülüyün qiyməti böyük olduqca həlledicinin keyfiyyəti daha yaxşı olur. Xarakteristik özlülük temperatur artdıqda bəzi hallarda artır, bəzi hallarda isə azalır. Bu dəyişmə həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyinin temperatur əmsalı ilə və xüsusi halda, sistemin ikinci virial əmsalının temperatur əmsalı ilə əlaqədardır. Əgər həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyi temperatur artdıqca yaxşılaşarsa ikinci virial əmsal artır, polimer yumağı çox şişir və xarakteristik özlülük artır. Bu, məhlulun fazalara ayrılmasının yuxarı böhran temperaturunun olduğu sistemlər üçün doğrudur. Bəzən əksinə, temperatur artdıqca polimerə hərislik (A_2) və xarakteristik özlülük azalır. Bu isə fazalara ayrılmanın aşağı böhran temperaturu olan sistemlər üçün doğru olur [115, s.398-400]. Kriqbaum göstərmişdir ki, xarakteristik özlülük ilə ikinci virial əmsal arasında müəyyən əlaqə mövcuddur. O, bu əlaqənin yarımempirik

$$[\eta] = [\eta_\theta] + 0.5A_2M \quad (1.2.2)$$

ifadəsi şəklində olduğunu göstərmişdir [6, s.251]. Burada $[\eta_\theta]$ - θ -həlledicidə xarakteristik özlülükdür.

Xarakteristik özlülük duru polimer məhlullarını xarakterizə edən ən əsas kəmiyyətlərdən biridir. Onun təhlili müasir makromolekulyar nəzəriyyənin təməlinin ayrılmaz hissəsini təşkil edir. Lakin, istənilən zəncirvari quruluşa və həlledicilərə tətbiq edilə bilən ümumi nəzəriyyə uzağa təsirli, çox hissəcikli və yığcam hidrodinamik effektlərin nəzəri baxımdan böyük çətinliklər yaratdığına görə

əlverişsiz olaraq qalmışdır. Bu yaxınlarda Liija An və Çin Elmlər Akademiyasının Çançun Tətbiqi Kimya İnstitutunun əməkdaşları bu çətinliklərin öhdəsindən gəlmək üçün yeni bir yanaşma təklif ediblər [179, s.835]. Onların yeni nəzəriyyəsi, hər hansı bir həlledici şəraitində ixtiyari quruluşa malik polimerlərin xarakteristik özlülüyünü təsvir etmək üçün sadə və vahid nəzəri baxış formalaşdırır və polimer zəncirinin quruluşunu xarakteristik özlülük ölçülərinə əsasən müəyyənləşdirmək üçün nəzəri əsaslar yaradır. Nəzəri alınmış nəticələri mövcud eksperimental nəticələrlə müqayisə etdikdə yaxşı uyğunluğun olduğu görünür. [249, s.4003] və [250, s.5731] - işlərində ixtiyari quruluşlu polimerlərinin xarakteristik özlülüüyü üçün qismən keçirici kürə modelinə əsaslanaraq sadə və ümumi bir nəzəriyyə təqdim edilmişdir. Modeldə iki fenomenoloji funksiya təqdim edilir - sıxlıq ilə təyin olunan drenaj funksiyası və müqavimət funksiyası. Sərbəst polimer zəncirləri üçün Debay nəzəriyyəsini və sərt kürə üçün Eynşteyn nəzəriyyəsini birləşdirərək, xarakteristik özlülük üçün sadə bir ifadə alınmışdır. Bu nəzəriyyə xətti, halqavari və ulduzvari polimer quruluşlarından hipersaxəli və dendrimerlərə qədər bütün polimer quruluşlarına tətbiq olunur və eksperimental nəticələrlə yaxşı uzlaşır.

Polimer məhlullarında gətirilmiş özlülüynün (η_g) konsentrasiyadan (c) asılı olaraq dəyişməsi Haggins tərəfindən izah olunmuşdur. Haggins $\eta_g(c)$ asılılığını təsvir etmək üçün empirik düstur vermişdir. Bu düstura daxil olan Haggins sabiti (K_H) o vaxt fiziki mənə daşıyır ki, gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi, məhlulda polimerin baxılan konsentrasiya aralığında xətti olsun, yəni Haggins düsturu ödənsin [232, s.800]. Belə olduqda K_H kəmiyyəti sabit olduğu üçün, baxılan konsentrasiya aralığında məhlulun strukturunda, polimer makromolekulunun konformasiyasında heç bir ciddi dəyişiklik olmur. Ancaq, məhlulda polimerin konsentrasiyası artdıqca, konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən başlayaraq gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan asılı olaraq xətti dəyişməsi pozulur və $\eta_g(c)$ asılılığı bəzən monoton, bəzənsə sıçrayışla dəyişir. Molekul kütləsi böyük olan polimer məhlulu üçün gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan asılılıq qrafikində xətti hissə nisbətən qısa olur. Molekul kütləsi kiçik olan polimer məhlulu üçün isə xətti hissə bəzi hallarda konsentrasiya oxuna paralel olur, yəni $K_H = 0$ olur [9, s.152-153].

Haggins sabiti həlledicinin təbiətindən asılıdır. Lakin Haggins sabiti ilə ikinci virial əmsal arasında korrelyasiya yalnız mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün müəyyən edilmişdir. Bu halda ikinci virial əmsal, yəni həlledicinin polimerə hərisliyi böyük olduqda Haggins sabiti kiçik olur. Sərt zəncirli polimerlər üçün bu iki kəmiyyət arasında heç bir korelyasiya yoxdur. Bir çox hallarda həlledicinin keyfiyyətinin pisləşdirilməsi (onun polimerə hərisliyinin azaldılması) ayrı-ayrı mayeləri seçməklə yox, yaxşı həllediciyə pis həlledici əlavə etməklə əldə olunur [6, s.251-253]. Sistemdə pis həlledicinin miqdarı artdıqca məhlulda polimer yumağı çox sıxılır, nəticədə xarakteristik özlülük kiçik olur. Doğrudan da, bəzi sistemlərdə yaxşı həllediciyə əlavə olunan pis həlledicinin konsentrasiyası artdıqda xarakteristik özlülüyn azalması müşahidə olunur. Lakin bir çox sistemlər üçün $[\eta]$ və K_H -ın yaxşı həllediciyə əlavə olunan pis həlledicinin konsentrasiyasından asılılığı ekstremal xarakterə malikdir [115, s.398-400].

Polimer məhlullarının özlülüynü polimerin konsentrasiyası artdıqca kəskin artır. Bu müəyyən qədər axın zamanı hidrodinamik qarşılıqlı təsir qüvvələrinin güclənməsi ilə də əlaqədardır. Bir çox alimlər tərəfindən qatı polimer məhlullarının özlülüynün konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsinə təsvir edən müxtəlif empirik tənliklər verilmişdir:

$$\text{Arrenius-} \quad \lg \eta_{nis} = kc \quad (1.2.3)$$

$$\text{Brede-Buay-} \quad \eta_{nis} = \left(1 + \frac{2,5b}{6} \cdot c \right)^6 \quad (1.2.4)$$

$$\text{Papkov-} \quad \lg \eta_{nis} = kc^n \quad (1.2.5)$$

$$\text{Fikentşter-} \quad \lg \eta_{nis} = \left(k + \frac{75k^2}{1+1,5kc} \right) \cdot c \quad (1.2.6)$$

$$\text{Beker-} \quad \lg \eta_{nis} = (1+ac)^n \quad (1.2.7)$$

$$\text{Mark-} \quad \eta_{m-susi} = k \cdot \frac{b_c \cdot c}{1-b \cdot c} \quad (1.2.8)$$

$$\text{Martin-} \quad \lg \frac{\eta_{m-susi}}{c} = \lg[\eta] + k[\eta] \cdot c \quad (1.2.9)$$

Burada a , b , k , n sabit kəmiyyətlərdir. (1.2.3) - (1.2.9) düsturlarından kiçik konsentrasiya oblastında Haggins tənliyi alınır [9, s.153-154]. Qeyd edək ki, həm duru, həm də qatı polimer məhlullarının özlülüyünün xarici amillərdən asılı olaraq dəyişməsi Frenkel və Eyrinq nəzəriyyələrinə əsasən izah olunur.

Dobri və başqaları [6, s.246-247] tərəfindən aparılan təcrübələr göstərdi ki, Smoluxovski düsturu kəmiyyətə özünü doğrultmur. Təcrübədən məlum oldu ki, sferik hissəciklərin potensialının artması nəticəsində özlülüyün artımı bu artımın nəzəriyyədən alınan qiymətinə nisbətən müqayisə olunmayacaq dərəcədə kiçikdir. Zəncirvari polimer molekullarına isə Smoluxovski nəzəriyyəsi tətbiq oluna bilmir, çünki belə sistemlərdə nüfuz edilə bilməyən ikiqat laylara malik sərt kolloid hissəcikləri yoxdur [9, s.156]. Ona görə ionlar makromolekulun tutduğu həcmdən sərbəst keçirlər və bərk ion atmosferinin yaratdığı elektroözlülük effekti müşahidə olunmayacaq dərəcədə kiçik olur. Lakin təcrübələr göstərir ki, məhz bu sistemlərdə elektroözlülük effekti çox böyük qiymətlər alır. Sonralar məhlulun özlülüyünün konsentrasiyadan asılı olaraq kəskin artmasını izah etmək üçün bir sıra modellər təklif olunmuşdur. Yumaqvari qıvrılmış polimer molekulunun müasir modelinə görə bu molekulun forması və effektiv həcmi, molekulun monomer halqalarının mikrobroun hərəkəti nəticəsində formalaşır. Molekulun polyar qruplarının həqiqi solvatlaşması burada çox kiçik rol oynayır. Əgər zəncirvari molekul boyu ionlaşa bilən qruplar yerləşiblərsə, dissosiasiya olduqda onların bir-birlərini itələmə qüvvələri nəticəsində molekulun effektiv həcmi böyüyür, dissosiasiya azaldıqda isə azalır. Bu isə məhlulun pH-nı dəyişdikdə və ona duz qatdıqda baş verir. Beləliklə, elektroözlülük effekti özünün yeni izahını tapır [6, s.247].

Makromolekulun ionlaşa bilən qruplarının sayının və onların ionlaşma dərəcələrinin artması makromolekulyar yumağın sıxlığının azalması ilə nəticələnir və bu isə məhlulun özlülüyünün artmasına səbəb olur. Polyar qrupların solvatlaşması isə özlülüyün artmasını zəiflədir. Bu səbəbdən polielektrolitlərin müxtəlif həlledicilərdəki məhlullarda və onlara müxtəlif əlavələr (duzlar, qeyri elektrolitlər və s.) etdikdə elektroözlülük effekti özünü müxtəlif cür biruzə verir. Bu prosesdə polyar qrupların molekul daxili qarşılıqlı təsirləri də mühüm rol oynayır. Bu qarşılıqlı təsirlər

isə öz növbəsində həlledicinin tərkibindən və onda həll olmuş elektrolitlərin və qeyri-elektrolitlərin miqdarından asılıdır [9, s.156]. Məhluldan hazırlanmış nazik təbəqənin keyfiyyəti üzvi kiçik molekullu işıq diodlarının işində əhəmiyyətli rol oynayır və bu məhlulun özlülüyündən ciddi asılıdır. [190, s.4153] - işində bu haqda məlumat əldə etmək üçün müxtəlif üzvi kiçik molekullu birləşmələr aromatik və qeyri-aromatik həlledicilərdə həll edilərək, onların özlülükləri sisteməlik olaraq araşdırılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, məhlulların özlülükləri əsasən həlledicinin özlülüyündən asılıdır və konsentrasiyanın artması ilə bir qədər artır. Bu xüsusiyyətlər polimer məhlullarının xassələrindən tamamilə fərqlənir. İşdə özlülüyn temperaturdan asılılığı Arenius tənliyi ilə öyrənilmiş və aktivləşmə enerjisinin konsentrasiyadan asılı olaraq artması müəyyənləşdirilmişdir.

Deasetilləşmə dərəcəsi müxtəlif olan xitozan makromolekulları sulu məhlullarda müxtəlif konformasiyalara malik olur. Deasetilləşmə dərəcəsi daha yüksək olan xitozan makromolekulları isə daha çevik zəncirlərə malik uzanmış bir forma alır. Bu halda, makromolekulda yüklərin güclü itələnməsi baş verir. Əgər polimer zəncirində aşağı yük sıxlığı səbəbindən deasetilləşmə dərəcəsi azalarsa, onda xitozan makromolekulu spiral forma alır [160, s.365]. Sulu məhlullarda xitozan, amin və hidrosil qruplarının əmələ gətirdiyi molekullararası və molekullardaxili hidrogen rabitələri ilə stabilləşən, kvaziqlobulyar bir konformasiyaya malik olur. Bu rabitələrin mövcudluğu xitozan məhlullarının yüksək özlülüyə malik olmasını izah edir. Az deasetilləşdirilmiş xitozan üçün polimer zəncirində az sayda amin qrupu olduğuna görə yaranan hidrogen rabitələrinin sayı da az olur, bu da məhlulun nisbətən aşağı özlülüyə malik olmasına səbəb olur. Xitozanın sulu məhlulunun özlülüynü həm temperaturun aşağı düşməsi ilə, həm də konsentrasiyanın artması ilə artır. Temperaturun artması ilə xitozan makromolekullarının mütəhərrikliyinin artması və polimer zəncirinin ucları arasındakı məsafənin azalması nəticəsində məhlulun özlülüynü temperaturdan demək olar ki, xətti asılı olur [160, s.365].

[263, s.13] - işində dekstranın sulu məhlulunun 20-50⁰C temperatur intervalında xarakteristik özlülüynü təyin edilmiş və Mark-Hauvink parametrləri (α və K) hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun artması ilə α artır K azalır.

Bu hidrodinamik parametrlər göstərir ki, məhlulda polisaxaridlər özlərini kompakt sərt kürə kimi aparırlar. [264, s.60] - işində ərəb saqqızının suda məhlulunun 20-50°C temperatur intervalında xarakteristik özlülüynə əsasən Mark-Hauvink-Sakurada düsturundakı α və K parametrləri hesablanmışdır. Alınmış nəticələr göstərir ki, baxılan temperatur aralığında α , 0.5496 ilə 0.5085 arasında qiymətlər alır. [139, s.111] - işində aqarozanın duru sulu məhlulu üçün müxtəlif temperaturalarda xarakteristik özlülük və Haggins sabiti hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, aqarozanın sulu məhlulu həllolmanın yuxarı kritik temperaturuna malkdır. [121, s.53] - işində aqar-aqar duru sulu məhlullarının reoloji xassələri öyrənilmişdir. İşdə məhlulun özlülüynün və sürüşmə gərginliyinin konsentrasiyadan, sürüşmə sürətindən və temperaturdan asılı olaraq dəyişmələri təhlil olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, özlülüyn konsentrasiya asılılığı sürüşmə sürətindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Bu asılılıq xətti deyil və sürüşmə sürətinin azması ilə artır. Məhlulun aktivləşmə enerjisi və sürüşmə gərginliyi temperaturun artması ilə azalır. Bu asılılıqlar aqar-aqar sulu məhlulunda struktur dəyişmələrinin yaranması ilə izah edilmişdir.

[231, s.219] - işində sulu məhlullarda albümin və polivinil spirti makromolekullarının konformasiyasının və ölçülərinin məhlulun temperaturundan, konsentrasiyasından və turşu-qələvi balansından (pH) asılılığı araşdırılıb. Makromolekulun hidrodinamik radiusunun dəyişməsi qlobulyar zülalların struktur faza çevrilmələrinin göstəricilərindən biridir. İşdə makromolekulların radiuslarının sürüşmə özlülüynə əsasən təyini və məhlullarda makromolekulların öz-özünə diffuziyası müzakirə olunub. Albumin və polivinil spirti makromolekullarının hidrodinamik radiuslarının qiymətləri hərtərəfli müqayisə edilib. Qeyd edək ki, belə məsələlərin araşdırılması bizə zülal makromolekulları ilə su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin təbiəti haqqında mühüm məlumatlar verir. [53, s.687] - işində polivinilpirolidonun suda məhluluna sink nitrat və gümüş nitrat əlavə etməklə İQ spektrləri tədqiq edilmişdir. Məhlulların İQ spektrləri göstərir ki, sink nitrat və gümüş nitratın əlavə edilməsi, polimerin udma zolağının kiçik dalğa ədədlərinə tərəf sürüşməsinə səbəb olur. Bu nəticə məhlulda polimer makromolekullarından və metal ionlarından ibarət komplekslərin əmələ gəlməsi ilə izah olunmuşdur.

Bütün bioloji sistemlərdə su, yalnız passiv maye həlledici rolunu oynamır. O, həm də zülalların, nuklein turşularının və onların komplekslərinin quruluşunun formalaşmasında iştirak edir və onların müvafiq fəaliyyəti üçün zəruri olan stabilləşməsinə və mütəhərriqliyinə kömək edir. Qarşılıqlı olaraq, bioloji makromolekullar da onunla təmasda olan suyun halına təsir edir. Belə ki, makromolekullarla əlaqədə olan suyun strukturu bir qədər nizamlanmış vəziyyətdə olur. Qlobulyar zülalların sıxılması, hidrofob qruplarının su ilə qarşılıqlı təsirdə olmamasına səbəb olur [270, s.355], [301, s.203].

1.3. Bioloji sistemlərdə hidratlaşma prosesləri haqqında müasir təsəvvürlər

Məhlullarda baş verən ən vacib proseslərdən biri solvatlaşma (həlledici üzvi birləşmə olduqda) və ya hidratlaşma (həlledici su olduqda) prosesidir. Hidratlaşma, su molekullarının ona daxil edilən ionlarla, atomlarla, molekullarla birləşməsi prosesidir. Bu prosesdə su molekulları dissosiasiyaya uğramır, yəni hidrogen ionu (H^+) və hidroksil ionu (OH^-) əmələ gəlmir. Yalnız su molekulları ilə həllolan maddənin hissəcikləri dayanıqlı və ya dayanıqsız birləşmələr (hidratlar) əmələ gətirirlər. Hidratlaşma prosesi maddələrin suda həll olmasında, çox komponentli, çox fazlı sistemlərdə maddələrin paylanmasında, kristal hidratların əmələ gəlməsində və s. mühim rol oynayır. Bəzi hissəciklər öz ətrafında su molekullarını möhkəm, bəziləri isə zəif saxlayırlar. Hidratlaşma prosesi ümumi halda məhlullarda baş verən energetik və struktur dəyişmələrini xarakterizə edir [61, s.931-938], [117, s.249].

Suda həll olan hər bir maddə suyun strukturunu özünəməxsus şəkildə dəyişir. Suyun strukturuna elektrolitlərin müsbət və mənfi ionlarının, qeyri-elektrolitlərin isə neytral molekullarının təsiri bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Qeyri-elektrolit məhlullarında neytral molekulların təsiri ilə suyun ilkin strukturu stabilləşir, bir çox hallarda neytral molekullar suyun ilkin strukturunu gücləndirirlər [242, s.100-109], [322, s.26734]. Elektrolit məhlullarında isə ionların təsiri ilə tam fərqli proseslər baş verir. Belə ki, suyun mövcud strukturu dağılaraq məhlulun yeni strukturu formalaşır. İonlar suyun strukturunda bir-birinə əks olan iki dəyişikliyə səbəb olur.

Bir tərəfdən ionların elektrik sahəsi təmiz suya xas olan molekulların nizamlılığını pozur və bu effekt sistemin entropiyasının artmasına səbəb olur. Digər tərəfdən isə ionların elektrik sahəsi su molekullarını istiqamətləndirir və onların ion ətrafında nizamlı düzülməsinə gətirib çıxarır ki, bu da entropiyanın azalmasına səbəb olur [227, s.1-8], [236, s.317-322]. Bu iki təsirdən hansının daha çox üstünlük təşkil etməsindən asılı olaraq yekunda sistemin entropiyasının dəyişməsi müsbət (ionlar suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir) və ya mənfi (ionlar suyun strukturuna strukturlaşdırıcı təsir göstərir) olur [350, s.22736].

Elektrolit məhlullarında su molekullarının protonlarının, yəni hidrogen ionlarının kimyəvi sürüşməsinin tədqiqi göstərir ki, ionun yükü onu əhatə edən su molekullarına, yəni hidrat örtüyünə köçürülərək yenidən paylanır. İonun su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı suda hidrogen rabitələri qırılır, mühit polyarlaşır və su molekullarının oksigeni ilə ion arasında elektrostatik və elektrostatik olmayan qarşılıqlı təsirlər baş verir. İonların hidratlaşması nəzəriyyəsi bir sıra tədqiqatçılar (Frank, Evans, Samoylov və s.) tərəfindən yaradılmış və inkişaf etdirilmişdir [12, s.202], [76, s.123-132], [163, s.1011].

Frank və Evans elektrolitlərin sulu məhlullarının istilik - fiziki xassələrini (entropiya, entalpiya, molyar istilik tutumu və s.) tədqiq edərək bu məhlulların strukturu ilə bağlı ilk modeli verdilər [12, s.202]. Bu modelə görə elektrolit məhlullarında səthi yük sıxlığı böyük olan ionların ətrafında su molekullarından ibarət üç örtüyün olduğu qəbul olunur: 1) rabitə əmələ gətirən bağlı su, 2) strukturu təhrif olunmuş su, 3) ionun təsiri ilə cüzi olaraq polyarlaşmış normal su. Qeyd edək ki, birinci hidrat təbəqəsini ionla birbaşa bağlı olan su molekulları (dipollar) əmələ gətirirlər və bu su molekulları ionun ətrafında daha dayanıqlı yerləşirlər. İonların elektrostatik sahəsi, suyun həm kvazikristallik strukturunu yaradan su molekullarına, həm də hidrogen rabitəsində iştirak etməyən sərbəst su molekullarına təsir göstərir. Mövcud ion - dipol qarşılıqlı təsiri hesabına su molekulları yalnız müəyyən istiqamətlənməyə məruz qalırlar. Qeyd edək ki, bu istiqamətlənmə nisbətən dinamikdir və digər ionların elektrostatik sahələrinin təsiri ilə pozula bilər. İkinci hidrat təbəqəsində yerləşən suyun strukturu ionun ölçüsündən, səthi yük sıxlığından

və digər səbəblərdən asılı olaraq kifayət qədər pozulmuş olur. Üçüncü təbəqə olan su molekulları isə təmiz suya məxsus strukturu normal saxlamağa çalışır. Bu təbəqədə olan su molekulları ilə ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir ancaq dielektrik polyarlaşması xarakterli olur [9, s.225-226], [76, s.132-134]. Alimlərin fikrincə elektrolitlərin sulu məhlullarının strukturu bir-birindən fərqlənən üç qarşılıqlı təsir əsasında formalaşır: 1) ionlarla, onların yaxın ətrafında olan su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir, 2) ionların bir-birinə göstərdikləri qarşılıqlı təsir, 3) ionların elektrostatik sahəsinin sərbəst su molekullarına göstərdiyi qarşılıqlı təsir [9, s.225-226].

Alimlər elektrolitlərin sulu məhlullarının müxtəlif fiziki - kimyəvi xassələrini öyrənərkən hidratlaşma prosesini həm keyfiyyətcə, həm də kəmiyyətcə (hidratlaşma ədədini, hidratlaşma enerjisini) araşdırmağa cəhdlər etmişlər. Hidratlaşma ədədi dedikdə ionun ətrafında toplanan su molekullarının sayı başa düşülür [76, s.140-149]. Təbiidir ki, ionların ətrafında yerləşmiş əlaqəli (birinci hidrat təbəqəsi) və oriyentasiya olunmuş (ikinci və üçüncü hidrat təbəqəsi) su molekulları arasında hər hansı konkret sərhad qoymaq mümkün deyil. Buna görə də hidratlaşma ədədini təyin edərkən tədqiqat metodlarından asılı olaraq eyni bir ion üçün müxtəlif qiymətlər alınmışdır. Misal olaraq göstərək ki, Na^+ kationu üçün elmi ədəbiyyatda 71, 44.5, 16.9, 7, 4, 2, 1 qiymətlərinə rast gəlmək olur [9, s.225-226], [76, s.124]. Onu da qeyd edək ki, hidratlaşma ədədinin təyinində alınan ziddiyyətlər həmçinin hidrat təbəqəsində olan su molekullarının ətrafdakı su molekulları ilə mübadiləsi nəticəsində ionun ətrafının sabit qalmaması ilə də əlaqədar ola bilər. Bəzi müəlliflərin fikrinə görə hidratlaşma ədədi temperaturdan da asılıdır. Belə ki, yalnız aşağı temperaturlarda müəyyən hidratlaşma müşahidə oluna bilər, temperatur artdıqca ionlarla su molekulları arasındakı əlaqə kəskin zəiflədiyindən hidratlaşma ədədinin sayı da azalır [9, s.226].

Samoylov məhlulda ionun ətrafında su molekullarının yerləşməsini təhlil edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, hidratlaşma prosesi zamanı aşağıdakı səbəblərdən sistemin entropiyası azalır: a) ionların təsiri ilə məhlulun həcmnin azalması hesabına, b) hidrat təbəqəsindəki su molekullarının yürüklüklərinin azalması hesabına, c) ionun elektrostatik sahəsinin təsiri ilə suyun polyarlaşması hesabına. Samoylov hidratlaşma

prosesi ilə əlaqədar ionları iki qrupa bölmüşdür: 1) müsbət hidratlaşmaya malik olan ionlar, 2) mənfi hidratlaşmaya malik olan ionlar. O, su molekulunun ionun yanında yaşama müddətini τ ilə, iki su molekulunun bir yerdə olma müddətini isə τ_0 ($\approx 2 \cdot 10^{-10}$ san) ilə işarə edərək, göstərmişdir ki, τ/τ_0 nisbəti eksponensial xarakter daşıyır [9, s.227]:

$$\frac{\tau}{\tau_0} \approx \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.3.1)$$

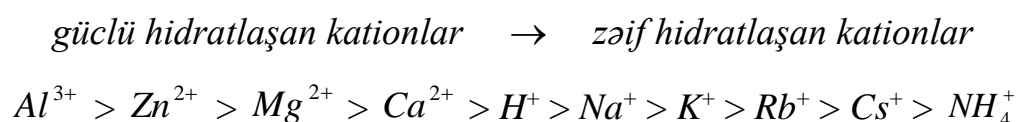
Burada ΔE -ionun təsiri ilə su molekullarının aktivləşmə enerjisinin dəyişməsidir, yəni potensial çəpərin hündürlüyünün dəyişmə enerjisidir, T -mütləq temperatur, k -Boltsman sabitidir. Əgər $\Delta E > 0$ olarsa, onda $\tau/\tau_0 > 1$ olur, su molekullarının ionun ətrafında effektiv bağlanması baş verir və yürüklüyü təmiz suda olduğu hala nəzərən azalır. Bu halda deyirlər ki, ion müsbət hidratlaşır. Əgər $\Delta E < 0$ olarsa, onda $\tau/\tau_0 < 1$ olur və su molekullarının yürüklüyü təmiz suda olduğu hala nəzərən artır [9, s.227]. Bu halda deyirlər ki, ion mənfi hidratlaşır. Təmiz su üçün $\Delta E = 4.5 \text{ kkal}$ olur. Temperatur artdıqca τ/τ_0 nisbəti azalır. Cədvəl 1.2.1-də qələvi metal ionlarının ion radiusları və bu ionlara uyğun τ/τ_0 nisbəti verilmişdir [9, s.228]. Samoylov müsbət hidratlaşmaya malik olan ionları strukturlaşdırıcı ionlar, mənfi hidratlaşmaya malik olan ionları isə struktur dağıdıcı ionlar adlandırmışdır. Aydınır ki, ionun strukturlaşdırıcı və ya struktur dağıdıcı olması keyfiyyət xarakteri daşıyır.

Cədvəl 1.2.1

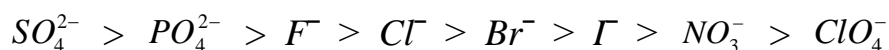
Qələvi metal və halogenid ionlarını üçün τ/τ_0 nisbəti

İon	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-
τ/τ_0	1.33	1.13	0.86	0.80	0.78	0.93	0.90	0.90

Bir çox tədqiqatlarda qeyd olunur ki, ionların suyun strukturuna göstərdikləri təsir ardıcılığı, Hofmeysterin liotrop sırasına uyğun gəlir [9, s.228], [198, s.5731-5733]. Hofmeyster sırasında kation və anionların nisbi yeri aşağıdakı kimidir [182, s.56-58], [227, s.3-7]:



güclü hidratlaşan anionlar → *zəif hidratlaşan anionlar*



Qeyd edək ki, Hofmeysterin liotrop sırası, ionların zülalları çökdürməsi qabiliyyətinə görə düzülüşüdür. İonların bu sıradakı yeri bir çox amillərdən (zülalların təbiətindən, mühitin turşuluğundan (pH), temperaturdan və s.) asılı olaraq dəyişə bilər [9, s.228].

Hidrat təbəqələrdə yerləşmiş su molekulları daima orada qalmırlar. Onlar ətrafdakı digər su molekulları ilə mütəmadi olaraq yerlərini dəyişirlər. Bu proses nüvə maqnit rezonansı və izotop mübadilə metodları ilə kationların hidrat təbəqələrində su molekullarının orta yaşama müddətinin (τ) təyini əsasında öz təsdiqini tapmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, kationun təbiətindən asılı olaraq τ -nın qiyməti xeyli geniş aralıqda dəyişir [9, s.229-230]. Məsələn, Cr^{2+} və Mn^{2+} kimi ion hidratlarında τ -nın qiyməti çox kiçik olur, yəni su molekullarının mübadiləsi çox sürətlə gedir. Cr^{3+} və Rh^{3+} kimi ion hidratlarında isə τ -nın qiyməti çox böyük olur, yəni su molekullarının mübadiləsi çox yavaş gedir. Bəzi tədqiqatçılar [66, s.186-187] diamaqnit duzların sulu məhlullarında deytronların relaksasiyasını öyrənərək göstərmişdir ki, Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ kationlarının təsiri ilə onların yaxın ətrafında yerləşən su molekullarının hərəkəti yavaşdır, K^+ , Cs^+ kationlarının təsiri ilə sürətlənir. Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , Na^+ və s. ionlarının müsbət, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- və s. ionlarının isə mənfi hidratlaşan ionlar [76, s.123-132], [315, s.7374-7376] olduqlarını bilərək, düşünmək olar ki, müsbət hidratlaşan ionlar suyu strukturlaşdırır, mənfi hidratlaşan ionlar isə suyun strukturunu dağıdır.

Yuxarıdakı təhlildən görüldüyü kimi, doğrudan da hidratlaşma prosesi müxtəlif ionların suyun strukturuna təsirinin ümumi fiziki mənzərəsini aydınlaşdırmağa imkan verir. Lakin qeyd edək ki, hidratlaşma prosesi baxımından ionların suyun strukturuna strukturlaşdırıcı və dağıdıcı təsirlərinə görə qruplaşmasında fikir ayrılıqlarına da rast gəlinir. Belə ki, bəzi tədqiqatlarda [351, s.645-648] suyun strukturuna güclü hidratlaşan ionların strukturlaşdırıcı, zəif

hidratlaşan ionların isə dağıdıcı təsir etməsi göstərilə də, bəzi tədqiqatçıların [333, s.1197] fikrinə görə güclü hidratlaşan anion və zəif hidratlaşan kation güclü stabil struktur, zəif hidratlaşan anion və güclü hidratlaşan kation isə zəif stabil struktur yaradırlar. Başqa bir işdə isə göstərilmişdir ki, radiusu K^+ ionunun radiusundan böyük olan kationlar və əksər anionlar suyun strukturunu dağıdırlar [227, s.4-6].

Samoylov və Askoçenskayaya görə, Na^+ (müsbət hidratlaşan) və K^+ (mənfi hidratlaşan) ionlarının hidratlaşmasının müxtəlif xarakteri, ehtimal ki, bu kationların bioloji spesifikliyində müəyyən rol oynayır [46, s.290-294], [76, s.123-132]. Uzun müddət hesab edilirdi ki, ion bilavasitə yaxınlığında yerləşən (birinci zona) su molekulları ilə güclü, ikinci zonada yerləşən su molekulları ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olur. Samoylova [56, s.82], [76, s.123-132] görə ion, ikinci zonadakı su molekullarını özünə çəkir, bu qarşılıqlı təsir zəif olsada, birinci və ikinci zonadakı su molekulları arasında mübadilə daim baş verir.

Belə bir mühim yanaşma var ki, ixtiyari xarici təsir zamanı su öz strukturunu mümkün olan ən az ehtimalla dəyişməyə çalışır. Bununla əlaqədar olaraq, bəzi ionlar (suyu özünə möhkəm birləşdirən) təmiz suyla müqayisədə, qonşu su molekulları arasındakı mübadiləni yavaşladırırlar. Bu cür proses əsasən Li^+ , Ca^{+2} , Mg^+ , F^- və s. ionları üçün xarakterikdir və müsbət hidratlaşma adlanır. Lakin bəzi ionlar sanki yaxın ətrafında olan su molekullarını itələyirlər və bu zaman təmiz suyla müqayisədə, qonşu su molekulları arasındakı mübadilə sürətlənir. Buna görə də su molekullarının ionların ətrafındakı nizamsızlığı artır. Bu cür proses əsasən K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , I^- və s. ionları üçün xarakterikdir və mənfi hidratlaşma adlanır [76, s.123-132]. Müsbət və mənfi hidratlaşmanın mahiyyəti ondan ibarətdir ki, müsbət hidratlaşan ionlarda ion və su molekulu arasındakı qarşılıqlı təsir iki su molekulu arasındakı qarşılıqlı təsirdən möhkəm olur, mənfi hidratlaşan ionlarda isə ion və su molekulu arasındakı qarşılıqlı təsir iki su molekulu arasındakı qarşılıqlı təsirdən zəif olur. Hal hazırda müsbət və mənfi hidratlaşma prosesi dərin fiziki əsaslara söykənir və çox saylı, tutarlı təcrübi işlərdə öz təsdiqini tapmışdır. Müsbət və mənfi hidratlaşmanı kəmiyyətcə xarakterizə etmək üçün müxtəlif cəhdlər olunmuşdur [76, s.130-131].

Elektrolitlər suyun "dağılmış", qeyri-elektrolitlər isə "strukturlaşmış"

hissəsində həll olur. Bu zaman bu hissənin strukturunda əhəmiyyətli dərəcədə sabitləşmə baş verir [73, s.3382], [144, s.8297]. Bu effekti boşluqların dolması və karkas boşluqlarındakı su molekullarının çıxarılması ilə izah etmək olar. Bəzi müəlliflər qeyd edirlər ki, boşluğu doldura bilən maddə suda pis həll olmalıdır və ionizə olunmamalıdır. Digər tərəfdən, belə maddə yüksək polyar olmalıdır və hidrogen rabitəsinə onun fasiləsizliyini kəsməməklə girməlidirlər [97, s.39-42].

Hesablamalar göstərir ki, hidratların karkas strukturunun sabitliyinə töhfəni "qonaq" molekulların su ilə dispersiya qarşılıqlı təsiri verir. Klatrat hidratların strukturunun daha böyük boşluqlarla stabilləşməsi ümumilikdə "qonaq" molekulların hidrat qəfəsi ilə bir növ kollektiv qarşılıqlı təsirinin sayəsində baş verir. Belə bir qanunauyğunluq müşahidə olunur ki, rabitə əmələ gətirən hidrofob maddələrin hidratlarında (inert qazlar, CH₄, Cl₂, N₂, O₂, CO₂) suyun miqdarı maksimal olur [313, s.2400-2402]. Molekulları donor və ya akseptor hidrogen rabitələri əmələ gətirən və suda az həll olan maddələr (alkanlar, tsiklik efirlər, ketonlar, spirtlər) klatrasiya tipinə görə az sayda suyu birləşdirir. Suda həllolan maddələrin kristallhidratlarında nisbətən daha az miqdarda su olur [300, s.3316]. Suyun miqdarı hidratlaşmış fenollar, aldehidlər, purinlər, aminturşular, peptidlər və karbohidratlar sırasına uyğun azalır [311, s.4600]. Su molekulları bir qayda olaraq, hidrogen rabitələri ilə yalnız hidrofil molekulların səthində aktiv mərkəzləri ilə əlaqələnir (donor və ya akseptor hidrogen rabitəsi ilə), yaxud üzvi və ya qeyri-üzvi karkaslarda kanal və boşluqların doldurulması funksiyasını daşıyırlar [256, s.488-494].

Suyun miqdarının azalması ilə hidratların stabilliyi artır. Əgər hidrofob maddələrin klatrat hidratları 0°C-də (nadir hallarda 10-15°C-də) parçalanırsa, o zaman zəif həll olan maddələr üçün parçalanma temperaturu çox vaxt 20-30°C və daha yüksək temperatura çatır [55, s.76-78], [337, s.9986]. Suda həllolan hidratlaşmış maddələr orta hesabla daha yüksək temperatura davamlıdırlar. Beləliklə, sulu məhlullarda qeyri-elektrolitlər karkasların möhkəmliyini artırır və suyun "kip yığılmış" hissəsinin miqdarını azaldır [289, s.16-20].

Aminturşuların, zülalların, nuklein turşuların və başqa bioloji birləşmələrin molekulları su ilə qarşılıqlı təsir xarakterinə görə kəskin fərqlənən atom qruplarından

təşkil olunmuşdur. Ona görə də biopolimerlərin hidrat örtüyü heterogendir. Bununla bərabər belə bir qanunauyğunluqlar müşahidə olunur: qeyri-polyar qruplar strukturlaşmış suyu stabilləşdirir, elektrik yükü daşıyan atom qrupları isə "stabilləşmiş maye su" ilə əhatə olunur. Əgər qeyri-polyar qruplar biomakromolekulda müntəzəm yerləşiblərsə, o zaman mübadilə effekti müşahidə olunur - makromolekulların qeyri-polyar qruplarında strukturlaşmış suyun stabilləşməsi güclənir [149, s.17-31], [300, s.3317-3318].

Suyun biopolimerlərlə qarşılıqlı təsir prosesində su molekullarının həm öz aralarında, həm də polimer makromolekulları ilə qarşılıqlı vəziyyətini tənzimləyən əsas faktor hidrogen rabitələridir [145, s.3438]. Bunu təsdiq edən bir neçə mülahizə var: 1) su-bütün canlı təbiətin ayrılmaz tərkib hissəsidir və onun bütün mövcud formaları hidratlaşmışdır, 2) suyun yalnız kristallik və maye fazaları tamamilə tetraedrik hidrogen rabitələri ilə birləşir, 3) su molekulları ilə biopolimer makromolekulları arasında hidrogen və digər qarşılıqlı təsirlər hesabına biopolimerlərin hidratlaşmış forması əmələ gəlir, hidratlaşmış su özünü kristal hidratlarda olduğu kimi göstərir, 4) hidratlaşmış zülallar minimal sərbəst enerjiyə malik olur [55, s.71-79], [239, s.10694].

Su molekulları sadəcə zülalların peptid qrupları ilə birləşməzlər, həmçinin peptid qrupları ilə su molekulları arasında hidrogen rabitələrinin yaranması uğrunda rəqabət yaranır [208, s.420-425]. Bu zaman zülal molekullarının alfa-spiralı hidratlaşma enerjisinin maksimum olması ilə xarakterizə olunur, bu da yaranan konformasiyanı polipeptid zəncirinin yarana biləcək digər konformasiyaları ilə müqayisədə daha üstün edir [43, s.62-67], [162, s.570-573].

Su molekullarının biopolimerlərin səthində fırlanma yürüklüyünün öyrənilməsi zamanı həlledici molekulları üç yerə ayrılır. Birinci qrupa tez reorientasiya olunan və "oturaq həyat" müddəti $t_d=10^{-11}$ san olan molekullar daxildir. Bu molekullar zülalın əsas zəncirilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşirlər və onlarla qeyri-polyar qruplar da qarşılıqlı təsirdə olur. İkinci qrupa $t_d=10^{-9}$ san olan molekullar daxildir. Bunlar çox güman ki, yüklənmiş qruplarla möhkəm əlaqədə olan su molekullarıdır. Üçüncü qrupa isə $t_d=10^{-6}$ san olan molekullar daxildir [172, s.95-126]. Həlledicinin bu

molekulları makromolekullarla əlaqədə olurlar və öz növbəsində fırlanmanın qarşısını alırlar. Güman olunur ki, zülalların hidrat örtüyünün əsas hissəsini yürüklüyü böyük olan su molekulları təşkil edir, yəni qeyri-polyar qruplara yaxın olan su molekulları [178, s.98-100]. Bəzi eksperimentatorlar hesab edirlər ki, bütün su bioloji substratın təsirinə məruz qalır və $t_d = 10^{-6}$ san-dən 10^{-11} san-yə kimi ayırd edilir [47, s.46-47].

Məhlulda su molekullarının ayrı-ayrı fərqli qruplarda təbiətini təyin etmək üçün bəzi struktur və energetik xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur [310, s.2829]. Müəyyən olunmuşdur ki, həlledicinin müxtəlif molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin enerjiləri arasındakı fərq nəzərə alınmayacaq dərəcədə azdır. Bundan əlavə, hesablamalar göstərdi ki, məhluldakı tipik su molekulu ətrafının xarakterindən asılı olmayaraq eyni sayda hidrogen rabitəsi əmələ gətirir [268, s.13245]. Müəyyən olunmuşdur ki, birinci hidrat örtüyündə su molekullarının sayı, hər bir su molekulunun ətrafında 5.75 (həcmli molekullar üçün), polyar qrup biomolekulların yaxınlığında 4.95 və qeyri-polyar molekulların yaxınlığında 4.70-ə bərabərdir [44, s.69-75]. Bu o deməkdir ki, biomolekulun birinci hidrat təbəqəsindəki və ümumi həcmdəki hər bir su molekuluna qonşu olan su molekullarının sayı təqribən eynidir. Qeyri-polyar qruplarda və həcmdəki su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrin orta sayı bərabər olur. Polyar qrupların ətrafında yerləşmiş həlledici molekulları üçün hidrogen rabitələri yarada bilən qonşuların orta sayı azalır. Çünki, su molekullarının öz aralarında hidrogen rabitələrinin yaranması baş verir [220, s.396-397].

Tədqiqatlar göstərir ki, həllolan maddənin suyun dinamik xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli təsiri, birinci hidat qatla məhdudlaşır, ayrı-ayrı funksional qrupların təsiri isə lokallaşır. Qeyri-polyar qruplar hidrogen rabitəsi yarada bilmir və məhz bu xüsusiyyət onları polyar qruplardan fərqləndirir. Qeyri-polyar qrupların yaxınlığındakı həlledici molekullarının yürüklüyü azalır. Bu, enerji baryerlərilə deyil, konfigurasiya (entropik) baryerlərilə əlaqədardır [303, s.2080].

Zülal molekullarının səthində suyun stabilləşməsi zamanı, strukturuna görə "buzu" xatırladan su təbəqəsi əmələ gəlir [161, s.903]. Buzabənzər və ya "birləşmiş" su, canlı orqanizmin funksiyonal fəaliyyətində vacib rol oynayır [149, s.17-31], [318,

s.210]. Zülal molekulunun hidratlaşmasının kəmiyyətə tədqiqi və alınmış nəticələrin təhlili prosesin ümumi mənzərəsini aydınlaşdırmağa imkan verir. Qeyd edək ki, hidratlaşmamış zülal molekulu ilə, məhluldakı zülal molekulu oxşar konformasiyaya malikdir [131, s.743], [327, s.8834]. Zülalların hidratlaşma prosesi bir neçə mərhələdən ibarətdir: 1) Su molekulları əvvəlcə daha çox ionlaşan qruplarla qarşılıqlı təsire girir. Bu möhkəm birləşmiş su, ümumi hidratlaşmış suyun təxminən 25%-ni təşkil edir. 2) Suyun miqdarının, zülalın miqdarının 0.1 hissəsi ətrafında olduqda polyar qruplara yaxın və zülal səthində yüklənmiş atomlara yaxın qruplaşan klasterlər yaranmağa başlayır. Ölçmələr (NMR, EPR, dielektrik relaksasiya) göstərir ki, burada suyun yürüklüyü, bütün həcmə müqayisədə nisbətən məhduddur. 3) 0.1q-dan 0.2-0.3q-a qədər suyun 1q zülalə nisbətində, hidrogen rabitəsilə əlaqəli mərkəzlərin hidratlaşması yekunlaşır. 4) Daha zəif qarşılıqlı əlaqələndən səth hissələri üzərində suyun konsentrasiyası, 0.4 zülal nisbətində olan çox təbəqəli örtük əmələ gətirir. Su-zülal sisteminin yürüklüyü kəskin artır. 5) Hidratlaşma dərəcəsinin 0.4-dən artıq olması heç bir termik xüsusiyyətli dəyişikliyə səbəb olmur. Su molekullarının lokal yerləşməsi bütün həcmdəki suya uyğun gəlir [7, s.27-31], [149, s.17-31].

Zülalların səthində toplanan suyun miqdarının müəyyən kritik qiymətinə qədər zülallar sıçrayışla "canlanır". Zülalların bu şəkildə fermentativ aktivliyi də sıçrayışla başlayır. Zülalın yeni strukturu onun səthinə birləşmiş su təbəqəsinin yaranması ilə müşayiət olunur. Zülalın səthində toplanan suyun miqdarının kritik qiyməti bir çox hallarda 1q zülalə 0,3q su uyğun gəlir [348, s.332-336]. Zülalların tərkib hissəsi olan su molekulları zülalın polyar qrupları arasında onun səthinə çıxan körpücükler yaradırlar, bu zaman zülal hərəkətli olmağa başlayır və onun sərtliyi azalır. Suyun miqdarının kritik qiymətindən sonra su molekullarının zülal səthində davamlı toplanması nəticəsində hidrat təbəqəsi bir qədər qalınlaşır, daha sonra isə öz xüsusiyyətlərinə görə adi suyu xatırladan su fazası formalaşır [266, s.2819].

Hidratlaşma prosesi zamanı makromolekulun su ilə təmas səthinin sahəsi, quruluşu, konfigurasiyası və hidrogen rabitələri yaratma qabiliyyəti böyük rol oynayır [301, s.203-224]. Qlobulyar zülalların ölçü və forması su klasterlərinə uyğundur [54, s.745]. Bu onlara bir-birilə birləşməyə və bizə "sitoplazmatik gel" kimi

məlum olan, yüksək inteqrasiya olunmuş zülal və həlledici ansamblı yaratmağa imkan verir. Qlobulyar zülalların səthində, aralarında hidrofob bölmələrdən ibarət kiçik "adacıqlar" yerləşmiş qeyri-müntəzəm polyar qruplar mövcud olur [295, s.856-863]. Ona görə də molekulyar birləşmələrlə müqayisədə, sıxılma zamanı hidratlaşma effektinin güclənməsi nəzərə çarpmır. Müəyyən edilmişdir ki, digər nukleotidlərin təsiri ilə müqayisədə, nuklein turşularının ikiqat spiralının müntəzəm quruluşunun suya əlavə təsiri mövcud deyil [272, s.281-295]. DNT molekullarının nəzərə çarpan nizamlayıcı təsiri onun spiral formasının buz qəfəsinə çox yaxşı uyğun gəlməsilə izah olunur. DNT-nin zülalla kompleksləşməsi zamanı strukturlaşmış suyun miqdarının artması nəzərə çarpmır, bu çox güman ki, baxılan biokompleksin hidrofob səthinin böyüməsilə əlaqədardır [181, s.7610-7620].

Bütün biomolekullar ətrafındakı suyu strukturlaşdırmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Belə ki, polisaxaridlər yüksək hidrofilliyə malikdir və hidratlaşma prosesi həm kristallik, həm də amorf hissələrdə baş verir [233, s.10543]. Kristallitlərdə yerləşmiş hidrat su polisaxaridlərin skeletinin konformasiyasına təsir göstərə də bilər, göstərməyə də. Əksər hallarda suyun olması elementar hissəciyin ölçüsünə təsir edir. Göstərilmişdir ki, hidratlaşmış polisaxaridlərdə su molekulları, müəyyən səth və formada klasterlərdə toplanır. Bu zaman makromolekul simmetriyasına uyğun spiral forma əmələ gələ bilər. Bu cür hidratlaşma yüksək strukturlu maddələr üçün xarakterikdir. Su molekullarının "yastı vərəqələr" quruluşunu alması ilə gedən hidratlaşma prosesi də mümkündür. Bu proses öz növbəsində maddənin əhəmiyyətli dərəcədə sıxılmasına və ya genişlənməsinə gətirib çıxarır və strukturlaşmanın qarşısını alır. Bu halda hidratlaşmış su, su və polisaxaridin təbəqələri arasında yerləşmiş olur [210, s.1199-1203].

Fosfolipidlərin bitəbəqələri yaxınlığındakı suyun özünə məxsus strukturu mövcuddur. Müəyyən olunmuşdur ki, bitəbəqənin səthinə ən yaxın su molekulu, fosfolipid molekullarının polyar başcıqları ilə hidrogen rabitəsi yaradır. Bu zaman isə polyar başcıqlarla yaranmış təbəqənin içərisinə su molekullarının bir hissəsi daxil olur, digər hissəsi isə birləşmiş suyun birinci xarici qatını əmələ gətirir. Bu xarici qat faktiki olaraq, orientasiya olunmuş tək qat su molekullarının səthində adsorbsiya

olunmuş kimi görsənir. Su molekullarının orientasiyası fosfolipid səthlə müəyyən olunur. Ancaq, su səthinin monotəbəqəsi tamamilə orientasiya olunmuş deyil, belə ki, hər bir su molekulu dörd istiqamətdə hidrogen rabitəsi yarada bilər. Buna uyğun olaraq monotəbəqədə dörd müxtəlif orientasiyalı molekullar mövcud olur [237, s.140-144], [257, s.114709].

Tədqiqatlar göstərir ki, birincü monotəbəqənin molekulları kifayət qədər tez-tez orientasiya olunur, fosfolipid bitəbəqəsi səthinə perpendikulyar ox ətrafında dönərək yenidən orientasiya olunur. Birinci monotəbəqədən başlayaraq digər monotəbəqələrə getdikcə su molekullarının orientasiyası və nizamsız düzülüşü daha az nəzərə çarpır. Dördüncü-beşinci monotəbəqədən və ya 12-15 Å məsafədən sonra fosfolipid səthi ilə müəyyən olunan orientasiya heç cür müşahidə olunmur. Bu məsafələrdə su, həcmdəki adi sudan heç bir xüsusiyyəti ilə fərqlənmir. Əlaqəli suyun bütün təbəqələrindəki su molekulları öz aralarında tez-tez (10^4 san^{-1} tezliyi ilə) mübadilə edirlər. Bu mübadilə həcmdəki suyla kifayət qədər yavaş (10^2 san^{-1} tezliyi ilə) gedir [47, s.11-12].

Fosfolipid molekullarının karbohidrogen "quyruqları" su ilə kifayət qədər qeyri-adi şəkildə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu qarşılıqlı təsir xüsusi ada malikdir və "hidrofob qarşılıqlı təsir" adlanır. Hidrofob qarşılıqlı təsirin fiziki təbiəti hələ tamamilə öyrənilməyib [7, s.27-31], [257, s.114709]. İstənilən karbohidrogen radikalları suda pis həll olurlar və su ilə əlaqə yaratmaqdan qaçmağa can atırlar. Hidrofob qarşılıqlı təsirin özünəməxsusluğu ondadır ki, karbohidrogenlərin suda həll olma enerjisinin artması ilə deyil, entropiyanın azalması ilə şərtlənir. Ona görə də, temperaturun yüksəlməsi ilə karbohidrogenlərin həll olması zəifləyir [7, s.27-31]. Qeyd etmək vacibdir ki, heç bir spesifik hidrofob qarşılıqlı təsiri mövcud deyil. H_2O və $(\text{CH}_2)_n$ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir adi Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiridir. Ancaq, su molekulları öz aralarında müəyyən molekulyar struktur formalaşdırır. Ona görə də digər maddə molekullarının bura daxil olması, onun strukturunun dəyişməsinə gətirib çıxarır. Görünür karbohidrogen molekulları və karbohidrogen radikalları su karkasının boşluqlarında yerləşirlər və ümumi strukturu nizamlayırlar, bu da öz növbəsində sistemin entropiyanın azalmasına səbəb olur [7, s.27-31].

Hidrofob effektlər nəticəsində bioloji membranların bitəbəqə strukturları formalaşır. Hidrofob qarşılıqlı təsirlərin qlobulyar zülalların konformasiyasının stabilləşməsində də çox mühim rolu var [225, s.4122], [171, s.108]. Zülalların müxtəlif qruplarının su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində, zülal qlobulasının içərisinə hidrofob aminturşu qalıqları daxil olaraq "hidrofob nüvə" yaradır, bu da onun səthində polyar qalıqların üstünlük təşkil etməsinə gətirib çıxarır. Hesablamalar göstərir ki, 120-dən artıq qalıqı və bir hissə polyar aminturşuya (20%) sahib olan spesifik qlobula üçün qlobulanın bütün səthi aminturşu qalıqlarıyla (polyar) dolu olmalıdır. Lakin, bu hesablamalar makromolekul çərçivəsində hidrofob neytral qrupların ayırd edilməsinin statistik xarakterini nəzərə almır. Bu onların səthə və ya qlobula daxilinə daşınmasının sərbəst enerjisi ilə müəyyən olunur [295, s.856-863].

Eksperimentlər göstərir ki, bir çox qlobulyar zülallarda, səthdəki qeyri-polyar hidrofil aminturşu qalıqları, zülalın içərisindəkilərdən sayca daha çoxdur. Belə ki, zülal qlobulalarında olan qeyri-polyar aminturşu qalıqlarının sayı səth və daxili hissədə uyğun olaraq papaində 57 və 38, ribonukleazada 27 və 16, subtilizdə 49 və 59, lizosimdə 32 və 16 olur. Lizosimin səthindəki qeyri-polyar qalıqların 8-i tamamilə su mühitində yerləşir [234, s.704-706]. Həmçinin qeyd edək ki, zülal qlobulası içərisində "hidrofob-nüvə"-nin mövcudluğu eksperimental təsdiqini tapmayıb, lakin, makromolekul daxilində bir neçə hidrofob hissə tapılıb [239, s.10694], [295, s.856].

Zülalların daxilində müəyyən miqdarda (bir neçə onluq) su molekulları var və onların yerləşmə vəziyyəti rentgenostruktur analiz metodu ilə müəyyən olunub [301, s.203], [334, s.15-25]. Su, zülal qlobulalarının içərisində müxtəlif rollar oynaya bilər. Belə ki, hər hansı sərbəst həcmələri doldura bilər, və ya bioloji reaksiyanın gedişində zülalın konformasiyasının dəyişməsinə aktiv təsir edə bilər [60, s.407-411], [148, s.7673]. Zülal səthindəki su molekulları, adi haldakı su molekulları ilə müqayisədə daha az yürüklüyə malik olurlar. Tətbiq olunan qurutma metodları ilə zülallara birləşmiş su molekullarını tamamilə təmizləmək olmur. Belə ki, vakuumda 48 saat qurutmadan sonra zülallar öz kütləsinin sadəcə 1%-ni itirir. Daha çox miqdarda suyun çıxarılması zülal makromolekulunun destruksiyasına gətirib çıxarır. Yüksək

vakuumun təsiri ilə suyun zülaldan çıxarılması bir sıra kristallik fermentlərin hissəvi ipaktivləşməsinə gətirir. Bu qədər suyu zülaldan çıxarmaq kifayət qədər çətindir, bu çxış kanallarının mövcud olmaması deməkdir. Su mühitində isə zülal birləşmiş və ətrafdakı su molekulları arasında mübadilə rahatlıqla baş verir [342, s.1-6].

Zülalların quruluşunun labilliyi, zülal makromolekullarının daxilində liqandların diffuziyası üçün vacibdir, bu isə zülalın əhatə olunduğu mühitin özlülüyündən asılıdır [122, s.517-521], [314, s.6490]. Zülalların molekulyar dinamikası modelləşdirilmişdir və göstərilmişdir ki, zülallarda daxili hərəkətlər diffuziya xarakterlidir, makromolekul daxilində sərbəst həcmələr yaranır və su molekullarını özünə birləşdirmiş ayrı-ayrı molekulyar qrupların hərəkəti fluktasiyasının korrelyasiyası hesabına olur [203, s.8359], [229, s.263]. Zülal makromolekulları daxilində minimal miqdarda suyun mövcudluğu onların öz bioloji funksiyalarını yerinə yetirilməsi üçün vacib şərtədir. Bu fakt, zülalın sulu məhlulda və kristallik vəziyyətdə strukturunun yaxınlığı haqqındakı məlumatları inkar etmir. Bu zülalın statik strukturu ilə əlaqədardır. Lakin onun funksionallığı konformasiyasının dəyişməsilə əlaqədardır. Bu dəyişmə su mühitində baş verir. Su, bir növ zülalın dinamik strukturunu şərtləndirir və onun bioloji proseslərdə iştirakına şərait yaradır. Makromolekulun strukturuna təsirin ikili xarakteri mövcuddur: stabilləşdirən və zəiflədən. Qlobulyar zülalların strukturunu hidrofob qarşılıqlı təsirlər stabilləşdirir, makromolekul daxilindəki su molekullarının hidrogen rabitələri uğrunda rəqabəti isə zəiflədir [157, s.125].

DNT makromolekulunda suyun ikili xarakteri rolu nəzərə çarpır. İkiqat spiral əmələ gətirən DNT makromolekulları arasında su az miqdarda olduqda onlar yüksək möhkəmliyə malik olurlar. Bu spiralın "əridilməsi" üçün nümunəni 55⁰C-də uzun müddət qızdırılması lazım olur. Nisbi rütubətin $p/p_0=0,3$ və daha böyük qiymətə qədər artması, prosesin sürətinin kəskin artmasına gətirib çıxarır. Görünür, suyun miqdarının artması nəticəsində hidrogen rabitələri uğrunda rəqabət başlayır. İkiqat spiraldə maksimal destabilləşmə effekti $p/p_0=0,66$ -da baş verir [100, s.521-530], [164, s.283-292]. Nisbi rütubətin davamlı şəkildə artması əks effekt verir. İkiqat spiralın ərimə sürətinin daha çox azalması görünür, o səbəbdən olur ki, bu cür

strukturların stabilləşməsində iştirak edən su molekulları makromolekulların içərisindən yox, xaricindən çıxır. Ehtimal olunur ki, hidrogen rabitələrilə birləşmiş bu tip su molekulu qrupları, hidrofob effektlərin yaranmasını şərtləndirir. Suyun bu tip ikili effektləri həmçinin hüceyrə səviyyəsində də üzə çıxır. Müxtəlif nisbi rütubətdə mikroorqanizmlərin məhvolma sürəti maksimuma çatır [100, s.521-530].

Su-biopolimer sistemlərində qarşılıqlı təsirlər yalnız makromolekulun suyun strukturuna bir istiqamətli təsiri ilə məhdudlanır. Suyun da biopolimer makromolekullarına təsiri nəticəsində makromolekulun ölçüləri, konformasiyası dəyişir. Mühit makromolekulun bir çox fiziki-kimyəvi xassələrinə təsir edir və onun funksiyalarını dəyişir. Bununla yanaşı, kifayət qədər işlər [148, s.7673], [201, s.285] var ki, orada suyun zülalın strukturuna stabilləşdirici təsiri fikri tənqid olunur. Bəzi müəlliflər [103, s.742], [301, s.203] qeyd edir ki, suyun təsiri zülal strukturunun stabilləşdirməsi üçün kifayət deyil. Buna əsas olaraq zülalın hidrofobluq və termostabillik faktorları arasında korrelyasiyanın olmamasını göstərirlər. Bu cür ziddiyyətlər istifadə olunan metodların məhdud imkanları və onların qeyri-korrekt interpretasiyası ilə şərtlənir. Suyun bioloji və digər dispers sistemlərdə vəziyyətinə həsr olunmuş işlərin nəticələrinin analizi o nəticəyə gətirir ki, həll olmuş maddələrin yaxınlığında qonşu su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin xüsusiyyətləri pozulur. Digər zərrəciklərlə qarşılıqlı təsir nəticəsində dörd hidrogen rabitəsini saxlaya bilən əlaqəli suda da struktur xüsusiyyətləri dəyişir. O soyudulma zamanı donmur və növbəti qızdırılma zamanı isə ərimir. Əlaqəli su daha kiçik dielektrik nüfuzluğuna, kiçik sıxılmaya və böyük sıxlığa malik olur [68, s.79-85]. Su molekulları nə qədər düzgün orientasiya olunarsa, bu dəyişikliklər bir o qədər çox nəzərə çarpır. Ona görə də makromolekulyar təbəqədəki suda bu dəyişikliklər daha aydın nəzərə çarpır [270, s.355].

Əlaqəli suyun xüsusi fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərilə əlaqədar, onun müəyyən olunması üçün müxtəlif terminlər mövcuddur: immobilizə olunmuş, dondurula bilməyən, hidrat, orqanizə olunmuş, nizamlanmış, konstitutsiyon, absorbə olunmuş. Bu terminlərdən hər birinin mənşəyi nəzəri alt fikirlərdən və tədqiqat metodundan asılıdır. Ona görə bu terminlər hər zaman sinonim olmur. Beləliklə, donmayan suyun

miqdarı, makromolekulların yürüklüyündən və ölçüsündən asılıdır. "Əlaqəli su" assosiasiya olunmuş suyu izah etmək üçün işlədilən termindir. "Həcmli" və ya "sərbəst" su, suyun digər maddələrlə assosiasiya olunmayan və öz təmiz su xassələrini qoruyub saxlayan hissəsidir [7, s.38], [76, s.60-62]. Əlaqəli suyun kəmiyyətə miqdarı haqqında kifayət qədər ziddiyyətli məlumatlar var. Bəzi işlərdə [143, s.13327] göstərilir ki, hüceyrədə əlaqəli suyun miqdarı çox deyil. Bəzi tədqiqatçıların [42, s.69-72] fikrinə görə əlaqəli suyun payına ümumi suyun 4-5%-i düşür, digərlərinin [102, s.22-29] fikrinə görə isə bu 10-16% təşkil edir .

Bir sıra müəlliflər əlaqəli suyun iki fraksiyasının (möhkəm və zəif əlaqəli) mövcud olması barədə ehtimallar irəli sürürlər [191, s.490]. Qeyd edək ki, bu cür yanaşma tərzı sərbəstdir. Bu cür yanaşma adətən sistemin müxtəlif eksperimental metodlarla tədqiqi zamanı əlverişli olur. Molekulyar səviyyədə əlaqəli suyun miqdarının müəyyənləşdirilməsində də iki yanaşma mövcuddur. Birinci yanaşmaya görə, makromolekulların stabilləşmə təsiri, həll olunan molekulun səthindən əhəmiyyətli məsafəyə yayılır [149, s.17-31]. İkinci yanaşmaya görə isə, su biomakromolekulları ilə möhkəm birləşmiş molekulyar təbəqə sayı nisbətən azdır, cəmi 1-2 molekulyar təbəqə olur [102, s.22-29]. Bernal hesab edirdi ki, zülal hissəciklərinin səthində yüksək orqanizasiya dərəcəli su strukturu bəzən 10-20Å qalınlığına çatır, bu isə hidratlaşmış zülal molekulu kütləsinin 30%-ni təşkil edir. Bunun arxasında isə 100Å-ə qədər məsafədə su molekulları hələ də müəyyən qədər orientasiya olunmuş qalırlar, odur ki, hətta onların arasında ionlar qalsa belə, onlar sərbəst yer dəyişmə edə bilmirlər [149, s.17-31].

İQ-spektroskopiya metodu ilə polisaxaridlərdə suyun iki hidratlaşma təbəqəsinin mövcud olduğu və polimerlərdə nisbi rütubətin 50%-dən və 98%-ə qədər dəyişdiyi müəyyənləşdirildi [349, s.13127]. Bəzi müəlliflər [105, s.114] qeyd edir ki, suyun polyar mərkəzlərlə birləşməsi üçün 1q zülala 0.27q su kifayət edir. Makromolekul səthinin tam qopması üçün isə bu nisbət 0.38q/1q (təqribən 1 molekul zülala 300 molekul su) olur. Beləliklə, proses mərhələli şəkildə gedir. Suyun hidrofob səthə yaxın yerləşməsi energetik olaraq sərfəli olmadığı üçün, o hidrofil birləşmə üzərində həcmli suyun yaranmasından sonra ortaya çıxır [76, s.305]. Qlobulyar

zülalların səthində hidratlaşma mərkəzləri qeyri-mütəmadi yerləşdiyi üçün bu mərkəzlər, suyun yalnız bir-iki molekulyar təbəqəsində müntəzəm strukturlu suyun qalınlığı boyunca yayılması üçün matrs rolunu oynayır [348, s.332-336].

Göründüyü kimi, suda həllolan maddələrin suyun strukturuna təsirinə münasibət alimlər tərəfindən birqiymətli qarşılanmamışdır. Qeyd edək ki, bu məsələnin həlli böyük elmi və praktik əhəmiyyətə malik olması ilə yanaşı olduqca çətin və ziddiyyətlidir. Hesab edirik ki, bu məsələ hələ uzun illər öz aktuallığını saxlayacaq. Sonda bütün deyilənləri ümumiləşdirərək aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar: 1) tərkibində həm elektrolitlər, həm də qeyri-elektrolitlər olan məhlulun strukturu suyun strukturundan fərqlənir, 2) maddələr iki qrupa bölünürlər: suyu strukturlaşdıran maddələr və suyun strukturunu dağıdan maddələr, 3) elektrolitlərin suyun strukturuna təsir ardıcılığı Hofmeyster sırası ilə üst-üstə düşür, 4) ionların və polimerlərin hidratlaşması prosesinin müxtəlif metodlarla tədqiqi birqiymətli deyil, hidratlaşma ədədinin qiyməti tədqiqatçının yanaşmasından və eksperimental metodlardan asılıdır.

1.4. Su-PEQ sistemlərinin fiziki kimyəvi xassələrinin müxtəlif metodlarla tədqiqi

Polietilenqlikol (PEQ) bir çox sənaye sahələrində (yeyinti sənayesində, farmakologiyada, kosmetologiyada, biotexnologiyada və s.) geniş istifadə olunan sintetik, xətti polimerdir (şəkil 1.4.1) [101, s.48], [174, s.339]. PEQ-in orta molekül kütləsinin 200 (atom kütlə vahidlərində) ilə on minlər arasında dəyişən müxtəlif fraksiyaları mövcuddur. Otaq temperaturunda, molekül kütləsi 600-dən kiçik olan PEQ-lər rəngsiz özlü maye halında olur, molekül kütləsi 800-dən böyük olan PEQ-lər isə ağ rəngli mum halında olur. PEQ-in bütün molekül kütləli fraksiyaları suda yaxşı həll olur [168, s.64]. Maye halında olan PEQ-lər suda bütün nisbətdə həll olur, bərk halda olan məsələn, molekül kütləsi 2000 olan PEQ 20°C temperaturda suda təxminən 60% həll olur. Kiçik molekül kütləli PEQ-lər uçucu deyil və həm özləri,

həm də sulu məhlulları yaxşı həlledici kimi istifadə edilə bilər. PEQ-in müxtəlif fraksiyaları zülalların çökdürülməsində, nuklein turşularının və polinukleotidlərin konformasiya dəyişmələrində, ikifazlı su-polimer sistemlərinin yaranmasında və s. istifadə olunurlar [7, s.138], [123, s.200-201], [352, s.49]. PEQ bağlayıcı, qatılaşıdırıcı, stabilləşdirici kimi xüsusiyyətlərə malikdir. Odur ki, PEQ, nümunənin əsas elementi kimi, hidrofob qruplarla kovalent rabitə ilə birləşərək qeyri-ion səthi aktiv kimyəvi birləşmələrin alınmasında, bəzi yeyinti məhsullarının hazırlanmasında, asılqan hissəciklərinin koagulyasiyası üçün, inyeksiya zamanı hidrodinamik müqavimətin azaldılması məqsədilə, aqroximikatlarda suda həll olan örtüklə örtülməsində, boya və latekslərdə bağlayıcı, həmçinin qatılaşıdırıcı kimi də sənayenin bir çox sahələrində istifadə olunurlar [168, s.64], [282, s.203]. Qeyd edək ki, PEQ-in istifadəsi və təsir imkanları əksər hallarda su mühitində olur. Odur ki, PEQ əsaslı sulu məhlulların ədəbiyyatda məlum olan bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrinin müxtəlif metodlarla tədqiqi haqqında müəyyən məlumatlar verək.



Şəkil 1.4.1. PEQ makromolekulu

PEQ-i suda həll etdikdə suyun əksər fiziki-kimyəvi xassələri əhəmiyyətli dərəcədə dəyir. PEQ-in suda məhluluna ya iki komponentdən ibarət olan birfazlı homogen sistem kimi ya da sərbəst sudan və hidratlaşmış PEQ makromolekullarından ibarət olan iki fazlı sistem kimi baxmaq olar [168, s.66], [194, s.694]. Əksər hallarda fərz edilir ki, PEQ-in bioloji effektləri onun bioloji sistemlərdə su mühitinin xassəsinə göstərdiyi təsirlə əlaqədardır. PEQ-in sulu məhlullarının NMR metodu [65, s.44-49] və başqa metodlarla [141, s.373-374], [205, s.6599] tədqiqi göstərmişdir ki, polimer zəncirinin hər bir oksigen atomu 16 su molekulunu özünə bağlayır və polimer zəncirinin yaxın ətrafında suyun yüksək dərəcəli oriyentasiyası müşahidə olunur. Ona görə müəlliflər hesab edirlər ki, PEQ

suya bir neçə layda strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Ueberreyterin tədqiqatlarına görə isə PEQ məhlulda həcmi suyu dağdır və bu təsir polimerin molekul kütləsindən asılıdır. PEQ-in fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunu artırmasını göstərən nəticələr belə bir mülahizə irəli sürməyə imkan verir ki, doğurdan da PEQ-in makromolekula yaxın bir neçə təbəqəyə strukturlaşdırıcı təsir göstərməsi məhlulun həcmindəki suyun dağılması ilə müşayiət olunur [7, s.90].

Polimer makromolekullarının məhlulda konformasiyasını və ölçülərini müəyyən etmək üçün istifadə olunan metodlardan biri də viskozimetriya metodudur [111, s.1240], [126, s.453], [156, s.183]. Bu metodda makromolekulun konformasiyası və ölçüləri məhlulun xarakteristik özlülüyü təyin olunduqdan sonra müxtəlif ifadələrdən istifadə etməklə müəyyən edilir [124, s.485-486], [230, s.23-32]. Müxtəlif molekul kütləli (2000, 4600, 8000, 10000) PEQ-lərin sulu məhlullarının 25, 30, 35 və 40°C temperaturlarda özlülüyünün təcrübi qiymətləri əsasında həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun bir sıra termodinamik kəmiyyətləri hesablanmışdır [282, s.203]. Həyacanlanmamış makromolekul üçün θ -sabitini (K_θ) ekstrapolyasiya etməklə, Kurata-Stokmayer-Fiksmen, İmagaki-Suzuki-Kurata və Berri tənliklərindən müəyyən edilmişdir. Baxılan sistem üçün temperatur 25°C-dən 40°C-yə kimi artdıqda hidrodinamik genişlənmə faktoru, həyacanlanmamış makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə və uzağa təsir parametri azalır. $(1/2-\chi)$ kəmiyyətinin temperaturdan asılılığına əsasən θ temperaturu təyin edildi və müəyyən olundu ki, θ temperaturunun orta qiyməti 323 ± 4 K olur, tədqiq olunan temperatur intervalı üçün ekstrapolyasiya və interpolasiya yolu ilə ikinci viral əmsal təyin edilmişdir. Duru PEQ məhlulları üçün termodinamik qarşılıqlı təsir parametri entalpiya və entropiya qarşılıqlı təsir parametrlərinin cəmi şəklində qiymətləndirilmişdir. İşdə alınmış nəticələr PEQ və su molekulaları arasında yaranan hidrogen rabitələri əsasında izah olunmuşdur [282, s.203].

[284, s.859] işində su-PEQ-(MgSO₄, ZnSO₄, Al₂(SO₄)₃) sistemlərinin normal atmosfer təzyiqində və 298,15 K temperaturda sındırma əmsalı, dinamik özlülüyü və sıxlığı tədqiq edilmişdir. İşdə iki və üç komponentli sistemlərə baxılmışdır və PEQ-in 300, 400, 600 molekul kütləli fraksiyaları götürülmüşdür. Təcrübi qiymətlər əsasında

tədqiq olunan sistemlərin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi, suda PEQ-in xüsusi molyar həcmi və izafi molyar həcmi hesablanmışdır. Kationların məhlulların sındırma əmsalına, dinamik özlülüyünə, sıxlığına, özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinə, suda PEQ-in xüsusi molyar həcminə və izafi molyar həcminə təsiri araşdırılmışdır. [324, s.1567] işində PEQ-in və Li_2SO_4 -ün sulu məhlullarının kinematik özlülüyü, sıxlığı, sındırma əmsalı və elektrik keçiriciliyi müxtəlif temperaturalarda (278.1, 298.1, 308.1 və 318.1 K) təcrübi olaraq təyin olunmuşdur. Bu kəmiyyətlərin müxtəlif temperaturalarda konsentrasiyadan asılılıqları göstərir ki, sıxlığın və sındırma əmsalının asılılığı xətti, kinematik özlülüyün və elektrik keçiriciliyin asılılığı isə qeyri xəttidir. İşdə tədqiq olunan məhlullar üçün təcrübi təyin edilmiş kəmiyyətlərin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılıqlarını yaxşı təsvir edən tənliklər verilmişdir.

Elə üzvi maddələr var ki, suda zəif həll olurlar. Bu da suyun həlledici kimi geniş istifadə imkanlarını məhdudlaşdırır. Üzvi maddələrin suda həllolma qabiliyyətini artırmaq üçün suya səthi aktiv maddələr, digər həlledicilər və s. əlavə edilir. Bu isə sulu məhlulların alternativ həlledicilər kimi istifadəsini artırır [168, s.66]. Məsələn, dielektrik nüfuzluğunu azaltmaqla, su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin enerjisini zəiflətməklə üzvi birləşmələrin həllolma qabiliyyətini xeyli artırmaq mümkündür. Eckert və başqaları bu işlərin geniş istifadə olunmasının əhəmiyyətli və ekoloji cəhətdən zərərsiz olduğunu vurğulayırlar [184, s.313]. PEQ suda həll olduqda məhlulun polyarlığı azalır. Bu səbəbdən PEQ-in sulu məhlulunda su ilə PEQ birgə daha yaxşı həlledici kimi hesab edilə bilər. Üzvi maddələrin həllolma qabiliyyətinin ardıcıl olaraq artması üzvi sintezdə PEQ-in həlledici və faza keçidinin katalizatoru kimi istifadə edilməsinə səbəb olmuşdur [335, s.77].

PEQ əsaslı iki fazalı sistemlər, suda PEQ-in və digər polimerlərin, bəzi duzların həll edilməsi nəticəsində əmələ gəlir [325, s.1203]. PEQ-su-duz ikifazalı sistemlərində maddələrin paylanması xarakteri onların polimer-polimer-su sistemlərində paylanma xaraktri ilə çox oxşardır. Məsələn, hər iki halda paylanma polimerin molekul kütləsindən, faza əmələgətirən duzun təbiətindən, polimerin və duzun konsentrasiyasından, pH-dan və müxtəlif əlavələrin təbiətindən asılıdır [296,

s.1425]. Polimer-duz-su ikifazalı sistemlərin polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərdən əsas fərqlərindən biri də fazalararası səthi gərilmənin qiymətinin böyük olmasıdır. Bu isə polimer-duz-su ikifazalı sistemin tarazlıqda olan fazalarının fiziki-kimyəvi xassələri arasındakı fərqin polimer-polimer-su ikifazalı sistemdəki fərqdən daha böyük olması deməkdir. Qeyd edək ki, həm qeyri-üzvi elektrolit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ PEQ-in suda məhlulunda su fazasını, həm də polimer elektrolitin su fazasını elektrolitdən sıxışdırıb çıxarır. PEQ-in sulu məhlulunun ammonium sulfat vasitəsilə sıxışdırıb çıxarılması prosesi polimerin molekul kütləsi artdıqca güclənir. Bu deyilənlər, polimer-qeyri-elektrolit-su ikifazalı sistemləri ilə yanaşı ion daşımayan polimer-polimer-su ikifazalı sistemlər üçün də doğrudur [7, s.227].

Polimerin qeyri-elektrolitlərin sulu məhlulları ilə qarışdırdıqda ikifazalı sistem əmələ gətirməyinə həsr olunmuş elmi işlərin nəticələri burda hallarda ziddiyyət təşkil edirlər [192, s.5031]. Məsələn, işində göstərilmişdir ki, PEQ-lə K, Na və s. sulfatların sulu məhlullarının qarışıqlarında ikifazalı sistemlər əmələ gəlmir. Daha sonra [135, s.25-31]-də göstərilmişdir ki, ammonium və qələvi metalların xloridlərinin sulu məhlulları da PEQ-lə ikifazalı sistem əmələ gətirmirlər. BDU-da Məsimovun rəhbərliyi ilə aparılan tədqiqat işlərinin [7, s.220] nəticələri göstərmişdir ki, PEQ aşağıdakı duzların sulu məhlulları ilə qarışdırıldıqda ikifazalı sistemlər əmələ gətirirlər: NaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Li_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , K_3PO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaNO_3 , NaNO_2 .

Dekstran-PEQ-su sistemlərində PEQ-in molekul kütləsi sabit saxlanılmaqla müxtəlif miqdarda oksipropil qruplar olan dekstranlarla ($M_d=500$) ikifazalı sistemlərin tədqiqi göstərmişdir ki, dekstranda hidrofob qrupların sayı çox olduqda polimerin PEQ-lə uyarlaşması artır [7, s.56]. Alınan nəticələr göstərir ki, temperaturun artması tarazlıqda olan fazaların polimer tərkiblərini kəskin dəyişdirir və dekstran-PEQ ikifazalı sistemində polimerlərin fazalara ayrılması üçün lazım olan cəm konsentrasiyasının qiyməti temperatur artdıqca artır [194, s.694].

PEQ məhlullarının reaksiya mühiti kimi müzakirəsi zamanı böyük əhəmiyyət kəsb edən məsələlərdən biri sulu məhlulların polyarlığına PEQ-in təsiridir. Məhlulun polyarlığı tez-tez dəyişir və bəzi həssas polyar maddələrin solvatoxromatik

xassələrinə, xüsusən də Riçardın betainə istinad etməklə yaratdığı E_T polyarlıq şkalı ilə ölçülür [218, s.2523]. Müəyyən olunmuşdur ki, PEG (6000) - dekstran (500) sistemi üçün $E_T(30)$ qiymətinə çox yaxın olur (təmiz suyla müqayisədə bir qədər az) və polimerin konsentrasiyasının artması ilə azalır [353, s.1-7]. PEG (2000) - K_3PO_4 sistemində isə E_T -nin qiyməti kritik nöqtədə sudan xeyli aşağı olur və PEQ ilə zəngin fazada fazaya ayrılma artdıqca azalır [219, s.137].

Qeyri-polyar CH_2 qrupu üçün həlledici mühitin nisbi yaxınlığı - ΔG_{CH_2} , müxtəlif üzvi həlledicilərin və müxtəlif sulu polimer məhlullarının həlledici xüsusiyyətlərini ölçmək üçün də istifadə edilmişdir [141, s.8411], [219, s.137]. Bu miqyas mühitin polyarlığı ilə əlaqəli deyil, boşluğun əmələ gəlməsinin sərbəst enerjisi və ya koheziya enerji sıxlığı ilə əlaqədardır. PEQ, kalium fosfat və su bir-biri ilə qarışdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı maye sistem əmələ gətirirlər. Belə sistemdə aşağı faza duzla, yuxarı faza isə PEQ-lə zəngin olur. Bəzi hallarda polimerlərin biri və ya hər ikisi çökərək bərk faza əmələ gətirirlər [7, s.56]. PEQ(8000) + Na_2SO_4 sulu iki fazalı sistemlərində həm konsentrasiyanın artması ilə, həm də NaCl və KCl duzlarını əlavə etməklə nisbi hidrofobluqları və hər fazada metilen qrupunun ötürülməsinin ΔG_{CH_2} sərbəst enerjisi ölçülmüşdür. Fazaların nisbi hidrofobluğu 0.125 ilə 0.183 kkal/mol arasında dəyişir və NaCl duzunun təsirli dəyişmə daha effektiv olur. Nəticələr göstərir ki, hər bir sistem daxilində ΔG_{CH_2} ilə birləşdirmə xəttinin uzunluğu arasında xətti əlaqə mövcuddur və duzların konsentrasiyası böyük olan iki fazalı sistemlərdə ΔG_{CH_2} mənfi qiymətlər alır [193, s.1299]. PEQ (2000) - K_3PO_4 sulu iki fazalı sisteminin üst və alt fazalarının polyarlığı hərtərəfli araşdırılmışdır. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lər və bir sıra duzlar ($NaOH$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, K_2CO_3 , Li_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$,) üçün PEQ - duz ikifazalı sistemlərində fazaya ayrılma dərəcəsi ilə ΔG_{CH_2} arasındakı əlaqə müəyyən edilmişdir [167]. Duzun növündən və konsentrasiyasından, həmçinin PEQ-in molekulyar kütləsindən asılı olmayaraq, fazaya eyni ayrılma dərəcəsi üçün ΔG_{CH_2} -nin qiyməti də eyni olur. Yəni araşdırılan bütün PEQ-duz sistemlərində metilen qrupunun sərbəst köçürmə enerjisi fazaya ayrılmanın eyni dərəcəsi üçün eyni qiymətə malik olur. [275, s.3539] - işində PEQ-in molekulyar kütləsinin, bir sıra duzların ($MgSO_4$, Na_2SO_4 və s.)

və onların konsentrasiyalarının, pH-ın, temperaturun zülalların parçalanmasına təsiri ətraflı araşdırılmışdır. Seçilmiş iki fazalı sulu sistemləri içərisindən, PEQ (2000) və Na₂SO₄-dən ibarət sulu iki fazalı sisteminin zülalları parçalamaq üçün ən əlverişlisi və daha yüksək parçalanma əmsalına malik olduğu müəyyən edilmişdir. PEQ (2000) - Na₂SO₄-ün tarazlıq xüsusiyyətləri təhlil edilmiş, binodal əyrisi qurulmuş və empirik tənliklərlə təsvir edilmişdir.

[228, s.126] - işində molekulu kütləsi 200, 400, 2000 və 4000 q/mol olan PEQ-lərin suda məhlullarının özlülükləri 15°C temperaturda müxtəlif konsentrasiyalarda tədqiq olunmuşdur. Sulu məhlulların özlülüklərinin təcrübi nəticələri

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc \quad (1.4.1)$$

Cons - Dol düsturu ilə təhlil edilmişdir. Qeyd edək ki, Cons - Dol düsturu məhlulun nisbi özlülüyü (η - məhlulun özlülüyü, η_0 - həlledicinin özlülüyüdür) ilə məhlulun konsentrasiyası (c) arasındakı əlaqəni təsvir edən empirik bir ifadədir (sabit təzyiq və temperaturda) [9, s.188]. A - yüklər arasındakı qarşılıqlı təsirlərin məhlulun özlülüyünə təsirini xarakterizə edən əmsal, B - həll olan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə edən əmsaldır. Cons - Dol ifadəsindəki B əmsalı, ionların suda hidrogen rabitələrini gücləndirməsini və ya zəifləməsini, həmçinin ionların suyun strukturuna strukturlaşdırıcı (kosmotroplar) və ya dağıdıcı (xaotropolar) təsirlərini öyrənmək üçün tez-tez istifadə olunur. Cons - Dol ifadəsi kiçik konsentrasiyalarda yaxşı ödənilir, böyük konsentrasiyalarda isə ödənilmir. [228, s.126] - işində PEQ-lərin sulu məhlullarının özlülüyünə görə qarşılıqlı təsir əmsalları (A və B) hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir və PEQ-in molekulu kütləsinin və ya PEQ makromolekulu zəncirinin uzunluğunun artması ilə B əmsalının qiyməti də artır. Bu da PEQ-in suyun strukturuna təsirinin PEQ(4000) > PEQ(2000) > PEQ(400) > PEQ(200) ardıcılığına uyğun olduğunu göstərir.

PEQ-in nisbətən böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malik olması, duzların hamısının bütün konsentrasiya intervalında su-PEQ sistemində "çökdürücü" təsir göstərməsi faktını izah etmək üçün kifayət edir. PEQ-in suya hərisliyinin azalması

elektrolitin verilmiş halda hidrofob hidratasiya təsirinin üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır [7, s.253]. Hesab etmək olar ki, PEQ-duz-su sistemlərində sistemin fazalara ayrılması PEQ-i əlavə etməklə zülalın suda məhlulunda çökdürülməsində olduğu kimi komponentlərin bir-birilərinə və onların su ilə qarşılıqlı təsirdə olmalarına göstərdiyi təsirlə (I-hal) və PEQ-in və ya duzun zülalın su ilə qarşılıqlı təsirinin göstərdiyi təsirlə (II hal) əlaqədardır [7, s.226]. "Çökdürmə" prosesi zülal makromolekullarının su ilə elektrostatik (dipol-dipol) və hidrofob (Van-der-Vaals) qarşılıqlı təsirlərinə duzların iki bir - birinin əksinə göstərdikləri ümumi effektlə əlaqədardır.

Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlulları refraktometrik metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bu sistemlər üçün Lorens - Lorens düsturuna əsasən polimer makromolekullarının konformasiya polyarlaşma əmsalı, orta kvadratik ölçüləri, Kun seqmentinin uzunluğu və sayı müəyyən edilmişdir [41, s.979]. Hidratlaşmış makromolekulun polyarlaşma əmsalı, hidratlaşmamış makromolekulun polyarlaşma əmsalı ilə, makromolekulun hidratlaşmasında iştirak edən su molekullarının polyarlaşma əmsalının cəmi kimi göstərilmişdir. Müəyyən bir konsentrasiyadan başlayaraq PEQ makromolekullarının ölçülərinin sabitləşdiyi aşkar edilmişdi. [15, s.73-76]-içində PEQ-in suyun strukturuna təsiri alçaqtezlikli dielektrik spektroskopiyaya və viskozimetriya metodları ilə tədqiq edilmişdir. Məhlulların hər biri üçün Koul-Koul diaqramları qurulmuş və diaqramlardan məhlulda mövcud olan strukturların relaksasiya müddətləri təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, həm temperaturun, həm də PEQ-in molekul kütləsinin və konsentrasiyasının artması məhlulun strukturunda bəzi dəyişikliklərə səbəb olur. Baxılan məhlullar üçün Valden qanununun yoxlanılması göstərdi ki, məhlulların özlülük və keçiriciliklərinin hasili temperaturun artması ilə azalır. Bu nəticəyə əsaslanaraq düşünmək olar ki, PEQ-in konsentrasiyasının və molekul kütləsinin artması, əsasən neytral hissəciklərin hərəkətini çətinləşdirir, ionların hərəkətinə isə az təsir göstərir. Müəyyən olunmuşdur ki, məhlulların xarakterik relaksasiya müddətləri ilə keçiriciliklərinin hasili, demək olar ki, temperaturdan asılı olmur. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, baxılan məhlullarda polyarizasiyanın relaksasiyası ionların hərəkəti ilə bağlıdır. [14, s.24-26]-

işində K^+ və Na^+ ionlarının PEQ-in duru sulu məhlulunda suyun strukturuna təsiri alçaqtezlikli dielektrik spektroskopiya metodu ilə tədqiq edilmişdir. PEQ(1500)-ün KOH, K_2SO_4 , NaOH və NaCl daxil edilmiş müxtəlif konsentrsiyalı sulu məhlulunun termodinamik halının dəyişməsində bu ionların oynadığı rol müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir.

PEQ zənciri kraun efirlərinə bənzər metal kationları ilə komplekslər yarada bilirlər. PEQ - kation kompleks quruluşları monokristal rentgen struktur analizi, kütlə spektrometri, NMR, EPR, İQ və Raman spektroskopiyası, rentgen difraksiyası, elektrokimya kimi müxtəlif üsullarla arşdırılmışdır [168, s.68]. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O/H_2O/PEQ$ və $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/H_2O/PEQ$ sistemləri dondurulmuş halda (77K) və 293-363K temperatur intervalında EPR və spektrofotometrik metodları ilə tədqiq edilmişdir [93, s.22-29], [94, s.15-29]. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan sistemlərdə keçid metalının ionları tərkibində PEQ olan komplekslər əmələ gətirərək, bilavasitə PEQ makromolekulları ilə rabitələyə bilər və bu rabitə qeyri valent xarakteri daşıyır. Bu sistemlərdə metal ionlarının lokal ətrafının quruluşu və simmetriyası təyin edilmişdir. Sistemdə $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (burada M - Cu və ya Mn) akvakompleksləri ilə yanaşı $[M(H_2O)_{6-n}(PEQ)_n]^{2+}$ (n=1;2) komplekslərinin mövcudluğu müəyyən edilmişdir. EPR spektrlərinin kompyuterlə modelləşdirilməsi yolu ilə göstərilən komplekslərin maqnit rezonans parametrləri hesablanmışdır və müəyyən edilmişdir ki, tərkibində PEQ olan komplekslər tetrahonal ox boyunca dartılmış oktaedr formasına malikdirlər. $Cu^{2+}/H_2O/PEQ$ sistemi üçün Cu^{2+} ionları komplekslərinin əsas halının dalğa funksiyası qurulmuşdur və Cu^{2+} ionunun ətrafındakı liqandlarla rabitəsinin xarakteri təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, [94, s.15] sistemdə müxtəlif tərkibli komplekslər arasında dinamik tarazlıq mövcuddur və temperatur artdıqca tarazlıq yalnız akvakomplekslərin yaranması tərəfə yönəlir.

[174, s.339-345] işində molekul kütləsi 1500q/mol olan PEQ-in sulu məhlullarının 288-308K temperatur və 0.05-0.25 konsentrasiya intervalında termofiziki xassələri (sıxlığı, sındırma əmsalı, elektrik keçiriciliyi) tədqiq edilmişdir. İşdə eksperimental təyin edilmiş kəmiyyətlərin temperaturdan və konsentrsiyadan asılılığını göstərən polinom tənliklər verilmişdir. Belə tənliklərin verilməsi verilmiş

temperatur və konsentrasiyada uyğun kəmiyyətlərin qiymətlərinin müəyyən edilməsinə kömək edir, bu isə sənayenin müxtəlif sahələrində faydalı ola bilər. [133, s.1254-1261] işində mono-, di-, tri- və poli- etilenqlikol (400) sulu məhlulların normal atmosfer təzyiqində, 273.15-363.15K geniş temperatur intervalında sıxlığı ölçülmüş və izafi molar həcmələri hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, baxılan bütün məhlullar üçün izafi molyar həcmələri qiymətləri mənfidir və monoetilenqlikoldan polietilenqlikola qədər artır.

PEQ və reaktiv boyanın qarışıq məhlullarının görünən oblastda udma spektrləri, reoloji xassələri və səthi gərilməsi damcı əmələ gəlməsi müşahidə edilərək araşdırılmışdır [331, s.739]. Nəticələr göstərir ki, sulu məhlulda PEQ makromolekullarının hidrofob qarşılıqlı təsirləri və ayrılma effektləri qırmızı 218 molekullarının aqreqat qruplarını daha kiçik hissələrə ayırırlar. Məhlula PEQ-in əlavə edilməsi, özlülüyü artırır, səthi gərilməni isə azaldır. PEQ(400)-ün 10% və 20%, PEQ(200)-ün isə 30%-li boya məhlulu sürüşmə tezliyi diapozonunda yaxşı Nyuton mayesi kimi özünü göstərir. PEQ makromolekulları boya məhlullarının damcı əmələ gəlməsini yaxşılaşdırır. PEQ(400)-ün konsentrasiyasının 30% və 40%-a yüksəldilməsi 10.000*Hz* tezliyində ideal damcıların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Z qiyməti 4.6 olan PEQ(600)-ün 30%-li boya məhlulu 10.000*Hz*-də ən yaxşı sferik damcıları əmələ gətirir və pambıq parçalar üzərində mükəmməl rəngli şəkillər yaradır [331, s.739].

Sintetik polimerlərin suda məhlullarının xassələri, onların makromolekullarının xarakteristikalarından qaynaqlanır və bu xarakteristikaların öyrənilməsi sənayenin bir çox sahələrində, xüsusən də həyatda mühüm rol oynayır. Polimer məhlullarında ixtiyari makromolekulun struktur xüsusiyyətlərini araşdırmaq üçün hidrodinamik analitik metodlardan istifadə edilir. [277, s.1185] işində molekul kütləsi bir neçə min ilə 50000*q/mol* aralığında olan PEQ-lərin məhlulları analitik ultrasentrifuqa, viskometriya və sedimentasiya - diffuziya metodları ilə ətraflı öyrənilmişdir. İşdə məhlulların xarakteristik özlülükləri, diffuziya və sedimentasiya əmsalları təyin olunmuşdur. PEQ-in əczaçılıq sənayesində və biotibbədə geniş tətbiqləri ilə əlaqədar son zamanlarda antitellərlə bağlı tədqiqatlarda da istifadə olunması haqqında

məlumatlar var. Poli (2-oksazolin) və PEQ-in birinin digərilə əvəz olunması perspektivli seçimdir və bunun üçün onların məhlullarının molekulyar hidrodinamik xüsusiyyətləri araşdırılmışdır [211, s.1905]. İşdə məhlulların xarakteristik özlülükləri, sedimentasiya və diffuziya əmsalları təyin olunmuş və müqayisə edilmişdir. Alınmış nəticələr yüksək korrelyasiyanın olduğunu göstərir. Bu da poli (2-oksazolin) və PEQ-in birinin digərilə əvəz olunmasının mümkünlüyünü göstərir.

Son vaxtlar polimerlərin sulu məhlullarında struktur xüsusiyyətləri və hidratlaşma prosesləri ilə bağlı işlərə çox rast gəlinir [199, s.57], [244, s.702], [300, s.3316]. [92, s.2411] - işində kalorimetr, Brillouin UB-spektroskopiyası və Raman spektroskopiyası metodlarının nəticələrindən istifadə edilərək, PEQ(600)-ün sulu məhlulunda struktur və hidratlaşma prosesləri molekulyar səviyyədə araşdırılmışdır. PEQ(600)-ün sulu məhlullarının dinamik kalorimetriya metodu ilə tədqiqi suyun aktivliyi səbəbindən duru məhlullarda bəzi tarazlıqda olmayan proseslərin olduğunu göstərir. Sulu məhlullarda UB diapazondakı Brillouin səpilməsinə əsasən əldə olunan məlumatlara əsasən sistemin özlüelastik relaksasiyası üçün xarakteristik olan T_M temperaturunu ölçmək olur. Nisbətən aşağı temperaturalarda (sabit temperaturda) şüşələşməyə keçid prosesi zamanı suyu maye PEQ(600)-ə əlavə etdikdə konsentrasiyalı məhlul üçün polimerin yavaş dinamikasına uyğun olaraq məhlulun özlüelastik relaksasiyasının əvvəlcə cüzi azalması, sonra isə artması müşahidə olunur. Raman spektroskopiyasında spesifik zolaqların tədqiqinə əsasən C-C və C-O rabitələrinin və onların PEQ zəncirindəki ardıcılığına uyğun olaraq trans- və qoş-konformasiyaları müəyyənləşdirilib [127, s.2084], [199, s.57-64].

Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, su-PEQ və su-PEQ-X (X-duzlar, turşular, əsaslar və s. ola bilər) sistemlərinin fiziki-kimyəvi xassələrinin və məhlulda yaranan struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi ilə bağlı xeyli işlər görülməsinə baxmayaraq, hələ kifayət qədər görülməmiş işlər və müəyyən boşluqlar var. Təqdim olunan dissertasiya işində bu görülməmiş işlər və boşluqlar nəzərə alınaraq, su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərinin müəyyən fiziki-kimyəvi xassələri və məhlulda yaranan struktur xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Hesab edirik ki, dissertasiya işinin gedişində aparılmış tədqiqatlar bu çatışmazlıqlara müəyyən qədər öz payını verəcək.

II Fəsil

TƏCRÜBİ HİSSƏ

2.1. Tədqiqat obyektləri

Tədqiqat obyektləri olaraq bir sıra sulu məhlullar seçilmişdir. Həll olan maddə olaraq müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər, bir sıra qələvilər (LiOH, NaOH, KOH) və duzlar (KCl, KBr, KI) götürülmüşdür. PEQ-in orta molekul kütləsi $1000q/mol$, $1500q/mol$, $3000q/mol$, $4000q/mol$ və $6000q/mol$ olan fraksiyaları tədqiq olunmuşdur. Təcrübələr normal atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Məhlullar bidistillə olunmuş sudan istifadə edilərək hazırlanmışdır. İstifadə olunmuş bütün birləşmələr kimyəvi saf maddələrdir. Belə ki, tədqiqat zamanı istifadə olunan PEQ-lər İspaniyanın "Panreac", LiOH, NaOH, KOH, KCl, KBr, KI isə Rusiyanın "Химмед" firmasının istehsalıdır.

Polimer maddələrin (yüksək molekul birləşmələrin) özünəməxsus xüsusiyyətlərindən biri, onların molekul kütləsinin çox böyük olmasıdır. Polimer maddələrin istehsalı zamanı praktik olaraq makromolekulların hamısının ölçüsü və kütləsi eyni olmur. Götürülmüş polimerdə molekul kütləsi bir-birindən fərqlənən (həm çox kiçik və çox böyük, həm də aralıq kütləyə malik) makromolekullar olur. Belə olan halda texniki proseslər elə seçilir ki, alınmış polimerdə makromolekulların əksər hissəsinin kütləsi eyni olur. Odur ki, polimerin molekul kütləsini (M), polimerləşmə dərəcəsini (n), bir monomer halqasının kütləsinə (M_{mon}) vuraraq təyin etmək olur [6, s.4]:

$$M \approx n \cdot M_{mon} \quad (2.1.1)$$

Sənayedə n - polimerləşmə dərəcəsindən (təkrarlanan monomer halqalarının sayı) asılı olaraq müxtəlif molekul kütləli (müxtəlif fraksiyalı) polimerlər alınır. PEQ makromolekulunun $(HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H)$ bir monomer halqasının $(-CH_2-CH_2-O-)$ molekul kütləsi $M_{mon} \approx 44q/mol$ -a bərabərdir. Polimerləşmə dərəcəsinin qiymətlərilə fərqlənən müxtəlif molekul kütləli: 200, 300, 1000, 1500, 3000, 4000, 6000, 9000, 15000, 20000 q/mol və s. PEQ-lər mövcuddur. Fərz edək ki, molekul kütləsi $M = 6000q/mol$ olan PEQ-imiz var. Bu onu göstərir ki, baxılan

polimerdə PEQ makromolekullarının əksər hissəsinin molekul kütləsi $6000q/mol$ -dur. (2.1.1) ifadəsinə əsasən molekul kütləsi $6000q/mol$ olan PEQ üçün polimerləşmə dərəcəsi $n \approx M/M_{\text{mon}} \approx 6000/44 \approx 136$ olur. Deməli, polimerlərin alınması prosesində n -in qiymətini dəyişərək ixtiyari molekul kütləli polimer almaq olar [9. s.140].

Qeyd etdik ki, götürülmüş polimer, onu təşkil edən makromolekulların ölçülərinə və kütlələrinə görə bircins olmur. İxtiyari polimerdə müxtəlif ölçülülərə və kütlələrə malik makromolekullar olduğu üçün onun molekul kütləsini təyin etmək bəzən çətinliklər yaradır. Odur ki, polimerlər fizikasında orta molekul kütləsi (orta ədədi, orta kütləvi, orta özlülü və s.) terminindən istifadə edilir. Fərz edək ki, götürülmüş polimerdə molekul kütləsi M_1 olan N_1 , M_2 olan N_2 , M_3 olan N_3 və s. sayda makromolekul var. Polimerin orta ədədi molekul kütləsi (\bar{M}_n)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1.2)$$

ifadəsilə təyin olunur [6, s.8-10]. Polimerlər fizikasında əksər məsələlərin həllində ən çox orta kütləvi (\bar{M}_w) molekul kütləsi termini istifadə edilir. Polimerin orta kütləvi molekul kütləsini (\bar{M}_w) hesablamaq üçün, əvvəlcə götürülmüş növ makromolekulların molekul kütləsinin ($N_k M_k$), ümumi molekul kütləsindəki ($\sum N_i M_i$) hissəsini (x_k) tapmaq lazımdır. Onda x_k üçün

$$x_k = \frac{N_k M_k}{\sum N_i M_i} \quad (2.1.3)$$

alırıq. Hər bir molekul kütləsini (M_k) onun ümumi kütlədəki hissəsinə (x_k) vurub, alınan hasilləri toplasaq, onda orta kütləvi molekul kütləsinin (\bar{M}_w) ifadəsini alırıq:

$$\bar{M}_w = M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots \quad (2.1.4)$$

(2.1.3) düsturunu ayrı-ayrılıqda x_1 , x_2 , x_3 və s. üçün yazıb (2.1.4)-də nəzərə alsaq,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.1.5)$$

ifadəsini alırıq [9. s.141-142]. Polimerin orta özlülü (orta viskozimetrik) molekul kütləsi (\bar{M})

$$\bar{M} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (2.1.6)$$

ifadəsilə təyin olunur. Burada α - Mark - Kun - Hauvink ifadəsindəki kəmiyyətdir. Qeyd edək ki, polimerlərin orta ədədi molekul kütləsi osmotik metodla, orta kütləvi molekul kütləsi işığın səpilməsi metodu ilə, orta özlülü molekul kütləsi isə viskozimetriya metodu ilə təyin olunur [6, s.8-10].

2.2. Tədqiqat metodları

Maddələrin fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənməklə onun strukturu haqqında ətraflı məlumatlar almaq olur. Odur ki, maddələrin udulma və buraxma spektrlərinin, mexaniki, istilik, elektrik, optik və s. xassələrinin, həmçinin müxtəlif şüaların difraksiyasının tədqiqi çox mühüm əhəmiyyətə malikdir. Müasir dövrdə maddələrin quruluşu, onun daxilində baş verən proseslər spektroskopik (NMR, EPR, İQS, işığın səpilməsi, dielektrik spektroskopiyası və s.), difraksiya (rentgenoqrafiya, neytronoqrafiya, elektronqrafiya və s.) və fiziki-kimyəvi (viskozimetriya, densitometriya, konduktometriya, kalorimetriya və s.) tədqiqat metodları ilə tədqiq edilir [5, s.337-380]. Bir çox hallarda son nəticə müxtəlif metodların müqayisəli təhlilindən sonra əldə edilir [82, s.969], [83, s.644], [281, s.458].

Göstərilən metodlarla sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqində də istifadə olunur [114, s.513], [148, s.7673], [309, s.1811]. Dissertasiya işində tədqiq olunan sulu məhlullar viskozimetriya, densitometriya, konduktometriya və İQ-spektroskopiya metodları ilə araşdırılmışdır və alınan nəticələr müqayisəli təhlil olunmuşdur. İndi bu metodlar ilə qısa tanış olaq.

Viskozimetriya - klassik hidrodinamik metod olub, məhlulda baş verən struktur xarakteristikaları haqqında qiymətli informasiya verir [9, s.118-119]. Bu metod ilə polimer məhlullarında makromolekulun ölçüsünü, konformasiyasını, polimerin molekul kütləsini müəyyənləşdirmək mümkündür. Eksperimental qurğunun sadə olmasına və eksperimentin gedişinin tez baş verməsinə baxmayaraq, təcrübi

nəticələrin tədqiqi və izahı kifayət qədər mürəkkəbdir [115, s.431-432]. Bu metodda təcrübi olaraq maddənin özlülüyü təyin edilir. Qeyd edək ki, qazların özlülüyü $\sim 10^{-5}$ Pa·san, bərk cisimlərin özlülüyü isə $\sim 10^{11}$ Pa·san tərtibindədir [11, s.36], [106, s.76-77], [115, s.391]. Göründüyü kimi maddənin qaz və bərk aqreqat halları arasında qalan maye halının özlülüyü çox geniş özlülük intervalına malik olur. Buna görə də mayelərin özlülüyü struktur dəyişmələrinə qarşı çox həssas parametrdir.

Özlülüyü təcrübü təyin etməklə (müxtəlif temperaturlarda, müxtəlif konsentrasiyalarda, müxtəlif molekul kütlələrində) onun məlum qiymətləri əsasında məhlulların strukturu haqqında təsəvvür yaradan bir sıra kəmiyyətləri (özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisini, özlü axının aktivləşmə entalpiyasını, özlü axının aktivləşmə entropiyasını, struktur temperaturunu, xarakteristik özlülüyü, Haggins sabitini, Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametrini, polimer makromolekulunun şişmə əmsalını, ikinci virial əmsalını, makromolekulun hidrodinamik radiusunu və makromolekulun orta kvadratik ətalət radiusunu, makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafəni, Kun seqmentinin uzunluğunu və s.) hesablamaq olur [19, s.118], [118, s.990], [265, s.37].

Densitometriya - klassik hidrostatik metod olub, həlledici və həll olan maddə molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsirlər haqqında informasiya verir [82, s.969]. Təcrübi qurğu olduqca sadədir. Bu metodda təcrübi olaraq maddənin sıxlığı təyin edilir. Sıxlığı təcrübü təyin etməklə (müxtəlif temperaturlarda, müxtəlif konsentrasiyalarda, müxtəlif molekul kütlələrində) onun məlum qiymətləri əsasında məhlulların strukturu haqqında təsəvvür yaradan bir sıra kəmiyyətləri (izobar genişlənmə əmsalını, izotermik sıxılma əmsalını, məhlulun molyar həcmi, zahiri molyar həcmi, məhlulda həllolan maddənin və həlledicinin parsial molyar həcmələrini, polimer makromolekulunun hidratlaşma ədədini və s.) hesablamaq olur [96, s.276], [336, s.388], [175, s.92].

Konduktometriya - elektrokimyəvi analiz metodu olub, ionların ölçüsü, yürüklüyü, həlledici molekulaları ilə həll olan maddənin ionları arasındakı qarşılıqlı təsirlər haqqında informasiya verir [10, s.41-71]. Bu metodda təcrübi olaraq maddənin elektrik keçiriciliyi təyin edilir. Maddənin maye halında uzağa düzülüş

olmadığından (yaxına düzülüş mövcuddur) elektrik xassəsinin kvant nəzəriyyəsini mayelər üçün ümumiləşdirmək mümkün olmamışdır. Odur ki, maye halında elektrik xassəsinə analiz etmək üçün elektrik keçiriciliyinin fenomenoloji nəzəriyyəsindən istifadə edilir. Əgər mayenin strukturu məlumdursa, onda onun elektrik xassəsinin izahı asanlaşır, əksinə, struktur məlum olmadıqda, onun elektrik keçiriciliyini tədqiq edərək strukturu haqqında müəyyən fikir söyləmək olar.

Elektrik keçiriciliyini təcrübə təyin etməklə (müxtəlif temperaturalarda, müxtəlif konsentrasiyalarda və s.) onun məlum qiymətləri əsasında məhlulların strukturu haqqında təsəvvür yaradan bir sıra kəmiyyətləri (molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərini, ionların yüüklüyünü, dissosiasiya əmsalını, ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisini, ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entalpiyasını, ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entropiyasını, ionların Stoks və effektiv radiuslarını, ionların hidratlaşma ədədini və. s) hesablamaq olur [69, s.1151-1153], [185, s.8709], [204, s.359].

İQ spektroskopiyaya - spektroskopik metod olub, maddənin bütövlükdə quruluşu, həllolma, dissosiasiya və s. kimi proseslər zamanı molekullarda baş verən dəyişikliklər, molekulda bu və ya digər funksional qrupların olması və onların bir-biri ilə əlaqəsi haqqında fikir söyləməyə imkan verir. İnfraqırmızı şüaların udulması molekulların rəqs və qismən də fırlanma hallarının dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişikliklər isə öz əksini infraqırmızı spektrlərdə tapır. Rəqslərin tezliyi əsasən rəqs edən atomların və atom qruplarının kütləsindən və kimyəvi rabitənin sərtliyindən, yəni onun gərilmə qabiliyyətindən asılıdır. Tədqiq olunan oblastda zolaqlar yığılı hər bir maddənin fərdi xarakteristikasıdır. Hər bir qrupun spektrində ona xas olan zolaqlar əmələ gəlir ki, təcrübə olaraq bu zolağa uyğun pikin tezliyi (dalğa uzunluğu) təyin edilir [9, s.216], [67, s.10-23], [255, s.146].

Qeyd edək ki, infraqırmızı spektrlərdən istifadə edərək molekulların quruluşunu öyrənərkən təcrübədə müəyyən edilmiş empirik qaydalardan, korrelyasiya xəritələrindən istifadə olunur. İnfraqırmızı spektrlərin xarakteristik tezliklərinə əsasən tədqiq olunan birləşmədə uyğun qrupun olmadığını inamlı şəkildə müəyyən etmək olar. Lakin bu və ya digər funksional qrupun olması haqqında qəti fikrə gəlmək üçün

infraqırmızı spektrdə həmin qrup üçün xarakteristik olan bütün zolaqlar müşahidə olunmalıdır. İnfraqırmızı spektrdə udma pikinin vəziyyətinə molekula daxil olan atomların və funksional qrupların növü ilə yanaşı, həm də qonşu kimyəvi rabitələr və bucaqlar da təsir edir.

İnfraqırmızı oblast - yaxın İQ-oblast ($14000-4000 \text{ sm}^{-1}$), orta İQ-oblast ($4000-400 \text{ sm}^{-1}$) və uzaq İQ-oblast ($400-10 \text{ sm}^{-1}$) oblastlarına bölünür. Adətən eksperiment zamanı cihaz infraqırmızı şüalanmanın bütün tezliklərini çəkir. Sulu məhlulların infraqırmızı spektrlərini tədqiq etməklə sulu məhlullarda struktur xarakteristikaları haqqında məlumatlar almaq mümkündür [130, s.45], [291, s.147], [341, s.81]. Belə ki, su molekulunda OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinə əsasən su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisini və uzunluğunu hesablamaq olur [9, s.217-218], [51, s.112-155].

2.3. Nümunələrin hazırlanması

Dissertasiya işində iki və üç komponentdən ibarət sistemlər tədqiq olunmuşdur. Məhlullar qravimetrik üsulla hazırlanmışdır. Məhlulların hazırlanması üçün həlledici kimi bidistillə olunmuş su götürülmüşdür. Nümunələrin hazırlanması zamanı "KERN 770" firmasının istehsal etdiyi analitik tərəzidən istifadə olunmuşdur və ölçmələr $0.0001g$ dəqiqliklə çəkilmişdir.

Əksər məhlullar molyar hissə konsentrasiyası ilə hazırlanmışdır. 1 mol məhlulda həll olan maddənin mollarının sayına molyar hissə deyilir. Hər hansı i -ci komponentin məhluldakı molyar hissəsi

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_{k=1}^N v_k} \quad (2.3.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunur [9, s.40]. Burada v_i - molyar hissəsi təyin olunan i -ci komponentin maddə miqdarı, v_k - məhluldakı uyğun komponentlərin maddə miqdarları, N -məhlulu təşkil edən komponentlərin sayıdır. Molyar hissənin ölçü vahidi yoxdur və

0-1 arasında qiymətlər alır. Qeyd edək ki, $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ olur. m kütləli məhlulda x_i molyar

hissəli məhlul hazırlamaq üçün i -ci komponentin kütləsi

$$m_i = \frac{m x_i M_i}{\sum_{k=1}^N x_k M_k} \quad (2.3.2)$$

ifadəsi ilə təyin olunur [9, s.45].

Məhlullarda İQ spektrlərini tədqiq etmək üçün hazırlanan məhlullar faiz (kütlə payı) konsentrasiya ilə hazırlanmışdır. 100q məhlulda həll olan maddənin qramlarla miqdarına faiz konsentrasiya deyilir. Hər hansı i -ci komponentin məhluldakı faiz konsentrasiyası

$$p_i = \frac{m_i}{\sum_{k=1}^N m_k} \cdot 100\% \quad (2.3.3)$$

ifadəsi ilə təyin olunur [9, s.39]. Burada m_i - kütlə payı təyin olunan i -ci komponentin kütləsi, m_k - məhluldakı uyğun komponentlərin kütlələri, N - məhlulu təşkil edən komponentlərin sayıdır. Qeyd edək ki, $\sum_{i=1}^N p_i = 100\%$ olur .

Məhlullarda elektrik keçiriciliyini tədqiq etmək üçün hazırlanan məhlullar molyar konsentrasiya ilə hazırlanmışdır. 1l məhlulda həllolan maddənin mollarının sayına molyar konsentrasiya deyilir. Hər hansı i -ci komponentin məhluldakı molyar konsentrasiyası

$$c_i = \frac{v_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V} \quad (2.3.4)$$

ifadəsi ilə təyin olunur [9, s.39]. Burada v_i - molyar konsentrasiyası təyin olunan i -ci komponentin maddə miqdarı, m_i - i -ci komponentin kütləsi, M_i - i -ci komponentin molyar kütləsi, V - məhlulun həcmidir. Molyar konsentrasiyanın ölçü vahidi mol/l -

dir. Qeyd edək ki, $\frac{1}{10^{-3} \rho} \sum_{i=1}^N c_i M_i = 1$ olur. Misal olaraq göstərək ki, $1mol/l$ molyar

konsentrasiyalı məhlul hazırlamaq üçün həllolan komponentin molyar kütləsi qədər maddənin üzərinə məhlulun həcmi 1l olana kimi həlledici tökərək tam həll olana kimi qarışdırmaq lazımdır. V həcmli məhlulda c_i molyar konsentrasiyalı məhlul hazırlamaq üçün i -ci komponentin kütləsini

$$m_i = Vc_iM_i \quad (2.3.5)$$

ifadəsilə, m kütləli məhlulda c_i molyar konsentrasiyalı məhlul hazırlamaq üçün i -ci komponentin kütləsini

$$m_i = \frac{mc_iM_i}{\sum_{k=1}^N c_kM_k} \quad (2.3.6)$$

ifadəsi ilə də təyin etmək olar [9, s. 45]. Bu ifadələrdə $[V] = l$, $[c] = mol/l$, $[\rho] = kq/m^3$, $[M] = kq/mol$ vahidlərində nəzərdə tutulmuşdur.

2.4. Tədqiqat zamanı istifadə olunan qurğular

Mayelərin özlülüyünün kapillyar viskozimetr vasitəsilə təyini: Mayelərin özlülüyünün kapillyar viskozimetr vasitəsilə təyini Puazeyl düsturuna əsaslanır [9, s.146-147]:

$$\eta = \frac{\pi\Delta p R^4 \tau}{8Vl} \quad (2.4.1)$$

Burada η - mayenin dinamik özlülüğü, $\pi \approx 3.14$, V - işçi həcm, l - kapillyarın uzunluğu, R - kapillyarın radiusu, Δp - işçi həcmi yuxarı və aşağı hissələrində yaranan hidrostatik təziqlər fərqi, τ - mayenin kapillyardan axma müddətidir. Maye, kapillyarda öz çəkisinin təsiri ilə axarsa, o zaman Δp təziqlər fərqi

$$\Delta p = \rho gh \quad (2.4.2)$$

olur. Burada h - işçi həcmi nişanlanmış yuxarı və aşağı hissələri arasındakı məsafə, ρ - mayenin sıxlığı, $g \approx 9.8m/san^2$ - sərbəstdüşmə təcilidir. (2.4.2)-ni (2.4.1)-də nəzərə alsaq

$$\eta = \frac{\pi\rho gh R^4 \tau}{8Vl} \quad (2.4.3)$$

alırıq. Götürülmüş viskozimetr üçün $V, R, l, h = const$ olduğundan

$$k = \frac{\pi\rho gh R^4}{8Vl} \quad (2.4.4)$$

işarə etsək, $k = const$ olur. k - viskozimetr sabiti adlanır. (2.4.4)-ü (2.4.3)-də nəzərə

alsaq

$$\eta = k\rho\tau \quad (2.4.5)$$

alarıq. Eksperiment viskozimetr sabiti məlum olmayan viskozimetr vasitəsilə aparılarsa, onda özlülüğü məlum olan digər mayeydən (etalon maye) istifadə edilir. Əksər hallarda etalon maye olaraq təmiz su götürülür. Mayenin kapilyardan axma müddətlərini eyni viskozimetrlə ölçmək şərtinə, (2.4.5) düsturunu həm özlülüğü təyin ediləcək maye üçün ($\eta = k\rho\tau$), həm də etalon maye üçün ($\eta_{et} = k\rho_{et}\tau_{et}$) yazsaq, bu ifadələrə əsasən

$$\eta = \frac{\rho\tau\eta_{et}}{\rho_{et}\tau_{et}} \quad (2.4.6)$$

olar. (2.4.5) və (2.4.6) düsturlarından görünür ki, mayelərin dinamik özlülüğünü hesablamaq üçün mayenin sıxlığını və mayenin kapilyardan axma müddətini bilmək lazımdır. Axma müddəti kapilyar viskozimetr vasitəsilə təyin edilir. Kapilyar viskozimetrlərin işləmə prinsipi işçi həcmi yuxarı və aşağı hissələrində yaranan təzyiqlər fərqi hesabına mayenin müəyyən uzunluqlu kapilyardan axmasına əsaslanır. Təcrübədə işçi həcmində olan mayenin kapilyardan axma müddəti ölçülür. Qeyd edək ki, mayenin axma müddəti hidrostatik təzyiqdən və viskozimetmə tökülən mayenin miqdarından asılı deyil. Kapilyar viskozimetrlərin sadəliyi və onlardan istifadə zamanı alınan nəticələrin böyük dəqiqliyi onlardan mayelərin özlülüğünün ölçülməsində geniş istifadə etməyə imkan verir. Kapilyar viskozimetrlər vasitəsilə mayelərin kinematik özlülüğü təyin edilir. Tədqiqatlar zamanı bəzi hallarda mayelərin dinamik özlülüğü ilə bərabər kinematik özlülüğündən də istifadə edilir. Kinematik özlülük (ν), dinamik özlülüğün (η) sıxlığa (ρ) olan nisbətində bərabərdir ($\nu = \eta / \rho$) [9, s.83]. Mayelərin kapilyardan həm axma müddəti, həm də özlülüğü temperaturun dəyişməsinə olduqca həssasdırlar. Odur ki, özlülüğün təyin olunduğu temperaturu bilmək çox vacibdir. Müxtəlif temperaturlarda mayelərin özlülüğünü ölçmək üçün viskozimetr termostatda yerləşdirilir və termostata termometr qoyulur. Dissertasiya işindəki tədqiqatlarda təcrübələr normal atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Temperatur $\pm 0.05K$ dəqiqliklə, viskozimetrdə mayenin axma müddəti isə $\pm 0.01san$ dəqiqliklə ölçülmüşdür. Bütün ölçmələr üç dəfədən az olmayaraq

aparılmışdır və eksperimentin nəticəsi olaraq onların orta qiymətləri götürülmüşdür. Etalon maye olaraq bidistillə olunmuş sudan istifadə olunmuşdur, suyun dinamik özlülüyünün və sıxlığının qiymətləri [9, s.245-247] işindən götürülmüşdür. Təcrübənin maksimal nisbi xətası kinematik özlülüyün təyini zamanı 0.7%, dinamik özlülüyün təyini zamanı isə 1.0% olmuşdur.

Mayələrin sıxlığının piknometr vasitəsilə təyini: Mayələrin sıxlığını təyin etmək üçün əlverişli üsullardan biri piknometr üsuludur. Piknometr vasitəsilə mayələrin sıxlığını təyin etmək üçün sıxlığı təyin olunan mayenin kütləsini və həcmi bilmək lazımdır. Piknometr, boğazında nişan xətti olan kiçik şüşə kolbadır və müxtəlif həcmli piknometrlər mövcuddur. İşdə həcmi 15sm^3 (nişan xəttinə qədər) olan nazik uzun boğazlı şüşə piknometrdən istifadə olunmuşdur. Mayələrin sıxlığını müxtəlif temperaturlarda təyin etmək üçün piknometrin boğazı dərəcələnməmişdir (bölgülər arasındakı həcm fərqi 0.01ml olmaqla). Əvvəlcə boş piknometrin kütləsi (m_0) təyin edilir, sonra isə piknometr nişan xəttinə (V_0 həcminə) qədər tədqiq olunan maye ilə doldurulur və dolu piknometrin kütləsi (m) müəyyən edilir. Sonra içərisində tədqiq olunan maye olan piknometr termostatda yerləşdirilir və həcm dərəcələnməsinə (ΔV) (istidən genişlənmənin hesabına) əsasən mayenin müxtəlif temperaturlarda həcmi təyin edilir. Piknometrin içərisindəki mayenin kütləsi və həcmi məlum olduqdan sonra

$$\rho = \frac{m - m_0}{V_0 + \Delta V} \quad (2.4.7)$$

ifadəsilə tədqiq olunan mayenin sıxlığı təyin edilir. Qeyd edək ki, ölçmə əvvəlcə etalon maye ilə aparılmış həm nişan xəttinə qədər olan həcm, həm də hər bölgüyə uyğun həcm artımı dəqiqləşdirilmişdir. Etalon maye olaraq bidistillə olunmuş sudan istifadə olunmuşdur və suyun sıxlığının qiymətləri [9, s.245] işindən götürülmüşdür. Dissertasiya işindəki tədqiqatlarda təcrübə normal atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Həm boş, həm də dolu piknometrin kütləsini təyin etmək üçün "KERN 770" firmasının istehsal etdiyi analitik tərəzidən istifadə olunmuşdur və ölçmələr 0.0001q dəqiqliklə çəkilmişdir. Təcrübənin maksimal nisbi xətası 0.3% olmuşdur.

Mayələrdə elektrik keçiriciliyinin konduktometr vasitəsilə təyini: Mayələrin

elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün istifadə etdiyimiz qurğu Q3-109 generatorundan, iki ədəd B7-21A universal voltmetrindən, termostatdan, küvetdən və iki elektrodan ibarətdir. Bu qurğu ilə həm sabit, həm də dəyişən cərəyan dövrəsində müxtəlif temperaturlarda mayelərin elektrik keçiriciliyini ölçmək olur. Müxtəlif temperaturlar, küvetin yerləşdiyi termostatın qızdırıcı vasitəsilə qızdırılması və onun içərisində suyun dövr etməsi hesabına alınır. Temperatur, dərəcələnməmiş differensial xromel-alyumel termocütü ilə müəyyən edilmişdir. Küvet pireks şüşədən, elektrodlar isə platindən hazırlanmışdır. Təcrübə zamanı ölçmələr 1000Hz tezlikli dəyişən cərəyanda aparılmışdır [10, s.58]. Təcrübədə gərginlik düşgüsünün və cərəyan şiddətinin qiymətləri universal voltmetrlərlə ölçülmüşdür.

Xüsusi elektrik keçiricilik (σ)

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot \frac{I}{U_1 - U_2} \quad (2.4.8)$$

ifadəsilə hesablanır. Burada l - elektrodlar arasındakı məsafə, S - elektrodlardan birinin sahəsi, I - cərəyan şiddəti, U_1 - dövrədəki gərginlik düşgüsü, U_2 - voltmetrin daxilində gərginlik düşgüsüdür. (2.4.8) ifadəsində l/S nisbəti küvet sabiti adlanır. Dəyişən cərəyan (1000Hz tezlikli) almaq üçün Q3-109 generatorundan istifadə edilmişdir [10, s.57-58]. Küvet sabitinin qiymətini bildikdən sonra (2.4.8) ifadəsinə əsasən mayelərin elektrik keçiriciliyini təyin etmək olar. Qeyd edək ki, küvetdə bir sıra parazit cərəyanlar yarandığı üçün alınan nəticələr bir o qədər də etibarlı olmur. Ona görə də, adətən küvet elektrik keçiriciliyi məlum olan etalon mayeyə əsasən yoxlanılır. Elektrik keçiriciliyi məlum olan etalon maye olaraq konsentrasiyası 0.1 mol/l olan *KCl*-in sulu məhlulu götürülmüşdür [10, s.58]. Bizim halda küvet sabiti üçün $l/S=43.1 \text{ m}^{-1}$ qiyməti alınmışdır. Beləliklə işdə, küvet sabiti təyin edildikdən sonra xüsusi elektrik keçiricilik (2.4.8) ifadəsilə hesablanmışdır. Dissertasiya işindəki tədqiqatlarda təcrübənin maksimal nisbi xətası 0.5% olmuşdur.

Su molekullarının OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinin İQ-spektrometri vasitəsilə təyini: Müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlulların İQ-spektrləri "Perkin Elmer 2000" (ABŞ) firmasının istehsal etdiyi "Spectrum One" spektrometrində çəkilmişdir. "Spectrum One" cihazı CDRH, BS EN 60825-1/IEC 60825-1 birinci

dərəcəyə uyğun gəlir. Şüa cihazın sol aperturasından keçərək nümunənin içərisindən keçib sağdakı aperturanın qəbuledicisinə daxil olur. Küvet yerləşən hissədə olan pəncərələr KBr optik şüşəsindən hazırlanmışdır. Ona görə bu cihazla işlədikdə (xüsusi ilə sulu məhlullarla) çox ehtiyatlı işləmək lazımdır. Qeyd edək ki, küvet yerləşən hissənin nəmliyi çox olduqda KBr-dan hazırlanmış optik şüşələrə təsir edir və onu sıradan çıxarır.

"Spectrum One" spektrometrlə 7800sm^{-1} -dən 370sm^{-1} udma zolaqlarında 0.5sm^{-1} dəqiqliklə ölçü aparmaq olur. Cihazı müvafiq proqramla təchiz olunmuş kompyuterlə birləşdirməklə idarə etmək olur. Bu proqram əsasında kompyutərə "əmr" verməklə spektri müəyyən sayda çəkmək olur və kompyuterin yaddaşında ən optimal variant saxlanılır. Qeyd edək ki, bu proqram üçün nəzərdə tutulmuş ən optimal say 16-dır. Buna görə də işdə kompyutərə hər bir spektri 16 dəfə çəkmək əmri verilmişdir. Həmçinin bu proqram ilə çəkilmiş spektrin sahəsini, hündürlüyünü, o cümlədən maksimal udulmaya uyğun gələn tezliyin qiymətini təyin etmək olur. Spektrlər suda həll olmayan KRS küvetində çəkilmişdir və alınan nəticələri müqayisə etmək üçün qalınlığın eyni saxlanılması təmin edilmişdir.

2.5. Özlü axının aktivləşmə parametrləri və hesablanması

Məlumdur ki, maddələrdə molekulların istilik hərəkəti, o cümlədən maye molekullarının istilik hərəkəti olduqca mürəkkəb xarakterə malikdir. Müəyyən müddətdə hər hansı bir molekul, ətrafındakı qonşu molekullara bağlanmış vəziyyətdə olur. Bağlı halda olan molekulun istilik hərəkəti, öz tarazlıq vəziyyəti ətrafındakı rəqsi hərəkətlərdən ibarət olur. Mayelərdə istilik hərəkətinin kinetik enerjisi tarazlıq vəziyyətində olan molekulu öz ətrafından qoparmaq üçün yetərli olmur. Ancaq, istilik hərəkətinin nəticəsində bağlı molekul, təsadüfi "uğurlu" toqquşma hesabına onu qonşu molekullardan aralaya biləcək qədər kinetik enerji qazanaraq aktiv hala keçmək və irəliləmə hərəkəti etmək imkanına malik olur [10, s.21], [119, s.222-223]. Mayelərdə molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri və mayələrin sıxlığı böyük olduğu üçün, əlavə enerji qazanmış molekulun fəzada yerdəyişməsi məhdud olur.

Odur ki, molekul təxminən öz ölçüsü tərtibində yol gedərək başqa bir yerdə bağlanır. Bağlı halda molekulun potensial enerjisi minimum olur. Əgər maye axmırsa, bağlı haldakı molekulların müxtəlif istiqamətlərdə sıçrayışları eyni ehtimallı olur. Yox, əgər maye hər hansı xarici qüvvənin təsiri altında axırsa, bu qüvvə molekulların vahid zamandakı sıçrayışlarının sayını elə də dəyişmir. Ancaq, molekulun bir bağlı vəziyyətindən digər bağlı vəziyyətinə sıçrayışları əsasən, xarici qüvvənin istiqamətində yönəlir. Buna görə də maye axır [119, s.223].

Müxtəlif alimlər tərəfindən verilmiş və yanaşma tərzinə görə bir-birindən fərqlənən, mayələrin bir neçə özlü axın nəzəriyyələri mövcuddur [9, s.83-110]. Bu nəzəriyyələrdən özlü axını daha aydın və əsaslandırılmış şəkildə təsvir edən və elmi ədəbiyyatda daha çox istinad olunanı Frenkel və Eyriinq nəzəriyyələridir. Bu nəzəriyyələrin mahiyyəti ilə qısa tanış olaq:

Frenkel yanaşması: Mayələrin rentgen struktur tədqiqatları göstərir ki, molekulun ətrafında olan birinci təbəqədə, kristallarda olduğu kimi, molekullar nizamla düzülür, lakin bir neçə anqstrem məsafələrdə bu nizam pozulur. Bu pozulma temperatur artdıqca daha da güclənir və lokal strukturlar bir-biri ilə korrelyasiyada olurlar. Mayələrdə uzaq nizam o vaxt pozula bilər ki, molekulların qarşılaşmasında kəsilməzlik pozulsun, başqa sözlə "deşiklər" (boşluqlar) olsun [119, s.224-225]. "Deşik" terminini molekullararası boşluqları göstərmək üçün Frenkel daxil etmişdir. Bu deşiklər hətta ideal kristal qəfəslərdə də mövcuddur. Onlar kristal qəfəsin defektləri olub, qəfəsin düyünlərində olan boş (vakant) yerlər kimi özlərini biruzə verirlər [9, s.104-110], [28, s.152].

Mayələrdə kristallardan fərqli olaraq deşik rolunu qəfəsin vakant düyünləri deyil (mayələrdə qəfəs yoxdur), molekullararası məsafələr oynayır. Bu məsafələr ümumi kütlədə mayenin "sərbəst həcmi" təşkil edir. Mayenin sərbəst həcmi bütün maddə boyu bərabər paylanmır. Onlar ölçülərinə görə müxtəlif olurlar. Bəzi deşiklər böyük, bəziləri isə kiçik olurlar. Çox böyük deşiklər - molekulların asan düşə biləcəyi mikroblastlar mayələrdə çox az olur. Onlar gah əmələ gəlir, gah da yox olaraq istilik hərəkətinin flüktuasiyası hesabına mayenin digər yerlərində əmələ gəlirlər. Mayələrdə diffuziya və öz - özünə diffuziya prosesləri maye molekullarının bir böyük

deşikdən - mikroblastdan digərlərinə sıçraması ilə əlaqədardır. Mayeyə xarici qüvvə təsir etdikdə baş verən axın prosesi, bu proseslərlə əlaqədardır. Temperaturun artması ilə mayenin həcmi böyüdüyündən bu mikroblastların - deşiklərin sayı da artır, yəni mayenin sərbəst həcmi böyüyür [119, s.225]. Qeyd etmək maraqlıdır ki, maddələr əridikdə onların axıcılığının sıçrayışla artması molekulların kinetik enerjisinin kəskin artması ilə deyil (ərimə nöqtəsində mayenin və bərk cismin temperaturları eyni olduğundan orta kinetik enerjiləri də eyni olur), sərbəst həcmə böyüməsi hesabına atomların yerdəyişmə imkanlarının artması ilə əlaqədardır [119, s.225].

Kiçikmolekullu birləşmələrin maye məhlullarında həll olan maddənin hissəciklərinin yürüklüyünün qiyməti həlledicinin hissəciklərinin yürüklüyünün qiyməti ilə eyni tərtibdə olurlar. Bu onunla əlaqədardır ki, həll olan maddənin hissəcikləri (molekulları) öz hərəkəti zamanı həlledicinin molekullarının özü ilə çəkib aparırlar. Frenkelə görə aktivləşmə enerjisi (U) hissəciklərin yerdəyişməsi üçün lazım olan enerji olmayıb, bu hissəciklərin düşükləri deşikləri - mikroblastları yaratmaq üçün sərf olunan xarici enerjidir [119, s.223]. Molekulların yerdəyişməsi üçün kənardan enerji sərf olunmur, bu yerdəyişmələr daxili enerji hesabına (molekulların toqquşması və s.) baş verir. Mayenin sərbəst həcmi kiçik olduqda deşiyin yaranması üçün daha çox enerji tələb olunur. Deyilənlər Baçinskinin müəyyən etdiyi $\eta = c/(v-\omega)$ ifadəsində (burada $v = 1/\rho$ - xüsusi həcm, c və ω mayələr üçün xarakter olan sabitlərdir) özlülüyün (η) sərbəst həcmə ($v-\omega$) tərs mütənasibliyini təsdiq edir [2, s.97], [9, s.87-88].

Eyrinq yanaşması: Eyrinqə görə, mayələrdə özlü axının yaranması üçün molekullar, bir-birinə nəzərən nisbi hərəkət edən iki qonşu təbəqə arasındakı enerji baryerini aşmalıdırlar [9, s.99]. Belə proseslərin sürətini müəyyənləşdirən amillər kimyəvi reaksiyalarda təsir göstərən amillərə oxşar olmalıdır. Göründüyü kimi Eyrinq, özlü axın prosesində molekulların enerji baryerini aşma sürətini, kimyəvi reaksiyanın getmə sürətilə eyniləşdirmişdir [28, s.156]. Eyrinq müəyyən etdi ki, özlü axın prosesini, kimyəvi reaksiyanın mütləq sürətlər nəzəriyyəsinə əsaslanaraq təhlil etmək olar [9, s.239-244]. Qeyd edək ki, özlü axın prosesi, iki qonşu maye təbəqəsinin birindən digərinə molekulların yerdəyişməsi mexanizmi əsasında yaranır.

Molekul öz tarazlıq vəziyyətindən qonşu tarazlıq vəziyyətinə o vaxt sıçrayışla keçir ki, qonşu tarazlıq vəziyyətində boş yer - vakansiya olsun. Vakansiya isə mayədə molekulların bir - birilərnə itələməsi nəticəsində yaranır. Vakansiyanın yaranması üçün də müəyyən qədər enerji lazımdır. Bir sözlə Eyriinq, molekulun öz tarazlıq vəziyyətindən qonşu tarazlıq vəziyyətinə sıçrayışla keçməsinə, molekulun potensial enerji baryerini (U) keçməsi prosesi kimi baxmışdır [9, s.99-104].

Qeyd edək ki, həm Frenkelin, həm də Eyriinqin aldığı və mayələrin özlülüyünün (η) temperaturdan (T) asılılığını təsvir edən

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (2.5.1)$$

ifadəsi bir-birindən yalnız eksponensial qabağı vuruqla fərqlənir [9, s.99-110], [119, s.227].

Bu proseslərə əlaqədar Eyriinq yanaşmasına daha yaxın olan *bizim yanaşmamız* aşağıdakı kimidir: Hər hansı bir halda olan molekul əhatə olunduğu molekullarla qarşılıqlı təsirdə olur və tutaq ki, onun bu bağlı halda enerjisi (qarşılıqlı təsir enerjisi ilə kiçik rəqslərinin enerjilərinin cəmi) U_1 -dir. Molekulun keçdiyi yeni halda isə enerjisi U_2 -dir. Onda molekulun bir haldan digər hala keçməsi üçün $U_2 - U_1 = \Delta U$ qədər enerji tələb olunur. Qeyd edək ki, mayeyə xarici qüvvə təsir etmədikdə molekul bu izafi (əlavə) enerjini digər molekullarla toqquşması zamanı əldə edir. Molekul bir haldan digər hala keçməsi üçün o iki mərhələni keçməlidir. Birinci mərhələdə molekulun əldə etdiyi əlavə enerjinin bir hissəsi molekulun ətrafdakı bağlı olduğu molekullardan ayrılaraq (qoparaq) azad olmasına sərf olunur (ΔH_1). Əgər molekulun aldığı enerji bu enerjidən böyük olarsa (ΔH), onun yerdə qalan hissəsi (sərbəst hissəsi) molekulun hərəkətinə (kinetik enerjiyə çevrilərək) sərf olunur:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta G \quad (2.5.2)$$

Sərbəst enerji (ΔG) molekulun hərəkəti zamanı görülən işə sərf olunur (hərəkət edən molekulun rastlaşdığı manelərə qarşı) və $\Delta G=0$ olana qədər molekulun hərəkəti davam edir. Molekulun hərəkətinin dayanması onun rast gəldiyi deşiyə düşməsi deməkdir, yəni başqa əhatəyə düşməsi deməkdir. Qeyd edək ki, molekul digər hala keçdikdə əvvəl udduğu qədər (ΔH) enerji ayrılır və bu enerji mayenin orta kinetik

enerjisinin - temperaturun artmasına sərf olunur. Bu zaman xaricə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmadığı üçün enerjinin (temperaturun) saxlanması təmin olunur. Bu proses mayeyə heç bir xarici qüvvə təsir etmədikdə bütün istiqamətlərdə eyni hüquqla baş verir və nəticədə mayədə "məcburi diffuziya" və ya "istiqamətlənmiş diffuziya" baş vermir. Lakin mayeyə sürüşmə gərginliyi şəklində qüvvə təsir edərsə, bu qüvvə istiqamətində molekulların sıçrayışlarının sayı artır və axma prosesi yaranır. Xarici qüvvənin təsiri ilə digər molekulların əhatəsində bağlanmış molekul əhatədən aralanmağa çalışır və verilmiş makrohala uyğun mikrohalla sayı, yəni mayenin entropiyası artır. Entropiyanın bu artımı sabit temperaturda mayenin daxili enerjisini TdS qədər artırır ($dH = TdS + Vdp$, $p = const$ olduqda $dH = TdS$ olur). Bu artımın müəyyən qiymətində molekul əhatəsindən azad olur və artıq qalan sərbəst enerji (ΔG) molekulun hərəkət etməsi üçün görülən işə sərf olunur. Yuxarıdakı mülahizələrdən hesab etmək olar ki, molekulların xarici təsirlər nəticəsində aldığı əlavə ΔH enerjisi məlum

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.5.3)$$

ifadəsinə [9, s.195], [12, s.57] uyğun olaraq mayelərin axma prosesini təmin edir. Digər tərəfdən maye ona təsir edən xarici qüvvənin - ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə axdıqda ona göstərilən müqavimət qüvvəsi özlüklə xarakterizə olunduğundan özlülüyn temperaturdan asılılığını ifadə edən Frenkel - Eyriinq düsturuna məhz sərbəst enerji daxil olur. Beləliklə, 1 mol molekul aktiv hala keçdikdə - əlavə enerji özlü axının aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), ətrafdan qopmasına sərf olunan enerji özlü axının aktivləşmə entropiyasının mütləq temperatura hasili ($T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), hərəkətə sərf olunan enerji isə özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisidir ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$).

Özlü axınla bağlı bu qısa şərhədən sonra, indi də özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyin edilməsi ilə tanış olaq. Özlü axının aktivləşmə parametrləri dedikdə, baxılan sistemin özlü axınının hesabına yaranan Gibbs sərbəst enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), entalpiyanın ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) və entropiyanın dəyişməsi ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) başa düşülür [85, s.32-35]. Mayələrdə özlü axın prosesinin xarakteristikası olan aktivləşmə parametrləri 1 mol maye molekullarının aktiv (G_a, H_a, S_a) və bağlı haldakı (G_b, H_b, S_b) müvafiq

termodinamik kəmiyyətlərin fərqi bərabərdir [9, s.192]:

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = G_a - G_b, \quad \Delta H_{\eta}^{\#} = H_a - H_b, \quad \Delta S_{\eta}^{\#} = S_a - S_b \quad (2.5.4)$$

Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) müxtəlif xarici amillərdən (temperatur, konsentrasiya və s.) asılılıqlarının təhlili mayelərdə, o cümlədən məhlullarda yaranan struktur dəyişmələrinin tədqiqində olduqca mühüm rol oynayır [85, s.32-35]. Mayelərin özlü axının aktivləşmə parametrləri, müxtəlif xarici amillərin təsiri ilə mayelərdə yaranan enerji və struktur dəyişikliklərini müəyyən etməyə, sulu məhlullarda hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi və qırılması haqqında müəyyən informasiya əldə etməyə imkan verir [129, s.23], [297, s.7185], [306, s.1457]. Özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\#}$) verilmiş təzyiq və temperaturda 1 mol maye molekullarının axın halına keçməsinə sərf olunan enerjidir. Özlü axının aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\eta}^{\#}$) məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından xarakterizə edir. Belə ki, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ -in qiymətinin böyük olması baxılan sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını göstərir. Özlü axının aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) isə mayədə yaranan struktur dəyişmələri haqqında qiymətli məlumatlar verir. Başlanğıc halda maye nə qədər strukturlu olarsa onda entropiya (S_b) bir o qədər kiçik olar və axın zamanı dəyişməsi ($S_a - S_b$) daha böyük olur və əksinə. Deməli, baxılan sistem üçün $\Delta S_{\eta}^{\#}$ -in qiymətinin böyük olması sistemin daha strukturlaşmış halda olmasını göstərir [9, s.193]. Doğrudur hər hansı xarici təsir nəticəsində (temperatur, təzyiq və s.) həm bağlı halın (G_b , H_b , S_b), həm də aktiv halın (G_a , H_a , S_a) uyğun parametrləri dəyişir. Hesab edirik ki, eyni miqdarda xarici təsir nəticəsində G , H və S parametrlərinin dəyişməsi bağlı halda aktiv hala nisbətən daha çox olur ($\Delta G_b > \Delta G_a$, $\Delta H_b > \Delta H_a$, $\Delta S_b > \Delta S_a$). Odur ki, $\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ və $\Delta S_{\eta}^{\#}$ kəmiyyətlərinin dəyişməsinə ən çox payı bağlı halın parametrləri (G_b , H_b , S_b) verir.

Mayelərin özlü axınının Frenkel və Eyrinq nəzəriyyələrinə görə dinamik özlülüyün (η) temperaturdan (T) asılılığı

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\#}}{RT}\right) \quad (2.5.5)$$

ifadəsi ilə təyin olunur [1, s.335], [4, s.417]. Burada $R = 8.31 \text{ C}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ universal qaz sabitidir. Müxtəlif temperaturlarda (T) dinamik özlülük (η) təcrübədən təyin olunur. (2.5.5) tənliyi ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətini hesablamaq üçün η_0 -ın qiyməti məlum olmalıdır. Özlü axının Frenkel nəzəriyyəsinə [9, s.193], [119, s.227] görə

$$\eta_0 = \frac{6\kappa T \tau_0}{\delta^3}, \quad (2.5.6)$$

Eyrinq nəzəriyyəsinə [2, s.102], [9, s.193] görə isə

$$\eta_0 = \frac{N_A \cdot h}{V_m} \quad (2.5.7)$$

olur. Burada $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ C}/\text{K}$ - Bolsman sabiti, τ_0 - atomun rəqsi hərəkətinin periodu, δ - maye halında sərbəst yolun uzunluğu, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ - Avoqadro ədədi, $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ C}\cdot\text{san}$ - Plank sabiti, $V_m = M / \rho$ - olub mayenin molyar həcmidir. ρ - mayenin sıxlığı, M - isə mayenin molyar kütləsidir. V_m -in ifadəsini (2.5.7)-də nəzərə alsaq

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2.5.8)$$

olar. Tədqiqat obyektı məhlul olduqda $M = \sum_{i=1}^N M_i x_i$ ifadəsilə hesablanır [9, s.194], [39, s.82]. Burada M_i - məhlulun i -ci komponentin molyar kütləsi, x_i - isə məhlulun i -ci komponentinin molyar hissəsidir. (2.5.6) və (2.5.8) ifadələrindən görüldüyü kimi, η_0 parametri bir çox amillərdən (mayenin növündən, məhlulun komponentlərinin təbiətindən, həll olan maddənin konsentrasiyasından, temperaturdan, təzyiqdən və s) asılıdır. (2.5.6) ifadəsindən görünür ki, Frenkel nəzəriyyəsinə η_0 -ın ifadəsinə qiymətləndirilməsi çətin olan τ_0 və δ kəmiyyətləri daxildir. Buna görə də özlü axının aktivləşmə parametrləri adətən Eyrinq nəzəriyyəsinə əsasən təyin edilir.

Mayelərin özlü axınının Eyrinq nəzəriyyəsinə görə, yəni (2.5.5) və (2.5.8) ifadələrinə əsasən özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) = RT \ln \left(\frac{M}{h N_A \rho} \frac{\eta}{\rho} \right) \quad (2.5.9)$$

ifadəsilə təyin olunur. Təcrübədə müxtəlif temperaturlarda η - nın və ρ - nun

qiymətləri təyin edilir. Sonra isə hər temperatura uyğun $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiyməti (2.5.9) ifadəsi ilə hesablanır. Mayelərdə özlü axın prosesi həm sabit təzyiqdə və həm də sabit temperaturda getdiyi üçün bu prosesə termodinamikadan məlum olan

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T\Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (2.5.10)$$

ifadəsini tətbiq etmək olar [20, s.125]. (2.5.9) ifadəsini (2.5.10)-da nəzərə alsaq

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{T} - \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (2.5.11)$$

alarıq. Qeyd edək ki, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri də temperaturdan asılıdırlar. Lakin sonsuz kiçik temperatur intervalında bu parametrlərin sabit qaldıqlarını qəbul etsək və (2.5.11) ifadəsinin hər iki tərəfindən $1/T$ -yə görə törəmə alsaq,

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{d \ln(\eta / \eta_0)}{d(1/T)} \quad (2.5.12)$$

ifadəsini alarıq. (2.5.12) ifadəsinə daxil olan $\frac{d \ln(\eta / \eta_0)}{d(1/T)}$ törəmə, ədəddir. Hər bir temperaturda bu ədədin qiymətini tapmaq üçün $\ln(\eta / \eta_0)$ - in $1/T$ -dən asılılıq qrafiki qurulur. Sonra alınan əyrini təsvir etmək üçün

$$\ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) = a_0 + a_1 \left(\frac{1}{T} \right) + a_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 + a_3 \left(\frac{1}{T} \right)^3 \quad (2.5.13)$$

şəklində funksiyası seçilir. (2.5.13) ifadəsinə daxil olan a_0, a_1, a_2, a_3 kəmiyyətləri temperaturdan asılı deyillər və riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin olunurlar. (2.5.13)-u (2.5.12)-də nəzərə alsaq $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in temperaturdan asılılığını təyin etmək üçün

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \left(a_1 + 2a_2 \left(\frac{1}{T} \right) + 3a_3 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right) \quad (2.5.14)$$

ifadəsini alarıq. Müxtəlif temperaturlarda $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in qiymətləri hesablandıqdan sonra (2.5.10) ifadəsinə əsasən özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) temperaturdan asılılığı təyin edilir.

Sonda qeyd edək ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin temperaturdan asılılığı məlum olduqda, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrlərinin temperaturdan asılılığını

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\#}}{T} \right) \right]_p, \quad \Delta S_{\eta}^{\#} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\eta}^{\#}}{\partial T} \right)_p \quad (2.5.15)$$

termodinamik münasibətlərinə əsasən də müəyyən etmək olar [9, s.196], [20, s.123].

2.6. Parsial molyar həcmnin hesablanması

Məhlullar fizikasında parsial molyar həcmnin öyrənilməsi mühüm rol oynayır [9, s.209-214], [96, s.276], [281, s.458]. İki və daha çox komponentdən ibarət olan sistemlərə baxaq. Qəbul edək ki, bu sistemlər birinci komponentdən v_1 mol, ikinci komponentdən v_2 mol və s. olmaqla təşkil olunmuşlar və sistemin tərkibini dəyişmək üçün istənilən komponentin miqdarını artırmaq və ya azaltmaq olar. Sistemin bütün ekstensiv parametrləri (həcm, daxili enerji, entalpiya, entropiya, istilik tutumu və s.) sistemin tərkibindən asılıdır. Məsələn, parsial molyar həcm

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial v_i} \right)_{p,T,v_j} \quad (2.6.1)$$

kimi təyin olunur [9, s.209], [140, s.137]. Parsial molyar həcm (\tilde{V}), verilmiş tərkibli sistemə i -ci komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcmnin dəyişməsinə bərabərdir [12, s.233]. Parsial molyar kəmiyyətlərin bir sıra ümumi xassələrini müəyyən etmək məqsədilə sistemin komponentlərinin həcmələri arasındakı münasibətə baxaq.

N sayda komponentdən ibarət olan sistemdə sabit təzyiq və temperaturda həcmnin artımın

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial v_1} \right)_{v_j} dv_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial v_2} \right)_{v_j} dv_2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial v_N} \right)_{v_j} dv_N = \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial v_i} \right)_{v_j} dv_i = \sum_{i=1}^N \tilde{V}_i dv_i \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

şəklində yazmaq olar. İndi hər bir komponentin miqdarını sonsuz kiçik artırmaqla (2.6.2) tənliyini inteqrallamaq olar. Bu halda sistemin həcmi kifayət qədər böyük götürülür və bütün proses zamanı onun tərkibinin sabit qaldığı qəbul olunur. Beləliklə, bütün parsial molyar həcmələr (\tilde{V}_i) dəyişməzlər və inteqrallama zamanı \tilde{V}_i -yə

sabit kimi baxmaq olar. Tutaq ki, prosesin başlanğıcında i -ci komponentin miqdarı v_i^0 , prosesin sonunda isə αv_i^0 -a bərabərdir. α bütün komponentlər üçün eyni olub, çox böyük ədəddir. Bu şərtlər daxilində (2.6.2) tənliyini inteqrallasaq, prosesin sonunda sistemin V həcmi

$$V = \sum_{i=1}^N \tilde{V}_i \int_{v_i^0}^{\alpha v_i^0} dv_i = \sum_{i=1}^N \tilde{V}_i v_i = \sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial V}{\partial v_i} \quad (2.6.3)$$

kimi təyin olunacaqdır. $v_i^0 \ll \alpha v_i^0$ olduğundan inteqrallamanı 0-dan v_i -yə qədər də aparmaq olardı. Nəticədə yenə də (2.6.3) ifadəsi alınardı. Baxılan hal ümumi xarakterə malikdir və termodinamik sistemin istənilən U, H, S, G və ya C_p ekstensiv parametrləri üçün də doğrudur [12, s.234]. V həcmi v_i və \tilde{V}_i -nin funksiyasıdır. Onu bu dəyişənlərə görə diferensiallasaq

$$dV = \sum_{i=1}^N \tilde{V}_i dv_i + \sum_{i=1}^N v_i d\tilde{V}_i \quad (2.6.4)$$

münasibətini alarıq. Lakin (2.6.2) düsturuna görə $dV = \sum_{i=1}^N \tilde{V}_i dv_i$ olduğundan (2.6.4) ifadəsinə əsasən

$$\sum_{i=1}^N v_i d\tilde{V}_i = 0 \quad (2.6.5)$$

olar. (2.6.5) münasibətinin mahiyyətini başa düşmək üçün ən sadə hala-sabit T və p -də iki komponentli sistemə baxaq. Bu halda (2.6.5) münasibəti

$$v_1 d\tilde{V}_1 + v_2 d\tilde{V}_2 = 0 \quad (2.6.6)$$

kimi olar. v_2 -ni sabit saxlamaqla sistemə birinci komponentdən az miqdarda əlavə edək. Onda

$$v_1 \left(\frac{\partial V_1}{\partial v_1} \right)_{v_2} + v_2 \left(\frac{\partial V_2}{\partial v_1} \right)_{v_2} = 0 \quad (2.6.7)$$

olar. Buradan

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial v_1} \right)_{v_2} / \left(\frac{\partial V_1}{\partial v_1} \right)_{v_2} = -v_1/v_2 \quad (2.6.8)$$

münasibətini alarıq [12, s.237]. (2.6.7)-dən görünür ki, əgər sistemə birinci

komponentdən az miqdarda daxil etdikdə V_1 həcmi artırsa, onda ona uyğun olaraq V_2 həcmi azalmalıdır. Bu iki artımların nisbəti isə (2.6.8) ifadəsilə təyin olunacaqdır. Əgər $v_1 = v_2$ olarsa, onda (2.6.7) münasibətinin sol tərəfindəki xüsusi törəmələrin ədədi qiymətləri bərabər, işarələri isə əks olur.

Məhlulda həlledicinin molyar hissəsi x_1 , həllolan maddənin molyar hissəsi isə x_2 olarsa həlledicinin (\tilde{V}_1) və həllolan maddənin (\tilde{V}_2) parsial molyar həcmələri

$$\tilde{V}_1 = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{p,T}, \quad \tilde{V}_2 = V_m - x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (2.6.9)$$

ifadələrilə təyin olunur. $x_1 = 1 - x$, $x_2 = x$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\tilde{V}_1 = V_m - x \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad \tilde{V}_2 = V_m + (1 - x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (2.6.10)$$

olar [39, s.363]. Məhlulun sıxlığının (ρ) təcrübi qiymətləri əsasında məhlulun molyar həcmi (V_m)

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} = \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} \quad (2.6.11)$$

ifadəsilə təyin edə bilərik. Verilmiş temperaturda və müxtəlif konsentrasiyalarda V_m -i təyin etdikdən sonra onun konsentrasiyadan (x) asılılığını

$$V_m = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 \quad (2.6.12)$$

ifadəsilə təsvir edə bilərik. (2.6.12) ifadəsinə daxil olan a_0 , a_1 , a_2 , a_3 kəmiyyətləri konsentrasiyadan (x -dən) asılı deyillər və riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin olunur. (2.6.12) ifadəsinə əsasən

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 \quad (2.6.13)$$

olar. (2.6.11) və (2.6.13) ifadələrini (2.6.10)-da nəzərə alsaq alarıq:

$$\tilde{V}_1 = \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} - x(a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2) \quad (2.6.14)$$

$$\tilde{V}_2 = \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} + (1 - x)(a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2) \quad (2.6.15)$$

Beləliklə, (2.6.14) və (2.6.15) ifadələrilə məhlulda həlledicinin (\tilde{V}_1) və həllolan maddənin (\tilde{V}_2) parsial molyar həcmələrini təyin edə bilərik.

2.7. Polimer makromolekulunun hidratlaşma ədədinin təyini

Məhlullarda həlledici və həllolan maddə molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlər nəticəsində müxtəlif proseslər baş verir. Belə proseslərdən biri də solvatlaşma və ya hidratlaşma (həlledici su olduqda) prosesidir [278, s.7546], [298, s.159]. Hidratlaşma prosesində həllolan maddənin hissəcikləri (ionları, atomları, molekulları) ilə su molekulları dayanıqlı və ya dayanıqsız birləşmələr (hidratlar) əmələ gətirirlər. Bu prosesdə su molekulları dissosiasiyaya uğramır, yəni hidrogen ionu (H^+) və hidroksil ionu (OH^-) əmələ gəlmir. Hidratlaşma prosesi maddələrin suda həllolmasında, çox komponentli, çox fazalı sistemlərdə maddələrin paylanması, kristal hidratların əmələ gəlməsində və s. vacib rol oynayır. Bəzi maddələrin hissəcikləri su molekullarını möhkəm, bəziləri isə zəif saxlayır. Hidratlaşma prosesi ümumi halda məhlulda baş verən bütün energetik və struktur dəyişmələrini xarakterizə edir [117, s.63], [283, s.718]. Odur ki, hidrat təbəqəsinin ölçüsünün, hidratlaşma ədədinin təyini olduqca mühümdür.

Polimerlərin suda məhlullarının struktur xarakteristikaları əsasən polimer makromolekulunun konformasiyası, ölçüləri, hidratlaşması və s. ilə təsvir olunur. Bütün bioloji proseslər suda getdiyindən, bioloji əhəmiyyətli polimerlərin makromolekullarının hidratlaşmasının öyrənilməsi maraqlı və vacib məsələlərdəndir [41, s.1438]. Müasir təsəvvürlərə görə duru polimer məhlullarında xətti ölçülü mütəhərrik makromolekul yumaq formasına keçir. Fərz edək ki, həcmi V_{su} olan suda m_2 kütləli polimer həll olduqda alınan məhlulun həcmi V_m olmuşdur. Suda hər bir yumağın həcmi V_y , onun daxilində qalan suyun həcmi (hidrat su) V_h ilə işarə edək. Suda olan yumaqların sayının N olduğunu qəbul etsək yaza bilərik:

$$V_{su} + NV_y - V_m = NV_h \quad \Rightarrow \quad V_m - V_{su} = N(V_y - V_h) \quad (2.7.1)$$

(2.7.1) ifadəsinə daxil olan V_{su} , V_m , N , V_y , V_h kəmiyyətlərini

$$V_{su} = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{v_1 M_1}{\rho_1}, \quad V_m = \frac{m}{\rho} = \frac{vM}{\rho}, \quad N = \frac{m_2}{M_2} N_A = v_2 N_A,$$
$$V_y = \frac{m_y}{\rho_1} = \frac{M_2}{N_A \rho_1}, \quad V_h = \frac{m_h}{\rho_1} = \frac{N_h m_{0su}}{\rho_1} = \frac{N_h M_1}{N_A \rho_1} \quad (2.7.2)$$

ifadələrilə əvəz edə bilərik. Burada m_1 - suyun, m_2 - polimerin, m - məhlulun kütləsidir; M_1 - suyun, M_2 - polimerin, M - məhlulun molyar kütləsidir; v_1 - suyun, v_2 - polimerin, v - məhlulun maddə miqdarıdır; ρ_1 - suyun, ρ - məhlulun sıxlığıdır; m_h - hidrat suyun kütləsi, m_{0su} - su molekulunun kütləsi, N_h - yumağın daxilində qalan su molekullarının sayıdır (hidratlaşma ədədi); N_A - Avaqadro ədədidir. Qeyd edək ki, yumaqlar həlledicidə üzduyündən onların orta sıxlığını həlledicinin sıxlığına bərabər götürə bilərik. İndi hidratlaşma ədədini qiymətləndirmək üçün ifadəni müəyyənləşdirək. (2.7.2) ifadələrini (2.7.1)-də nəzərə alsaq və alınan tənlikdə $x_1 = \frac{v_1}{v}$, $x_2 = \frac{v_2}{v}$, $M = x_1M_1 + x_2M_2$ olmaqla sadələşmə aparsaq alarıq:

$$N_h = \left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right) \quad (2.7.3)$$

Burada x_1 - suyun, x_2 - polimerin molyar hissəsidir. (2.7.3) ifadəsində $x_1 = 1 - x$, $x_2 = x$ olduğunu nəzərə alsaq alarıq:

$$N_h = \left(\frac{1-x}{x} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right) \quad (2.7.4)$$

Üç komponentli sistemlərdə, yəni su-polimer-A sistemində x - polimerin molyar hissəsi, M_1 - həlledicinin (su-A) molyar kütləsi, M_2 - polimerin molyar kütləsi, ρ_1 - həlledicinin (su-A) sıxlığı, ρ - məhlulun sıxlığı olacaq. Burada A üçüncü komponent olub duz, qələvi, spirt və s. ola bilər [90, s.1912].

Hesablamalar göstərir ki, hidratlaşma ədədi polimerin konsentrasiyasından demək olar ki, asılı deyil. Güman edirik ki, alınmış bu nəticə duru məhlullar halında qəbul ediləndir. Odur ki, duru məhlullarda N_h - in konsentrasiyadan asılı olmadığını qəbul edə bilərik. Dissertasiya işindəki tədqiqatlarda hidratlaşma ədədi (2.7.4) ifadəsinə əsasən təyin olunmuşdur və verilmiş temperatura uyğun müxtəlif konsentrasiyalarda qiymətləri hesablanaraq orta qiymətləri götürülmüşdür.

2.8. Polimer makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini

Məhlulda makromolekulların xüsusiyyətləri adətən duru polimer məhlulları

halında öyrənilir. Duru polimer məhlulları deyərkən elə məhlullar başa düşülür ki, bu məhlullarda polimer makromolekulları arsındakı qarşılıqlı təsirləri praktik olaraq nəzərə almamaq mümkün olsun. Aydındır ki, nisbətən böyük molekul kütləli polimerin duru məhlulunu almaq üçün məhlulda polimerin konsentrasiyası nisbətən kiçik olmalıdır. Çox saylı tədqiqatlar göstərir ki, xətti formalı mütəhərrik makromolekul, duru məhlul halında yumaq konformasiyasına malik olur [9, s.145-146]. Sual yaranır - görəsən axın zamanı bu makromolekulyar yumaqlar özlərini necə aparırlar? Bu sualla əlaqədar bir-biri ilə müəyyən qədər ziddiyyət təşkil edən iki fərqli yanaşma var. Birinci yanaşmaya əsasən hər bir makromolekulyar yumaq elə forma alır ki, ondan həlledici molekulları maneəsiz keçə bilir. Bu yanaşmaya görə, seqmentlərin hərəkəti mühitin axmasına mane olmur, həmçinin götürülmüş seqmentə mühitin göstərdiyi müqavimət digər seqmentlərin mövcud olmsından asılı olmur. İkinci yanaşmaya əsasən hər bir makromolekulyar yumaq müəyyən sayda həlledici molekullarını özünə çəkərək daxilində saxlayır və onları özü ilə birlikdə daşıyır [115, s.395]. Bu makromolekulyar yumağa daha başqa həlledici molekulları daxil ola bilmir. Belə makromolekulyar yumaqlar, özlərini müəyyən effektiv radiusa (r_{ef}) malik olan sferik hissəciklər kimi aparırlar, həmçinin axın zamanı həlledici molekullarına nisbətən irəliləmə hərəkəti edirlər. Məhlulun laminar axını zamanı makromolekulyar yumaqlar, sürət qradientindən asılı olaraq müəyyən cüt qüvvələrin təsirinə məruz qaldıqlarından, irəliləmə hərəkəti ilə yanaşı, fırlanma hərəkəti də edirlər. Laminar axın prosesində həm irəliləmə, həm də fırlanma hərəkəti edən polimer makromolekulu ilə həlledici molekulları arasında yaranan sürtünmənin hesabına məhlulun özlülüyü müəyyən qədər artır. Polimer məhlullarının laminar axını zamanı makromolekulların fırlanma hərəkəti nəticəsində xarakteristik özlülük yaranır [9, s.145-146].

Xarakteristik özlülük, həlledici daxilində polimer makromolekullarının fırlanması hesabına yaranan enerji itkilərini xarakterizə edir [9, s.146]. Xarakteristik özlülük polimer məhlullarının fiziki kimyasında əsas kəmiyyətlərdən biridir. Məhlulun xarakteristik özlülüyünü müəyyən etməklə məhlulda makromolekulun konformasiyasını və ölçülərini müəyyənləşdirən bir sıra kəmiyyətləri təyin etmək

olur. Xarakteristik özlülüyü təyin etmək üçün əvvəlcə gətirilmiş özlülük (η_g) hesablanır [6, s.232]:

$$\eta_g = \frac{v_m - v_h}{v_h c} \quad (2.8.1)$$

Burada v_m və v_h uyğun olaraq məhlulun və həlledicinin kinematik özlülükləri, c isə məhlulda polimerin konsentrasiyasıdır. Duru polimer məhlullarında gətirilmiş özlülüyn konsentrasiyadan asılılığı Haggins tənliyi

$$\eta_g = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (2.8.2)$$

ilə təsvir edilir. Burada $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_g)$ olub xarakteristik özlülük, K_H - Haggins sabiti adlanır və sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyini xarakterizə edir [9, s.151-152], [265, s.38]. (2.8.2) tənliyinə əsasən $\eta_g \sim c$ asılılığından qrafik olaraq xarakteristik özlülük və Haggins sabiti təyin edilir.

Polimer məhlulunun xarakteristik özlülüynü ($[\eta]$) ilə polimerin molekul kütləsi (M) arasındakı əlaqə

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2.8.3)$$

Mark - Kun - Hauvink düsturu ilə təsvir olunur [115, s.396]. Burada K - həllolan maddənin, həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılı olan, polimerin molekul kütləsindən isə asılı olmayan kəmiyyət, α - məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasından asılı olan parametrdir. (2.8.3) ifadəsinin hər tərəfindən loqarifm alsaq, alınan

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M \quad (2.8.4)$$

ifadəsinə əsasən $\ln[\eta] \sim \ln M$ asılılığından qrafik olaraq α parametri təyin edilir.

Tarazlıqda olan, yəni həyəcanlanmamış polimer makromolekulunun ölçüsünü təyin etmək üçün θ -həlledicidə xarakteristik özlülüynü qiymətindən istifadə olunur. Qeyd edək ki, θ -həlledici elə həllediciyə deyilir ki, həmin həlledicidə polimerin həllolması zamanı yaranan məhlulda mümkün ola biləcək bütün qarşılıqlı təsirlər bir-birini kompensasiya etmiş olur. θ -həlledicidə termodinamik tarazlıq yaranır və polimer makromolekulu həyəcanlanmamış halda olur. Təbiidir ki, belə həlledicini praktiki olaraq almaq üçün lazım olan şəraiti (təzyiq, temperatur və s.) seçmək

olduqca çətindir. Nəzəriyyələr isə θ -həllədicidə qurulur [6, s.250], [115, s.398]. Belə nəzəriyyələrdən biri də Flori nəzəriyyəsidir [9, s.159-163], [6, s.250-251]. Flori nəzəriyyəsinə görə θ -həllədicidə xarakteristik özlülük ($[\eta]_{\theta}$)

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (2.8.5)$$

ifadəsilə təyin olunur. Burada K_{θ} - θ -sabit, M - polimerin molekul kütləsidir. (2.8.5) ifadəsindən görüldüyü kimi, $[\eta]_{\theta}$ - nı təyin etmək üçün K_{θ} - nı tapmaq lazımdır. Qeyd etdik ki, θ -həllədicisi olmadığından $[\eta]_{\theta}$ - nı təcrübi qiymətlər əsasında təyin etmək mümkün deyil. Lakin yaxşı həllədicidə xarakteristik özlülüğü təcrübi qiymətlər əsasında təyin etməklə K_{θ} - nı tapmaq olar. Yaxşı həllədicidə özlülük ölçülərinə görə tapılan xarakteristik özlülük $[\eta]$ ilə K_{θ} arasında əlaqə yaradan çoxlu sayda ifadələr var [115, s.398]. Məsələn, Stokmayer - Fiksman düsturunda $[\eta]$ ilə K_{θ} arasında əlaqə aşağıdakı kimidir [6, s.251]:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_{\theta} + 0,51B\Phi\sqrt{M} \quad (2.8.6)$$

Burada B - uzağa təsir parametridir və litrlə ölçülür. $[\eta]$ xarakteristik özlülük təyin olunduqdan sonra (2.8.6) ifadəsinə əsasən $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = f(\sqrt{M})$ asılılığı qurulur. Alınan düz xəttin $\sqrt{M} \rightarrow 0$ ekstrapolyasiyasından K_{θ} - nın qiyməti tapılır. K_{θ} - nın qiymətini bilərək (2.8.5) düsturuna əsasən $[\eta]_{\theta}$ hesablanır.

Polimer yumağının ölçüləri adətən makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə ilə xarakterizə olunur. İxtiyari həllədicidə ($\langle h \rangle$) və θ -həllədicidə ($\langle h_{\theta} \rangle$) makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafəni Flori-Foks tənliyindən tapa bilərik [6, s.250]:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M}, \quad [\eta]_{\theta} = \Phi \frac{\langle h_{\theta} \rangle^3}{M} \quad (2.8.7)$$

Burada Φ - Flori əmsalıdır. Flori təcrübi olaraq müəyyən etmişdir ki, $\Phi = 2.1 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ qiymətinə malik olur [75, s.368]. Polimer yumağının ölçülərini hidrodinamik radius (R_h - həllədicisi molekulunun nüfuz edə bilmədiyi radius) və orta kvadratik ətalət radiusu (R_g) ilə də xarakterizə etmək olar. İxtiyari həllədicidə (R_h, R_g) və θ -həllədicidə ($R_{h\theta}, R_{g\theta}$) hidrodinamik radiusu və orta kvadratik ətalət radiusu

uyğun olaraq aşağıdakı ifadələrlə hesablamaq olar [89, s.934], [115, s.50]:

$$R_h = \left(\frac{3M[\eta]}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad R_{h\theta} = \left(\frac{3M[\eta]_\theta}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad (2.8.8)$$

$$R_g = \frac{\langle h \rangle}{\sqrt{6}}, \quad R_{g\theta} = \frac{\langle h_\theta \rangle}{\sqrt{6}} \quad (2.8.9)$$

Qeyd edək ki, polimerlərin həllolması zamanı, mütəhərrik həlledici molekulları polimer makromolekullarının içərisinə nüfuz edir ki, bu da şişmə adlanır [6, s.273]. Xətti və şaxələnmiş polimerlər şişərkən həcmələrini yüz dəfələrlə artırır. Şişmə prosesində polimerin həcmi bir neçə dəfələrlə böyüməsi, polimerin irimolekullu fəza strukturuna malik olmasını göstərir. Məhlulda makromolekulun konformasiyası şişmə əmsalı (β) ilə də xarakterizə olunur. Polimer makromolekulu yaxşı həlledicidə β dəfə şişir. Şişmə əmsalı

$$\beta = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \right)^{1/3} = \frac{\langle h \rangle}{\langle h_\theta \rangle} \quad (2.8.10)$$

ifadəsilə təyin olunur [127, s.2080].

Məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasının müəyyən bir formaya malik olmasında makromolekul zəncirinin sərtliyinin və mütəhərrikliyinin böyük rolu var [6, s.15-21]. Makromolekul zəncirinin sərtliyini və mütəhərrikliyini xarakterizə edən ən vacib parametrlər Kun seqmentinin uzunluğudur (A). İxtiyari həlledicidə (A) və θ -həlledicidə (A_θ) Kun seqmentinin uzunluğu uyğun olaraq

$$A = \frac{\langle h \rangle^2}{L} = \frac{\langle h \rangle^2}{nl_0}, \quad A_\theta = \frac{\langle h_\theta \rangle^2}{L} = \frac{\langle h_\theta \rangle^2}{nl_0} \quad (2.8.11)$$

ifadələrilə təyin olunur [6, s.29]. Burada L - makromolekul zəncirinin tam uzunluğu, n - makromolekulda olan təkrarlanan halqaların sayı və ya polimerləşmə dərəcəsi, l_0 - təkrarlanan halqanın kontur uzunluğudur. Əgər zəncir olduqca mütəhərrikdirsə, onda Kun seqmentinin uzunluğu bir halqanın kontur uzunluğuna (l_0) bərabər olur, əgər zəncir olduqca sərtdirsə, onda zəncirin tam uzunluğuna (L) bərabər olur. [123, s.200-201], [127, s.2083] işlərində PEQ makromolekulunda təkrarlanan $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ monomer halqasının kontur uzunluğunun $l_0 = 2.36 \text{ \AA}$ olduğu göstərilmişdir.

2.9. İonların effektiv radiuslarının və hidratlaşma ədədlərinin təyini

Su molekulları çox zəif və dönən ionlaşma qabiliyyətinə malikdir və ionlaşma prosesi zamanı su molekulu hidrogen kationuna (H^+) və hidroksil anionuna (OH^-) parçalanır. Suyun dissosiasiya prosesində su molekulları ilə ionlar arasında tarazlıq yaranır ($H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$) [12, s.223]. Təmiz su, H_2O molekullarının qismən H^+ və OH^- ionlarına dissosiasiyaya uğraması nəticəsində az da olsa müəyyən elektrik keçiriciliyinə (18^0C temperaturda suyun elektrik keçiriciliyi $\sigma_{18} = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ -ə bərabərdir) malik olur [10, s.58]. Suyun elektrik keçiriciliyinin təcrübi ölçülmüş qiymətləri əsasında müəyyən edilmişdir ki, 25^0C -də H^+ və OH^- ionlarının konsentrasiyaları bərabər olub ($[H^+] = [OH^-]$) $1.004 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ - ə bərabərdir [12, s.225]. Əksər qeyri üzvi birləşmələr (duzlar, əsaslar, turşular və s.) suda yaxşı həll olduqları üçün dissosiasiyaya uğrayaraq ionlara (kationlara və anionlara) parçalanırlar. Duru sulu məhlullarda bu ionların konsentrasiyası, suyun H^+ və OH^- ionlarının konsentrasiyasından dəfələrlə böyük olduğu üçün, məhlulların elektrik keçiriciliyini tədqiq edərkən suyun məxsusi elektrik keçiriciliyini nəzərə almamaq olar [10, s.58].

Xüsusi elektrik keçiriciliyin (σ) molyar konsentrasiyaya (c) olan nisbəti molyar elektrik keçiricilik (Λ_m) adlanır [10, s.36]:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (2.9.1)$$

Təcrübədə müxtəlif temperatur və molyar konsentrasiyalarda məhlulların xüsusi elektrik keçiriciliyi (σ) ölçülür və (2.9.1) ifadəsilə həmin temperatur və konsentrasiyalarda molyar elektrik keçiricilik (Λ_m) hesablanır. Kolrauş qüvvətli elektrolitlərdə bir sıra ölçülər apararaq göstərmişdir ki, duru məhlulların molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan (c) asılılığı

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K \cdot c^{1/2} \quad (2.9.2)$$

ifadəsilə ifadə olunur [10, s.38]. Burada Λ_m^0 - kifayət qədər duru məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi olub $\Lambda_m \sim c^{1/2}$ asılılıq qarafikində $c \rightarrow 0$ -a ekstrapolyasiya etməklə tapılır, K - konsentrasiyadan asılı olmayan sabitdir və temperaturdan və

həllolan maddənin növündən asılıdır. (2.9.2) ifadəsi Kolrauş qanununu ifadə edir. Kolrauş qanunu qüvvətli elektrolitlərə aiddir [10, s.37-38].

Kolrauş həmçinin müəyyən etmişdir ki, Λ_m^0 -1, ayrı-ayrı ionların elektrik keçiriciliyə verdikləri paylarının cəmi kimi də ifadə etmək olar. Əgər kifayət qədər duru məhlulda kationların və anionların molyar elektrik keçiriciliyi uyğun olaraq λ_+^0 və λ_-^0 olarsa, onda ionların miqrasiya qanunu

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (2.9.3)$$

kimi olar [10, s.38], [140, s.763]. Burada ν_+ və ν_- 1 mol duzun (qələvinin və s.) əmələ gəlməsi üçün lazım olan kationların və anionların mollarının sayıdır. (məsələn, NaCl və CuSO₄ duzları üçün $\nu_+ = \nu_- = 1$, MgCl₂ duzu üçün $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$ olur). (2.9.3) ifadəsi o halda ödənilir ki, ionlar arasında qarşılıqlı təsir yoxdur, yəni hər bir ionun özünü aparması digərindən asılı deyildir. (2.9.3) ifadəsi ilə hər hansı qüvvətli elektrolit üçün Λ_m^0 təyin olunduqdan sonra, elektrolitin kationunun (və ya anionunun) molyar elektrik keçiriciliyini cədvəldən götürməklə anionun (və ya kationun) molyar elektrik keçiriciliyini hesablamaq olar. Kolrauş həmçinin təcrübi yolla müəyyən etmişdir ki, tərkibində eyni növ anion olan duzların (qələvilərin və s.) duru məhlullarında Λ_m^0 -in fərqi həmin anionun təbiətindən asılı deyildir. Məsələn,

$$\Lambda_m^0(KCl) - \Lambda_m^0(NaCl) = \Lambda_m^0(KNO_3) - \Lambda_m^0(NaNO_3) = \Lambda_m^0(K^+) - \Lambda_m^0(Na^+)$$

olur [10, s.39].

Yükü $|z_{\pm}|e$ olan iona ($|z_{\pm}|$ - ionun valentliyidir, $|z_{\pm}|e$ - kation üçün müsbət, anion üçün mənfi ədəddir, $e = -1.6 \cdot 10^{-19} Kl$ olub elementar yüküdür) intensivliyi E olan elektrik sahəsi tərəfindən

$$F = |z_{\pm}|eE \quad (2.9.4)$$

qüvvəsi təsir edir. İona təsir edən bu qüvvənin təsiri altında ion təcillə hərəkət edəcəkdir, lakin ion məhlul mühitində hərəkət etdiyindən ona tormozlayıcı qüvvə də təsir edəcəkdir. Odur ki, ion sürətin müəyyən qiymətinə qədər təcillə hərəkət edəcəkdir, sonra onun sürəti sabit qalacaqdır. Sürətin bu qərarlaşmış qiyməti ionun dreyf sürəti (v_d) adlanır. Dreyf sürətinin qiyməti elektrik sahəsinin intensivliyindən və həlledicinin özlülüyündən asılıdır. Məlumdur ki, özlülüyü η olan həlledicidə sabit

sürətlə hərəkət edən r_s radiuslu sferik formalı cismə təsir edən tormozlayıcı qüvvə Stoks düsturu ilə təyin olunur:

$$F_t = 6\pi\eta r_s v_d \quad (2.9.5)$$

Burada r_s - hidrodinamik və ya Stoks radiusu adlanır. Əgər Stoks düsturunun mikroskopik miqyasda doğruluğunu qəbul etsək, onda (2.9.4) və (2.9.5) ifadələrinə əsasən

$$|z_{\pm}|eE \approx 6\pi\eta r_s v_d \quad (2.9.6)$$

olar. İonun dreyf sürəti müəyyən istiqamətə və qiymətə malikdir. Dreyf sürəti sahənin intensivliyi ilə mütənasibdir:

$$v_d = u_{\pm} E \quad (2.9.7)$$

Burada u_{\pm} - ionun yürüklüyüdür. Məhlulun 1 *sm* hissəsində gərginlik düşküsi 10 V olduqda ($E=1000$ V/m) dreyf sürəti (0.04 - 0.08) *mm/san* tərtibində olur. Bu sürət ilk baxışda kiçik görünə bilər, lakin onu molekulyar miqyasda təsəvvür etsək, görərik ki, o, ionun bir saniyədə ~100000 həlledici molekulları ilə toqquşmasına uyğundur. Yürüklüyə həm ionların dinamikası nöqtəyi-nəzərdən, həm də məhlulun elektrik keçiriciliyi tərəfdən baxmaq olar. Hər bir ionun elektrik keçiriciliyi (λ_{\pm}) ilə yürüklüyü (u_{\pm}) arasındakı əlaqə

$$\lambda_{\pm}^0 = u_{\pm} |z_{\pm}| F \quad (2.9.8)$$

kimidir. Burada $F=eN_A$ olub Faradey ədədidir ($F = 9.65 \cdot 10^4$ Kl/mol). (2.9.6), (2.9.7) və (2.9.8) ifadələrinə əsasən Stoks radiusunu (r_s)

$$r_s = \frac{|z_{\pm}| F^2}{6\pi N_A \eta \lambda_{\pm}^0} \quad (2.9.9)$$

ifadəsilə təyin edə bilərik. D.S. Gill ionların effektiv radiuslarını (effektiv radius hidrodinamik radius da adlanır) təyin etmək üçün

$$r_{ef} = r_s + 0.0103\varepsilon + r_y \quad (2.9.10)$$

empirik tənliyini vermişdir [50, s.661]. Burada ε - suyun dielektrik nüfuzluğudur. Molekulları assosiasiya etməyən həlledicilər üçün $r_y=0.85$ Å, molekulları assosiasiya edən və yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik olan həlledicilər (məsələn, su) üçün isə $r_y=1.13$ Å olur [50, s.661].

Molekulları dissosiasiyaya uğrayaraq ionlara parçalanan maddələrin (qələvilər, qeyri üzvi duzlar, qeyri üzvi turşular və s.) sulu məhlullarında ionlarla su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə etmək üçün hidratlaşma prosesi anlayışından istifadə olunur. Bəzi müəlliflərin [62, s.916] , [77, s.1438], [116, s.113] fikrinə görə hidratlaşma prosesi sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərinin ümumi fiziki mənzərəsini aydınlaşdırmağa imkan verir. Buna görə də ion məhlullarında hidratlaşma prosesinin tədqiqi, o cümlədən hidratlaşma ədədinin (ionun yaxın ətrafında olan su molekullarının sayı) təyini çox mühümdür [27, s.258].

Cərəyan şiddəti ionun dreyf sürətilə təyin olunduğundan, (2.9.6)-(2.9.8) ifadələrinə əsasən gözləmək olardı ki, elektrik keçiricilik məhlulun özlülüyünün və ionun radiusunun artması ilə azalacaqdır. Təcrübə bu fərziyyələrdən yalnız birincisini təsdiq edir, ikincisini isə təsdiq etmir [10, s.43]. Bu ziddiyyəti məhlulda ionların hidratlaşma hadisəsini nəzərə almaqla izah etmək olar. Həllədicinin molekulları ion ətrafında yığılaraq onun effektiv radiusunu artırır. İonun yaratdığı sahənin intensivliyi onun r_i - radiusunun kvadratı ilə tərs mütənəsb (kze/r_i^2) olduğundan ion radiusu kiçik olan ionlar böyük elektrik sahəsi yaradırlar. Odur ki, ion radiusu kiçik olan ionların hidratlaşma ədədi daha böyük olur. İon radiusu kiçik olan ionlar böyük effektiv radiusa malik olduqlarından kiçik dreyf sürətinə və deməli, kiçik elektrik keçiriciliyinə malik olurlar [10, s.43].

İndi də ionların hidratlaşma ədədini təyin etmək üçün ifadəni müəyyənləşdirək. İonun hidrat təbəqəsi ilə birlikdə həcmi V , ionun həcmi V_i , bir su molekulunun həcmi V_{su} və ionun ətrafındakı su molekullarının sayı (hidratlaşma ədədi) N_h olarsa, bu kəmiyyətlər arasındakı əlaqəni aşağıdakı kimi yazsaq bilərik:

$$V = V_i + N_h V_{su} \quad (2.9.11)$$

V , V_i və V_{su} kəmiyyətlərini

$$V = \frac{4}{3} \pi r_{ef}^3, \quad V_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3, \quad V_{su} = \frac{4}{3} \pi r_{su}^3 \quad (2.9.12)$$

ifadələrilə təyin edə bilərik. Burada r_i - ionun kristalloqrafik və ya ion radiusu, $r_{su}=1.38\text{Å}$ olub su molekulunun radiusudur. (2.9.12) ifadələrini (2.9.11)-də nəzərə alıb N_h-1 tapsaq ionların hidratlaşma ədədini təyin etmək üçün ifadəni alarıq [50,

s.661]:

$$N_h = \frac{r_{ef}^3 - r_i^3}{r_{su}^3} \quad (2.9.13)$$

2.10. İonların elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin təyini

Məhlulda ionlara bir çox qüvvələr təsir edir. İonlar, istilik hərəkəti edən həlledici molekulları tərəfindən daim zərbələrə məruz qalırlar. Zərbə qüvvələrinin istiqaməti xaotik olduğundan yekunda belə qüvvələr ionların hərəkətinə səbəb olmur. Əgər məhlulda konsentrasiya qradienti olarsa, onda ionlar konsentrasiyanın çox olan yerindən az olan yerinə doğru hərəkət edəcəklər. Biz bircinsli məhlula baxacağıq. Bircinsli məhlulda konsentrasiya qradienti olmadığından onunla əlaqədar olan ionların hərəkəti də olmayacaqdır. Elektrolitlərin suda məhlullarını elektrik sahəsinə gətirdikdə və ya məhlula salınmış elektrodlar arasında potensiallar fərqi yaradıldıqda, ionlar elektrik qüvvələrinin təsiri ilə su molekulları arasından keçərək istiqamətlənmiş hərəkət edirlər (miqrasiya olunurlar) və nəticədə elektrik cərəyanı yaranır [10, s.68], [69, s.1149], [185, s.8709].

Elektrolitlərdə ionların miqrasiya prosesini ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$) ilə xarakterizə etmək olar. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri dedikdə, elektrolitdə ionların miqrasiyası zamanı yaranan Gibbs sərbəst enerjisinin ($\Delta G_\lambda^\ddagger$), entalpiyanın ($\Delta H_\lambda^\ddagger$) və entropiyanın dəyişməsi ($\Delta S_\lambda^\ddagger$) başa düşülür. İonların miqrasiya prosesini təsvir edən aktivləşmə parametrləri 1mol ionun aktiv (G_a , H_a , S_a) və bağlı (G_b , H_b , S_b) haldakı müvafiq termodinamik funksiyalarının fərqi ilə təyin olunur [9, s.192]:

$$\Delta G_\lambda^\ddagger = G_a - G_b, \quad \Delta H_\lambda^\ddagger = H_a - H_b, \quad \Delta S_\lambda^\ddagger = S_a - S_b \quad (2.10.1)$$

İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$) təyini və təhlili məhlulda yaranan struktur dəyişmələrinin tədqiqində mühim əhəmiyyət kəsb edir. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri müxtəlif

xarici amillərin (temperatur, həll olan maddənin təbiəti və s.) təsiri ilə sulu məhlullarda yaranan enerji və struktur dəyişmələrini aydınlaşdırmağa, su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrini xarakterizə etməyə kömək edir [9, s.192-193], [10, s.68-71]. Qeyd edək ki, məhlullarda ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$) verilmiş təzyiq və temperaturda $1mol$ ionun miqrasiya halına keçməsinə sərf olunan enerjidir. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$) məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından xarakterizə edir. Belə ki, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ -in qiymətinin böyük olması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını göstərir. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$) isə məhlulda yaranan struktur dəyişmələrini müəyyənləşdirən kəmiyyətdir. Başlanğıc halda maye nə qədər strukturlu olarsa onda entropiyası (S_b) bir o qədər kiçik olar və miqrasiya zamanı dəyişməsi ($S_a - S_b$) daha böyük olar və əksinə. Deməli, baxılan sistem üçün $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ -in qiymətinin böyük olması sistemin daha strukturlaşmış halda olmasını göstərir [10, s.68-71]. Özlü axında olduğu kimi ionların miqrasiya halı üçün də deyə bilərik ki, hər hansı xarici təsir nəticəsində (temperatur, təzyiq və s.) həm bağlı halın (G_b, H_b, S_b), həm də aktiv halın (G_a, H_a, S_a) uyğun parametrləri dəyişir. Hesab edirik ki, eyni miqdarda xarici təsir nəticəsində G, H və S parametrlərinin dəyişməsi bağlı halda aktiv hala nisbətən daha çox olur ($\Delta G_b > \Delta G_a, \Delta H_b > \Delta H_a, \Delta S_b > \Delta S_a$). Odur ki, $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}, \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin dəyişməsinə ən çox payı bağlı halın parametrləri (G_b, H_b, S_b) verir.

İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərini Eyriinq nəzəriyyəsinə əsaslanaraq təyin etmək mümkündür. Eyriinq məhlullarda, elektrik sahəsinin təsiri ilə ionların istiqamətlənmiş nizamlı hərəkətini, qazlarda kimyəvi reaksiya zamanı qaz molekullarının hərəkəti ilə eyniləşdirərək, ionların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətinin (λ_{\pm}^0) temperaturdan asılılığını təsvir edən

$$\lambda_{\pm}^0 = \lambda_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.10.2)$$

düsturunu almışdır [10, s.68]. Burada $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ - ionların miqrasiyası zamanı Gibbs

sərbəst enerjisinin dəyişməsi, T - mütləq temperatur, $R = 8.31 \text{ C}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ - universal qaz sabitidir. Eyrinq nəzəriyyəsinə görə

$$\lambda_0 = \frac{|z_{\pm}|eF}{6h} L^2 \quad (2.10.3)$$

ifadəsilə təyin olunur [10, s.68]. Burada $|z_{\pm}|$ - ionun valentliyi, $e = -1.6\cdot 10^{-19} \text{ Kl}$ - elektronun yükü, $h = 6.63\cdot 10^{-34} \text{ C}\cdot\text{san}$ - Plank sabiti, $F = 96500 \text{ Kl/mol}$ - Faradey ədədi, L - ionun iki kvazistasionar vəziyyətləri arasındakı məsafədir. $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ və L -ə ion elektrik keçiriciliyi prosesinin kinetik kəmiyyətləri kimi baxmaq olar. Qeyd edək ki, bu kəmiyyətlərin qiymətləri həlledicinin xassələrindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır və olduqca duru məhlullarda öz maksimal qiymətlərini alırlar. L - in qiymətini təyin etmək üçün ən yaxşı halda hesab olunur ki, onun uzunluğu, həlledicinin bir molekuluna düşən həcmə uyğun kubun tilinə bərabərdir [10, s.69]:

$$L = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}} \quad (2.10.4)$$

Burada N_A - Avoqadro ədədi, $V_m = M / \rho$ - olub həlledicinin molyar həcmi, ρ - həlledicinin sıxlığı, M - isə həlledicinin molyar kütləsidir. (2.10.4) ifadəsini (2.10.3)-də nəzərə alsaq alarıq:

$$\lambda_0 = \frac{|z_{\pm}|eF}{6h} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.10.5)$$

(2.10.2) ifadəsinə əsasən ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi

$$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger} = -RT \ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} \quad (2.10.6)$$

ifadəsilə təyin olunur. Verilmiş temperaturda əvvəlcə (2.10.5) ifadəsinə əsasən λ_0 hesablanır, sonra isə λ_{\pm}^0 -nın məlum qiymətinə əsasən (2.10.6) ifadəsilə $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ təyin edilir. İonların miqراسiyası sabit təzyiqdə və sabit temperaturda getdiyi üçün, bu prosesə termodinamikadan məlum

$$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger} = \Delta H_{\lambda}^{\ddagger} - T\Delta S_{\lambda}^{\ddagger} \quad (2.10.7)$$

düsturunu tətbiq edə bilərik. (2.10.6) ifadəsini (2.10.7)-də nəzərə alsaq

$$-R \ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} = \frac{\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}}{T} - \Delta S_{\lambda}^{\ddagger} \quad (2.10.8)$$

alarıq. Qeyd edək ki, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ kəmiyyətləri temperaturun funksiyasıdır. Lakin sonsuz kiçik temperatur intervalı üçün bu kəmiyyətlərin sabit qaldıqlarını qəbul edə bilərik. Onda (2.10.8) ifadəsinin hər iki tərəfindən $1/T$ -yə görə törəmə alsaq,

$$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger} = -R \frac{d \ln(\lambda_{\pm}^0 / \lambda_0)}{d(1/T)} \quad (2.10.9)$$

ifadəsini alarıq. (2.10.9) ifadəsinə daxil olan $\frac{d \ln(\lambda_{\pm}^0 / \lambda_0)}{d(1/T)}$ törəmə, ədəddir. Hər bir temperatura uyğun bu ədədin qiymətini hesablamaq üçün $\ln(\lambda_{\pm}^0 / \lambda_0)$ - in $1/T$ -dən asılılıq qrafiki qurulur. Sonra alınan əyrini təsvir etmək üçün

$$\ln \left(\frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} \right) = b_0 + b_1 \left(\frac{1}{T} \right) + b_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 + b_3 \left(\frac{1}{T} \right)^3 \quad (2.10.10)$$

şəklində funksiyası seçilir. Burada, b_0 , b_1 , b_2 və b_3 temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlərdir və riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin olunurlar. (2.10.10) ifadəsini (2.10.9)-da nəzərə alsaq $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ -in temperaturdan asılılığını təyin etmək üçün

$$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger} = -R \left(b_1 + 2b_2 \left(\frac{1}{T} \right) + 3b_3 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right) \quad (2.10.11)$$

ifadəsini alarıq. Müxtəlif temperaturalarda $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ -in qiymətləri hesablandıqdan sonra (2.10.7) ifadəsinə əsasən özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) temperaturdan asılılığı təyin edilir.

Qeyd edək ki, $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(T)$ asılılığını müəyyən etdikdən sonra, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(T)$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(T)$ asılılıqlarını termodinamikadan məlum olan

$$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}}{T} \right) \right]_p, \quad \Delta S_{\lambda}^{\ddagger} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}}{\partial T} \right)_p \quad (2.10.12)$$

ifadələri ilə də təyin edə bilərik [9, s.196].

2.11. Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun İQ-spektroskopiya metodu ilə təyini

Suyun və sulu məhlulların İQ-spektrlərini tədqiq etməklə su molekulları arasında yaranan hidrogen rabitələrini kəmiyyətə xarakterizə etmək mümkündür [9, s.216]. Məlumdur ki, ixtiyari kimyəvi rabitənin, o cümlədən hidrogen rabitəsinin, kəmiyyətə xarakteristikası enerjisi və uzunluğudur [5, s.177-183]. Suyu müxtəlif maddələri daxil edərkən onun İQ-spektri nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir. Tədqiq olunan oblastda zolaqlar yığılı hər bir maddənin fərdi xarakteristikasıdır. Bundan başqa, hər bir qrupun spektrində ona xas olan zolaqlar əmələ gəlir və istər qeyri-üzvi, istərsə də üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinin öyrənilməsində əsas diqqət bu spesifik zolaqlara verilir [9, s.216], [291, s.147].

Suda hidrogen rabitəsi təbiətə kooperativ xarakterə malik olduğu üçün, qırılan hər rabitə kollektivdəki bütün hidrogen rabitələrinin enerjisini zəiflədir, yaranan hər rabitə isə kollektivdəki bütün hidrogen rabitələrinin enerjisini gücləndirir. Odur ki, hidrogen rabitəsinin kəmiyyətə öyrənmək üçün, rabitənin enerjisini təyin etmək daha məqsədə uyğundur. Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin qiymətinin təyin edilməsinə hələ xeyli əvvəllərdən başlanılıb. Ancaq, müxtəlif alimlər tərəfindən tapılan qiymətlər müəyyən qədər yaxın olsalar da bir-birindən fərqlənirlər. Elmi ədəbiyyatda suda hidrogen rabitəsinin enerjisinin qiymətilə bağlı $5.4kC/mol$ -dan $33.9kC/mol$ -a kimi müxtəlif qiymətlərə təsadüf edilir. Bu fərqi səbəbini onunla izah etmək olar ki, müəlliflər hidrogen rabitəsi anlayışına müxtəlif təsəvvürlərdən (suyun strukturunun müxtəlif modellərinə istinad edərək) yanaşıblar. Son vaxtlar daha ciddi mənbələrdə ən çox rast gəlinən qiymətlər $16kC/mol$ - $21kC/mol$ aralığına düşür [9, s.216-217]. Termodinamik tədqiqatlar əsasında sulu məhlullarda hidrogen rabitəsinin enerjisini hesablamaq çox vaxt mümkün olmur, mümkün olduqda isə bəzi hallarda dəqiqliyi yetərincə olmur. Odur ki, sulu məhlulların İQ-spektrində su molekullarının valent rəqslərinin tezliyinə əsasən hidrogen rabitəsinin enerjisinin təyini daha məqsədə uyğundur [258, s.298]. Bu səbəbdən bir çox tədqiqat işlərində hidrogen rabitəsinin enerjisi, OH qruplarının

valent rəqslərinin tezliyinin sürüşməsinə əsasən təyin olunub [82, s.970-971], [83, s.645].

OH qruplarına uyğun valent rəqslərinin tezliyinin sürüşməsi ilə hidrogen rabitəsinin enerjisi arasındakı xətti asılılığın mövcudluğu ilk dəfə Badger və Bauer tərəfindən aşağıdakı şəkildə verilmişdir [9, s.217-218], [40, s.47-48]:

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx E_H \cdot 1.2 \cdot 10^{-2} \quad (2.11.1)$$

Burada, E_H - hidrogen rabitəsinin enerjisi (*kkal* ilə), ν_0 - isə izolə edilmiş rabitənin rəqs tezliyidir. Öz sadəliyi və cəlbədiciyi ilə seçilən bu ifadə sonrakı tədqiqatlarda təsdiq olunmadı. Məlum oldu ki, enerji ilə tezlik arasındakı qarşılıqlı əlaqə daha mürəkkəbdir. Uzun illərdir ki, çoxsaylı tədqiqatlar hələ də onun xarakterini və təyin olunma sərhədlərini lazımınca müəyyənləşdirə bilməmişdir. Xüsusilə zəif valent əlaqələri üçün $\Delta\nu$ və E_H arasında ümumi bir qarşılıqlı əlaqə yoxdur.

Bu işlərin davamı kimi, İoqansen aşağıdakı düsturunu təklif etmişdir [51, s.112-155]:

$$-E_H = \frac{18 \Delta\nu}{720 + \Delta\nu} \quad (2.11.2)$$

Burada, $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ olub, ν - bağlı *OH* valent rabitəsinin rəqs tezliyi, ν_0 - isə izolə olunmuş *OH* valent rabitəsinin rəqs tezliyidir. Qeyd edək ki, su üçün $\nu_0 = 7062 \text{ sm}^{-1}$ - ə bərabərdir [40, s.47], [344, s.2869]. İoqansen, hidrogen rabitəsinin enerjisi ilə yanaşı, onun uzunluğunu (R_H) da hesablamaq üçün düstur vermişdir [9, s.218], [51, s.112-155]:

$$R_H = 2,44 \cdot (-E_H)^{-0,2} \quad (2.11.3)$$

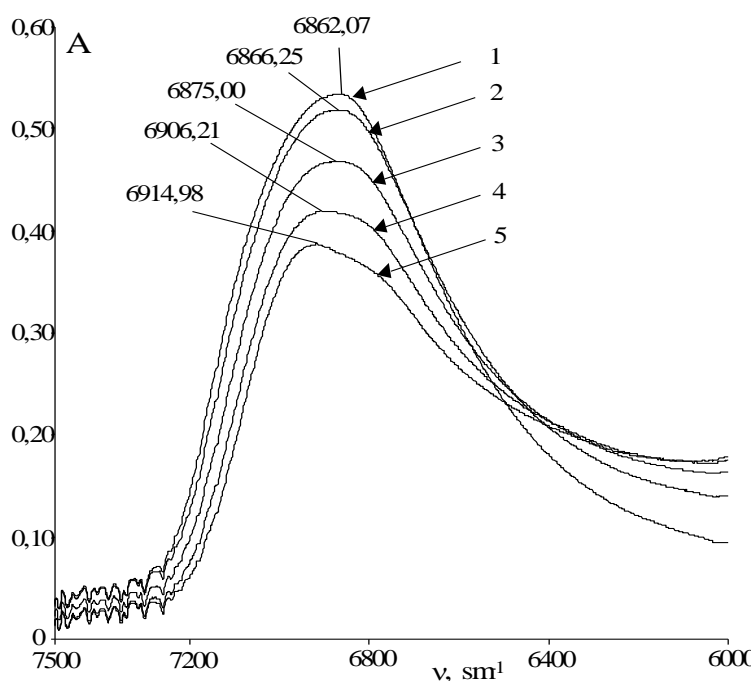
Qeyd edək ki, (2.11.2) və (2.11.3) düsturları ilə hesablanan hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun vahidi uyğun olaraq $[E_H] = \text{kkal/mol}$ və $[R_H] = \text{Å}$ olur [9, s.218].

Sulu məhlullarda *OH* qruplarının valent rəqslərinin tezliyininin əsas tezliklər oblastında tədqiqi, maye suda İQ-şüalar güclü udulduğu üçün çətinləşir [9, s.216-221]. Odur ki, sulu məhlulların İQ-spektrləri adətən oberton oblastında (7300 - 5000 sm^{-1}) tədqiq olunur [84, s.1133], [67, s.10-23]. Müxtəlif konsentrasiyalarda FeCl_3 ,

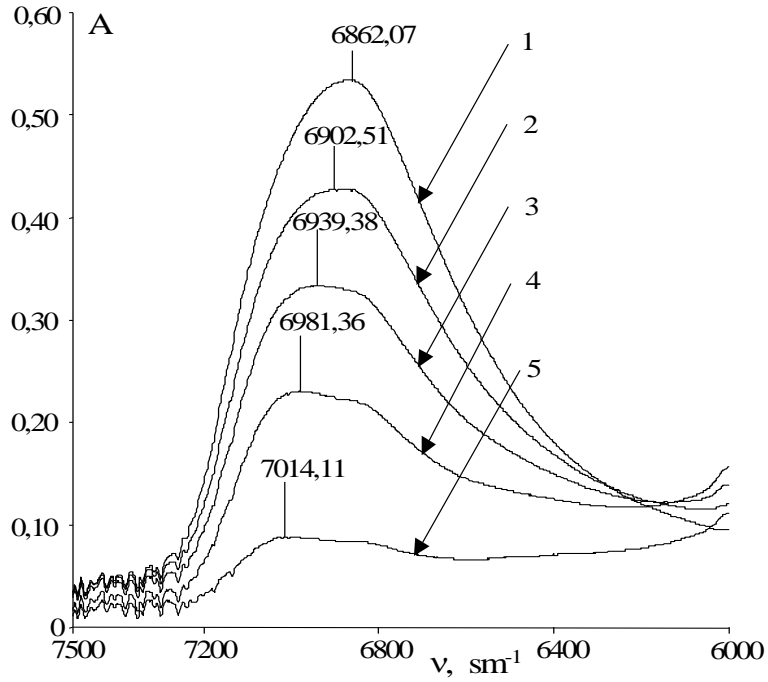
asetat turşusu və saxarozanın suda məhlullarının İQ oblastda udma spektrləri şəkil 2.11.1, 2.11.2 və 2.11.3-də göstərilmişdir [293, s.645], [355, s.970-971].

Şəkillərdən görünür ki, hər üç maddənin suda məhlulunun İQ-spektri suyun İQ-spektrindən kifayət qədər fərqlənir. Belə ki, hər üç maddənin suda məhlullarının İQ-spektrinin konsentrasiyadan asılı olaraq forması və tezliyi dəyişir. Sözsüz ki, bu baxılan maddələrin suyun strukturuna təsirinin nəticəsidir. Suda FeCl_3 və asetat turşusunun konsentrasiyasının artması ilə məhlulun İQ-spektrinin nisbətən böyük tezliklərə tərəf sürüşməsi hər iki maddənin suyun mövcud strukturunu dağıtması ilə, saxarozanın konsentrasiyasının artması ilə məhlulun İQ-spektrinin nisbətən kiçik tezliklərə tərəf sürüşməsi isə saxarozanın suyun mövcud strukturunu strukturlaşdırması ilə əlaqədardır.

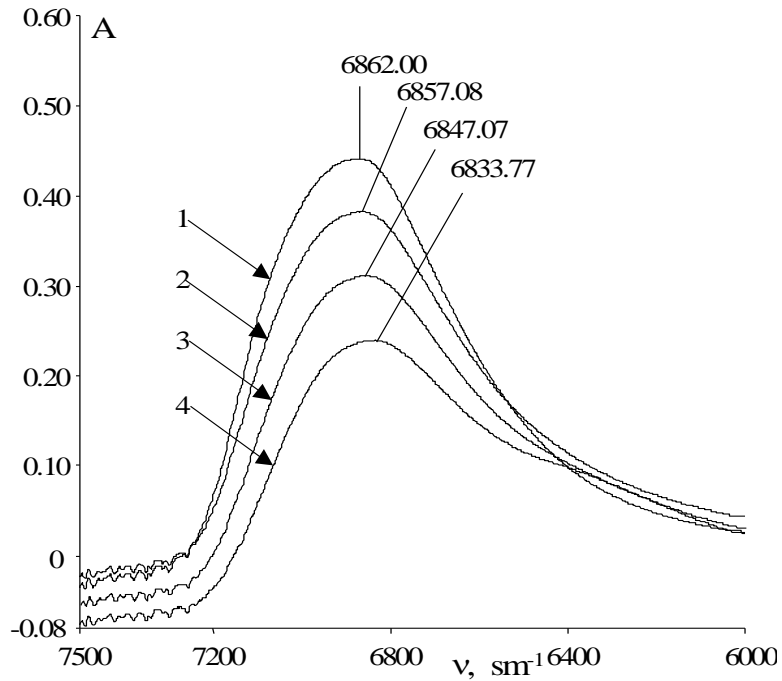
Məhlulların İQ-spektrinin tədqiqinə əsasən hər üç maddənin suda məhlullarında baxılmış konsentrasiyalarda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu uyğun olaraq (2.11.2) və (2.11.3) ifadələrinin köməkliyi ilə hesablanmışdır (cədvəl 2.11.1).



**Şəkil 2.11.1. Müxtəlif konsentrasiyalarda FeCl_3 -ün suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri.
1-su, 2-10%, 3-20%, 4-30%, 5-40%**



Şəkil 2.11.2. Müxtəlif konsentrasiyalarda asetat turşusunun suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri. 1-su, 2-20%, 3-40%, 4-60%, 5-80%



Şəkil 2.11.3. Müxtəlif konsentrasiyalarda saxarozanın suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri. 1-su, 2-20%, 3-40%, 4-60%

FeCl₃, asetat turşusu və saxarozanın suda məhlulunda müxtəlif konsentrasiyalarda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi (E_H) və uzunluğu (R_H)

p, %	$E_H, kC/mol$	$R_H, \text{Å}$
FeCl ₃		
0	16.4	1.86
10	15.9	1.86
20	15.5	1.88
30	13.4	1.93
40	13.0	1.95
Asetat turşusu		
20	13.8	1.93
40	10.9	2.01
60	7.5	2.17
80	4.6	2.38
Saxaroza		
20	16.7	1.85
40	17.1	1.84
60	18.0	1.82

Cədvəldən göründüyü kimi, FeCl₃ və asetat turşusunun konsentrasiyası artdıqca məhluldakı su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi azalır, uzunluğu isə artır, saxarozanın konsentrasiyasının artması ilə məhluldakı su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi artır, uzunluğu isə azalır. Deməli, suda FeCl₃ və asetat turşusunun konsentrasiyasının artması ilə suyun strukturu müvafiq olaraq dağılır, saxarozanın konsentrasiyasının artması ilə isə su daha da strukturlaşır.

III Fəsil

SU-QƏLƏVİ VƏ SU-DUZ SİSTEMLƏRİNDƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

3.1. Suyun özlü axınının aktivləşmə parametrləri

Su sadə kimyəvi formula (H_2O) malik olduğundan, ilk baxışdan adətən sadə maddə təsüratı yaradır. Lakin, suyun fiziki - kimyəvi xassələrinin analizi, onun mürəkkəb bir maddə olduğunu göstərir. M. Emoto öz tədqiqatlarında [186, s.135], [187, s.23] çoxsaylı təcrübi faktları təhlil edərək göstərmişdir ki, su, müəyyən yaddaşa malikdir və o, insan fikirlərini duyur [76, s.351]. Su ilə müqayisə ediləcək elə bir maddə yoxdur ki, ona həsr olunmuş tədqiqat işlərinin sayı, suya həsr olunmuş tədqiqat işlərinin [159, s.6859], [290, s.2433], [320, s.2868] sayından çox olsun. Bununla yanaşı hələ də suyun strukturu ilə əlaqədar tam formalaşmış, yekun bir fikir bildirmək mümkün deyil. İfadəli desək, sanki su, öz sirrlərini heç kimə bildirmək istəmir. Başqa mayelərlə müqayisə etdikdə, suyun əksər fiziki-kimyəvi xassələrində anomallıqlar müşahidə olunur [183, s.1-10], [279, s.991]. Hal-hazırda su və sulu məhlullar üzrə çox tanınmış alim olan M.F. Çaplin "Suyun strukturu və elm" adlı kitabında [167] suyun müxtəlif 75 anomal xassəsini qeyd etmişdir. Suyun anomal xassələri canlı orqanizmlərin ətraf mühitlə enerji mübadiləsində mühim rol oynayır. Suyun molekulyarüstlü kooperativ xassələri canlı orqanizmlərin ətraf mühit şəraitinə uyğunlaşmasına köməklik göstərir. Canlı sistemlərin ətraf mühitlə enerji mübadiləsi rütubət yüksək olduqda və $3-5^{\circ}C$ temperaturda daha effektiv olur. Məhz bu temperaturda ($\sim 4^{\circ}C$) su ən böyük sıxlığa və ən kiçik molyar həcmə malikdir [9, s.14], [213, s.88], [340, s.486]. Normal atmosfer təzyiqində suyun sabit təzyiqdə xüsusi istilik tutumu (c_p) temperaturun artması ilə əvvəlcə azalır, $36^{\circ}C$ -də minimumdan keçir, sonra isə artır [13, s.100], [180, s. 7379]. $c_p(T)$ asılılığı onu deməyə imkan verir ki, temperaturun artması ilə suda müxtəlif struktur dəyişmələri baş verir və $36^{\circ}C$ -də su müəyyən optimal struktura malik olur. İnsan orqanizminin temperaturunun bu temperatura uyğun gəlməsi, ola bilsin ki, suyun strukturu ilə əlaqədardır. Suyun həm maraqlı, həm də həyat mənbəli bir maddə olması onun fiziki, kimyəvi xassələrinin

tədqiqini hər zaman aktual edir.

Suyun praktik əhəmiyyətli və mühüm xassələrindən biri də onun özlülüyüdür [189, s.8]. Özlülük, laminar axın zamanı qonşu laylar arasında yaranan molekulyar qarşılıqlı təsirlər hesabına, bir layın qonşu layın axınına göstərdiyi müqaviməti xarakterizə edir. Cədvəl 3.1.1-də suyun, normal atmosfer təzyiqində, donma (273.15K) və qaynama (373.15K) temperaturları intervalında özlülüyünün müxtəlif temperaturlarda qiymətləri verilmişdir [9, s.247]. Cədvəldən göründüyü kimi suyun (həmçinin, digər mayelərin) özlülüyü temperatur artdıqca azalır. Buna səbəb temperaturun artmasına uyğun olaraq mayenin ixtiyari qonşu təbəqələri arasındakı müqavimət qüvvəsinin azalmasıdır. Onu da qeyd edək ki, ixtiyari təzyiqdə suyun özlülüyünün temperaturdan asılılığı cədvəl 3.1.1-ə anoloji [9, s.253], [276, s.234]. Verilmiş temperaturda suyun özlülüyünün təzyiqdən asılı olaraq dəyişməsi nəzər diqqəti özünə daha çox çəkir [17, s.109], [326, s.4312]. Suyun özlülüyü, ~298.15 K-nə qədər təzyiq artdıqca azalır, ~298.15K temperaturda təzyiqdən asılı olmur, ~298.15K-dən böyük temperaturlarda isə təzyiq artdıqca artır [9, s.253], [17, s.110]. Sudan fərqli olaraq digər mayelərin özlülüyü verilmiş temperaturda təzyiq artdıqca artır [9, s.178-180]. Suyun anomal xassələrindən biri də aşağı temperaturlarda onun özlülüyünün təzyiqdən asılı olaraq azalmasıdır.

Güman edirik ki, suda müxtəlif strukturlar (düzgün çoxüzlülər - tetraedr, oktaedr, kub, ikosaedr, dodakaedr) var və suyun strukturu hər an dəyişir. Əgər xarici təsirlər (temperatur, təzyiq, həll olan maddə və s.) suyun strukturunu dağıtmağa cəhd edərsə, bu zaman, Le - Şatelye prinsipinə (sistem bütün imkanlarından istifadə edir ki, öz tarazlıq halını saxlasın) [12, s.317] görə, suyun daxilində elə proseslər gedir ki, su ilkin strukturunu saxlamağa çalışır. Hesab edirik ki, bu hal özünü aşağı temperaturlarda daha çox göstərir. Buna görə də suyun bir çox fiziki-kimyəvi xassələrində mövcud olan anomaliyalar aşağı temperatur intervallarında olur. Qeyd edək ki, normal atmosfer təzyiqində suda anomaliyalar müşahidə olunan temperatur oblastı sıxlıq (ρ) üçün 273.15-277.15K, sabit təzyiqdə istilik tutumu (C_p) üçün 273.15-309.15K, izotermik sıxılma əmsalı (β_T) üçün 273.15-320.15K, səsin sürəti (v) üçün 273.15-346.15K və s. olur [9, s.245-246]. Göstərilən temperatur oblastlarından

yuxarı temperaturlarda isə suyun və digər mayelərin xassələri oxşar qanunauyğunluqla dəyişirlər.

Cədvəl 3.1.1

Müxtəlif temperaturlarda suyun sıxlığı (ρ), dinamik özlülüüyü (η), özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\#}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\eta}^{\#}$) və özlü axının aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) [9, s.247]

T, K	ρ , kq/m ³	η , mPa·san	$\Delta G_{\eta}^{\#}$, C/mol	$\Delta H_{\eta}^{\#}$, C/mol	$\Delta S_{\eta}^{\#}$, C/(K·mol)
273.15	999.80	1.7921	9974	21433	41.95
278.15	999.99	1.5193	9774	20218	37.55
283.15	999.73	1.3073	9597	19154	33.75
288.15	999.13	1.1383	9436	18219	30.48
293.15	998.23	1.0020	9292	17397	27.65
298.15	997.07	0.8902	9160	16672	25.20
303.15	995.67	0.7973	9039	16031	23.06
308.15	994.06	0.7191	8928	15462	21.20
313.15	992.24	0.6527	8826	14954	19.57
318.15	990.25	0.5961	8732	14500	18.13
323.15	988.07	0.5471	8645	14092	16.86
328.15	985.73	0.5044	8563	13722	15.72
333.15	983.24	0.4670	8488	13385	14.70
338.15	980.59	0.4339	8416	13076	13.78
343.15	977.81	0.4046	8349	12791	12.94
348.15	974.89	0.3785	8287	12525	12.17
353.15	971.83	0.3551	8228	12276	11.46
358.15	968.65	0.3341	8172	12040	10.80
363.15	965.34	0.3150	8119	11815	10.18
368.15	961.62	0.2978	8071	11598	9.58
373.15	958.38	0.2821	8023	11388	9.02

Maye molekullarının hərəkətindəki mürəkkəblilik - tarazlıq vəziyyəti ətrafında maye molekullarının nizamsız hərəkəti, özlülüüyün mexanizminin qazlardakı kimi qəbul olunmasına imkan vermir. Burada, hər molekulun sürəti, qazlarda olduğu kimi, verilmiş temperaturla təyin olunan sabit kəmiyyət olmayıb, rəqsi hərəkətlə əlaqədar dəyişir. Qazlarda molekulların bir təbəqədən digərinə keçidi, molekulların istilik hərəkəti ilə əlaqədardır və heç bir müqavimətə (enerji baryerinə) rast gəlmədən baş verir. Mayelərdə isə belə keçid aktivləşmə enerjisi tələb edir [4, s.416].

Mayelərin özlülüyü mayeni təşkil edən molekulların quruluşundan və kimyəvi tərkibindən asılıdır. Misal olaraq göstərək ki, verilmiş temperaturda üç atomlu spirt olan qliserinin özlülüyü, iki atomlu spirt olan etilenqlikolun özlülüyündən 100 dəfədən də çoxdur [9, s.257]. Mayelərin özlülüyündə müşahidə olunan bu fərq onların daxili quruluşu haqqında dolğun informasiya almağa imkan vermir. Nəzərə alsaq ki, mayelərin özlülüyü həmçinin xarici amillərdən (temperatur, təzyiq və s.) də asılıdır, onda vəziyyət daha da mürəkkəbləşir. XX əsrin sonlarına yaxın məlum olmuşdur ki, özlülüyün temperaturdan asılılığını təsvir edən Frenkel - Eyriinq düsturuna [119, s.227] əsasən hesablanan və özlü axının aktivləşmə parametrləri adlanan $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrlərini təyin etməklə və alınmış nəticələri araşdırmaqla mayenin (və ya məhlulun) strukturu ilə bağlı qiymətli məlumatlar almaq mümkündür [9, s.192-196], [21, s.137-138].

Normal atmosfer təzyiqində su üçün $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin müxtəlif temperaturlarda qiymətləri cədvəl 3.1.1-də göstərilmişdir. Cədvəl 3.1.1-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur intervalında $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətləri temperatur artdıqca azalırlar. Temperatur artdıqca su molekullarının istilik hərəkətinin orta kinetik enerjisi artır, molekullar arasındakı rabitə zəifləyir, suyun axını asanlaşır. Bütün bunlar yekunda temperaturun artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Temperaturun artması ilə suyun sükunət halının entalpiyası (H_s) və entropiyası (S_s) artır [106, s.7-9]. $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} > 0$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} > 0$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} > 0$ olması və temperatur artdıqca onların azalması onu göstərir ki, bütün temperaturlarda $H_a > H_s$ və $S_a > S_s$ şərtləri ödənilir, lakin temperaturun artması ilə onların fərqi azalır. Qeyd edək ki, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ sistemdə yaranan dəyişiklikləri enerji, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ isə struktur baxımından təsvir edir [9, s.192], [115, s.410-413]. Belə ki, hər hansı xarici faktorun təsiri ilə $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması baxılan sistemin nisbətən möhkəm struktura malik olan hala, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması isə baxılan sistemin nisbətən strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir və əksinə. Bildiyimiz kimi, temperatur artanda mayədə mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirlər zəifləyir. Bunun nəticəsində molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi azalır və mayenin

strukturu dağılır. Odur ki, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətləri temperatur artdıqca azalır.

Qeyd edək ki, həmişə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger} > 0$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} > 0$ olur, lakin molekulları arasında güclü qarşılıqlı təsir olan mayelərdə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} > 0$, molekulları arasında zəif qarşılıqlı təsir olan mayelərdə isə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} < 0$ olur [9, s.192-193]. Temperaturun artması ilə həmişə $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ azalır, lakin bəzi hallarda $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T)$ asılılığında minimum müşahidə olunur. $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T)$ asılılığının azalan hissəsində $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} > 0$, artan hissəsində $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} < 0$, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T_{\min})$ nöqtəsində isə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = 0$ olur [17, s.113-115]. Qeyd edək ki, su - buxar fazalarının tarazlıq xətti boyunca su fazası üçün $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T)$ asılılığında bu hal müşahidə olunur və minimum müşahidə olunan nöqtənin koordinatları $T_{\min} \approx 465\text{K}$ və $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T_{\min}) \approx 7623 \text{ C/mol}$ olur [18, s.142-143].

3.2. Qələvi metal hidrokksidlərinin suyun strukturuna təsiri

Əksər qeyri-üzvi maddələr suda həll olduqda dissosiasiya nəticəsində müsbət və mənfi yüklü ionlara ayrılır. Bunun səbəbi suyun dielektrik nüfuzluğunun ($\epsilon \approx 81$) böyük olmasıdır. Suyun dielektrik nüfuzluğu böyük olduğundan ionlar (kationlar və anionlar) arasında mövcud olan Kulon cazibə qüvvəsinin qiyməti ϵ dəfə azalır [9, s.222]. İonlar yüklü hissəciklər və su molekulları dipol quruluşuna malik olduğu üçün, su molekulları kationların və anionların ətrafında müəyyən qaydaya uyğun olaraq toplaşirlar. Odur ki, elektrolit məhlullarının strukturu, təmiz suyun strukturundan xeyli fərqlənir [243, s.5190], [138, s.22426], [245, s.743]. Müasir təsəvvürlərə görə qeyri-üzvi birləşmələrin suda məhlullarının strukturu əsas iki amillə müəyyən edilir: 1) ionların su molekullarını müəyyən oriyentasiyada saxlamaq cəhdi, 2) ətrafdakı su molekullarının bu oriyentasiyaya müqavimət göstərərək ilkin strukturu saxlamaq cəhdi [9, s.222]. Qeyd edək ki, bəzi ionlar hidrogen rabitəsi vasitəsilə yaranmış üçölçülü fəza torunu dağıdıraq suyun strukturuna temperatur artımına ekvivalent təsir edirlər. Belə ionlara, struktur dağıdıcı ionlar (xaotroplar) deyilir. Bəzi ionlar isə üçölçülü fəza torunda hidrogen rabitələrinin konsentrasiyasını artıraraq

temperatur azalmasına ekvivalent təsir edirlər. Belə ionlara, strukturlaşdırıcı ionlar (kosmotroplar) deyilir [144, s.8297], [227, s.1-8].

LiOH, NaOH və KOH qələvilərini suda həll etdikdə onlar dissosiasiyaya uğrayırlar və uyğun olaraq Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^- ionlarına parçalanırlar. Canlı hüceyrələrin inkişafı və fəaliyyəti üçün onda müxtəlif ionların olması vacibdir. Canlı orqanizmdə Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının mövcud olduğunu və bu ionların burada gedən bioloji proseslərdə mühim rol oynadığını nəzərə alaraq, LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının özlü axın və həcmi xassələrini araşdırmışıq. Bu məqsədlə LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının 0 - 0.07 molyar hissə və 283.15-333.15K temperatur intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı təcrübi təyin olunmuşdur (cədvəl 3.2.1 və 3.2.2). Eksperimental nəticələr əsasında baxılan məhlulların özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin (ΔG_η^\ddagger), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının (ΔH_η^\ddagger), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının (ΔS_η^\ddagger) və məhlulda LiOH, NaOH, KOH-ın parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan asılılıqları təhlil olunmuşdur. Hesablamalar göstərir ki, ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger və \tilde{V} parametrlərinin verilmiş temperaturda qələvilərin konsentrasiyasından asılılıqları eyni qanunauyğunluqla dəyişir. Odur ki, yalnız 293.15K temperaturla uyğun nəticələrlə kifayətlənəcəyik. LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının 293.15K temperaturda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger) və məhlulda LiOH, NaOH, KOH-ın parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan (x) asılılıqları 3.2.1-3.2.4 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir.

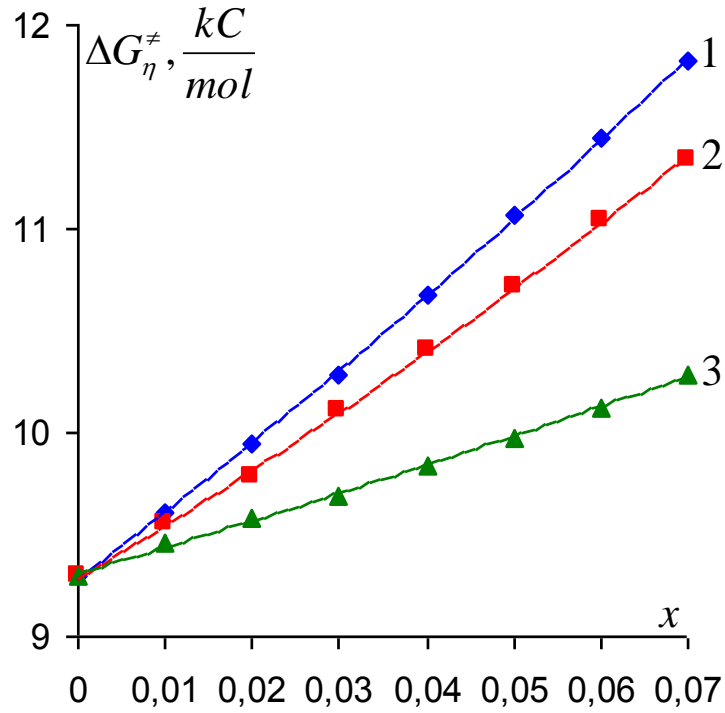
Şəkil 3.2.1-dən görüldüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç qələvinin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiyada $\Delta G_\eta^\ddagger(\text{su-LiOH}) > \Delta G_\eta^\ddagger(\text{su-NaOH}) > \Delta G_\eta^\ddagger(\text{su-KOH})$ olur. Aydın ki, tədqiq etdiyimiz məhlullarda özlü axın prosesində su molekulları ilə yanaşı hidratlaşmış Li^+ , Na^+ və K^+ ionları da aktiv hala keçəcəklər [261, s.198]. Təbiidir ki, su molekullarına nisbətən hidratlaşmış ionların aktiv hala keçməsinə daha çox enerji sərf olunacaq. Konsentrasiyanın artması ilə ΔG_η^\ddagger -nin

Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) LiOH, NaOH
və KOH-ın sulu məhlullarının dinamik özlülüyü (η , mP·asan).

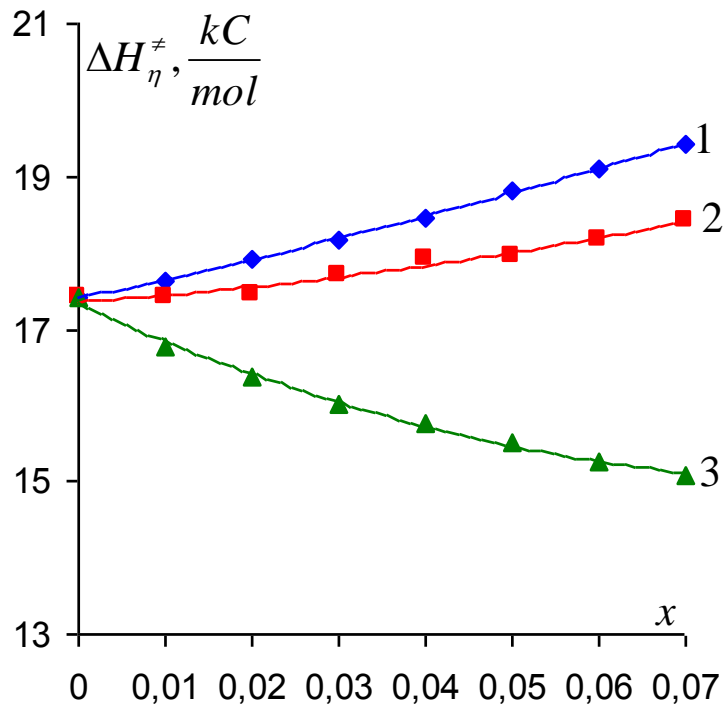
T, K	x						
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
Su-LiOH							
283.15	1.506	1.759	2.056	2.436	2.902	3.457	4.093
288.15	1.304	1.524	1.781	2.108	2.505	2.973	3.512
293.15	1.149	1.340	1.559	1.847	2.193	2.579	3.042
298.15	1.019	1.186	1.377	1.635	1.926	2.262	2.661
303.15	0.912	1.055	1.227	1.449	1.711	2.006	2.344
308.15	0.822	0.951	1.102	1.303	1.534	1.792	2.087
313.15	0.746	0.862	0.995	1.177	1.379	1.608	1.865
318.15	0.678	0.783	0.905	1.066	1.246	1.450	1.683
323.15	0.622	0.717	0.826	0.971	1.132	1.308	1.516
328.15	0.573	0.657	0.758	0.893	1.036	1.194	1.376
333.15	0.530	0.608	0.696	0.819	0.948	1.093	1.255
Su-NaOH							
283.15	1.474	1.635	1.903	2.166	2.488	2.871	3.283
288.15	1.284	1.419	1.645	1.875	2.153	2.482	2.832
293.15	1.125	1.249	1.445	1.645	1.888	2.171	2.476
298.15	0.998	1.109	1.285	1.455	1.671	1.923	2.187
303.15	0.893	0.994	1.148	1.298	1.491	1.712	1.942
308.15	0.807	0.896	1.034	1.168	1.338	1.532	1.736
313.15	0.732	0.813	0.933	1.054	1.204	1.376	1.558
318.15	0.667	0.743	0.850	0.956	1.091	1.243	1.405
323.15	0.611	0.682	0.777	0.873	0.995	1.133	1.277
328.15	0.564	0.629	0.716	0.802	0.913	1.036	1.166
333.15	0.524	0.583	0.664	0.743	0.844	0.956	1.074
Su-KOH							
283.15	1.406	1.480	1.548	1.638	1.736	1.846	1.972
288.15	1.223	1.293	1.353	1.435	1.523	1.616	1.730
293.15	1.077	1.141	1.198	1.273	1.353	1.442	1.544
298.15	0.961	1.018	1.072	1.141	1.215	1.301	1.392
303.15	0.862	0.916	0.968	1.031	1.103	1.181	1.267
308.15	0.781	0.831	0.881	0.941	1.010	1.083	1.161
313.15	0.710	0.758	0.805	0.863	0.927	0.997	1.071
318.15	0.648	0.694	0.738	0.793	0.855	0.921	0.989
323.15	0.595	0.639	0.681	0.733	0.792	0.856	0.920
328.15	0.552	0.591	0.632	0.681	0.737	0.797	0.857
333.15	0.513	0.550	0.589	0.636	0.689	0.746	0.803

Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x)
LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının sıxlığı (ρ , kq/m³).

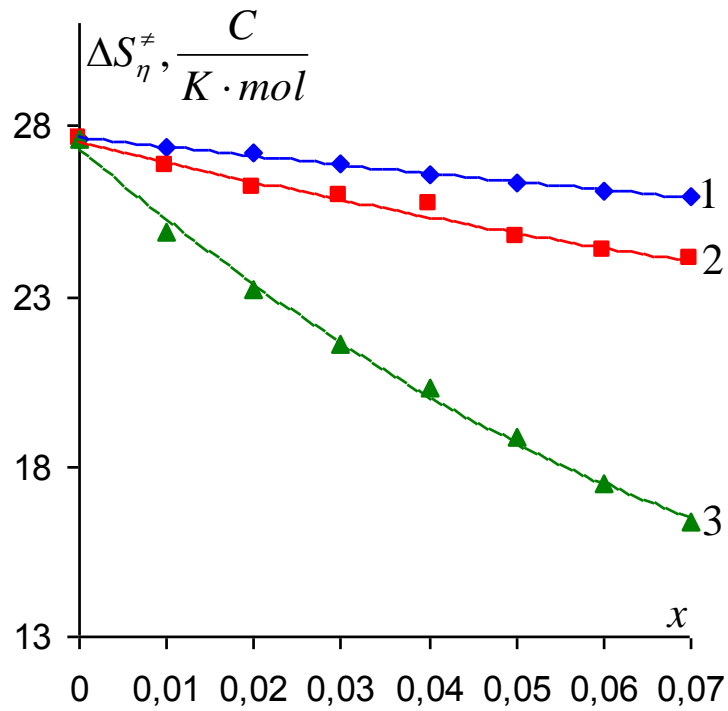
T, K	x						
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
Su-LiOH							
283.15	1015.9	1031.4	1045.8	1060.5	1074.6	1087.8	1100.3
288.15	1015.2	1030.6	1045.0	1059.6	1073.7	1086.9	1099.3
293.15	1014.3	1029.7	1044.0	1058.6	1072.6	1085.7	1098.1
298.15	1013.1	1028.5	1042.7	1057.3	1071.3	1084.4	1096.8
303.15	1011.7	1027.0	1041.3	1055.8	1069.8	1082.9	1095.2
308.15	1010.0	1025.3	1039.6	1054.2	1068.1	1081.2	1093.6
313.15	1008.1	1023.4	1037.8	1052.3	1066.2	1079.3	1091.7
318.15	1006.2	1021.5	1035.8	1050.4	1064.3	1077.3	1089.7
323.15	1004.0	1019.5	1033.7	1048.4	1062.3	1075.2	1087.6
328.15	1001.7	1017.1	1031.4	1046.2	1060.0	1073.0	1085.4
333.15	999.2	1014.7	1029.1	1043.9	1057.8	1070.8	1083.3
Su-NaOH							
283.15	1024.6	1048.4	1072.0	1094.9	1117.5	1139.1	1160.0
288.15	1023.5	1047.2	1070.6	1093.3	1115.7	1137.3	1158.2
293.15	1022.3	1045.8	1069.0	1091.6	1113.8	1135.4	1156.1
298.15	1020.8	1044.0	1067.2	1089.6	1111.7	1133.2	1153.8
303.15	1019.1	1042.1	1065.2	1087.2	1109.4	1130.7	1151.2
308.15	1017.3	1040.1	1062.8	1084.9	1107.0	1128.0	1148.4
313.15	1015.1	1037.8	1060.5	1082.4	1104.1	1125.4	1145.5
318.15	1012.8	1035.4	1058.0	1079.7	1101.2	1122.4	1142.7
323.15	1010.5	1032.8	1055.3	1076.8	1098.4	1119.4	1139.5
328.15	1007.9	1030.0	1052.4	1073.8	1095.3	1116.2	1136.1
333.15	1005.3	1027.3	1049.5	1070.8	1092.1	1112.9	1132.8
Su-KOH							
283.15	1027.5	1054.9	1081.1	1106.8	1131.7	1156.2	1180.2
288.15	1026.5	1053.6	1079.7	1105.3	1130.0	1154.3	1178.3
293.15	1025.3	1052.2	1078.0	1103.5	1128.1	1152.4	1176.2
298.15	1024.1	1050.7	1076.3	1101.6	1126.0	1150.3	1174.0
303.15	1022.4	1048.9	1074.2	1099.5	1123.8	1147.9	1171.4
308.15	1020.7	1046.8	1072.2	1097.3	1121.5	1145.6	1169.1
313.15	1018.7	1044.8	1070.0	1095.0	1119.0	1143.1	1166.5
318.15	1016.6	1042.6	1067.6	1092.6	1116.6	1140.6	1164.1
323.15	1014.4	1040.3	1065.3	1090.2	1114.1	1138.0	1161.4
328.15	1012.0	1037.8	1062.8	1087.7	1111.4	1135.4	1158.7
333.15	1009.6	1035.4	1060.3	1085.1	1108.9	1132.8	1156.1



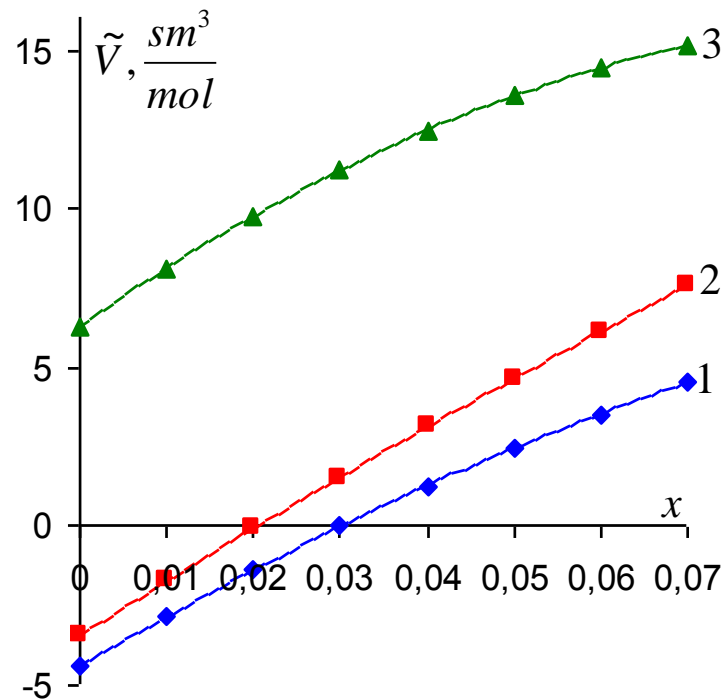
Şəkil 3.2.1. LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının özlü axımının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH



Şəkil 3.2.2. LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının özlü axımının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH



Şəkil 3.2.3. LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH



Şəkil 3.2.4. LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarında LiOH, NaOH və KOH-ın parsial molyar həcmələrinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH

artmasını aktiv hala keçən hidratlaşmış ionların sayının su molekulları ilə müqayisədə tədricən çoxalması ilə izah etmək olar. Cədvəl 3.4.3 və cədvəl 3.4.5-dən görünür ki, Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının hidratlaşma enerjiləri $\Delta E(\text{Li}^+) > \Delta E(\text{Na}^+) > \Delta E(\text{K}^+)$, effektiv radiusları $r_{ef}(\text{Li}^+) > r_{ef}(\text{Na}^+) > r_{ef}(\text{K}^+)$, hidratlaşma ədədləri isə $N_h(\text{Li}^+) > N_h(\text{Na}^+) > N_h(\text{K}^+)$ kimidir. Hidrat təbəqəsi ilə birlikdə ionların kütləsini $m_h = (M_i + N_h M_{su}) / N_A$ ifadəsilə təyin edə bilərik. Bu ifadəyə (cədvəl 3.4.3 və cədvəl 3.4.5-dən istifadə etməklə) əsasən təyin edə bilərik ki, hidratlaşmış Li^+ , Na^+ və K^+ ionları üçün $m_h(\text{Li}^+) > m_h(\text{Na}^+) > m_h(\text{K}^+)$ olur. Göründüyü kimi, LiOH , NaOH və KOH -ın sulu məhlulları üçün ΔG_η^\ddagger -nin azalma sırası ΔE , r_{ef} , N_h və m_h kəmiyyətlərinin azalma sırası ilə eyni olur. Güman edirik ki, məhz bu səbəblərdən ΔG_η^\ddagger -nin qiyməti LiOH -ın sulu məhlulu üçün nisbətən böyük, KOH -ın sulu məhlulu üçün isə nisbətən kiçik olur.

Şəkil 3.2.2-dən göründüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında götürülmüş temperaturda ΔH_η^\ddagger konsentrasiyanın artması ilə LiOH və NaOH məhlulu üçün artır, KOH məhlulu üçün isə azalır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-LiOH}) > \Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-NaOH}) > \Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-KOH})$ olur. Konsentrasiya artdıqca ΔH_η^\ddagger -in artması baxılan sistemin nisbətən daha möhkəm strukturlu hala keçməsinə göstərir və əksinə [9, s.192-193], [115, s.410-413]. Qeyd edək ki, müsbət hidratlaşan ionların yaxın ətrafında su molekullarının hərəkətinin intensivliyi azalır, mənfi hidratlaşan ionların isə yaxın ətrafında su molekullarının hərəkətinin intensivliyi artır [76, s.123-132]. Güman edirik ki, Li^+ və Na^+ müsbət, K^+ isə mənfi hidratlaşan ionlar olduqlarından [76, s.143-144] götürülmüş temperaturda ΔH_η^\ddagger konsentrasiyanın artması ilə LiOH və NaOH məhlulu üçün artır, KOH məhlulu üçün isə azalır. Hesab edirik ki, verilmiş temperaturda ΔH_η^\ddagger -nin qiymətinin LiOH , NaOH və KOH ardıcılığı ilə azalması ΔE , r_{ef} , N_h və m_h kəmiyyətlərinin də eyni ardıcılıqla azalması səbəbindəndir.

Elektrolitlərin sulu məhlullarında ionlar hidratlaşmaya məruz qaldıqlarından, belə məhlulların strukturu suyun strukturundan xeyli fərqlənir [76, s.140-149]. Məhlulda yaranan struktur dəyişmələri ΔS_η^\ddagger parametri ilə xarakterizə edilir [82,

s.971]. Qeyd edək ki, $\Delta S_{\eta}^{\#}$ parametri maddənin rentgenoqrafik təyin edilən strukturu ilə bilavasitə əlaqədardır [40, s.46]. Şəkil 3.2.3-dən görüldüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç qələvinin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə $\Delta S_{\eta}^{\#}$ azalır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta S_{\eta}^{\#}(\text{su-LiOH}) > \Delta S_{\eta}^{\#}(\text{su-NaOH}) > \Delta S_{\eta}^{\#}(\text{su-KOH})$ olur. Konsentrasiyanın artması ilə hər üç qələvinin sulu məhlulu üçün $\Delta S_{\eta}^{\#}$ -in azalması bu qələvilərin suyun strukturunu dağıtmasını göstərir. Görüldüyü kimi qələvilərin suyun strukturuna təsirləri müxtəlifdir. Belə ki, LiOH-la müqayisədə NaOH, NaOH-la müqayisədə isə KOH suyun strukturuna daha çox dağıdıcı təsir edir. Güman edirik ki, bu Li^+ , Na^+ və K^+ ionları üçün ΔE , r_{ef} , N_h və m_h kəmiyyətlərinin qiymətləri fərqi ilə əlaqədardır. Bir çox tədqiqatlarda [23, s.72], [248, s.1997] göstərilir ki, ionlar suyun strukturuna Hofmeisterin liotrop sırasına uyğun ardıcılıqla təsir edirlər. Görüldüyü kimi, aldığımız nəticə Hofmeisterin liotrop sırasına uyğundur.

Həll olan maddələri suda həll etdikdə məhlulun yeni strukturu yaranır. Bu da su ilə müqayisədə məhlulun həcmi xassələrini nəzərəcarpacaq dərəcədə dəyişdirir. Məhlulların həcmi xassələrini xarakterizə edən parametrlərdən biri də onun komponentlərinin parsial molyar həcməlidir [9, s.209], [12, s.232-239]. Şəkil 3.2.4-dən görüldüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç qələvinin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə \tilde{V} artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\tilde{V}(\text{su-LiOH}) < \tilde{V}(\text{su-NaOH}) < \tilde{V}(\text{su-KOH})$ olur. Konsentrasiya artdıqda məhlulda qələvilərin parsial molyar həcmələrinin artmasını məhlulun nisbətən strukturu dağılmış hala keçməsi ilə izah etmək olar. Suda olan hər bir ionun ətrafında elektrik sahəsi yaranır və bu elektrik sahəsinin intensivliyi məsafə artdıqca kəskin azalır. Bu qeyri bircins elektrik sahəsində su molekulları ionların ətrafında müəyyən oriyentasiyaya məruz qalırlar. Bunun nəticəsində ionların ətrafında toplanmış su molekullarına düşən həcm, su fazasında onlara düşən həcmdən kiçik olur [261, s.199]. Bu sıxlaşma, elektrostriksiya effekti adlanır. Qeyd edək ki, bütün ionlar suda elektrostriksiya effekti yaradırlar [9,

s.213-214]. Aydınır ki, elektrostriksiya effekti ionun səthi yük sıxlığından asılıdır. Belə ki, böyük səthi yük sıxlığına malik kiçik ionların yaratdıqları elektrostriksiya effekti, kiçik səthi yük sıxlığına malik böyük ionların yaratdıqları elektrostriksiya effektinə nisbətən daha güclü olacaq. Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının səthi yük sıxlıqları uyğun ardıcılıqla azaldığından, bu ionların yaxın ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi və məhlulda yaratdıqları elektrostriksiya effektləri də uyğun ardıcılıqla azalır. Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının uyğun ardıcılıqla ölçüləri artdığından, onların yaratdıqları elektrostriksiya effektlərinin azalmasına baxmayaraq məhlulda LiOH -ın parsial molyar həcmi NaOH -a, NaOH -ın parsial molyar həcmi isə KOH -a nisbətən daha kiçik olur.

Şəkil 3.2.4-dən görünür ki, 293.15K temperaturda məhlulda, konsentrasiyanın $x \approx 0.03$ qiymətinə kimi LiOH -ın, $x \approx 0.02$ qiymətinə kimi isə NaOH -ın parsial molyar həcmi mənfi olur [261, s.199]. Doğrudur, heç bir maddənin tutduğu həcm mənfi olmur, ancaq parsial molyar həcm mənfi qiymətlərinə bəzən rast gəlmək olur [9, s.213-214], [12, s.238]. Termodinamik baxımdan bəzi maddələrin duru sulu məhlullarında komponentin parsial molyar həcm mənfi qiymət alması maraqlı kəsb etməyə də bilər, lakin həm suyun, həm də məhlulun sıxlığının kifayət qədər böyük dəqiqliklə ölçülməsi bu faktın doğru olduğunu sübut edir. İndi də molekulyar səviyyədə hansı proseslərin getdiyini araşdıraraq. Həm Li^+ və Na^+ , həm də OH^- ionları bir valentli ionlardır. Li^+ və Na^+ ionları çox kiçik ölçüyə malikdirlər və suda bu ionların ətrafında nisbətən güclü elektrik sahəsi mövcuddur. Odur ki, bu ionların yaratdıqları elektrostriksiya effekti də güclü olur. Nəticədə, bu ionların ətrafına yığılan su molekullarına düşən həcm, su fazasında onlara düşən həcmdən çox-çox az olur [261, s.199]. Güman edirik ki, Li^+ və Na^+ ionlarının yaratdıqları elektrostriksiya effekti o dərəcədə güclü olur ki, kiçik konsentrasiyalar oblastında ionların özlərinin hesabına yaranan həcm artımını artıqlaması ilə kompensasiya edir. Qeyd edək ki, əksər hallarda ionların özlərinin hesabına yaranan həcm artımı elektrostriksiya effektinin hesabına yaranan həcm azalmasından böyük olur. Buna görə də LiOH və NaOH -ın duru sulu məhlulları kimi nadir hallar istisna olmaqla, parsial molyar həcm müsbət olur [24, s.126], [261, s.199].

Yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirsək su-LiOH, su-NaOH və su-KOH sistemlərinin baxdığımız temperatur və konsentrasiya oblastında özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili göstərir ki, məhlulda LiOH, NaOH və KOH-ın konsentrasiyası artdıqca, suyun strukturu dağılır. Həmçinin suyun strukturuna LiOH-la müqayisədə NaOH, NaOH-la müqayisədə isə KOH daha güclü dağıdıcı təsir göstərir. Yəni, qələvilərin suyun strukturuna dağıdıcı təsiri LiOH, NaOH, KOH sırasına uyğun güclənir.

3.3. Kaliumun halogenid duzlarının suyun strukturuna təsiri

Müxtəlif eksperimentlərin nəticələrinə əsasən göstərmək olar ki, bəzi ionlar (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , I^- , ClO_3^- , NaO_3^- və s.) suya nisbətən məhlulun özlülüyünü azaldırlar, bəzi ionlar (Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , La^{+3} və s.) isə suya nisbətən məhlulun özlülüyünü artırır [9, s.223]. Elektrolitlərin sulu məhlullarının özlülüyü ilə əlaqədar aparılmış əvvəlki tədqiqatlarda belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, suya nisbətən məhlulun özlülüyünün qiymətinin azalması suyun strukturunun dağılması ilə, artması isə suyun daha da strukturlaşması ilə əlaqədardır [9, s.223]. Qeyd edək ki, bu mülahizə sonrakı tədqiqatlarda özünü doğrultmadı. Elmi ədəbiyyatda qeyri-üzvi maddələrin suda məhlullarında struktur dəyişmələrinin öyrənmə tədqiqat işlərinin sayı son dərəcədə çoxdur [165, s.6571], [293, s.11038], [355, s.10023]. Aparılan tədqiqatların hər birində göstərilir ki, müxtəlif ionların təsiri nəticəsində suyun strukturunda müəyyən dəyişikliklər əmələ gəlir [3, s.272], [271, s.51]. Tədqiqatçılar bunu, müxtəlif kəmiyyətlərin (özlülük, struktur temperaturu, özlü axının aktivləşmə entropiyası, elektrikkeçiricilik, səthi yük sıxlığı, hidratlaşma, parsial molyar həcm, məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və s.) dəyişməsinə görə və suyun müxtəlif struktur modellərinə əsaslanmaqla araşdırmışlar [25, s.119] [267, s.7052], [274, s.8744]. Odur ki, eyni məsələyə bəzən müxtəlif yanaşmalar olduğu üçün, elmi məqalələrdə bir-birindən ciddi fərqlənən fikirlərə də rast gəlirik. Su molekulundakı hidrogen atomları, oksigen atomları ilə müqayisədə iona daha çox

yaxınlaşa ($\approx 0.8\text{\AA}$) bildiyi üçün, suyun strukturuna, anionlar eyni ion radiuslu kationlardan daha güclü təsir edirlər [9, s.222].

Məlumdur ki, KCl, KBr və KI duzları suda olduqda dissosiasiyaya uğrayırlar və bunun nəticəsində uyğun olaraq K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^- ionlarına parçalanırlar. Canlı orqanizmdə K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionları mövcud olduğundan, bu ionlar burada gedən bioloji proseslərdə mühim rol oynayırlar. Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlulları bir çox metodlarla [23, s.15], [77, s.1438], [357, s.255] uzun illərdir tədqiq olunsa da, bu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərinin araşdırılmasına və bu duzların suyun strukturuna təsirinin öyrənilməsinə ehtiyac var. Bu məqsədlə KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlullarının 283.15-333.15K temperatur və 0 - 0.07 molyar hissə oblastında dinamik özlülüü və sıxlığı ölçülmüşdür (cədvəl 3.2.1 və 3.2.2), həmçinin məhlulların İQ oblastda udma spektrləri çəkilməmişdir. Təcrübədən alınmış nəticələrdən istifadə etməklə tədqiq edilən məhlulların özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\#}$), məhlulda KCl, KBr, KI-in parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}), həmçinin məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin (E_H) və uzunluğunun (R_H) duzların konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlullarının 293.15K temperaturda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) və məhlulda KCl, KBr, KI-in parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan (x) asılılıqları 3.3.1-3.3.4 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir. Alınan nəticələri izah etmək üçün ionlarla su molekulları arasında mövcud olan elektrostatik qaşılıqlı təsir hesabına yaranan hidratlaşma prosesinə [76, s.140-149] əsaslanacağıq.

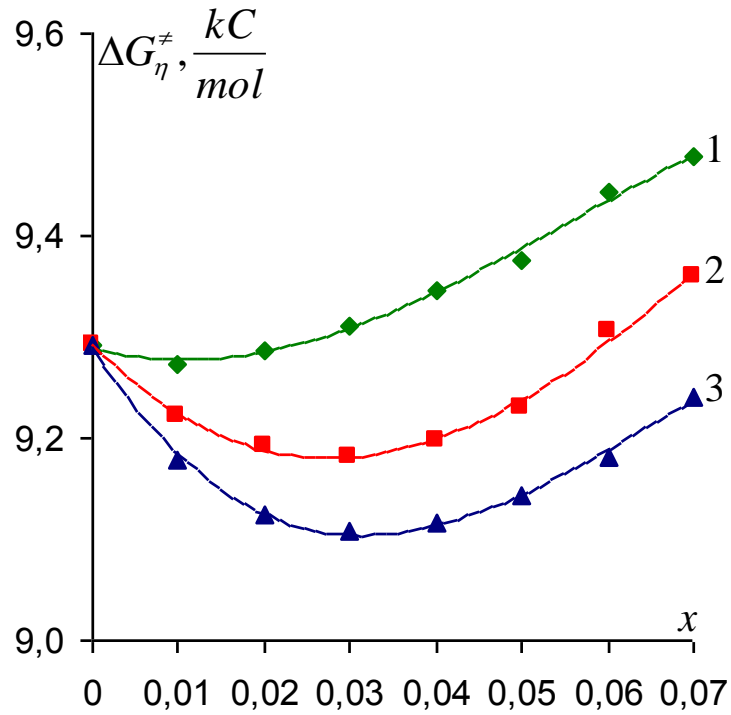
Şəkil 3.3.1-dən görüldüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç duzun (KCl, KBr, KI) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\#}$ əvvəlcə azalır, sonra isə artır. Bu azalma KCl üçün konsentrasiyanın $x \approx 0.01$, KBr və KI üçün isə $x \approx 0.03$ qiymətində davam edir. Həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta G_{\eta}^{\#}(\text{su-KCl}) > \Delta G_{\eta}^{\#}(\text{su-KBr}) > \Delta G_{\eta}^{\#}(\text{su-KI})$ olur.

Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) KCl, KBr
və KI-in sulu məhlullarının dinamik özlülüyü (η , mP·asan).

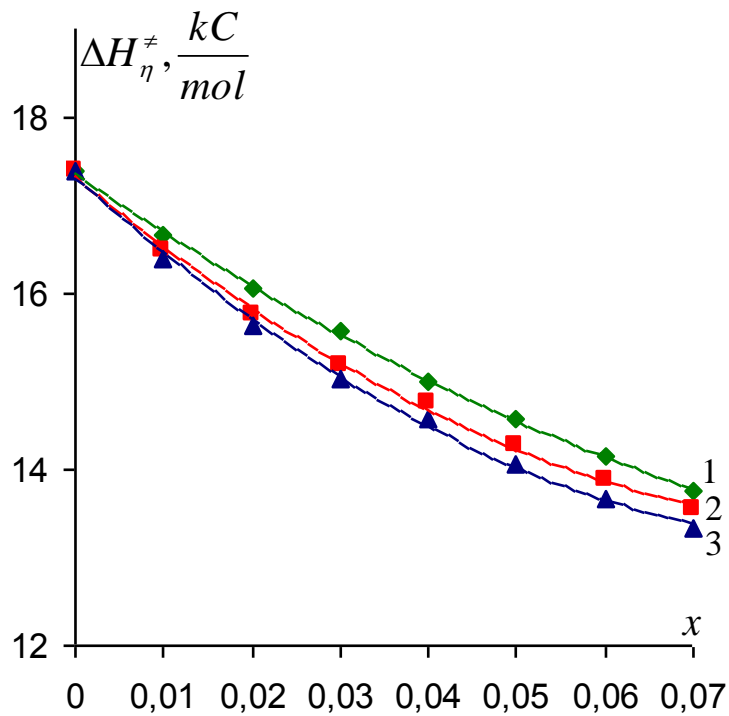
T, K	x						
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
Su-KCl							
283.15	1.276	1.262	1.260	1.257	1.263	1.273	1.281
288.15	1.115	1.109	1.110	1.111	1.115	1.136	1.143
293.15	0.988	0.986	0.990	0.997	1.002	1.022	1.032
298.15	0.883	0.885	0.892	0.900	0.911	0.927	0.939
303.15	0.793	0.798	0.808	0.818	0.832	0.848	0.862
308.15	0.719	0.726	0.737	0.749	0.763	0.781	0.796
313.15	0.657	0.666	0.677	0.691	0.704	0.723	0.739
318.15	0.602	0.613	0.625	0.639	0.653	0.673	0.688
323.15	0.555	0.566	0.579	0.594	0.607	0.628	0.643
328.15	0.513	0.526	0.540	0.555	0.569	0.589	0.604
333.15	0.478	0.492	0.507	0.522	0.537	0.554	0.570
Su-KBr							
283.15	1.245	1.206	1.181	1.165	1.156	1.171	1.178
288.15	1.091	1.062	1.044	1.035	1.031	1.049	1.058
293.15	0.966	0.946	0.933	0.929	0.929	0.946	0.955
298.15	0.864	0.850	0.841	0.839	0.844	0.859	0.868
303.15	0.778	0.769	0.764	0.767	0.774	0.788	0.796
308.15	0.707	0.702	0.701	0.707	0.716	0.729	0.736
313.15	0.646	0.646	0.647	0.656	0.667	0.680	0.689
318.15	0.594	0.597	0.599	0.611	0.624	0.637	0.649
323.15	0.548	0.554	0.558	0.572	0.586	0.599	0.614
328.15	0.508	0.516	0.522	0.537	0.552	0.565	0.582
333.15	0.474	0.483	0.491	0.507	0.522	0.536	0.553
Su-KI							
283.15	1.220	1.166	1.132	1.110	1.094	1.084	1.083
288.15	1.069	1.027	1.001	0.984	0.973	0.967	0.968
293.15	0.948	0.915	0.895	0.883	0.876	0.873	0.876
298.15	0.848	0.823	0.808	0.800	0.797	0.796	0.800
303.15	0.764	0.746	0.736	0.731	0.730	0.731	0.736
308.15	0.695	0.682	0.675	0.672	0.673	0.677	0.684
313.15	0.635	0.626	0.623	0.623	0.626	0.631	0.638
318.15	0.584	0.579	0.578	0.580	0.585	0.591	0.600
323.15	0.540	0.538	0.539	0.543	0.549	0.556	0.566
328.15	0.501	0.501	0.505	0.510	0.517	0.526	0.536
333.15	0.467	0.470	0.475	0.482	0.490	0.499	0.510

**Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x)
KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının sıxlığı (ρ , kq/m³).**

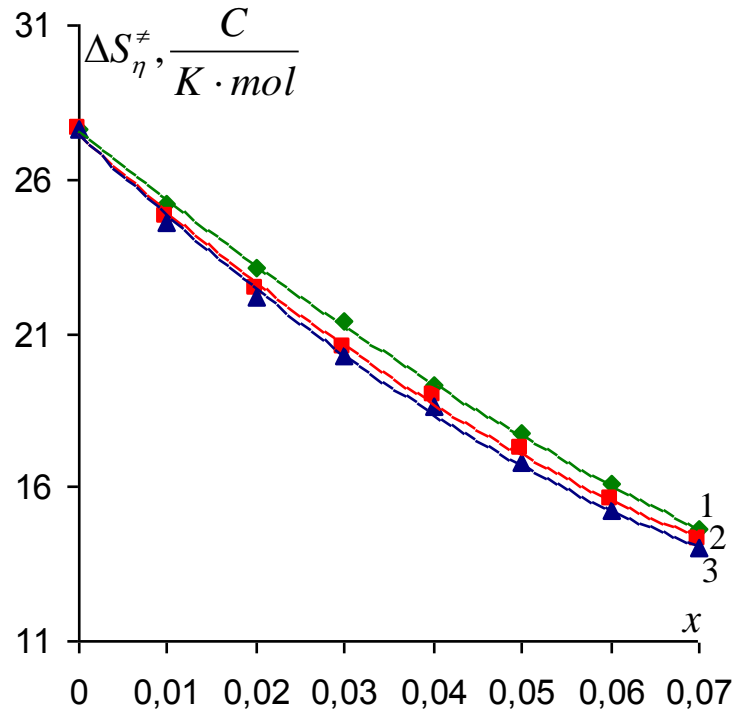
T, K	x						
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
Su-KCl							
283.15	1025.8	1049.9	1074.2	1097.5	1119.9	1141.9	1163.4
288.15	1025.0	1049.0	1073.1	1096.2	1118.5	1140.4	1161.9
293.15	1023.9	1047.8	1071.8	1094.7	1116.8	1138.5	1160.1
298.15	1022.7	1046.4	1070.2	1093.1	1115.1	1136.6	1158.1
303.15	1021.2	1044.6	1068.4	1091.1	1112.9	1134.5	1155.5
308.15	1019.2	1042.7	1066.3	1089.0	1110.7	1132.1	1153.0
313.15	1017.3	1040.6	1064.0	1086.5	1108.2	1129.3	1150.4
318.15	1015.2	1038.4	1061.7	1084.0	1105.6	1126.6	1147.6
323.15	1012.9	1035.9	1059.2	1081.3	1102.7	1123.7	1144.7
328.15	1010.2	1033.2	1056.3	1078.4	1099.7	1120.6	1141.4
333.15	1007.7	1030.5	1053.5	1075.5	1096.8	1117.5	1138.1
Su-KBr							
283.15	1049.2	1095.6	1140.6	1182.0	1220.6	1257.9	1293.5
288.15	1048.4	1094.5	1139.4	1180.6	1219.1	1256.3	1291.5
293.15	1047.3	1093.2	1137.9	1179.1	1217.3	1254.3	1289.5
298.15	1045.9	1091.7	1136.2	1177.0	1215.0	1252.0	1287.1
303.15	1044.3	1089.9	1134.0	1174.7	1212.7	1249.3	1284.5
308.15	1042.5	1087.7	1131.8	1172.1	1209.8	1246.4	1281.2
313.15	1040.2	1085.5	1129.4	1169.7	1207.2	1243.5	1278.1
318.15	1038.1	1083.2	1126.8	1166.9	1204.3	1240.4	1274.8
323.15	1035.8	1080.5	1124.0	1163.8	1200.9	1236.9	1271.3
328.15	1033.1	1077.6	1120.9	1160.5	1197.4	1233.4	1267.5
333.15	1030.3	1074.8	1117.9	1157.2	1194.0	1229.4	1263.5
Su-KI							
283.15	1073.7	1141.3	1203.4	1260.9	1314.5	1364.7	1410.9
288.15	1072.7	1140.1	1201.9	1258.9	1312.5	1362.5	1408.4
293.15	1071.6	1138.7	1200.3	1257.2	1310.3	1360.0	1405.6
298.15	1070.2	1137.1	1198.5	1255.1	1308.0	1357.3	1402.8
303.15	1068.4	1135.2	1196.0	1252.6	1305.1	1354.4	1399.5
308.15	1066.7	1133.1	1193.8	1250.2	1302.4	1351.4	1396.2
313.15	1064.3	1130.6	1191.2	1247.2	1299.3	1348.0	1392.4
318.15	1062.1	1128.2	1188.5	1244.3	1296.1	1344.3	1388.7
323.15	1059.7	1125.5	1185.5	1241.1	1292.6	1340.9	1384.8
328.15	1056.9	1122.5	1182.2	1237.7	1289.2	1337.2	1380.7
333.15	1054.2	1119.6	1179.2	1234.5	1285.6	1333.3	1376.6



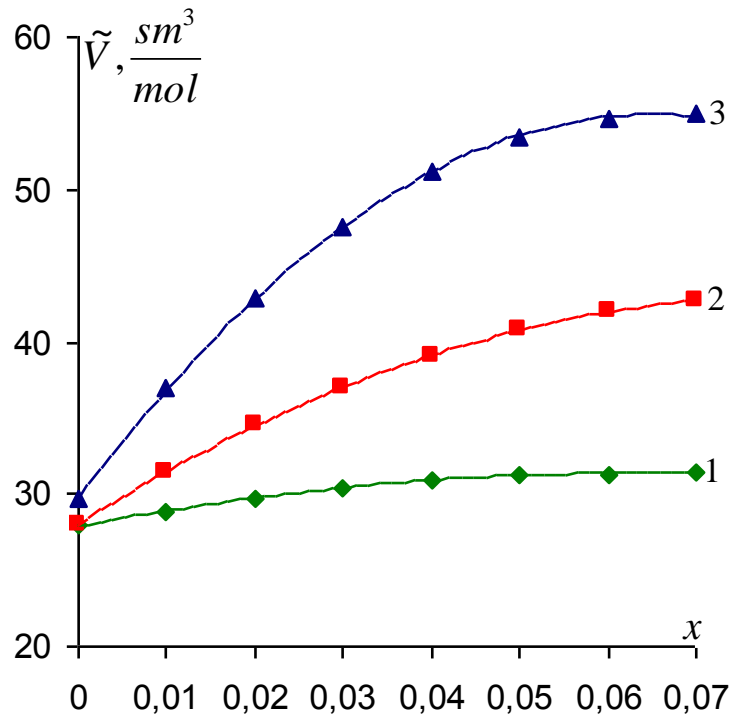
Şəkil 3.3.1. KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-KCl, 2-KBr, 3-KI



Şəkil 3.3.2. KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-KCl, 2-KBr, 3-KI



Şəkil 3.3.3. KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-KCl, 2-KBr, 3-KI



Şəkil 3.3.4. KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarında KCl, KBr və KI-in parsial molyar həcmələrinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).
1-KCl, 2-KBr, 3-KI

Müsbət hidratlaşan ion sahəsində su molekulları bir-biri ilə təmiz suda olduğundan daha güclü, mənfi hidratlaşan ion sahəsində isə nisbətən zəif bağlı olur [323, s.5909], [351, s.643]. K^+ , Cl^- , Br^- və I^- mənfi hidratlaşan ionlar olduqlarından [76, s.123-132], bu ionların elektrik sahəsində su molekulları bir-biri ilə təmiz suda olduğuna nisbətən zəif bağlı olur. Güman edirik ki, kiçik konsentrasiyalarda aktiv hala keçən zərrəciklərin əsasını su molekulları təşkil edir və bu səbəbdən də kiçik konsentrasiyalarda hər üç duzun (KCl, KBr, KI) sulu məhlulu üçün konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ əvvəlcə azalır. Aydınır ki, tədqiq etdiyimiz məhlullarda su molekulları ilə yanaşı hidratlaşmış K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionları da aktiv hala keçəcəklər. Təbiidir ki, su molekullarına nisbətən hidratlaşmış ionların aktiv hala keçməsinə daha çox enerji sərf olunacaq. Konsentrasiyanın sonrakı artımı ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artmasını aktiv hala keçən hidratlaşmış ionların sayının su molekulları ilə müqayisədə tədricən çoxalması ilə izah etmək olar.

Cədvəl 3.5.3 və cədvəl 3.5.5-dən görünür ki, Cl^- , Br^- və I^- ionlarının hidratlaşma enerjiləri $\Delta E(Cl^-) > \Delta E(Br^-) > \Delta E(I^-)$, effektiv radiusları $r_{ef}(Cl^-) > r_{ef}(Br^-) > r_{ef}(I^-)$, hidratlaşma ədədləri isə $N_h(Cl^-) > N_h(Br^-) > N_h(I^-)$ kimidir. Hidrat təbəqəsi ilə birlikdə ionların kütləsini $m_h = (M_i + N_h M_{su}) / N_A$ ifadəsilə təyin edə bilərik. Bu ifadəyə (cədvəl 3.5.3 və cədvəl 3.5.5-dən istifadə etməklə) əsasən təyin edə bilərik ki, hidratlaşmış Li^+ , Na^+ və K^+ ionları üçün $m_h(Cl^-) < m_h(Br^-) < m_h(I^-)$ olur. Göründüyü kimi, KCl, KBr və KI-in sulu məhlulları üçün $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin azalma sırası ΔE , r_{ef} və N_h kəmiyyətlərinin azalma sırası ilə eynidir. m_h -da isə bu sıra əksinədir. Görünür ΔE , r_{ef} və N_h -in birlikdə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin azalmasına verdiyi pay m_h -in $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artmasına verdiyi paydan çoxdur. Çox güman ki, yuxarıdakı səbəblərə görə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiyməti KCl-in sulu məhlulu üçün nisbətən böyük, KI-in sulu məhlulu üçün isə nisbətən kiçik olur.

Şəkil 3.3.2-dən göründüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç duzun (KCl, KBr, KI) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ azalır. Həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün

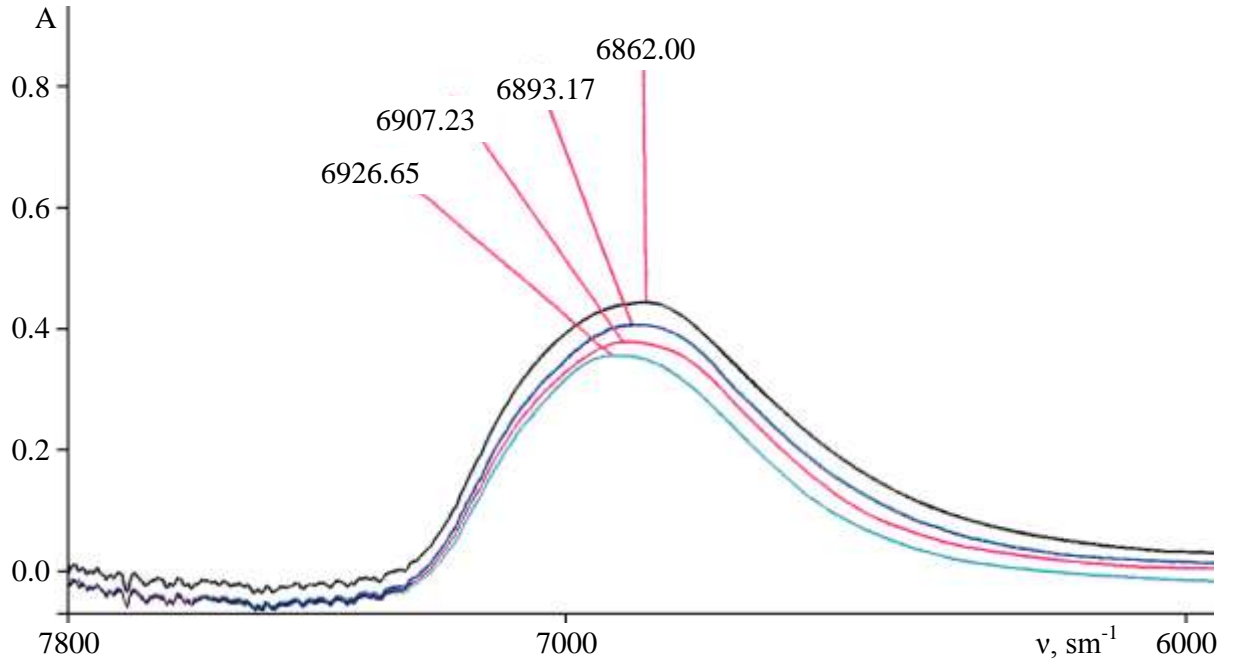
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KCl}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KBr}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KI})$ olur. Qeyd etdiyimiz kimi, mənfi hidratlaşan ionların yaxın ətrafında su molekullarının hərəkətinin intensivliyi artır. Güman edirik ki, K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionları mənfi hidratlaşan ionlar [76, s.140-149] olduqları üçün duzların konsentrasiyasının artması ilə $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ azalır. Cl^- ionu ilə müqayisədə Br^- , Br^- ionu ilə müqayisə də isə I^- daha çox mənfi hidratlaşmaya malikdir. Odur ki, ΔE , r_{ef} və N_h kəmiyyətləri də eyni ardıcılıqla azalır, bu da $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiymətinin KCl, KBr və KI ardıcılığına uyğun azalmasına səbəb olur.

KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlullarında uyğun olaraq K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionlarının hidratlaşması prosesi baş verir ki, bu isə təmiz su ilə müqayisədə məhlulun fərqli strukturunun yaranmasına səbəb olur. Şəkil 3.3.3-dən görüldüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç duzun (KCl, KBr, KI) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ azalır və az fərqlə də olsa verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KCl}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KBr}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KI})$ olur [26, s.222]. Konsentrasiyanın artması ilə hər üç duzun sulu məhlulu üçün $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in azalması bu duzların suyun strukturunu dağıtmasını göstərir. $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KCl}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KBr}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-KI})$ olması isə onu göstərir ki, KI duzu KBr-ə, KBr duzu isə KCl-ə nisbətən suyun strukturuna daha güclü dağıdıcı təsir edir. Güman edirik ki, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(x)$ asılılığında müşahidə olunan qanunauyğunluqlar $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$ asılılığında olduğu kimi K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionlarının mənfi hidratlaşan ionlar olmaları ilə əlaqədardır [30, s.21]. Yuxarıdakı münasibətlərdən aydın görünür ki, duzların suyun strukturuna təsirləri müxtəlifdir. Belə ki, KI KBr-ə, KBr isə KCl-ə nisbətən suyun strukturuna daha çox dağıdıcı təsir edir. Güman edirik ki, bu Cl^- , Br^- və I^- ionları üçün ΔE , r_{ef} və N_h kəmiyyətlərinin qiymətləri fərqi ilə əlaqədardır. Son dövrlərdə öz təsdiqini tapmışdır ki, ionların suyun strukturuna təsirinə görə düzülüşü Hofmeysterin liotrop sırasına uyğun olur [280, s.1997], [308, s.7358]. Baxılan halda da aldığımız nəticə Hofmeysterin liotrop sırasına uyğun gəlir.

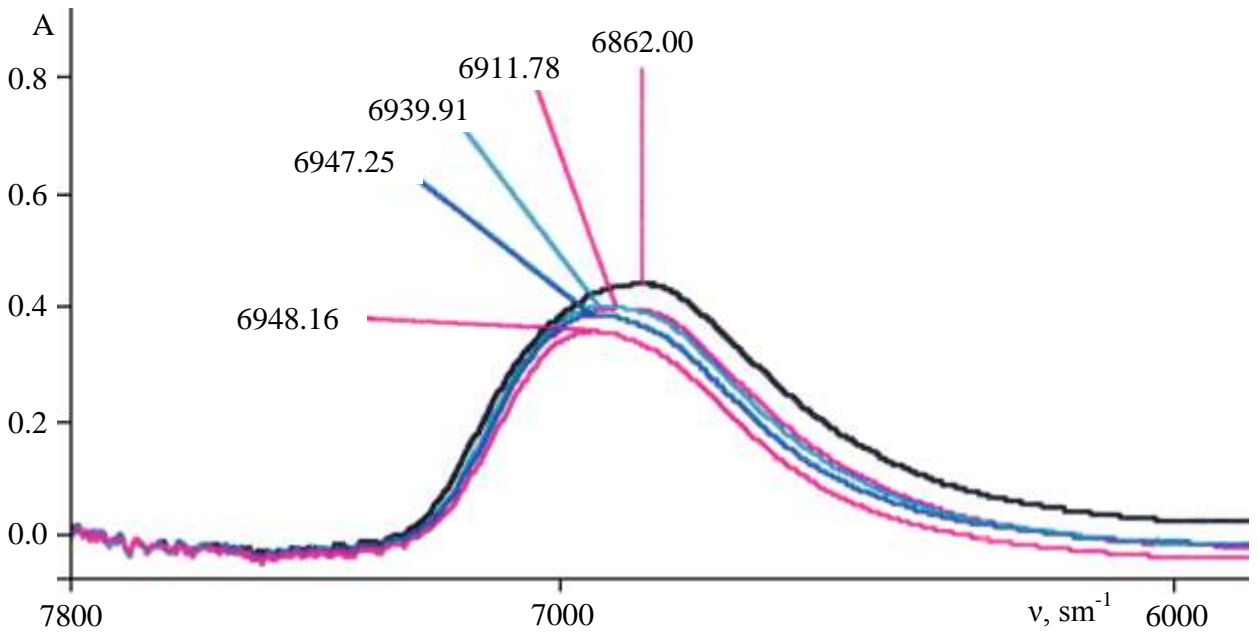
Həllədiçi və həll olan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə edən parametrlərdən biridə məhlulun komponentlərinin parsial molyar

həcməlidir [9, s.209-214]. Şəkil 3.3.4-dən göründüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç duzun (KCl, KBr, KI) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə \tilde{V} artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\tilde{V}(\text{su-KCl}) < \tilde{V}(\text{su-KBr}) < \tilde{V}(\text{su-KI})$ olur. Konsentrasiyasının artması ilə məhlulda duzların parsial molyar həcmnin artmasını məhlulun nisbətən strukturu dağılmış hala keçməsi ilə izah etmək olar. Suda olan hər bir ionun ətrafında elektrik sahəsi yaranır və bu sahənin intensivliyi məsafənin artması ilə kəskin azalır. Bircins olmayan belə elektrostatik sahədə su molekulları ionların ətrafında müəyyən qədər istiqamətlənirlər. Bunun nəticəsində, ionların ətrafına toplaşan su molekullarına düşən həcm, su fazasında onlara düşən həcmdən kiçik olur [30, s.22]. Qeyd etdiyimiz kimi bu hadisə elektrostriksiya effekti adlanır. Aydın ki, elektrostriksiya effekti ionun səthi yük sıxlığından asılıdır. Belə ki, böyük səthi yük sıxlığına malik kiçik ionların yaratdıqları elektrostriksiya effekti, kiçik səthi yük sıxlığına malik böyük ionların yaratdıqları elektrostriksiya effektinə nisbətən daha güclü olacaq. Cl^- , Br^- və I^- ionlarının səthi yük sıxlıqları uyğun ardıcılıqla azaldığından, bu ionların yaxın ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi və məhlulda yaratdıqları elektrostriksiya effektləri də uyğun ardıcılıqla azalır. Cl^- , Br^- və I^- ionlarının uyğun ardıcılıqla ölçüləri artdığından, yaratdıqları elektrostriksiya effektlərinin azalmasına baxmayaraq məhlulda KCl-in parsial molyar həcmi KBr-ə, KBr-in parsial molyar həcmi isə KI-ə nisbətən kiçik olur.

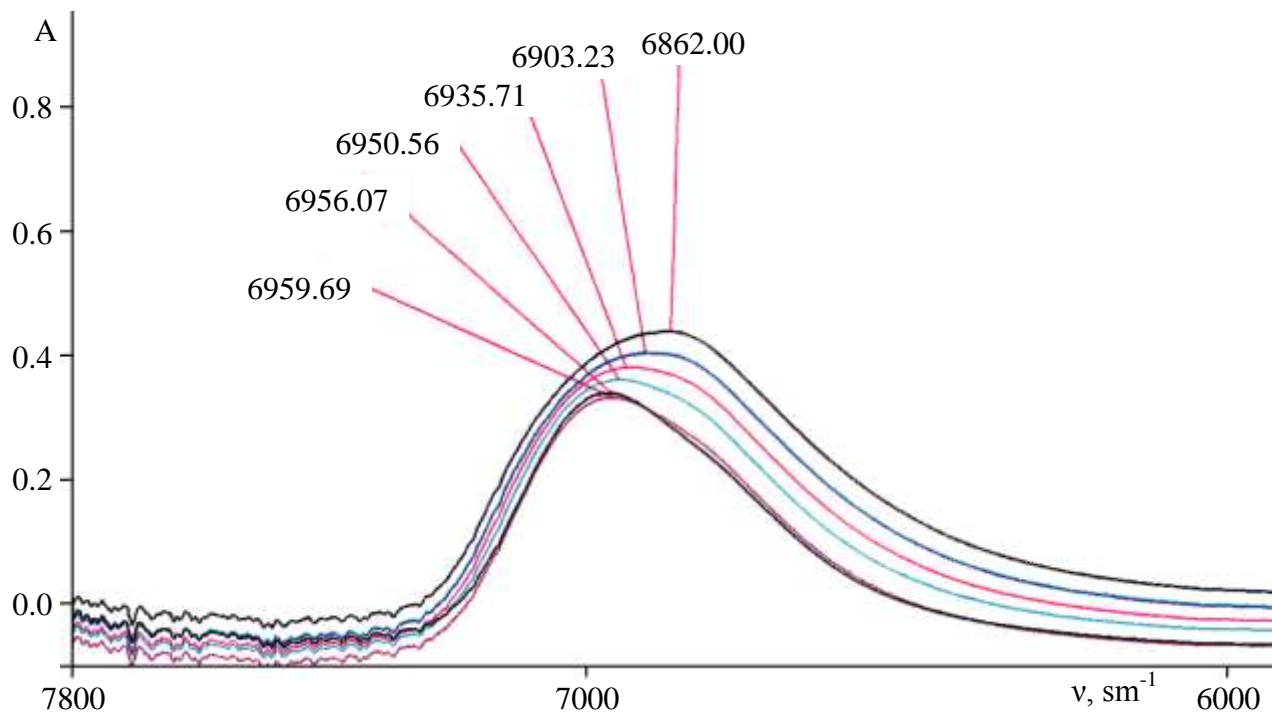
Məlumdur ki, sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərini öyrənən metodlardan biri də İQ-spektroskopiya metodudur [255, s.146], [291, s.147]. Belə ki, sulu məhlulların İQ oblastda udma spektrlərini təhlil edərək hidrogen rabitəsini kəmiyyətə qiymətləndirmək mümkündür [9, s.216], [82, s.972], [84, s.1134]. Müxtəlif konsentrasiyalarda KCl, KBr və KI duzlarının suda məhlullarının İQ oblastda udma spektrləri şəkil 3.3.5 - 3.3.7-də göstərilmişdir. Şəkillərdən göründüyü kimi duzların konsentrasiyasından asılı olaraq KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının İQ oblastda udma spektrlərinin forması, intensivliyi və tezliyi dəyişir. Sözsüz ki, bu təmiz su ilə müqayisədə, tədqiq olunan sistemlərdə yaranan struktur dəyişmələri ilə əlaqədardır. Güman edirik ki, KCl, KBr və KI-in konsentrasiyasının artması ilə



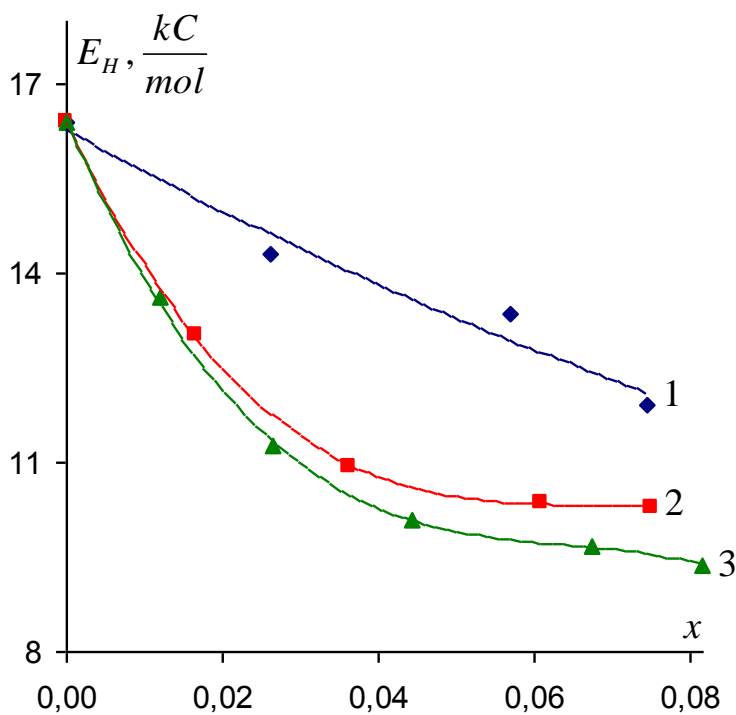
Şəkil 3.3.5. Müxtəlif konsentrasiyalarda KCl-in suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri. 6862.00-su, 6893.17-10%, 6907.23-20%, 6926.65-25%



Şəkil 3.3.6. Müxtəlif konsentrasiyalarda KBr-in suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri. 6862.00-su, 6911.78-10%, 6939.91-20%, 6947.25-30%, 6948.16-35%



Şəkil 3.3.7. Müxtəlif konsentrasiyalarda KI-in suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri. 6862.00-su, 6903.23-10%, 6935.71-20%, 6950.56-30%, 6956.07-40%, 6959.69-45%



Şəkil 3.3.8. KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarında su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı. 1-KCl, 2-KBr, 3-KI

məhlulun İQ oblastda udma spektrlərinin nisbətən böyük tezliklərə tərəf sürüşməsi uyğun olaraq KCl, KBr və KI-in suyun strukturunu dağıtması nəticəsində baş verir. Duzların (KCl, KBr, KI) suda məhlullarının İQ-spektrlərinin tədqiqinə əsasən baxılmış konsentrasiyalarda məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin (E_H) və uzunluğunun (R_H) qiymətləri hesablanmışdır (Cədvəl 3.3.3).

Cədvəl 3.3.3

KCl, KBr və KI-in suda məhlullarında müxtəlif konsentrasiyalarda su molekullarının OH qruplarının İQ oblastda valent rəqslərinin tezliyi (ν), su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi (E_H) və uzunluğu (R_H)

p, %	x	ν , sm^{-1}	E_H , kC/mol	R_H , Å
Su-KCl				
0	0	6862.00	16.4	1.86
10	0.0261	6893.17	14.3	1.91
20	0.0570	6907.23	13.3	1.94
25	0.0745	6926.65	11.9	1.98
Su-KBr				
10	0.0165	6911.78	13.0	1.94
20	0.0365	6939.91	10.9	2.01
30	0.0609	6947.25	10.4	2.04
35	0.0754	6948.16	10.3	2.04
Su-KI				
10	0.0119	6903.23	13.6	1.93
20	0.0264	6935.71	11.3	2.00
30	0.0444	6950.56	10.1	2.05
40	0.0675	6956.07	9.7	2.06
45	0.0816	6959.69	9.4	2.08

Cədvəl 3.3.3-dən görüldüyü kimi, KCl, KBr və KI-in konsentrasiyasının artması ilə məhluldakı su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi azalır, uzunluğu isə artır. Deməli suda KCl, KBr və KI-in miqdarının artması ilə suyun strukturunu müvafiq olaraq dağılır. Şəkil 3.3.8-də KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarında su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin duzların konsentrasiyasından asılılıqları verilmişdir. Görüldüyü kimi, verilmiş konsentrasiyada $E_H(\text{su-KCl}) < E_H(\text{su-KBr}) < E_H(\text{su-KI})$ olur.

Beləliklə su-KCl, su-KBr və su-KI sistemlərinin baxılan temperatur və

konsentrasiya aralığında özlü axın və həcmi xassələrinin, həmçinin İQ oblastda udma spektrlərinin təhlilinə əsaslanaraq deyə bilərik ki, məhlulda KCl, KBr və KI-in konsentrasiyası artdıqca, suyun strukturu dağılır. Həmçinin suyun strukturuna KI duzu KBr-ə, KBr duzu isə KCl-ə nisbətən daha güclü dağıdıcı təsir göstərir. Yəni, duzların suyun strukturuna dağıdıcı təsiri KCl, KBr, KI sırasına uyğun artır.

3.4. Qələvi metal hidroksidlərinin sulu məhlullarının ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionlarının hidratlaşma ədədləri

Suda hidrogen rabitələri hesabına dinamik molekulyarüstlü strukturlar-klasterlər yaranır. Klasterlərin yaşama müddəti 10^{-11} - 10^{-10} *san* tərtibindədir [9, s.18]. Suyun klasterlər modelinə görə klasterlərarası oblastda sərbəst su molekulları da mövcuddur. Ən yüksək struktura malik olan su əsasən klasterlərdən təşkil olunur. Suyun klaster strukturu canlı sistemlərin yaranmasında mühim rol oynayır. Canlı orqanizmlərdə bütün proseslər su mühitində baş verdiyindən xarici faktorların, o cümlədən həllolan maddələrin, suyun strukturuna təsirinin öyrənilməsi olduqca vacibdir. Su mühitində elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi suyun strukturu ilə sıx əlaqədardır [22, s.297], [206, s.24]. Məhlulların elektrik keçiriciliyi həlledicinin molekulları arasından ionların istiqamətlənmiş aktiv keçidindən ibarətdir. Kimyəvi reaksiyaların mütləq sürətlər nəzəriyyəsinə [9, s.239-244] görə ionların miqrasiyası onların bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçməsilə yox, həlledicinin molekullarının ionların hərəkəti istiqamətinin əksinə keçməsilə təyin olunur. Buradan aydın olur ki, həlledicinin, məsələn suyun strukturunun temperatur, həllolan maddənin növü və ya təzyiqin hesabına dəyişməsi sulu məhlulların elektrik keçiriciliyinə təsir etməlidir.

Məlumdur ki, bir sıra ionlar təbiətdə gedən bütün bioloji proseslərdə mühüm rol oynayırlar. Bu ionların miqdarının artıqlığı da, əskikliyə müəyyən fəsadlara (bitkilərin qurumasına, meyvələrin dadına, müxtəlif xəstəliklərə və s.) gətirib çıxarır. Odur ki, bioloji proseslərdə vacib funksiya yerinə yetirən ionların su mühitində

fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi olduqca vacibdir.

Təcrübi olaraq 0.001-0.01 mol/l molyar konsentrasiya və 283.15-333.15K temperatur intervalında LiOH, NaOH və KOH qələvilərinin duru sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiricilikləri (σ) ölçülmüşdür (cədvəl 3.4.1) və molyar elektrik keçiricilikləri ($\Lambda_m = \sigma/c$) hesablanmışdır (cədvəl 3.4.2). Molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığına Kolrauş qanununu [140, s.763] tətbiq edərək, molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiyməti təyin edilmişdir (cədvəl 3.4.2). Kationların və anionların elektik keçiriciliyinin additivlik qanununa (1-1 valentli ionlar üçün $\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ olur, λ_+^0 və λ_-^0 uyğun olaraq kationların və anionların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləridir) [10, s.38], [259, s.32] əsaslanaraq ionların molyar elektrik keçiriciliyinin müxtəlif temperaturlarda limit qiymətləri müəyyən olunmuşdur (cədvəl 3.4.3). Molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri əsasında tədqiq olunan qələvilərin ionlarının (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) suda müxtəlif temperaturlarda effektiv radiusları (r_{ef}), hidratlaşma ədədləri (N_h), ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjiləri ($\Delta G_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entalpiyaları ($\Delta H_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entropiyaları ($\Delta S_\lambda^\ddagger$) təyin olunmuşdur (cədvəl 3.4.3 və cədvəl 3.4.4).

Cədvəl 3.4.3-dən göründüyü kimi, temperaturun artması ilə baxılan ionların elektrik keçiricilikləri artır, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri isə Li^+ , Na^+ , OH^- ionları üçün çüzi azalır, K^+ ionu üçün isə demək olar ki, dəyişmir, həmçinin $\lambda_+^0(\text{Li}^+) < \lambda_+^0(\text{Na}^+) < \lambda_+^0(\text{K}^+)$, $r_{ef}(\text{Li}^+) > r_{ef}(\text{Na}^+) > r_{ef}(\text{K}^+)$, $N_h(\text{Li}^+) > N_h(\text{Na}^+) > N_h(\text{K}^+)$ olur. Müqayisədə OH^- ionunun elektrik keçiriciliyi daha böyük (20°C-də Li^+ -dan ~5.2, Na^+ -dan ~4.0, K^+ -dan isə ~2.7 dəfə böyükdür), effektiv radiusu və hidratlaşma ədədi isə daha kiçikdir. Ümumiyyətlə bütün ionların suda elektrik keçiricilikləri temperaturun artması ilə artır [177, s.5-89]. Bunu temperaturun artması ilə suyun özlülüyünün azalması və ionun yürüklüyünün artması ilə izah etmək olar.

İlk baxışdan gözləmək olar ki, tədqiq olunan qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) kationlarının ion radiusları (cədvəl 3.4.5) uyğun ardıcılıqla artdığından sulu məhlulda LiOH ən böyük, KOH isə ən kiçik elektrik keçiriciliyə malik olmalıdır.

LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (c) xüsusi elektrik keçiriciliyi ($\sigma \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

T, K	c, mol/l				
	0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-LiOH					
283.15	16.553	48.736	79.899	125.41	155.27
288.15	18.837	55.519	91.337	143.61	178.10
293.15	21.083	62.393	102.96	162.70	202.21
298.15	23.304	69.199	114.53	181.63	225.93
303.15	25.636	76.169	126.16	200.65	249.75
308.15	27.866	83.058	137.71	219.38	273.47
313.15	30.177	89.965	149.44	238.25	297.01
318.15	32.387	96.854	160.97	257.10	320.80
323.15	34.708	103.85	172.67	275.78	344.25
328.15	36.943	110.63	184.24	294.28	367.72
333.15	39.225	117.53	195.69	312.89	390.83
Su-NaOH					
283.15	17.378	51.067	83.895	131.43	162.96
288.15	19.751	58.055	95.710	150.49	186.29
293.15	22.063	65.174	107.52	169.63	210.89
298.15	24.355	72.136	119.34	188.85	234.46
303.15	26.721	79.291	131.15	207.43	258.08
308.15	29.094	86.361	142.97	227.28	282.65
313.15	31.465	93.507	154.78	246.23	306.27
318.15	33.775	100.47	166.60	265.18	330.36
323.15	36.192	107.71	178.71	284.63	354.75
328.15	38.508	114.85	190.75	303.88	379.03
333.15	40.884	121.89	202.44	322.63	401.98
Su-KOH					
283.15	19.207	56.465	93.115	146.02	180.96
288.15	21.731	64.061	105.66	166.15	206.01
293.15	24.253	71.823	118.69	187.52	233.08
298.15	26.733	79.412	131.46	208.31	259.34
303.15	29.318	87.094	144.21	229.02	285.10
308.15	31.818	94.794	157.06	250.17	311.51
313.15	34.378	102.45	169.81	270.52	336.92
318.15	36.853	109.99	182.78	291.37	363.63
323.15	39.436	117.80	195.52	312.02	389.04
328.15	41.901	125.27	208.38	332.69	415.31
333.15	44.456	133.01	221.02	352.82	440.37

Cədvəl 3.4.2

LiOH, NaOH və KOH-ın sulu məhlullarının müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (c) molyar elektrik keçiriciliyi ($\Lambda_m \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) və müxtəlif temperaturlarda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri ($\Lambda_m^0 \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

T, K	Λ_m^0	c, mol/l				
		0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-LiOH						
283.15	17.054	16.553	16.245	15.980	15.676	15.527
288.15	19.329	18.837	18.506	18.267	17.951	17.810
293.15	21.490	21.083	20.798	20.592	20.338	20.221
298.15	23.636	23.304	23.066	22.906	22.704	22.593
303.15	25.924	25.636	25.390	25.232	25.081	24.975
308.15	28.100	27.866	27.686	27.542	27.423	27.347
313.15	30.378	30.177	29.988	29.888	29.781	29.701
318.15	32.524	32.387	32.285	32.194	32.138	32.080
323.15	34.838	34.708	34.617	34.534	34.473	34.425
328.15	37.022	36.943	36.877	36.848	36.785	36.772
333.15	39.288	39.225	39.177	39.138	39.111	39.083
Su-NaOH						
283.15	17.897	17.378	17.022	16.779	16.429	16.296
288.15	20.262	19.751	19.352	19.142	18.811	18.629
293.15	22.518	22.063	21.725	21.504	21.204	21.089
298.15	24.774	24.355	24.045	23.868	23.606	23.446
303.15	27.164	26.721	26.430	26.230	25.929	25.808
308.15	29.454	29.094	28.787	28.594	28.410	28.265
313.15	31.835	31.465	31.169	30.956	30.779	30.627
318.15	34.093	33.775	33.490	33.320	33.148	33.036
323.15	36.494	36.192	35.903	35.742	35.579	35.475
328.15	38.778	38.508	38.283	38.150	37.985	37.903
333.15	41.182	40.884	40.630	40.488	40.329	40.198
Su-KOH						
283.15	19.728	19.207	18.822	18.623	18.253	18.096
288.15	22.266	21.731	21.354	21.132	20.769	20.601
293.15	24.702	24.253	23.941	23.738	23.440	23.308
298.15	27.115	26.733	26.471	26.292	26.039	25.934
303.15	29.684	29.318	29.031	28.842	28.628	28.510
308.15	32.121	31.818	31.598	31.412	31.271	31.151
313.15	34.689	34.378	34.150	33.962	33.815	33.692
318.15	37.069	36.853	36.663	36.556	36.421	36.363
323.15	39.679	39.436	39.267	39.104	39.003	38.904
328.15	42.060	41.901	41.757	41.676	41.586	41.531
333.15	44.660	44.456	44.337	44.204	44.103	44.037

Suda Li⁺, Na⁺, K⁺ və OH⁻ ionlarının müxtəlif temperaturlarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri (λ_{\pm}^0), effektiv radiusları (r_{ef}) və hidratlaşma ədədləri (N_h)

T, K	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	OH ⁻
	$\lambda_{\pm}^0 \cdot 10^3, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$			
283.15	2.642	3.485	5.316	14.412
288.15	3.039	3.972	5.976	16.290
293.15	3.451	4.479	6.663	18.039
298.15	3.876	5.014	7.355	19.760
303.15	4.327	5.567	8.087	21.597
308.15	4.800	6.154	8.821	23.300
313.15	5.292	6.749	9.603	25.086
318.15	5.804	7.373	10.349	26.720
323.15	6.333	7.989	11.174	28.505
328.15	6.882	8.638	11.920	30.140
333.15	7.432	9.326	12.804	31.856
T, K	$r_{\text{ef}}, \text{Å}$			
283.15	4.36	3.79	3.17	2.43
288.15	4.34	3.78	3.18	2.42
293.15	4.32	3.78	3.18	2.41
298.15	4.31	3.77	3.19	2.40
303.15	4.29	3.76	3.19	2.39
308.15	4.27	3.75	3.19	2.39
313.15	4.25	3.74	3.19	2.38
318.15	4.23	3.73	3.19	2.38
323.15	4.21	3.72	3.19	2.37
328.15	4.19	3.71	3.19	2.37
333.15	4.17	3.70	3.19	2.37
T, K	N_h			
283.15	31.5	20.4	11.2	4.6
288.15	31.0	20.3	11.3	4.5
293.15	30.6	20.2	11.4	4.4
298.15	30.3	20.0	11.4	4.4
303.15	29.9	19.9	11.4	4.3
308.15	29.5	19.7	11.5	4.3
313.15	29.1	19.6	11.4	4.3
318.15	28.7	19.4	11.5	4.2
323.15	28.3	19.3	11.4	4.2
328.15	27.9	19.1	11.5	4.2
333.15	27.6	18.8	11.4	4.2

Suda Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının müxtəlif temperaturlarda ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$), aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$) və aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$)

T, K	Li^+	Na^+	K^+	OH^-
	$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, C/mol			
283.15	11655	11003	10010	7663
288.15	11526	10885	9907	7506
293.15	11418	10783	9816	7389
298.15	11327	10689	9740	7291
303.15	11242	10607	9667	7192
308.15	11165	10528	9606	7119
313.15	11095	10462	9544	7046
318.15	11032	10399	9503	6995
323.15	10975	10351	9450	6935
328.15	10922	10302	9424	6895
333.15	10880	10252	9374	6851
T, K	$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$, C/mol			
283.15	19027	17976	16188	16567
288.15	18167	17236	15444	15240
293.15	17404	16564	14782	14089
298.15	16730	15955	14195	13097
303.15	16137	15403	13677	12252
308.15	15618	14905	13221	11540
313.15	15167	14455	12824	10951
318.15	14779	14051	12480	10473
323.15	14448	13688	12184	10098
328.15	14170	13363	11934	9817
333.15	13941	13073	11724	9621
T, K	$\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$, C/(K·mol)			
283.15	26.04	24.62	21.82	31.45
288.15	23.05	22.04	19.22	26.84
293.15	20.42	19.72	16.94	22.85
298.15	18.12	17.66	14.94	19.47
303.15	16.15	15.82	13.23	16.69
308.15	14.45	14.20	11.73	14.35
313.15	13.00	12.75	10.47	12.47
318.15	11.78	11.48	9.36	10.93
323.15	10.75	10.33	8.46	9.79
328.15	9.90	9.33	7.65	8.90
333.15	9.19	8.47	7.05	8.31

Doğurdan da LiOH, NaOH, KOH-ın ərintilərinin elektrik keçiriciliyinin təcrübi qiymətlərinin müqayisəsi bunu təsdiq edir. Lakin bu qələvilərin sulu məhlullarının elektrik keçiriciliyinin tədqiqi göstərir ki, ən böyük elektrik keçiriciliyinə KOH, ən kiçik elektrik keçiriciliyinə isə LiOH malik olur (cədvəl 3.4.1 və cədvəl 3.4.2). O cümlədən, Li^+ , Na^+ , K^+ ionlarının uyğun ardıcılıqla ion radiuslarının artmasına baxmayaraq, suda ion elektrik keçiricilikləri də artır (cədvəl 3.4.3). Hər bir ionun öz ətrafında yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyi ($E = kze/r_i^2$) ion radiusunun kvadratı ilə tərs mütənasib olduğundan kiçik ionların ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi daha böyük olur və nəticədə kiçik ionlar daha çox hidratlaşır. Odur ki, ion radiusu kiçik olan Li^+ ionunun (Na^+ və K^+ -la müqayisədə) hidratlaşma ədədi və effektiv radiusu böyük, elektrik keçiriciliyi isə kiçik olur, ion radiusu böyük olan K^+ ionunun (Li^+ və Na^+ -la müqayisədə) hidratlaşma ədədi və effektiv radiusu kiçik, elektrik keçiriciliyi isə böyük olur. Li^+ ionunun Na^+ -a, Na^+ ionunun isə K^+ -a nəzərən daha çox hidratlaşmasını onların hidratlaşma enerjiləri (cədvəl 3.4.5) də təsdiq edir. OH^- ionu su molekulundan bir o qədər də fərqlənmədiyi üçün Li^+ , Na^+ , K^+ ionlarına nisbətən daha kiçik effektiv radiusa, daha az hidratlaşma ədədinə və daha böyük elektrik keçiriciliyinə malik olur (cədvəl 3.4.3).

Cədvəl 3.4.5

Bəzi ionların molyar kütləsi (M_i), kristalloqrafik (ion) radiusları (r_i) [5, s.66] və hidratlaşma enerjiləri (ΔE) [104, s.29]

İon	Li^+	Na^+	K^+	OH^-
M_i , q/mol	6.939	22.990	39.102	16.007
r_i , Å	0.68	0.98	1.33	1.33
ΔE , kC/mol	-520	-405	-321	-511

Qələvi metalların duru sulu məhlullarında ionların miqrasiya prosesini xarakterizə etmək üçün ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$) temperaturdan asılılığını və bu kəmiyyətlərin hər bir ion üçün təyin edilmiş qiymətlərini müqayisəli şəkildə təhlil edək. Cədvəl 3.4.4-dən görünür ki, baxılan temperatur aralığında tədqiq olunan ionlar (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) üçün $\Delta G_\lambda^\ddagger$,

$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ parametrləri temperaturun artması ilə azalır və verilmiş temperaturda $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(Li^+) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(Na^+) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(K^+)$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(Li^+) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(Na^+) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(K^+)$, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(Li^+) > \Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(Na^+) > \Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(K^+)$ olur. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri 1 mol ionun aktiv və bağlı haldakı müvafiq termodinamik funksiyalarının fərqi bərabərdir [9, s.192]. $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ verilmiş temperaturda ionların miqrasiya halına keçməsinə sərf olunan enerjidir, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ ionun öz hidrat təbəqəsi ilə birlikdə ətrafından ayrılaraq başqa hala keçməsinə (miqrasiya etməsinə) sərf olunan tam enerjidir [259, s.32-36]. $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ elektrolitlərdə yaranan enerji dəyişmələrini, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ isə struktur dəyişmələrini xarakterizə edir [78, s.294]. Qeyd edək ki, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin artması baxılan sistemin daha möhkəm struktura malik olan hala, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir və əksinə. Temperaturun artması ilə $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin azalmasına aşağıdakı hallar səbəb ola bilər: məhlulun özlülüyünün azalması, su molekullarının və ionların istilik hərəkətinin enerjisinin artması, su molekullarının həm öz aralarında, həm də ionlarla aralarındakı qarşılıqlı təsirin zəifləməsi, vakans yerlərin yaranması, ionun effektiv radiusunun azalması, hidratlaşma ədədinin azalması, hidratlaşma enerjisinin azalması, ionun müsbət və ya mənfi hidratlaşmaya malik olması. Hesab edirik ki, $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(T)$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(T)$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(T)$ asılılığına bu halların hamısı öz payını verir. Nəticədə temperaturun artması ilə məhlulda ionların miqrasiyası asanlaşdığı üçün $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ azalır, bütün qarşılıqlı təsirlər zəiflədiyi üçün $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ azalır, xaotiklik artdığından S_b artdığı üçün $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger} = S_a - S_b$ azalır.

Verilmiş temperaturda $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin Li^+ , Na^+ , K^+ sırasına uyğun azalmasını bu ionların effektiv radiuslarının, hidratlaşma ədədlərinin, hidratlaşma enerjilərinin qiymətlərinin uyğun ardıcılıqla azalması və ionların müsbət və mənfi hidratlaşmaya malik olması ilə izah etmək olar. Li^+ , Na^+ , K^+ ionlarının yükləri eyni, ion radiusları isə $r_i(Li^+) < r_i(Na^+) < r_i(K^+)$ kimidir, həmçinin Li^+ və Na^+ ionları müsbət hidratlaşmaya (Na^+ -la müqayisədə Li^+ daha çox müsbət hidratlaşmaya malikdir), K^+ ionu isə mənfi hidratlaşmaya malikdir. Güman edirik ki, bu səbəbdən Li^+ , Na^+ , K^+

sırasına uyğun $r_{ef}(Li^+) > r_{ef}(Na^+) > r_{ef}(K^+)$ olduğundan ionların məhlulda miqrasiyası asanlaşır, $\Delta E(Li^+) > \Delta E(Na^+) > \Delta E(K^+)$ və $N_h(Li^+) > N_h(Na^+) > N_h(K^+)$ olduğundan isə məhlullar LiOH, NaOH, KOH ardıcılığına uyğun olaraq, daha zəif və daha nizamsız struktura malik olurlar. Odur ki, Li^+ , Na^+ , K^+ ionları üçün $\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$ və $\Delta S_\lambda^\ddagger$ parametrlərinin qiymətləri Li^+ ionu üçün nisbətən böyük, K^+ ionu üçün isə nisbətən kiçik olur. $\Delta S_\lambda^\ddagger$ parametrlərinin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, özlü axında olduğu kimi, bu halda da ionlar suyun strukturuna Hofmeisterin liotrop sırasına [306, s.7358], [354, s.72] uyğun ardıcılıqla təsir edirlər.

Göründüyü kimi, qələvi metal ionlarının aktivləşmə enerjilərinin həm bir-birilə müqayisəsini, həm də temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə Samoylov nəzəriyyəsi [9, s.222-231], [76, s.123-132] əsasında müxtəlif növ hidratlaşma ilə izah etmək olur. İonların müsbət və mənfi hidratlaşmaya malik olmaları ionların su molekulları ilə yaratdıqları örtüyün kinetik dayanıqlığı mülahizəsinə əsaslanır. Kinetik dayanıqlıq ionun hidratlaşma örtüyündə yerləşən su molekullarının örtüyə daxil olmayan, lakin qonşuluqda yerləşən su molekulları ilə mübadilə prosesinin aktivləşmə enerjisi ilə təyin olunur. Başqa sözlə desək, ionların təsiri ilə su molekullarının qonşu tarazlıq vəziyyətlərini ayıran potensial çəpərin hündürlüyünün dəyişməsilə təyin olunur. Təbii ki, ionun yaratdığı örtük kinetik baxımdan nə qədər dayanıqlıdırsa, bir o qədər də potensial çəpərin hündürlüyü çox olacaqdır və su molekulunun bir tarazlıq vəziyyətindən digər tarazlıq vəziyyətinə keçməsi üçün daha böyük aktivləşmə enerjisi lazım olacaqdır.

3.5. Kaliumun hallogenid duzlarının sulu məhlullarının ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionlarının hidratlaşma ədədləri

Elektrolitlərin sulu məhlullarında elektrik keçiriciliyinin tədqiqi məhlulda ionların hidratlaşma prosesini və yüklərin miqrasiya xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi üçün böyük əhəmiyyətə malikdir. Bu xüsusiyyətlər ionların növündən, yükündən, radiusundan və hidratlaşma dərəcəsiindən asılıdır [77, s.1438], [254, s.10471], [323,

s.5909]. Samoylov nəzəriyyəsinə görə ionların müsbət və mənfi hidratlaşması, ionların hidrat təbəqəsindəki suda və təmiz suda olan su molekullarının yürüklüyünün müqayisəsi ilə müəyyən edilir [76, s.123-132]. Nüvə maqnit rezonansı metodu təcrübi yolla bunu təsdiq edir. Qeyd edək ki, K^+ ionunun fəaliyyəti canlı orqanizmlərdə gedən əksər bioloji proseslərin mühüm hissəsini təşkil edir. K^+ ionu toxumalardakı suyun miqdarını nizama salır, ürəyin işini yaxşılaşdırır, sinir sisteminin fəaliyyətində mühüm rol oynayır, və s. Kaliumun bitkilərin həyatında da rolu böyükdür. Bütün gübrələrin tərkibinə kalium daxildir. O cümlədən, Cl^- ionu bütün canlı orqanizmlərdə su-duz mübadiləsinin əsas elementlərindən biridir, I^- ionu immuniteti artırmaq və qalxanabənzər vəzin hormonu olan tiroksini sintez etmək üçün lazımdır və s. Bununla əlaqədar olaraq, kalium duzlarının sulu məhlullarında onların ionlarının hidratlaşma prosesini və yüklərin miqrasiya xüsusiyyətlərinin temperaturdan asılılığını öyrənmək çox maraqlıdır.

Təcrübədə $0.001 - 0.01 \text{ mol/l}$ konsentrasiya və $283.15 - 333.15 \text{ K}$ temperatur oblastında KCl , KBr və KI duzlarının duru sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiricilikləri (σ) ölçülmüşdür (cədvəl 3.5.1) və $\Lambda_m = \sigma/c$ ifadəsinə əsasən molyar elektrik keçiriciliklərinin qiymətləri hesablanmışdır (cədvəl 3.5.2). Molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsinə Kolrauş qanununu [10, s.38], [140, s.763] tətbiq etməklə molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri təyin olunmuşdur (cədvəl 3.5.2). Həm kationlar, həm də anionlar üçün olan elektrik keçiriciliyinin additivlik qanununa (bir valentli ionlar üçün $\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ olur. Burada, λ_+^0 -kationların, λ_-^0 -isə anionların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləridir) görə ionların molyar elektrik keçiriciliyinin müxtəlif temperaturlarda limit qiymətləri müəyyən olunmuşdur (cədvəl 3.5.3). İşdə, molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərinə əsasən tədqiq olunmuş duzların ionlarının (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) suda müxtəlif temperaturlarda effektiv radiusları (r_{ef}) və hidratlaşma ədədləri (N_h), həmçinin ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjiləri ($\Delta G_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entalpiyaları ($\Delta H_\lambda^\ddagger$) və aktivləşmə entropiyaları ($\Delta S_\lambda^\ddagger$) təyin edilmişdir (cədvəl 3.5.3 və cədvəl 3.5.4).

KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (c) xüsusi elektrik keçiriciliyi ($\sigma \cdot 10^3, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

T, K	c, mol/l				
	0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
	Su-KCl				
283.15	10.546	31.235	51.533	81.525	101.39
288.15	11.886	35.201	58.015	91.798	114.15
293.15	13.268	39.287	64.769	102.39	127.30
298.15	14.705	43.450	71.749	113.34	140.82
303.15	16.171	47.798	78.907	124.67	154.66
308.15	17.674	52.211	86.204	136.12	168.78
313.15	19.238	56.811	93.710	147.91	183.23
318.15	20.809	61.435	101.25	160.21	198.48
323.15	22.452	66.311	109.38	172.98	213.99
328.15	24.005	70.831	116.47	184.40	227.78
333.15	25.769	75.989	125.21	197.91	244.60
	Su-KBr				
283.15	10.728	31.755	52.409	82.916	103.09
288.15	12.069	35.747	58.968	93.337	116.06
293.15	13.471	39.867	65.818	104.15	129.49
298.15	14.904	44.089	72.862	115.23	143.24
303.15	16.391	48.457	80.069	126.75	157.32
308.15	17.887	52.982	87.418	138.39	171.69
313.15	19.470	57.594	95.030	150.38	186.76
318.15	21.060	62.282	102.73	162.98	202.42
323.15	22.719	67.225	111.02	175.87	218.78
328.15	24.270	71.799	118.35	187.47	233.20
333.15	26.009	77.037	127.07	201.51	250.51
	Su-KI				
283.15	10.657	31.508	51.971	82.316	102.23
288.15	11.985	35.494	58.520	92.688	115.19
293.15	13.373	39.585	65.294	103.39	128.58
298.15	14.785	43.736	72.255	114.44	142.23
303.15	16.252	48.142	79.486	125.88	156.32
308.15	17.745	52.557	86.805	137.44	170.65
313.15	19.289	57.177	94.367	149.35	185.58
318.15	20.849	61.808	101.99	161.76	200.71
323.15	22.500	66.749	110.18	174.66	217.25
328.15	24.072	71.291	117.62	186.78	232.16
333.15	25.794	76.488	126.32	200.58	249.53

KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (c) molyar elektrik keçiriciliyi ($\Lambda_m \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) və müxtəlif temperaturlarda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri ($\Lambda_m^0 \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

T, K	Λ_m^0	c, mol/l				
		0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-KCl						
283.15	10.738	10.546	10.412	10.307	10.191	10.139
288.15	12.109	11.886	11.734	11.603	11.475	11.415
293.15	13.525	13.268	13.096	12.954	12.799	12.730
298.15	14.990	14.705	14.483	14.350	14.168	14.082
303.15	16.497	16.171	15.933	15.781	15.584	15.466
308.15	18.042	17.674	17.404	17.241	17.015	16.878
313.15	19.664	19.238	18.937	18.742	18.489	18.323
318.15	21.241	20.809	20.478	20.250	20.026	19.848
323.15	22.931	22.452	22.104	21.876	21.623	21.399
328.15	24.560	24.005	23.610	23.294	23.050	22.778
333.15	26.359	25.769	25.330	25.042	24.739	24.460
Su-KBr						
283.15	10.923	10.728	10.585	10.482	10.365	10.309
288.15	12.286	12.069	11.916	11.794	11.667	11.606
293.15	13.711	13.471	13.289	13.164	13.019	12.949
298.15	15.169	14.904	14.696	14.572	14.404	14.324
303.15	16.685	16.391	16.152	16.014	15.844	15.732
308.15	18.224	17.887	17.661	17.484	17.299	17.169
313.15	19.834	19.470	19.198	19.006	18.798	18.676
318.15	21.417	21.060	20.761	20.546	20.373	20.242
323.15	23.095	22.719	22.408	22.204	21.984	21.878
328.15	24.700	24.270	23.933	23.670	23.434	23.320
333.15	26.444	26.009	25.679	25.414	25.189	25.051
Su-KI						
283.15	10.851	10.657	10.503	10.394	10.290	10.223
288.15	12.202	11.985	11.831	11.704	11.586	11.519
293.15	13.610	13.373	13.195	13.059	12.924	12.858
298.15	15.035	14.785	14.579	14.451	14.305	14.223
303.15	16.540	16.252	16.047	15.897	15.735	15.632
308.15	18.060	17.745	17.519	17.361	17.180	17.065
313.15	19.637	19.289	19.059	18.873	18.669	18.558
318.15	21.209	20.849	20.603	20.398	20.220	20.071
323.15	22.865	22.500	22.250	22.036	21.833	21.725
328.15	24.448	24.072	23.764	23.524	23.348	23.216
333.15	26.170	25.794	25.496	25.264	25.073	24.953

Suda K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionlarının müxtəlif temperaturalarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri (λ_{\pm}^0), effektiv radiusları (r_{ef}) və hidratlaşma ədədləri (N_h)

T, K	K^+	Cl^-	Br^-	I^-
	$\lambda_{\pm}^0 \cdot 10^3, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$			
283.15	5.316	5.422	5.607	5.535
288.15	5.976	6.133	6.310	6.226
293.15	6.663	6.862	7.048	6.947
298.15	7.355	7.635	7.814	7.680
303.15	8.087	8.410	8.598	8.453
308.15	8.821	9.221	9.403	9.239
313.15	9.603	10.061	10.231	10.034
318.15	10.349	10.892	11.068	10.860
323.15	11.174	11.757	11.921	11.691
328.15	11.920	12.640	12.780	12.528
333.15	12.804	13.555	13.640	13.366
T, K	$r_{ef}, \text{Å}$			
283.15	3.17	3.15	3.11	3.13
288.15	3.18	3.15	3.11	3.13
293.15	3.18	3.15	3.11	3.13
298.15	3.19	3.14	3.11	3.13
303.15	3.19	3.14	3.11	3.13
308.15	3.19	3.14	3.11	3.13
313.15	3.19	3.13	3.11	3.13
318.15	3.19	3.13	3.11	3.13
323.15	3.19	3.12	3.10	3.13
328.15	3.19	3.12	3.10	3.13
333.15	3.19	3.11	3.10	3.13
T, K	N_h			
283.15	11.2	9.6	8.6	7.6
288.15	11.3	9.6	8.6	7.6
293.15	11.4	9.6	8.6	7.6
298.15	11.4	9.5	8.6	7.7
303.15	11.4	9.5	8.6	7.6
308.15	11.5	9.5	8.6	7.6
313.15	11.4	9.4	8.6	7.6
318.15	11.5	9.4	8.5	7.6
323.15	11.4	9.3	8.5	7.6
328.15	11.5	9.3	8.5	7.6
333.15	11.4	9.2	8.5	7.6

Suda K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionlarının müxtəlif temperaturlarda ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$), aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$) və aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$)

T, K	K^+	Cl^-	Br^-	I^-
	$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, C/mol			
283.15	10010	9963	9884	9915
288.15	9907	9845	9777	9809
293.15	9816	9744	9679	9714
298.15	9740	9647	9590	9633
303.15	9667	9568	9512	9555
308.15	9606	9493	9443	9488
313.15	9544	9423	9380	9430
318.15	9503	9367	9325	9375
323.15	9450	9313	9276	9328
328.15	9424	9264	9234	9289
333.15	9374	9217	9199	9255
T, K	$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$, C/mol			
283.15	16188	17006	16330	16149
288.15	15444	16210	15701	15526
293.15	14782	15498	15108	14941
298.15	14195	14863	14548	14394
303.15	13677	14300	14020	13880
308.15	13221	13802	13521	13398
313.15	12824	13364	13048	12945
318.15	12480	12981	12602	12519
323.15	12184	12648	12179	12119
328.15	11934	12363	11778	11743
333.15	11724	12120	11398	11388
T, K	$\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$, C/(K·mol)			
283.15	21.82	24.87	22.77	22.02
288.15	19.22	22.09	20.56	19.84
293.15	16.94	19.63	18.52	17.83
298.15	14.94	17.49	16.63	15.97
303.15	13.23	15.61	14.87	14.27
308.15	11.73	13.98	13.23	12.69
313.15	10.47	12.58	11.72	11.22
318.15	9.36	11.36	10.30	9.88
323.15	8.46	10.32	8.98	8.64
328.15	7.65	9.44	7.75	7.48
333.15	7.05	8.71	6.60	6.40

Məhlulda ionların əmələ gəlməsi mexanizmi həm həllolma prosesində, həm də həllolmadan sonra ionlarla həlledici molekulları arasında güclü qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir. Sulu məhlullarda hidratlaşma prosesi onların bütün xassələrində, o cümlədən elektrik keçiriciliyində özünü biruzə verir. Məhlulda elektrolitlər ionlara ayrıldıqdan sonra, bu ionların yenidən birləşərək molekul əmələ gətirə bilməməsi məhz hidratlaşma prosesi ilə bağlıdır. Qeyd edək ki, ion-dipol qarşılıqlı təsiri kiçik radiusa və eyni zamanda böyük yükə malik olan ionların hidratlaşması zamanı daha intensiv olur. Cədvəl 3.5.3-dən görünür ki, temperatur artdıqca ionların elektrik keçiricilikləri artır, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri isə demək olar ki, dəyişmir, həmçinin $\lambda_{-}^{0}(Cl^{-}) \approx \lambda_{-}^{0}(Br^{-}) \approx \lambda_{-}^{0}(I^{-})$, $r_{ef}(Cl^{-}) \approx r_{ef}(Br^{-}) \approx r_{ef}(I^{-})$, $N_h(Cl^{-}) > N_h(Br^{-}) > N_h(I^{-})$ olur. Temperatur artdıqca bütün ionların suda elektrik keçiricilikləri uyğun olaraq artır [177, s.5-89]. Bu, temperaturun artması ilə ionların yürüklüyünün artması, suyun özlülüyünün isə azalması səbəbindən baş verir.

Məhlulun elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı suyun özünün fundamental xassələrinin dəyişməsilə əlaqədardır. Bir tərəfdən, temperaturun artması ilə məhlulun özlülüyü azalır və ionların yürüklüyü artır, digər tərəfdən, suyun dielektrik nüfuzluğunun azalması hesabına ionların assosiasiyası artır [10, s.59], [9, s.246-247]. Samaylov [76, s.123-132] nəzəriyyəsinə görə temperaturun artması ilə suyun buzabənzər kvazikristallik strukturu dağılır və su molekullarının sıx yerləşdiyi struktura keçir. Elektrolitlərin sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan və konsentrasiyadan mürəkkəb asılılığı suyun iki strukturlu modeli [76, s.32-42] ilə izah olunur. Bu modelə görə su, eyni zamanda, molekulları arasında hidrogen rabitəsi olan nizamlı buzabənzər struktura və molekulları arasında hidrogen rabitəsi olmayan, yüksək koordinasiyalı, sıx qablaşmış struktura malikdir. Əvvəlki paragrafda qeyd etdiyimiz kimi, bu halda da gözləmək olar ki, tədqiq olunan duzların (KCl, KBr, KI) anionlarının ion radiusları (cədvəl 3.5.5) uyğun ardıcılıqla artdığından sulu məhlulda KCl ən böyük, KI isə ən kiçik elektrik keçiriciliyə malik olmalıdır. Lakin bu duzların sulu məhlullarının elektrik keçiriciliyinin tədqiqi göstərir ki, onların elektrik keçiricilikləri bir-birindən çox fərqlənmirlər (cədvəl 3.5.1 və cədvəl 3.5.2). O cümlədən, Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} ionlarının uyğun ardıcılıqla ion radiuslarının

artmasına baxmayaraq, suda ion elektrik keçiricilikləri bir-birinə çox yaxın olur (cədvəl 3.5.3). Hər bir ionun öz ətrafında yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyi ion radiusunun kvadratı ilə tərs mütənasib olduğundan böyük ionların ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi daha kiçik olur və nəticədə böyük ionlar daha az hidratlaşır. Odur ki, ion radiusu kiçik olan Cl^- ionunun (Br^- və I^- -la müqayisədə) hidratlaşma ədədi, ion radiusu böyük olan I^- ionunun (Cl^- və Br^- -la müqayisədə) hidratlaşma ədədindən böyük olur (cədvəl 3.5.3). Cl^- -un Br^- -a, Br^- -un isə I^- -a nisbətən daha çox hidratlaşmasını hidratlaşma enerjiləri (cədvəl 3.5.5) də təsdiq edir. Güman edirik ki, Cl^- , Br^- , I^- sırasına uyğun ionların hidratlaşma ədədləri artdığı (cədvəl 3.5.3), ion radiusları isə azaldığı (cədvəl 3.5.5) üçün bu ionların effektiv radiusları və ion elektrik keçiricilikləri bir-birinə çox yaxın olur (cədvəl 3.5.3).

Cədvəl 3.5.5

Bəzi ionların molyar kütləsi (M_i), kristalloqrafik (ion) radiusları (r_i) [5, s.66] və hidratlaşma enerjiləri (ΔE) [104, s.29]

İon	K^+	Cl^-	Br^-	I^-
$M_i, \text{q/mol}$	39.102	35.453	79.904	126.904
$r_i, \text{Å}$	1.33	1.81	1.96	2.20
$\Delta E, \text{kC/mol}$	-321	-364	-337	-296

Kaliumun hallogenid duzlarının duru sulu məhlullarında ionların miqrasiya prosesini xarakterizə etmək üçün ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$) temperaturdan asılılığını və bu kəmiyyətlərin hər bir ion üçün təyin edilmiş qiymətlərini müqayisəli şəkildə təhlil edək. Cədvəl 3.5.4-dən görünür ki, baxılan temperatur oblastında tədqiq edilən ionlar (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) üçün $\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$ parametrləri temperaturun artması ilə azalır və verilmiş temperaturda $\Delta G_\lambda^\ddagger(\text{Cl}^-) \approx \Delta G_\lambda^\ddagger(\text{Br}^-) \approx \Delta G_\lambda^\ddagger(\text{I}^-)$, $\Delta H_\lambda^\ddagger(\text{Cl}^-) > \Delta H_\lambda^\ddagger(\text{Br}^-) > \Delta H_\lambda^\ddagger(\text{I}^-)$, $\Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Cl}^-) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Br}^-) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{I}^-)$ olur. İkinci fəsilə göstərdiyimiz kimi, aktivləşmə parametrləri $\Delta G_\lambda^\ddagger = G_a - G_b$, $\Delta H_\lambda^\ddagger = H_a - H_b$, $\Delta S_\lambda^\ddagger = S_a - S_b$, olub 1 mol miqdarında ionun aktiv və bağlı hala uyğun termodinamik kəmiyyətlərinin fərqi müəyyən olunur

[9, s.192]. $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, ionların verilmiş temperaturda miqrasiya prosesi zamanı görülən işdir, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ - ionların miqrasiya prosesinə sərf etdiyi tam enerjidir. Bu baxımdan, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ elektrolit məhlullarının strukturunda yaranan dəyişmələrin enerji, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ isə struktur xarakteristikasıdır. Yəni, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ -nə qədər böyük qiymətə malik olarsa, sistem bir o qədər möhkəm struktura malik olar, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ -nə qədər böyük qiymət alarsa, sistem bir o qədər strukturlaşmış halda olar və əksinə. Məlumdur ki, temperatur artdıqca, həm vakans yerlər böyüyür, həm də yeniləri yaranır, məhlulun özlülüyü azalır, ionların effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri kiçilir, məhluldakı zərrəciklərin (su molekullarının və ionların) istilik hərəkətinin kinetik enerjisi artır, məhlulda zərrəciklər arasındakı bütün qarşılıqlı təsirlər (hidrogen rabitəsi, ion-dipol qarşılıqlı təsiri və s.) zəyifləyir, və s. Çox güman ki, bu deyilənlər $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan asılı olaraq azalmasına səbəb olur. Belə ki, temperatur artdıqca məhlulda ionların miqrasiyası asanlaşdığından $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, bütün qarşılıqlı təsirlər zəiflədiyindən $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$, nizamsızlıq artdığından isə $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ (bağlı hala uyğun S_b artdığı üçün) azalır.

Götürülmüş temperaturda Cl^- , Br^- , I^- sırasına uyğun olaraq $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin qiymətlərinin bir-birinə yaxın olmasını, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin isə azalmasını bu ionların hidratlaşma enerjilərinin, effektiv radiuslarının və hidratlaşma ədədlərinin qiymətlərinə görə, həmçinin bu ionların mənfi hidratlaşmaya malik olması ilə izah edə bilərik. Cl^- , Br^- , I^- ionlarının yükləri eyni, ion radiusları isə $r_i(\text{Cl}^-) < r_i(\text{Br}^-) < r_i(\text{I}^-)$ kimidir, həmçinin hər üç ion mənfi hidratlaşmaya (Cl^- -la müqayisədə Br^- , Br^- -la müqayisədə isə I^- daha çox mənfi hidratlaşmaya malikdir) malikdir. Hesab etmək olar ki, bu səbəblərdən Cl^- , Br^- , I^- ardıcılığına uyğun $r_{ef}(\text{Cl}^-) \approx r_{ef}(\text{Br}^-) \approx r_{ef}(\text{I}^-)$ olduğundan ionların məhlulda miqrasiyası bir-birindən çox da fərqlənmir, $\Delta E(\text{Cl}^-) > \Delta E(\text{Br}^-) > \Delta E(\text{I}^-)$ və $N_h(\text{Cl}^-) > N_h(\text{Br}^-) > N_h(\text{I}^-)$ olduğundan isə məhlullar KCl , KBr , KI sırasına uyğun olaraq, nisbətən zəif və nizamsız struktura malik olurlar. Bu səbəbdən, Cl^- , Br^- , I^- ionları üçün $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin qiymətləri bir-birinə yaxın, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$

kəmiyyətlərinin qiymətləri isə Cl^- ionu üçün nisbətən böyük, I^- ionu üçün isə nisbətən kiçik olur. Cl^- , Br^- , I^- ionlarına uyğun $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ -nin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, özlü axın halında olduğu kimi, ionların elektrik keçiricilik prosesində də ionlar suyun strukturuna təsiri Hofmeisterin liotrop sırasına [182, s.55], [280, s.1997] uyğun gəlir.

Göründüyü kimi, ionların miqrasiya prosesini analiz etmək üçün ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin təhlili çox əlverişlidir. Elektrolitlərin sulu məhlullarının elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinin temperaturdan asılı olaraq azalması göstərir ki, temperaturun artması ilə suyun kvazikristallik tetraedrik strukturu dağılır və sıx qablaşmış strukturu yaranır, bu da su molekullarının translyasiya hərəkətini asanlaşdırır və ionların hərəkəti üçün lazım olan "deşiklər" əmələ gəlir. Yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək belə nəticəyə gələ bilərik ki, suda ionların miqrasiya prosesini ionların effektiv radiusu, hidratlaşma ədədi, müsbət və ya mənfi hidratlaşan olması, hidrat təbəqəsi ilə birlikdə kütləsi və aktivləşmə enerjiləri ilə xarakterizə etmək olar.

IV Fəsil

SU-PEQ SİSTEMLƏRİNDƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

4.1. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lərin suda strukturuna təsiri

Polietilenqlikolun (PEQ) suda məhlullarının struktur və termodinamik xarakteristikaları uzun illərdir intensiv tədqiq olunur [299, s.978], [304, s.3291], [222, s.63]. Bu PEQ - in geniş praktiki tətbiq sahələrinin olması ilə əlaqədərdir. Həmçinin PEQ-in suda məhlullarının fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi suda həllolan polimerlərin fundamental nəzəriyyələrinin verilməsi üçün çox böyük əhəmiyyətə malikdir. PEQ - ə olan maraq eyni zamanda onun biologiya, molekulyar biologiya və biokimyada geniş istifadə olunması ilə bağlıdır. Bir sıra hallarda PEQ canlı orqanizmlərdə gedən proseslərə təsir göstərir və bu təsirin molekulyar mexanizminin öyrənilməsi PEQ - in fiziki - kimyəvi xassələrinin daha da geniş öyrənilməsinə təkan verir. Son illərdə aparılmış elmi tədqiqat işlərində müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lərin kimya, biotexnologiya, tibb sənayesində və s. tətbiqləri haqqında geniş məlumatlar verilmişdir [168, s.64], [284, s.859], [331, s.739]. Qeyd edək ki, PEQ-in əksər funksional fəaliyyəti su mühiti ilə bağlıdır. Odur ki, PEQ-in suda məhlullarında yaranan struktur xüsusiyyətlərinin müxtəlif metodlarla müqayisəli öyrənilməsi olduqca zəruridir.

PEQ makromolekulunda $(HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H)$ həm hidrofil qruplar (OH), həm də hidrofob qruplar (CH_2) var [9, s.134], [36, s.18]. PEQ-in hidrofil OH qrupu, $-O-$ və $-H$ atomları ilə su molekulları arasında hidrogen rabitəsi yaranır, hidrofob olan CH_2 qrupları isə hidrofob effekti yarada bilər [80, s.145], [81, s.2151]. Hesab edirik ki, PEQ makromolekulunda hidrofob effektinin mövcud olması, onun OH hidrofil qrupları ilə su molekulları arasında yaranan hidrogen rabitəsini daha da gücləndirəcək. Bununla da, PEQ-in suda məhlullarının elə kiçik konsentrasiyalarından başlayaraq, PEQ makromolekulları ilə su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin hesabına suda ilkin struktur dəyişəcək. PEQ-in geniş tətbiq sahəsinin olmasına baxmayaraq onun müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarının suda məhlullarının özlü axın, həcmi və spektroskopik xassələri az araşdırılmışdır.

PEQ-in suyun strukturuna göstərdiyi təsiri öyrənmək üçün müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlulları viskozimetriya, densitometriya və İQ-spektroskopiya metodları ilə tədqiq edilmişdir. İşdə PEQ-in orta molekul kütlələri $1000q/mol$, $1500q/mol$, $3000q/mol$, $4000q/mol$ və $6000q/mol$ olan fraksiyaları götürülmüşdür. Tədqiq olunan sulu məhlulların $293.15 - 323.15K$ temperatur və $0-0.001$ molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür (cədvəl 4.1.1, cədvəl 4.1.2), həmçinin molekul kütlələri 1000 , 4000 və $6000q/mol$ olan PEQ-lərin sulu məhlullarının müxtəlif konsentrasiyalarda İQ-spektrləri çəkilməmişdir. Təcrübədən alınan nəticələr əsasında tədqiq olunan sulu 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}), məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin (E_H) və uzunluğunun (R_H) PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur. Həmçinin baxılan PEQ-lərin müxtəlif temperaturlarda məhlulda hidratlaşma ədədləri (N_h) təyin edilmişdir.

Aldığımız nəticələr göstərir ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ və \tilde{V} parametrlərinin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla dəyişir. Odur ki, yalnız $293,15K$ temperaturla uyğun nəticələrlə kifayətlənəcəyik. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlullarının $293,15K$ temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları 4.1.1-4.1.3 sayılı şəkillərdə və cədvəl 4.1.3-də göstərilmişdir. Şəkil 4.1.1-4.1.3-dən görünür ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri verilmiş temperaturda PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır.

Məhlullarda struktur dəyişmələrini və mövcud qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün əlverişli üsullardan biri də məhlulların özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) tədqiqidir [248, s.287]. Mayelərdə özlü axın prosesini xarakterizə edən aktivləşmə parametrləri, $1 mol$ maye molekullarının aktiv və bağlı haldakı müvafiq termodinamik funksiyalarının fərqi ilə müəyyən olunur [90, s.1912].

Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x)
PEQ-in sulu məhlullarının dinamik özlülüyü (η , mP·asan).

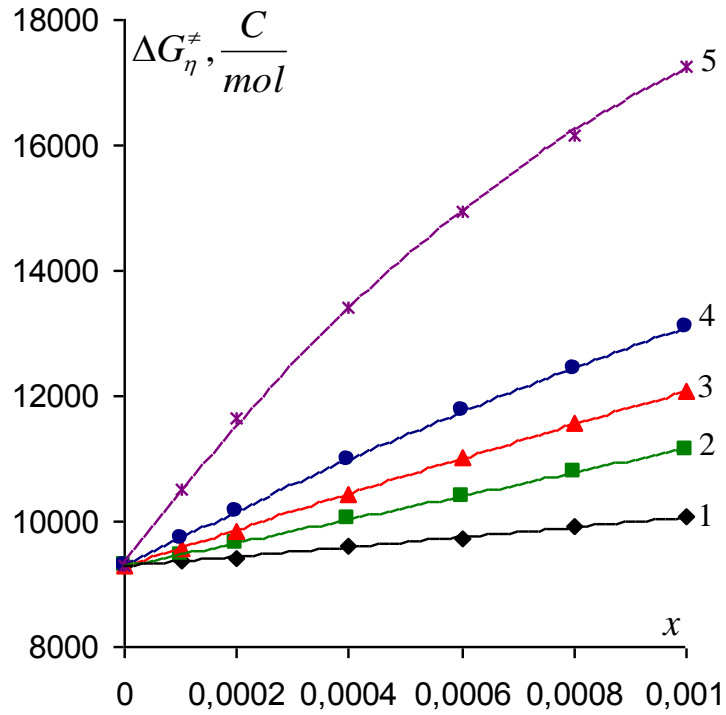
T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)						
293.15	1.031	1.048	1.121	1.170	1.251	1.317
298.15	0.916	0.929	0.992	1.034	1.103	1.160
303.15	0.819	0.831	0.887	0.922	0.983	1.032
308.15	0.738	0.749	0.798	0.829	0.881	0.925
313.15	0.670	0.679	0.722	0.750	0.795	0.834
318.15	0.612	0.619	0.658	0.681	0.722	0.757
323.15	0.561	0.568	0.603	0.624	0.660	0.692
Su-PEQ (1500)						
293.15	1.067	1.160	1.316	1.519	1.717	2.011
298.15	0.946	1.026	1.160	1.335	1.502	1.753
303.15	0.846	0.917	1.032	1.184	1.329	1.546
308.15	0.762	0.824	0.926	1.058	1.182	1.372
313.15	0.691	0.746	0.835	0.952	1.060	1.226
318.15	0.631	0.679	0.758	0.860	0.956	1.102
323.15	0.578	0.622	0.693	0.784	0.868	0.998
Su-PEQ (3000)						
293.15	1.102	1.229	1.511	1.808	2.266	2.727
298.15	0.976	1.085	1.328	1.580	1.972	2.362
303.15	0.873	0.968	1.179	1.395	1.733	2.066
308.15	0.786	0.869	1.054	1.242	1.536	1.822
313.15	0.713	0.786	0.949	1.113	1.371	1.620
318.15	0.650	0.714	0.859	1.003	1.230	1.449
323.15	0.595	0.653	0.783	0.911	1.114	1.306
Su-PEQ (4000)						
293.15	1.166	1.375	1.853	2.459	3.166	3.984
298.15	1.031	1.211	1.622	2.137	2.737	3.426
303.15	0.921	1.079	1.434	1.879	2.394	2.980
308.15	0.829	0.965	1.278	1.665	2.115	2.618
313.15	0.750	0.872	1.148	1.487	1.880	2.317
318.15	0.683	0.790	1.035	1.334	1.680	2.063
323.15	0.626	0.722	0.941	1.208	1.515	1.852
Su-PEQ (6000)						
293.15	1.619	2.507	4.907	8.739	13.76	20.76
298.15	1.425	2.184	4.218	7.434	11.59	17.32
303.15	1.265	1.925	3.678	6.390	9.881	14.64
308.15	1.132	1.707	3.228	5.558	8.514	12.53
313.15	1.021	1.527	2.856	4.869	7.401	10.80
318.15	0.926	1.372	2.542	4.290	6.474	9.389
323.15	0.844	1.243	2.278	3.808	5.705	8.213

Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x)
PEQ-in sulu məhlullarının sıxlığı (ρ , kq/m³).

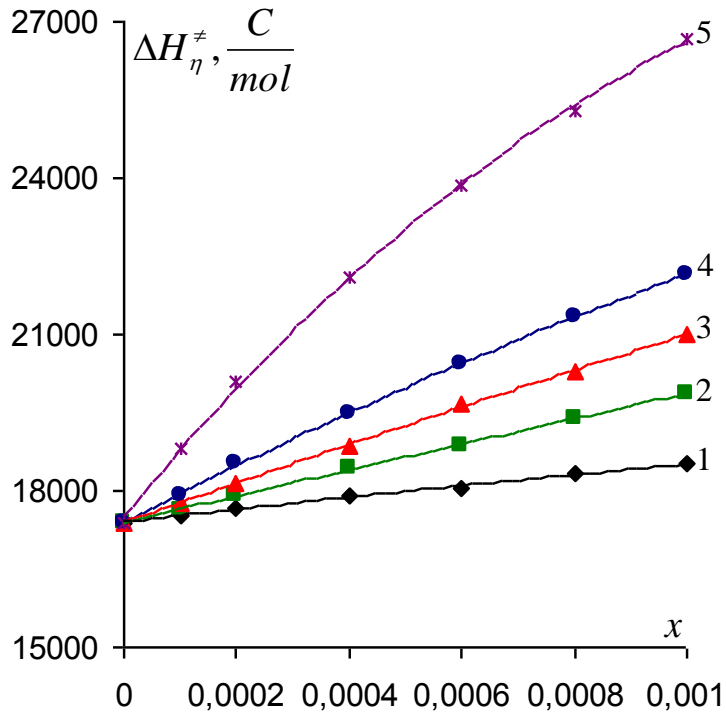
T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)						
293.15	999.0	999.8	1001.5	1003.4	1005.3	1007.3
298.15	997.8	998.6	1000.2	1002.0	1003.9	1005.8
303.15	996.4	997.1	998.7	1000.4	1002.2	1004.1
308.15	994.7	995.4	996.9	998.5	1000.2	1002.1
313.15	992.8	993.5	994.9	996.4	998.1	999.9
318.15	990.8	991.4	992.8	994.2	995.8	997.5
323.15	988.6	989.1	990.4	991.8	993.3	994.9
Su-PEQ (1500)						
293.15	999.1	1000.2	1002.5	1005.6	1008.1	1011.5
298.15	997.9	998.9	1001.2	1004.1	1006.6	1009.9
303.15	996.4	997.5	999.7	1002.5	1004.9	1008.1
308.15	994.8	995.7	997.8	1000.7	1002.9	1006.0
313.15	992.9	993.8	995.9	998.6	1000.7	1003.8
318.15	990.9	991.8	993.7	996.3	998.4	1001.4
323.15	988.7	989.5	991.4	993.9	995.9	998.9
Su-PEQ (3000)						
293.15	999.1	1000.5	1003.5	1007.8	1010.9	1015.6
298.15	997.9	999.3	1002.1	1006.3	1009.3	1013.9
303.15	996.5	997.8	1000.6	1004.6	1007.5	1012.1
308.15	994.8	996.1	998.8	1002.9	1005.6	1010.0
313.15	993.0	994.2	996.8	1000.7	1003.3	1007.7
318.15	990.9	992.1	994.6	998.5	1001.0	1005.3
323.15	988.7	989.9	992.3	996.1	998.6	1002.8
Su-PEQ (4000)						
293.15	999.3	1001.1	1005.2	1011.7	1015.7	1023.0
298.15	998.1	999.9	1003.8	1010.1	1014.0	1021.0
303.15	996.6	998.4	1002.2	1008.4	1012.2	1019.1
308.15	995.0	996.7	1000.5	1006.7	1010.2	1017.0
313.15	993.1	994.8	998.5	1004.4	1007.9	1014.6
318.15	991.1	992.7	996.3	1002.2	1005.6	1012.1
323.15	988.9	990.5	994.0	999.9	1003.2	1009.6
Su-PEQ (6000)						
293.15	1003.7	1008.5	1017.9	1027.6	1036.5	1045.0
298.15	1002.6	1007.3	1016.7	1026.0	1034.5	1042.8
303.15	1001.3	1005.9	1015.2	1024.2	1032.4	1040.3
308.15	999.8	1004.3	1013.5	1022.3	1030.1	1037.8
313.15	998.0	1002.4	1011.6	1020.1	1027.7	1035.2
318.15	996.0	1000.3	1009.4	1017.7	1025.2	1032.6
323.15	993.9	998.1	1007.1	1015.3	1022.6	1029.8

Su-PEQ sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15 K).

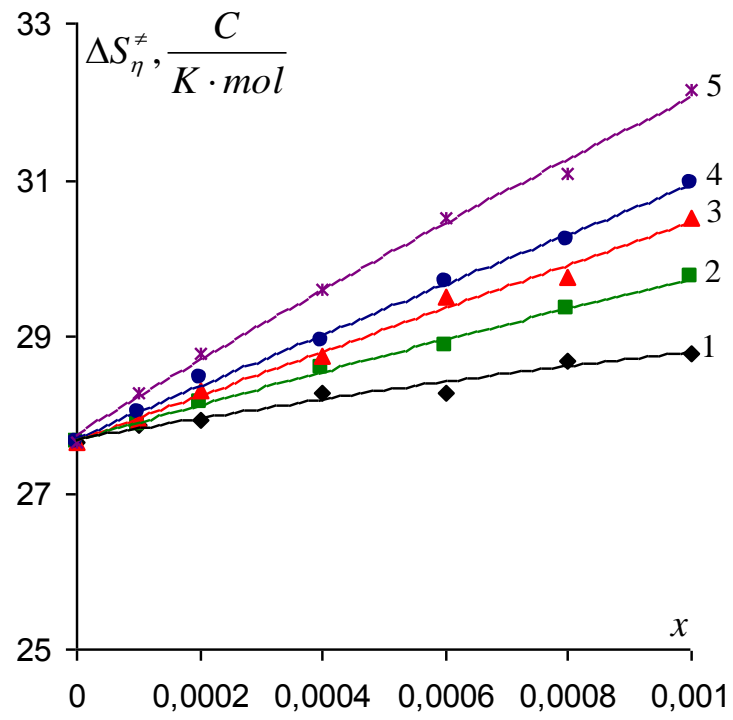
x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	9292	9292	9292	9292	9292
0.0001	9373	9463	9561	9711	10525
0.0002	9423	9651	9862	10162	11656
0.0004	9610	10023	10435	10978	13417
0.0006	9735	10405	11008	11749	14938
0.0008	9920	10786	11552	12449	16154
0.0010	10064	11149	12062	13081	17261
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	17397	17397	17397	17397	17397
0.0001	17543	17633	17747	17926	18818
0.0002	17614	17908	18158	18508	20093
0.0004	17897	18407	18858	19465	22091
0.0006	18028	18870	19654	20452	23880
0.0008	18333	19390	20271	21315	25262
0.0010	18503	19869	21006	22158	26685
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	27.65	27.65	27.65	27.65	27.65
0.0001	27.87	27.87	27.93	28.02	28.29
0.0002	27.94	28.17	28.30	28.47	28.78
0.0004	28.27	28.60	28.73	28.95	29.59
0.0006	28.29	28.87	29.50	29.69	30.50
0.0008	28.70	29.35	29.74	30.24	31.07
0.0010	28.79	29.75	30.51	30.96	32.15
\tilde{V} , sm ³ /mol					
0	865	1343	2829	3785	5085
0.0001	857	1319	2782	3710	5050
0.0002	849	1297	2738	3639	5016
0.0004	835	1257	2663	3513	4955
0.0006	823	1225	2602	3405	4903
0.0008	813	1199	2557	3316	4859
0.0010	804	1180	2527	3246	4824



**Şəkil 4.1.1. Su – PEQ sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı (T = 293.15 K).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**



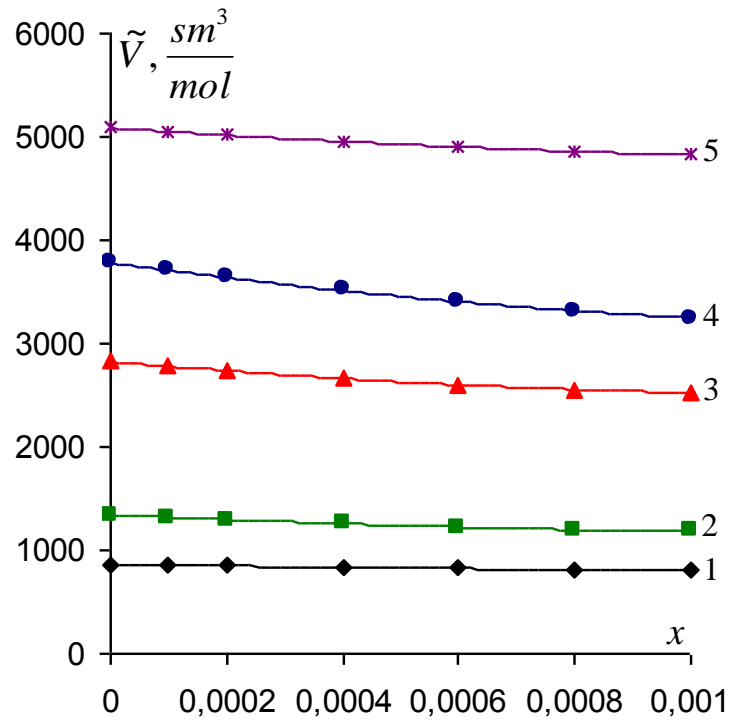
**Şəkil 4.1.2. Su – PEQ sistemlərində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T = 293.15 K).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**



**Şəkil 4.1.3. Su – PEQ sistemlərində özlü axının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T = 293.15 K).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**

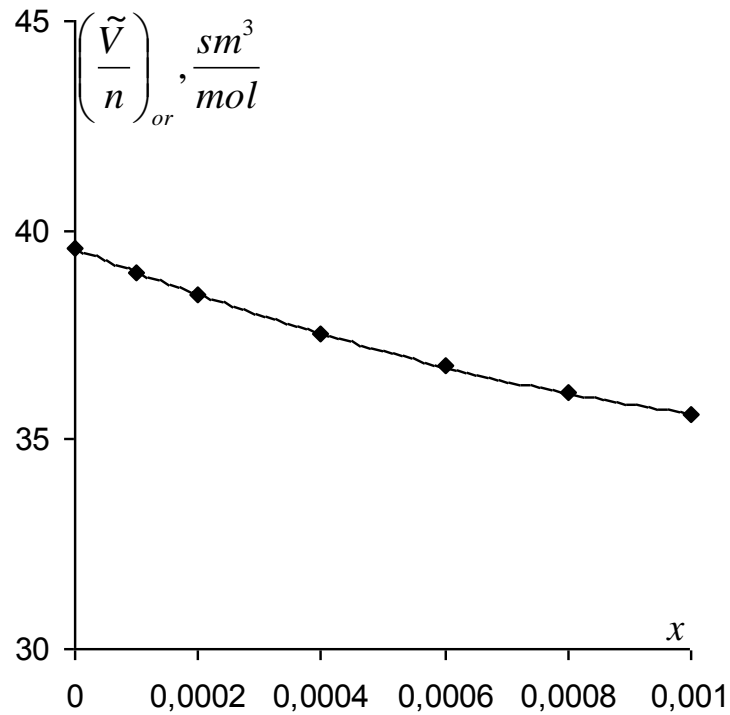
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ - 1 mol maye molekullarının bağlı haldən aktiv hala keçərkən sərf etdiyi enerji və ya görülən işdir. $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ - məhlulda yaranan struktur dəyişmələrinin enerji xarakteristikası, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ - isə məhlulun struktur xarakteristikasıdır [88, s.1914]. Yəni hər hansı səbəbdən $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artması, molekulların potensial çəpəri aşması üçün daha çox enerjinin sərf edildiyini, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması məhlulun enerji baxımından daha möhkəm strukturlu hala, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması isə məhlulun daha strukturlaşmış hala keçdiyini bildirir [9, s.192-193], [86, s.780]. PEQ-in sulu məhlulu üçün $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişmələri onu göstərir ki, məhlulda PEQ-in həm molekul kütləsi, həm də konsentrasiyası artdıqca məhlul daha möhkəm struktura malik olur və daha strukturlaşmış hala keçir. Qeyd edək ki, alçaqtezlikli dielektrik spektroskopiya metodu ilə [15, s.73] və Cons - Dol düsturundakı B əmsalının dəyişməsinə əsasən də analogi nəticəyə gəlinmişdir [228, s.126].

Su-PEQ sistemləri molekulyar qarşılıqlı təsirləri araşdırmaq üçün ən əlverişli modellərdən hesab olunur. Məlumdur ki, binar məhlullar yaranarkən bir sıra proseslər baş verir [29, s.55]. Belə proseslər həm su molekullarının öz aralarında, həm PEQ makromolekullarının öz aralarında, həm də PEQ makromolekulları ilə su molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlərdən asılı olur. Molekullar arasında yaranan hidrogen, Van-der-Vaals və s. rabitələrin nəticəsində məhlulun həcmi xassələri dəyişir. Məhlulun həcmi xassələrini onun komponentlərinin parsial molyar həcmilərlə də xarakterizə etmək olur. Elmi ədəbiyyatda polimerlərin sulu məhlullarında polimerin parsial molyar həcmələrinin temperaturdan, polimerin molekul kütləsindən və konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişməsinin tədqiqi ilə bağlı işlərə rast gəlinir [151, s.82-88], [336, s.388]. Parsial molyar həcm, həlledici ilə həll olan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri, sistemdə baş verən struktur dəyişmələrini müəyyənləşdirmək üçün mühim termodinamik parametrlərdən biridir. Əlavə olaraq qeyd edək ki, məhlulda komponentlərin parsial molar həcmələrinin təhlili, digər tədqiqat metodlarının (İQ spektroskopiya, ultrasentrifuqasiya, işığın səpilməsi, rentgenoqrafiya, neytronoqrafiya və s.) tətbiqi üçün də çox faydalıdır [151, s.83].



Şəkil 4.1.4. Su – PEQ sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılığı (T = 293.15 K).

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



Şəkil 4.1.5. Su – PEQ sistemlərində PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).

Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərə uyğun 293.15K temperaturda, su-PEQ sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in molyar hissə konsentrasiyasından (x) asılılığı şəkil 4.1.4-də və cədvəl 4.1.3-də göstərilmişdir. Şəkil 4.1.4-dən görüldüyü kimi, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi götürülmüş temperaturda konsentrasiya artdıqda azalır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlə artdıqda artır [29, s.56]. Araşdırmalarımız nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, götürülmüş temperatur və konsentrasiyada PEQ-in vahid monomer halqasına (vahid struktur elementinə) düşən parsial molyar həcmi (\tilde{V}/n) polimerin molekul kütləsindən asılı olmur [86, s.781]. Odur ki, tədqiq olunan molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlulları üçün \tilde{V}/n kəmiyyəti təyin olunmuş və hər molekul kütləyə uyğun orta qiymətləri tapılmışdır. Şəkil 4.1.5-də baxılan molekul kütləli PEQ-lərin 293.15K temperaturda vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin (\tilde{V}/n)_{or} konsentrasiyadan asılılıq qrafiki verilmişdir. Bu asılılığı

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 1906007.0x^2 - 5854.9x + 39.6$$

tənliyi ilə təsvir etmək olar. Bildiyimiz kimi, məhlulun ixtiyari komponentinin parsial molyar həcmi, baxılan sistemə bu komponentdən 1mol daxil edildikdə həcmnin dəyişməsi ilə müəyyən olunur [12, s.233]. Aydınadır ki, nisbətən daha böyük ölçülü assosiatların fəzada tutduqları həcm payları, bölündükdən sonra bu assosiatların ayrı-ayrı hissələrinin fəzada tutduqları həcm payları cəmindən müəyyən qədər kiçik olacaq və əksinə [88, s.1916]. Suyun struktur modellərinə (iki strukturlu modellər, boşluqları doldurulmuş modellər, klaster modellər) əsasən su, hidrogen rabitələrilə birləşmiş və müxtəlif sayda su molekullarından təşkil olunmuş, fərqli ölçülərə malik olan klasterlərdən, həmçinin klasterlər arası fəzada hidrogen rabitəsində olmayan sərbəst su molekullarından ibarətdir [76, s.32-42]. $\tilde{V}(x)$ asılılığına əsaslanaraq güman edirik ki, PEQ makromolekulları əvvəlcə sərbəst su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olacaq (energetik daha əlverişli olduğu üçün) [86, s.781]. Bu da öz növbəsində konsentrasiya artdıqca məhlulda polimerin parsial molyar həcmnin qiymətinin kiçilməsinə səbəb olur. Bu nəticə isə PEQ-in konsentrasiyası artdıqca baxılan sistemin daha da strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir.

Həllolan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə etmək üçün hidratlaşma anlayışlarından istifadə olunur [90, s.1910]. Bəzi müəlliflərin fikrinə görə hidratlaşma prosesi müxtəlif maddələrin suyun strukturuna təsirinin ümumi fiziki mənzərəsini aydınlaşdırmağa imkan verir [76, s.140-149], [244, s.702]. Hidratlaşma prosesində bəzi polimer makromolekulları öz ətrafında su molekullarını nisbətən möhkəm, bəziləri isə nisbətən zəif saxlayırlar. Polimer məhlullarında hidratlaşma prosesi ümumi olaraq baş verən energetik və struktur dəyişmələrini xarakterizə edir [300, s.3316]. Baxılan molekul kütləli PEQ-lərin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında hidratlaşma ədədləri (N_h) təyin edilmişdir. Hesablamalar göstərir ki, hidratlaşma ədədi PEQ-in konsentrasiyasından demək olar ki, asılı olmur. Güman edirik ki, alınmış bu nəticə duru məhlullar halında qəbul ediləndir. Odur ki, duru məhlullarda N_h -ın konsentrasiyadan asılı olmadığını qəbul edə bilərik. İşdə verilmiş temperaturlarda hidratlaşma ədədləri baxılan konsentrasiyalara uyğun orta qiymətləri götürülmüşdür. Su-PEQ sistemi üçün N_h -in qiymətləri cədvəl 4.1.4-də verilmişdir:

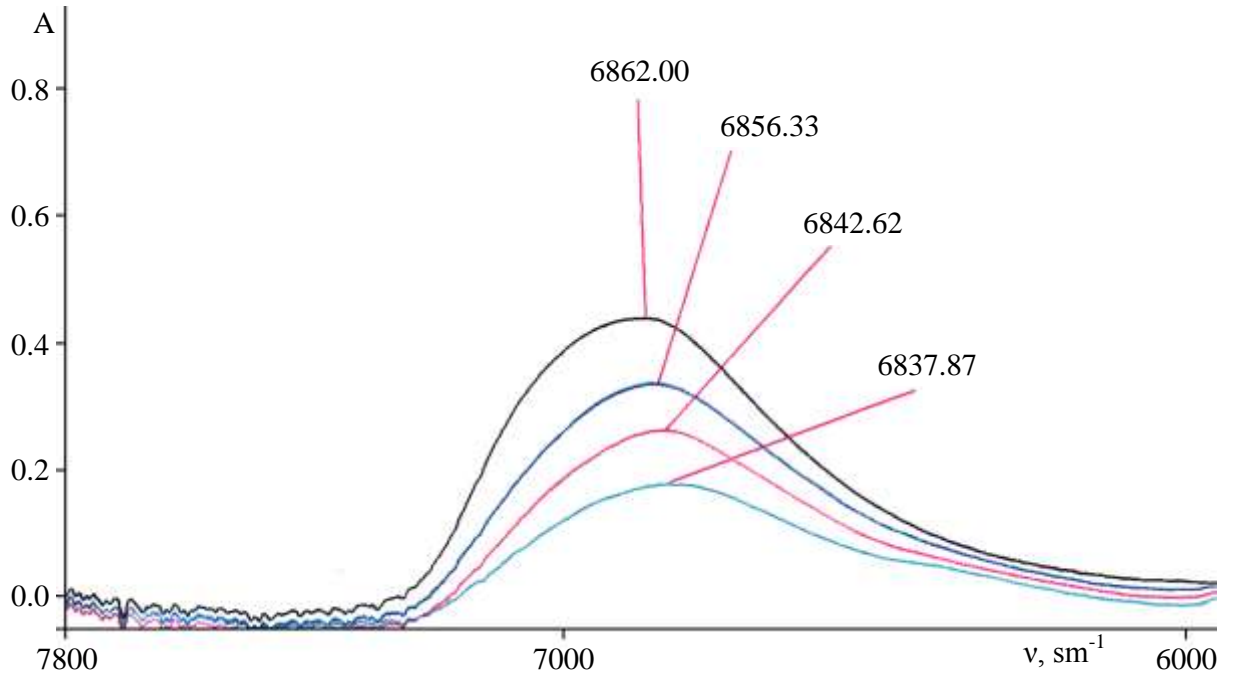
Cədvəl 4.1.4
Su-PEQ sistemlərində PEQ-in hidratlaşma ədədinin temperaturdan asılılığı.

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
293.15	8.6	11.6	14.9	20.7	56.7
298.15	8.3	11.2	14.4	20.1	56.3
303.15	7.9	10.8	14.1	19.6	56.0
308.15	7.4	10.3	13.6	19.2	55.8
313.15	7.0	9.8	13.2	18.7	55.4
318.15	6.7	9.5	12.6	18.2	54.9
323.15	6.2	9.2	12.4	18.0	54.8

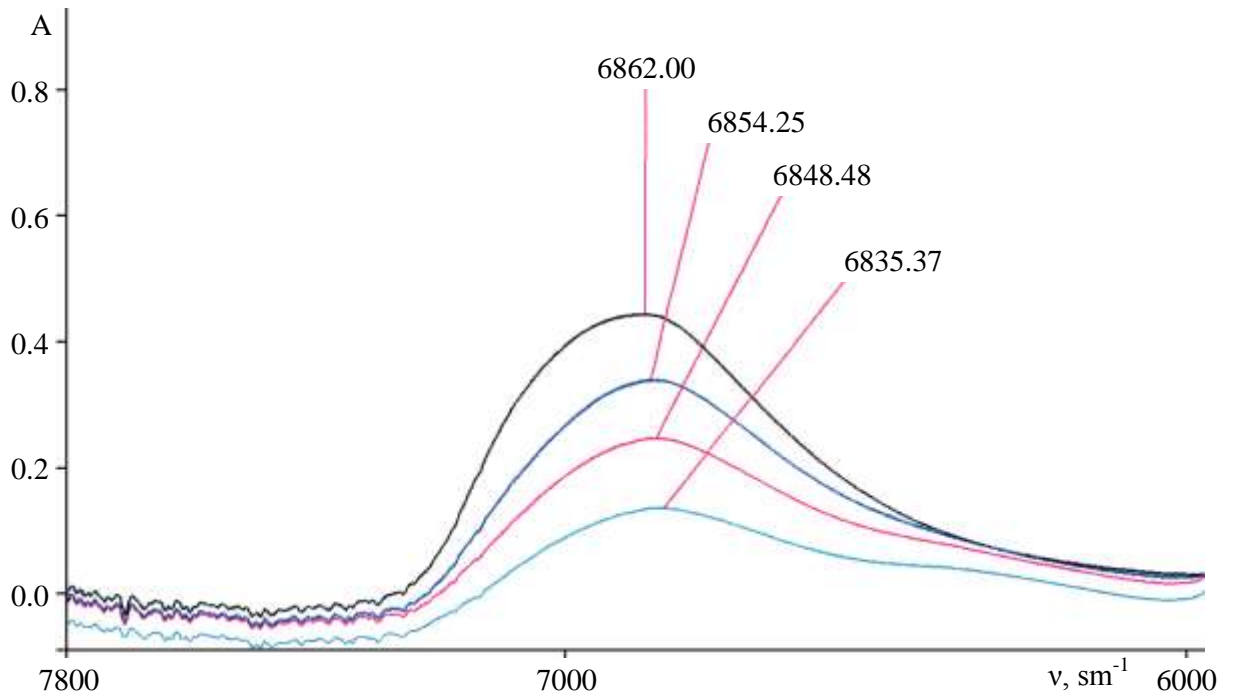
Cədvəl 4.1.4-dən göründüyü kimi, makromolekulun hidratlaşma ədədi PEQ-in molekul kütləsinin (M) artması ilə artır, temperaturun (T) artması ilə isə azalır. N_h -in M -dən və T -dən asılılı olaraq dəyişməsini aşağıdakı kimi izah etmək olar. Molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun həcmi böyüyür və molekulyar yumağın daxilindəki boşluqlar artır, həmçinin PEQ monomerində olan və su molekulları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirən oksigen atomlarının sayı da artır və

nəticədə N_h artır. Temperaturun artması ilə molekulların istilik hərəkətinin orta kinetik enerjisi artdığı üçün hidrogen rabitəsi su molekullarını hidratlaşmış makromolekulyar yumaqda saxlaya bilmir və nəticədə N_h azalır, sərbəst su molekullarının sayı isə artır. Qeyd edək ki, hidratlaşma prosesi zamanı su molekulları sadəcə polimer makromolekulları ilə birləşmirlər, həmçinin su molekullarının öz aralarında polimer makromolekulları ilə hidrogen rabitələri yaratması uğrunda rəqabət yaranır [145, s.3438]. Bu proses polimer makromolekullarının hidratlaşma enerjisinin maksimum olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da yaranan konformasiyanı yarana biləcək digər konformasiyalarla müqayisədə daha ehtimallı edir [162, s.566].

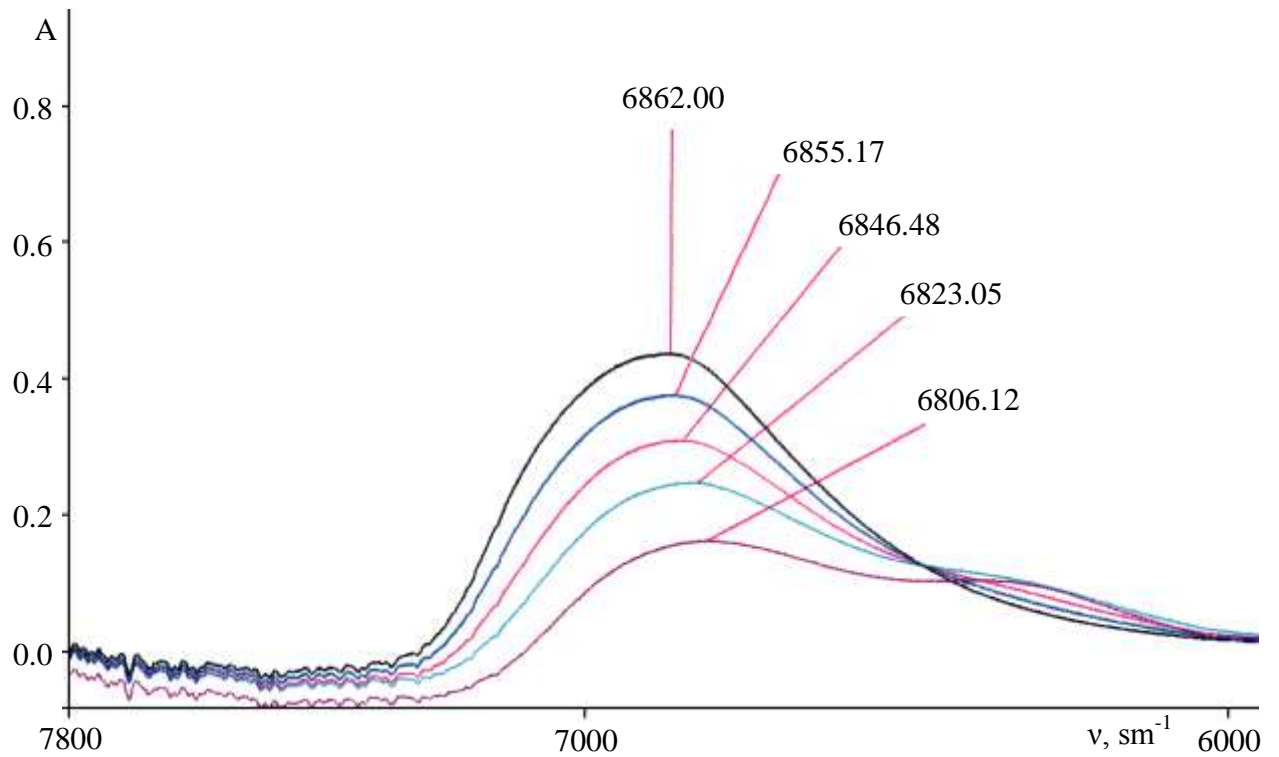
Məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri onun strukturu və termodinamik halı ilə əlaqədardır. Bunlar isə öz növbəsində məhlulu təşkil edən hissəciklərin ölçüləri, formaları və aralarındakı çox saylı qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunur. Polimerlərin sulu məhlullarının İQ oblastda tədqiqi polimer makromolekulları ilə su molekulları arasında, həmçinin su molekullarının öz aralarında yaranan qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsində olduqca əhəmiyyətlidir [82, s.972]. Sulu məhlulların İQ oblastda udma spektrlərini tədqiq etməklə su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrini kəmiyyətə xarakterizə etmək olur [51, s.112-155]. Molekul kütlələri 1000, 4000 və 6000 olan PEQ-lərin sulu məhlullarının İQ oblastda udma spektrləri şəkil 4.1.6-4.1.8-də göstərilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi, PEQ-in həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhlulların İQ oblastda udma spektrlərinin forması, intensivliyi və tezliyi dəyişir. Bu su-PEQ sistemlərində yaranan molekullararası qarşılıqlı təsirlər nəticəsində məhlulda struktur dəyişmələrinin olduğunu göstərir. Məhlulların İQ-spektrində su molekullarının OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinə əsasən müxtəlif konsentrasiyalarda məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin (E_H) və uzunluğunun (R_H) qiymətləri hesablanmışdır (cədvəl 4.1.5). Cədvəl 4.1.5-dən görüldüyü kimi, PEQ-in həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhluldakı su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi artır, uzunluğu isə azalır. Güman edirik ki, PEQ-in həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhlulun İQ oblastda udma spektrlərinin nisbətən kiçik tezliklərə tərəf sürüşməsi, su molekulları arasındakı



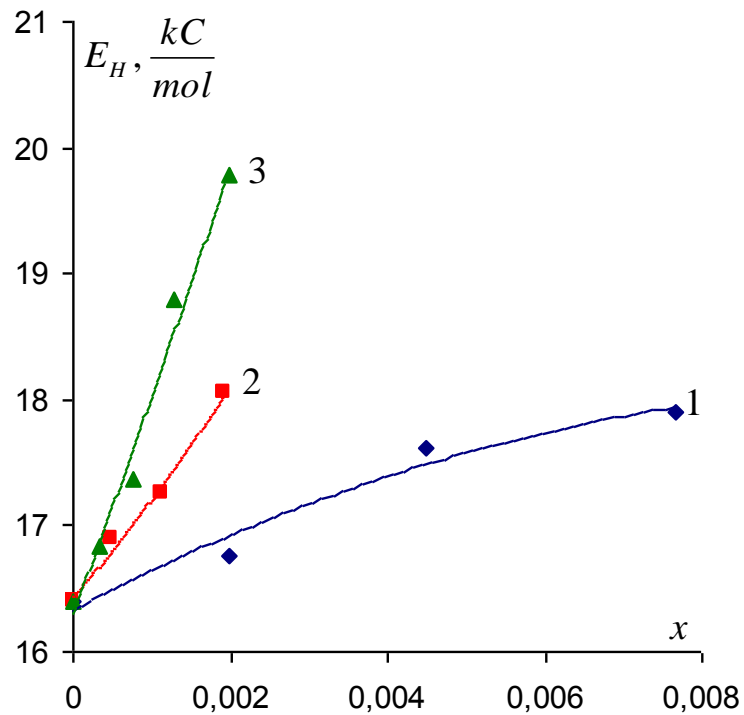
Şəkil 4.1.6. Müxtəlif konsentrasiyalarda PEQ-in suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri ($M_{PEQ}=1000\text{q/mol}$). 6862.00-su, 6856.33-10%, 6842.62-20%, 6837.87-30%



Şəkil 4.1.7. Müxtəlif konsentrasiyalarda PEQ-in suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri ($M_{PEQ}=4000\text{q/mol}$). 6862.00-su, 6854.25-10%, 6848.48-20%, 6835.37-30%



Şəkil 4.1.8. Müxtəlif konsentrasiyalarda PEQ-in suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri ($M_{PEQ}=6000q/mol$). 6862.00-su, 6855.17-10%, 6846.48-20%, 6823.05-30%, 6806.12-40%



Şəkil 4.1.9. Su-PEQ sistemlərində su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı. 1-PEQ (1000), 2-PEQ (4000), 3-PEQ (6000)

hidrogen rabitəsinin enerjisinin artması və uzunluğunun azalması PEQ-in suya strukturlaşdırıcı təsirlə əlaqədardır. Şəkil 4.1.9-da molekul kütlələri 1000, 4000 və 6000q/mol olan PEQ-lərin sulu məhlullarında su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları verilmişdir. Göründüyü kimi, verilmiş konsentrasiyada $E_H(\text{su-PEQ}(1000)) < E_H(\text{su-PEQ}(4000)) < E_H(\text{su-PEQ}(6000))$ olur. Hesab edirik ki, konsentrasiyanın artması ilə E_H -in artması ΔH_n^\ddagger -nin artmasına, R_H -in azalması isə $\tilde{\nu}$ -nin azalmasına müəyyən qədər öz payını verir.

Cədvəl 4.1.5

Su-PEQ sistemlərində müxtəlif konsentrasiyalarda su molekullarının OH qruplarının İQ oblastda valent rəqslərinin tezliyi (ν), su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi (E_H) və uzunluğu (R_H)

p, %	x	ν , sm^{-1}	E_H , kC/mol	R_H , Å
Su-PEQ (1000)				
0	0	6862.00	16.4	1.86
10	0.00200	6856.33	16.8	1.85
20	0.00448	6842.62	17.6	1.83
30	0.00766	6837.87	17.9	1.82
Su-PEQ (4000)				
10	0.00050	6854.25	16.9	1.85
20	0.00112	6848.48	17.3	1.84
30	0.00192	6835.37	18.1	1.82
Su-PEQ (6000)				
10	0.00033	6855.17	16.8	1.85
20	0.00075	6846.48	17.4	1.84
30	0.00128	6823.05	18.8	1.81
40	0.00200	6806.12	19.8	1.79

Beləliklə, su-PEQ sistemlərinin baxılan temperatur və konsentrasiya aralığında özlü axın və həcmi xassələrinin, həmçinin İQ oblastda udma spektrlərinin təhlilinə əsasən müəyyənləşdirmək olur ki, tədqiq olunan bütün molekul kütləli PEQ-lər suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Həmçinin məhlulda PEQ-in konsentrasiyası artdıqca, suya strukturlaşdırıcı təsiri də artır və nisbətən daha böyük molekul kütləli PEQ suya daha çox strukturlaşdırıcı təsir edir. Ehtimal etmək olar ki, tədqiq olunan sistemlərdə PEQ makromolekullarının ətrafında su molekullarının (ilk öncə sərbəst su

molekulları) yığılması hesabına müəyyən ölçülü aqreqlər yaranır. Bu əyani olaraq cədvəl 4.1.4-dən də aydın görünür. PEQ-in konsentrasiyasının artıqca belə aqreqlərin sayı artır, molekul kütləsinin artması ilə ölçüləri böyüyür. Bunun nəticəsində baxılan sistem daha strukturlaşmış hala keçir. Həmçinin qeyd edək ki, PEQ makromolekulu böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malikdir [7, s.253], [127, s.2084] və molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun polyarlığı artır [41, s.981]. Su molekulu da polyar olduğundan hesab edirik ki, bu halın özü də həm molekul kütləsindən, həm də konsentrasiyadan asılı olaraq PEQ-in suya strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər artırır.

4.2. Su-PEQ sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini

Polyar qrupa malik olan polimerlər, məsələn, polietilenqlikol (PEQ) suda həll olduqda, PEQ makromolekulları ilə su molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsir hesabına həm suyun strukturu, həm də polimer makromolekulunun konformasiyası və ölçüsü dəyişir. Təbiidir ki, polimer məhlulunun termodinamik xassələri əsasən makromolekulun xassələri ilə təyin olunur. Məhlulun struktur xarakteristikaları makromolekulun konformasiyası, onun ölçüləri, hidratlaşması və s. ilə təsvir olunur. Su-PEQ sistemləri molekullar arasında mövcud olan qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün ən optimal və ən sadə mühit modeli hesab olunur. Ədəbiyyatda müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərin sulu məhlullarının tədqiqinə dair kifayət qədər işlər var [142, s.510], [282, s.203], [331, s.739]. Polimerlərin suda həllolması temperaturdan kəskin asılıdır. Belə ki, PEQ-in suda həllolmasının temperaturdan asılılığında həllolmanın yuxarı (HYKT) və aşağı (HAKT) kritik temperaturları müşahidə olunmuşdur [111, s.1240]. Tədqiqat işlərinin əksəriyyətində [127, s.2079], [150, s.137] su-PEQ sisteminə baxılmışdır. PEQ orqanizmin immun sisteminə mənfi təsir göstərmədiyindən, toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından və bədəndən sürətlə təmizləndiyindən təbabətdə, farmakologiyada, yeyinti sənayesində və s. geniş istifadə

olunur. Məhlulda PEQ makromolekulunun konformasiyası və ölçüləri həlledicinin və PEQ-in xassələrindən, temperaturdan və s. asılıdır. Bütün bioloji proseslər suda getdiyindən, PEQ makromolekullarının konformasiyasının və ölçülərinin su mühütində öyrənilməsi maraqlı və vacib məsələlərdəndir.

İşdə məqsədimiz suda və θ -həlledicidə PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirmək, ölçülərini qiymətləndirmək həmçinin, makromolekulun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun təsirini araşdırmaqdır. Bu məqsədlə orta molekul kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan PEQ-lərin suda məhlullarının 293.15 - 323.15K temperatur və 0 - 5q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüü ölçülmüşdür (cədvəl 4.2.1). Kinematik özlülüünün təcrübi qiymətlərinə əsasən baxılan molekul kütləli PEQ-lərin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında gətirilmiş özlülükləri təyin edilmişdir. Gətirilmiş özlülüünün konsentrasiyadan asılılığına əsasən baxılan molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlullarının tədqiq olunan temperaturlarda xarakteristik özlülüü ($[\eta]$) və Haggins sabiti (K_H) hesablanmışdır (cədvəl 4.2.2). Xarakteristik özlülüüə görə isə Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametri, PEQ makromolekulunun şişmə əmsalı (β), θ -həlledicidə xarakteristik özlülüü ($[\eta]_\theta$), məhlulda ($\langle h \rangle$) və θ -həlledicidə ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, məhlulda (A) və θ -həlledicidə (A_θ) Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır, bu kəmiyyətlərin temperaturdan və PEQ-in molekul kütləsindən asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Xarakteristik özlülük, gətirilmiş özlülüünün sonsuz seyrəkləşdirilmiş hala ($c \rightarrow 0$) uyğun sıfır konsentrasiyaya ekstrapolyasiya etməklə təyin edildiyi [6, s.232] üçün, bu halda makromolekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər o qədər kiçik olur ki, bu məhlulun hidrodinamik xassələrinə təsir göstərmir və məhlulun özlülüü yalnız makromolekulların öz fərdi xüsusiyyətləri, həmçinin həlledici ilə qarşılıqlı təsirinin xarakteri ilə müəyyən olunur [253, s.23], [115, s.395]. Cədvəl 4.2.2-dən göründüyü kimi, xarakteristik özlülüünün qiyməti verilmiş temperaturda PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, verilmiş molekul kütləli PEQ üçün isə temperaturun artması ilə zəif azalır. Məhlulun xarakteristik özlülüü həlledici mühitində polimer

Müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (c)
PEQ-in sulu məhlullarının kinematik özlülüyü (ν , mm²/san).

T, K	<i>c, q/dl</i>					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)						
293.15	1.0038	1.044	1.099	1.158	1.240	1.330
298.15	0.8928	0.927	0.974	1.027	1.095	1.168
303.15	0.8008	0.829	0.868	0.907	0.964	1.020
308.15	0.7234	0.748	0.781	0.816	0.862	0.911
313.15	0.6578	0.678	0.703	0.732	0.768	0.804
318.15	0.6020	0.620	0.641	0.668	0.697	0.729
323.15	0.5537	0.569	0.589	0.610	0.635	0.662
Su-PEQ (1500)						
293.15	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
298.15	0.8928	0.941	1.005	1.080	1.167	1.275
303.15	0.8008	0.844	0.901	0.967	1.048	1.141
308.15	0.7234	0.763	0.812	0.872	0.947	1.030
313.15	0.6578	0.693	0.739	0.793	0.858	0.933
318.15	0.6020	0.634	0.676	0.726	0.782	0.852
323.15	0.5537	0.583	0.621	0.666	0.718	0.781
Su-PEQ (3000)						
293.15	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
298.15	0.8928	0.961	1.044	1.150	1.259	1.395
303.15	0.8008	0.862	0.937	1.020	1.129	1.246
308.15	0.7234	0.778	0.843	0.925	1.011	1.115
313.15	0.6578	0.707	0.765	0.839	0.914	1.008
318.15	0.6020	0.647	0.701	0.760	0.838	0.919
323.15	0.5537	0.595	0.644	0.698	0.769	0.843
Su-PEQ (4000)						
293.15	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
298.15	0.8928	0.975	1.074	1.190	1.326	1.473
303.15	0.8008	0.874	0.961	1.063	1.182	1.315
308.15	0.7234	0.788	0.865	0.955	1.060	1.174
313.15	0.6578	0.716	0.784	0.864	0.956	1.060
318.15	0.6020	0.654	0.715	0.786	0.868	0.959
323.15	0.5537	0.601	0.657	0.721	0.795	0.878
Su-PEQ (6000)						
293.15	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
298.15	0.8928	1.029	1.198	1.405	1.643	1.922
303.15	0.8008	0.920	1.068	1.250	1.457	1.697
308.15	0.7234	0.829	0.959	1.123	1.299	1.514
313.15	0.6578	0.752	0.866	1.012	1.166	1.353
318.15	0.6020	0.687	0.789	0.920	1.057	1.226
323.15	0.5537	0.630	0.724	0.830	0.958	1.111

Su-PEQ sistemlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyn ($[\eta]$, dl/g) və Haggins sabitinin (K_H) temperaturdan (T) asılılığı.

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$[\eta], dl/g$					
293.15	0.0341	0.0471	0.0675	0.0837	0.1343
298.15	0.0331	0.0467	0.0674	0.0824	0.1325
303.15	0.0310	0.0466	0.0672	0.0817	0.1299
308.15	0.0301	0.0465	0.0670	0.0803	0.1277
313.15	0.0273	0.0463	0.0666	0.0794	0.1257
318.15	0.0266	0.0463	0.0665	0.0780	0.1240
323.15	0.0255	0.0460	0.0663	0.0774	0.1216
K_H					
293.15	5.269	3.627	1.998	1.431	1.117
298.15	5.284	3.546	1.983	1.407	1.111
303.15	5.001	3.534	1.926	1.391	1.114
308.15	4.832	3.523	1.831	1.382	1.112
313.15	4.699	3.485	1.786	1.349	1.083
318.15	4.471	3.411	1.740	1.332	1.079
323.15	4.274	3.395	1.717	1.322	1.053

makromolekullarının fırlanması nəticəsində yaranan əlavə özlülükdür [9, s.146]. (2.7.7) və (2.7.8) ifadələrindən görünür ki, xarakteristik özlülük makromolekulun ölçülərilə düz mütənasibdir ($[\eta] \sim R_h^3$, $[\eta] \sim R_g^3$). Molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun ölçüsünün böyüməsi, polyarlığının artması, həmçinin daha çox su molekulları ilə qaşılıqlı təsirdə olması (hidrogen rabitəsi ilə) nəticəsində onun mühidə fırlanması çətinləşir və bu səbəbdən xarakteristik özlülük artır. Güman etmək olar ki, götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün xarakteristik özlülüyn temperaturdan asılı olaraq azalması temperaturun artması ilə mühitin özlülüynün azalması və PEQ makromolekulunun həcmnin kiçilməsi nəticəsində olur. Belə ki, temperaturun artması ilə həm məhlulun özlülüynü azalır, həm də PEQ makromolekulunun həcmi kiçilir, nəticədə makromolekulun mühidə fırlanması asanlaşır. Məhlulun xarakteristik özlülüynün temperaturdan zəif asılılığı onu göstərir ki, temperaturun artması ilə PEQ-in konformasiyası və ölçüləri qismən dəyişir [31, s.127].

Cədvəl 4.2.2-dən göründüyü kimi, Haggins sabitinin qiyməti verilmiş temperaturda PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə azalır, verilmiş molekul kütləli PEQ üçün isə temperaturun artması ilə zəif azalır. Haggins sabiti, sistemi təşkil edən zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirlərin intensivliyini xarakterizə edən kəmiyyətdir [6, s.242-243], [87, s.847]. Yəni, Haggins sabitinin qiymətinin artması sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyinin azalmasını və polimerin həlledicidə həll olmasının pisləşməsinə göstərir. Belə ki, götürülmüş polimer üçün həlledici nə qədər pis həlledicdirsə, Haggins sabitinin qiyməti bir o qədər böyük olur [31, s.127]. Verilmiş temperaturda molekul kütləsinin artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, su, nisbətən böyük molekul kütləli PEQ üçün daha yaxşı həlledicidir. Belə ki, molekul kütləsinin artması ilə PEQ-in suda həllolması yaxşılaşır. Bunu su və PEQ molekullarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan PEQ makromolekulunun hidratlaşması ilə izah edə bilərik. Cədvəl 4.1.4-dən də əyani olaraq gördük ki, molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun ətrafında toplanan su molekullarının sayı artır, bu isə Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Ümumiləşdirərək deyə bilərik ki, polimerin molekul kütləsinin artması ilə onun zəncirinin uzunluğu da artır və bu da nisbətən uzun zəncirli makromolekulun daha çox su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmasına gətirir. Bu isə öz növbəsində müxtəlif molekul kütləli polimer-homoloqlarının müxtəlif həllolma dərəcələrinə malik olmasına səbəb olur. Götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün temperaturun artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, temperaturun artması ilə PEQ-in suda həllolması yaxşılaşır. Bu yəqin ki, temperaturun artması ilə suyun strukturunun dağılması nəticəsində sərbəst su molekullarının sayının artması hesabına olur. Belə ki, böyük ehtimalla, PEQ makromolekulları ilə, sərbəst su molekulları bağlı su molekullarına nisbətən daha çox qarşılıqlı təsirdə olurlar. Qeyd edək ki, əksər polimerlərin suda həll olması temperaturun artması ilə yaxşılaşır, lakin bu qanunauyğunluğa tabe olmayan hallar da mövcuddur.

Mark - Kun - Hauxink ifadəsinə daxil olan α parametri, məhlulda polimer makromolekulunun formasını müəyyənləşdirməyə imkan verən kəmiyyətdir və polimer makromolekulunun formasını dəyişdirən bütün qarşılıqlı təsirlər α -nın

qiymətinin dəyişməsinə səbəb olur [87, s.847]. α , sıfır və iki aralığında qiymətlər alır ($0 \leq \alpha \leq 2$). Makromolekulun kip yığılıb kürə şəklində olduğu və ətrafdakı mayenin bu yumağa nüfuz edə bilmədiyi hal üçün $\alpha = 0$ olur. θ -həllədicidə yumaq formalı həyacanlanmamış makromolekul üçün $\alpha = 0.5$ olur. Sərt çubuqvari makromolekullar üçün $\alpha = 2$ olur [9, s.150]. Mark - Kun - Həuvink ifadəsinə daxil olan α parametrinin temperaturdan asılılığı cədvəl 4.2.3-də göstərilmişdir. Tədqiqatlarımız göstərir ki, α parametri baxdığımız temperatur intervalında (0.7 - 0.8) aralığında qiymətlər alır. Qeyd edək ki, [124, s.488] işində göstərilmişdir ki, su-PEQ sistemi üçün 293.15 K temperaturda $\alpha = 0.69$ olur (bu işdə α PEQ-in orta molekul kütləsinin 400 - 20000 intervalına əsasən təyin edilmişdir). Yuxarıdakı mülahizələrə əsaslanaraq deyə bilərik ki, PEQ makromolekulu su mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır. Yəni, PEQ makromolekulu su mühitində, yaxşı həllədicidə mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasına malik olur [6, s.235]. Cədvəl 4.2.3-dən görünür ki, α parametri temperaturun artması ilə qismən artır. Bu isə onu göstərir ki, məhlulda temperaturun artması ilə, az da olsa bu makromolekulyar yumaq açılır.

Cədvəl 4.2.3

Su-PEQ sistemlərində Mark-Kun-Həuvink düsturundakı α parametrinin temperaturdan (T) asılılığı.

T, K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
α	0.715	0.722	0.741	0.744	0.779	0.781	0.791

Su-PEQ sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]$) qiymətlərinə əsasən (cədvəl 4.2.2) (2.7.6) ifadəsinə əsasən θ -konstant K_θ təyin edilmiş və K_θ -nın məlum qiymətlərinə əsasən (2.7.5) ifadəsi ilə PEQ-in tədqiq olunmuş sistemə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyü ($[\eta]_\theta$) hesablanmışdır (cədvəl 4.2.4). Cədvəl 4.2.4-dən görünür ki, PEQ-in θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyünün qiyməti suda olduğu kimi PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, temperaturun artması ilə zəif azalır. PEQ-in θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyünün molekul kütləsindən və temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə, həllədicisi su olduqda xarakteristik özlülüyün temperaturdan və molekul kütləsindən asılılığına analogi izah etmək olar.

Su-PEQ sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]_0, dl/g$) və PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının (β) temperaturdan (T) asılılığı.

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$[\eta]_0, dl/g$					
293.15	0.0212	0.0259	0.0367	0.0423	0.0519
298.15	0.0205	0.0251	0.0355	0.0410	0.0502
303.15	0.0191	0.0234	0.0331	0.0382	0.0468
308.15	0.0189	0.0232	0.0328	0.0378	0.0464
313.15	0.0166	0.0203	0.0287	0.0331	0.0406
318.15	0.0165	0.0202	0.0285	0.0329	0.0404
323.15	0.0159	0.0195	0.0276	0.0318	0.0390
β					
293.15	1.173	1.220	1.226	1.255	1.373
298.15	1.173	1.230	1.238	1.262	1.382
303.15	1.175	1.258	1.266	1.288	1.405
308.15	1.167	1.261	1.269	1.285	1.402
313.15	1.181	1.317	1.325	1.338	1.458
318.15	1.173	1.319	1.326	1.333	1.454
323.15	1.170	1.331	1.340	1.345	1.461

Makromolekulun diffuziya sürəti həllədicinin kiçik molekullarının diffuziya sürətindən çox kiçik olduğundan həllədicini molekulları polimer fazasına daha asanlıqla nüfuz edir. Həllədicinin kiçik molekulları polimerin müəyyən qədər əyilmiş zəncirinin monomerləri arasındakı boş yerlərə keçərək əvvəl makromolekulun ayrılmasını hissələrini, sonra isə onların özlərini bir-birindən aralayır. Nəticədə makromolekul şişir [5, s.290]. İdeal olmayan həllədicilərdə polimer yumağının ölçüsü onun həllədicidə şişməsi nəticəsində θ -həllədicilərdə olduğundan β dəfə böyük olur [31, s.129]. Su-PEQ sisteminin və bu sistemə uyğun seçilmiş θ -həllədicinin xarakteristik özlülüklərinin ($[\eta]$ və $[\eta]_0$) qiymətlərinə görə (2.7.10) ifadəsinə əsasən molekulyar yumağın β şişmə əmsalı hesablanmışdır (cədvəl 4.2.4). Cədvəl 4.2.4-dən görünür ki, baxılan bütün hallarda $\beta > 1$ olur və PEQ makromolekulunun suda şişmə əmsalı həm verilmiş temperaturda PEQ-in molekulyar kütləsinin, həm də verilmiş molekulyar kütləli PEQ üçün temperaturun artması ilə az da olsa artır. PEQ-in molekulyar kütləsinin artması ilə β -nın artması yəqin ki, PEQ-in hidratlaşması (hidrogen rabitəsi

ilə) ilə əlaqədardır. Belə ki, molekul kütləsi nisbətən böyük olan PEQ daha çox hidratlaşır (cədvəl 4.1.4). Yəni, molekul kütləsi böyük olan PEQ suya daha çox strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Bu nəticə özlü axının aktivləşmə entropiyasına əsasən də alınır. Temperaturun artması ilə β -nın artması yəqin ki, PEQ və su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin zəifləməsi, mühitin özlülüyünün azalması və makromolekulun konformasiya çevrilməsi (α -nın qiyməti artır) ilə əlaqədardır. Qeyd edək ki, kiçik molekul kütləli polimer yumaqları ətraf maye üçün tam şəffaf olur, yəni həlledici molekulları yumağa tam nüfuz edə bilər. Böyük molekul kütləli polimerlərdə isə ətraf mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyi müəyyən qədər azalır. Bu məhdudluğun səbəbi, böyük molekul kütləli polimer yumağının daha kəp yığılması və onun daxilindəki həlledici molekullarının bir hissəsinin yürüklüyünün kəskin azalmasıdır [6, s.236].

Cədvəl 4.2.5

Su-PEQ sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllediciləridə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin ($\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$, Å) temperaturdan (T) asılılığı.

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\langle h \rangle, \text{Å}$					
293.15	25.33	32.28	45.85	54.22	72.67
298.15	25.07	32.18	45.84	53.95	72.34
303.15	24.53	32.16	45.79	53.80	71.86
308.15	24.29	32.14	45.75	53.47	71.46
313.15	23.51	32.10	45.66	53.28	71.09
318.15	23.31	32.10	45.62	52.96	70.76
323.15	22.99	32.02	45.58	52.82	70.30
$\langle h_\theta \rangle, \text{Å}$					
293.15	21.60	26.45	37.41	43.20	52.91
298.15	21.37	26.17	37.01	42.74	52.34
303.15	20.88	25.57	36.16	41.76	51.14
308.15	20.81	25.49	36.04	41.62	50.97
313.15	19.90	24.38	34.47	39.81	48.75
318.15	19.87	24.34	34.42	39.74	48.67
323.15	19.64	24.06	34.02	39.29	48.11

Məhlulda həyacanlanmış ($\langle h \rangle$) və θ -həlledicidə həyacanlanmamış ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ

makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə (2.7.7) ifadələri ilə hesablanmışdır (cədvəl 4.2.5). Cədvəldən görüldüyü kimi, həm həyacanlanmış, həm də həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, temperaturun artması ilə azalır. Qeyd edək ki, [282, s.203]-işində 25-40⁰C temperatur intervalında molekul kütlələri 2000, 4600, 8000 və 10000*q/mol* olan PEQ-lərin duru sulu məhlulları üçün də analogi nəticələr alınmışdır. Molekul kütləsinin artması ilə $\langle h \rangle$ və $\langle h_{\theta} \rangle$ kəmiyyətlərinin artması molekulyar yumağın həcmnin böyüməsi ilə əlaqədardır. Güman edirik ki, temperaturun artması ilə $\langle h \rangle$ və $\langle h_{\theta} \rangle$ -nin azalması PEQ-in hidratlaşma ədədinin azalması (cədvəl 4.1.4) və makromolekulyar yumağın həcmnin kiçilməsilə əlaqədardır. Görünür temperaturun artması ilə etilen-oksit qrupları (-CH₂-CH₂-O-)_n arasındakı qarşılıqlı təsir, enerji baxımından daha əlverişli olur ki, nəticədə aqreqatlarda polyar qrupların molekullarının yerləşməsi daha sıx olur.

Polimer makromolekulları uzun zəncir formasında olur və onun daxili hissələri istilik hərəkəti edirlər. Bunun nəticəsində makromolekul çox sayda konformasiya hallarına malik ola bilər. Polimer zəncirinin mütəhərriklik ölçüsü olaraq konformasiya çoxluğunu da qəbul etmək olar [8, s.46]. Məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasının müəyyən bir formaya malik olmasında molekul zəncirinin sərtliyinin və mütəhərrikliyinin böyük rolu var. Makromolekul zəncirinin sərtliyini və mütəhərrikliyini xarakterizə edən ən vacib parametr Kun seqmentinin uzunluğudur (A). Qeyd edək ki, olduqca (tam) mütəhərrik zəncirli polimer üçün bütün monomer halqalarının vəziyyətləri bir-birindən asılı olmur və bu zaman Kun seqmentinin uzunluğu, bir halqanın kontur uzunluğuna bərabər olur. Monomer halqaları arasında korelyasiya artdıqca zəncirin sərtliyi artır, bu isə öz növbəsində Kun seqmentinin uzunluğunun artmasına səbəb olur. Olduqca sərt zəncirli polimer üçün Kun seqmentinin uzunluğu zəncirin tam uzunluğuna bərabər olur [6, s.31]. Su-PEQ sistemləri üçün məhlulda həyacanlanmış (A) və θ -həllədicidə həyacanlanmamış (A_{θ}) PEQ makromolekulu üçün (2.8.11) ifadələri ilə təyin olunmuş Kun seqmentinin uzunluğunun temperaturdan asılılığı cədvəl 4.2.6-da verilmişdir.

Su-PEQ sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədiciləridə Kun seqmentinin uzunluğunun (A və A_θ, \hat{A}) temperaturdan (T) asılılığı ($T=293,15\text{ K}$).

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)	A_θ, \hat{A}
	A, \hat{A}					
293.15	11.96	12.95	13.06	13.70	16.41	8.70
298.15	11.72	12.87	13.06	13.57	16.26	8.51
303.15	11.22	12.86	13.03	13.49	16.05	8.13
308.15	11.00	12.84	13.01	13.33	15.87	8.07
313.15	10.31	12.81	12.96	13.23	15.70	7.39
318.15	10.13	12.80	12.93	13.07	15.56	7.36
323.15	9.85	12.75	12.91	13.00	15.36	7.19

Cədvəl 4.2.6-dan göründüyü kimi, su-PEQ sistemlərində həyacanlanmış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, temperaturun artması ilə azalır. θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu isə PEQ-in molekul kütləsindən asılı deyil və temperaturun artması ilə azalır (cədvəl 4.2.6). Su-PEQ sistemləri üçün baxdığımız bütün hallarda Kun seqmentinin uzunluğunun $100\hat{A}$ -dən kiçik olduğu üçün, PEQ-i mütəhərrik polimer hesab etmək olar.

Kun seqmentinin uzunluğu polimer və həllədicilərin molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır. Bu qarşılıqlı təsirlər nə qədər güclü olarsa makromolekulda rabitələrin fəzada fırlanması çətinləşər, yəni makromolekulun konformasiya çevrilməsi çətinləşir və nəticədə Kun seqmentinin uzunluğu böyük olar. PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə su-PEQ sistemində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının (ΔH_η^\ddagger) artması (cədvəl 4.1.3) onu göstərir ki, su və PEQ molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsir güclənir. Çox güman ki, bu səbəbdən suda molekul kütləsinin artması ilə Kun seqmentinin uzunluğu (A) artır. θ -həllədicidə polimer və həllədicilərin molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi dəyişmədiyindən və makromolekul həyacanlanmamış olduğu üçün Kun seqmentinin uzunluğu (A_θ) PEQ-in molekul kütləsindən asılı olmur.

Temperaturun artması ilə molekullararası qarşılıqlı təsirlər zəiflədiyi üçün PEQ makromolekulunda konformasiya çevrilməsi baş verir (α, β, A dəyişir), $\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$ -

nın qiymətləri azalması (cədvəl 4.3.5) hesabına suda və θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun polyarlığı azalır. Nəticədə makromolekul daha polyar olan konformasiyadan nisbətən az polyar olan konformasiyaya keçir. Qeyd edək ki, [127, s.2084] işində də temperaturun artması ilə PEQ makromolekulunun polyarlığının azalması nəticəsinə gəlinib. Güman edirik ki, temperaturun artması ilə istilik hərəkətinin kinetik enerjisinin artması, həllədiçi və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin zəifləməsi, həmçinin PEQ makromolekulunun polyarlığının azalması səbəblərindən su-PEQ və θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun mütəhərriqliyi artır, yəni A və A_θ azalır.

V Fəsil

SU-PEQ SİSTEMLƏRİNİN STRUKTURUNA BİR SIRA QƏLƏVİLƏRİN TƏSİRİ

Üçüncü fəsildə su-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətləri ilə tanış olduq və qələvilərin suyun strukturuna təsirini araşdırdıq. Gördük ki, hər üç qələvi (LiOH, NaOH, KOH) tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında suyun strukturuna dağıdıcı təsir edirlər, lakin LiOH-la müqayisədə NaOH, NaOH-la müqayisədə isə KOH daha çox dağıdıcı təsir göstərir. Həmçinin su mühütində Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının effektiv radiuslarını və hidratlaşma ədədlərini müəyyənləşdirdik və bu kəmiyyətlərə temperaturun təsirini öyrəndik. Dördüncü fəsildə isə su-PEQ sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətləri ilə tanış olduq və müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərin suyun strukturuna təsirini araşdırdıq. Gördük ki, molekul kütləsindən asılı olmayaraq PEQ tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında suyun strukturuna strukturlaşdırıcı təsir edir və nisbətən böyük molekul kütləli PEQ daha çox strukturlaşdırıcı təsir edir. O cümlədən, su-PEQ sistemlərində su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini, PEQ makromolekulunun hidratlaşmasını, məhlulda həyacanlanmış və θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun və PEQ-in molekul kütləsinin təsirini öyrəndik.

Bu fəsildə su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətləri ilə tanış olacağıq və qələvilərin su-PEQ sistemlərinin strukturuna təsirini araşdıracağıq. Su-PEQ-qələvi sistemlərinin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında, su-qələvi mühütində PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədini, konformasiyasını, ölçülərini, şişmə əmsalını, mütəhərriqliyini, su-PEQ mühütində isə Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- ionlarının effektiv radiuslarını, hidratlaşma ədədlərini və ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərini müəyyənləşdirəcəyik. Həmçinin su-PEQ sistemlərinin strukturuna, PEQ makromolekulunun hidratlaşmasına, su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyinə, məhlulda həyacanlanmış və θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə LiOH, NaOH, KOH-ın təsirini təhlil edəcəyik.

5.1. Su-PEQ-qələvi sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə parametrləri, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi və hidratlaşma ədədi

Polietilenqlikol (PEQ) və ya polietilenoksid (PEO) özünün qonşu homoloqları olan polimetilenoksid (PMO) və polipropilenoksid (PPO) poliefirlərindən fərqli olaraq polimerləşmə dərəcəsinin geniş intervalında otaq temperaturunda suda yaxşı həll olur [230, s.23], [329, s.4205]. Hesab olunur ki, PEQ-in suda yaxşı həll olması, onun efir oksigen atomlarının su molekulları ilə hidrogen rabitəsi yaratması hesabına mümkün olur [168, s.64]. Belə qarşılıqlı təsirlərin nəticəsində PEQ-in suda məhlulunda geləbənzər aqreqatlar, molekulyarüstü strukturlar, assosiatlar, klasterlər yaranır [37, s.3]. PEQ bərk zərrəcikləri kapsullaşdırmaqla onların steril sabitliyini təmin edir, səthi aktiv olan maddələri özündə saxlayır və müxtəlif proseslərdə sürtünməni azaldır [36, s.18]. Son vaxtlar ədəbiyyatda polimer - su qeyri-üzvi birləşmələrdən ibarət sistemlərinin öyrənilməsi geniş vüsət alıb [126, s.453], [199, s.57], [331, s.739]. Belə sistemlər farmakologiyada və təbabətdə çox geniş istifadə edilir. PEQ-in əksər funksiyaları əsasən su mühiti ilə bağlıdır. Buna görə də su-PEQ sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi, o cümlədən üçüncü komponentin əlavə edilməsilə məhlulda yaranan struktur dəyişikliklərinin öyrənilməsi həm praktik, həm də elmi cəhətdən çox böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Məqsədimiz su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərinin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında məhlulda yaranan struktur xüsusiyyətlərini araşdırmaqdır. İşdə PEQ-in orta molekul kütlələri $1000q/mol$, $1500q/mol$, $3000q/mol$, $4000q/mol$ və $6000q/mol$ olan fraksiyalarına baxılmışdır və bütün məhlullarda qələvilərin konsentrasiyası 0.01 molyar hissə ($x_{LiOH}=0.01$, $x_{NaOH}=0.01$, $x_{KOH}=0.01$) götürülmüşdür. Bu məqsədə nail olmaq üçün tədqiq olunan sulu məhlulların 293.15-323.15K temperatur və PEQ-in 0-0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı təcrübi təyin edilmişdir (cədvəl 5.1.1 - cədvəl 5.1.6). Qeyd edək ki, özlülük və sıxlıq məhlullarda struktur və qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədar bütün proseslərin tədqiqi zamanı verilən modellərdə istifadə olunan əsas fiziki kəmiyyətlərdən hesab olunur [213, s.88], [283, s.718]. Bu

Su-PEQ-LiOH sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) dinamik özlülüyü (η , mP·asan) ($x_{\text{LiOH}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-LiOH						
293.15	1.187	1.214	1.278	1.370	1.420	1.522
298.15	1.051	1.073	1.129	1.209	1.249	1.338
303.15	0.939	0.960	1.008	1.077	1.112	1.190
308.15	0.846	0.864	0.905	0.967	0.996	1.067
313.15	0.766	0.782	0.819	0.873	0.897	0.960
318.15	0.699	0.712	0.746	0.793	0.815	0.870
323.15	0.640	0.652	0.682	0.725	0.744	0.795
Su-PEQ (1500)-LiOH						
293.15	1.220	1.304	1.489	1.782	2.044	2.242
298.15	1.080	1.151	1.310	1.562	1.786	1.952
303.15	0.965	1.028	1.166	1.385	1.579	1.720
308.15	0.869	0.924	1.045	1.237	1.406	1.527
313.15	0.786	0.835	0.942	1.112	1.258	1.362
318.15	0.716	0.759	0.854	1.004	1.134	1.224
323.15	0.656	0.694	0.779	0.914	1.029	1.108
Su-PEQ (3000)-LiOH						
293.15	1.258	1.395	1.631	2.079	2.625	3.016
298.15	1.112	1.229	1.431	1.815	2.279	2.610
303.15	0.994	1.096	1.270	1.602	2.003	2.282
308.15	0.895	0.983	1.135	1.425	1.775	2.013
313.15	0.809	0.888	1.021	1.276	1.582	1.787
318.15	0.737	0.806	0.923	1.149	1.420	1.598
323.15	0.674	0.737	0.841	1.043	1.284	1.440
Su-PEQ (4000)-LiOH						
293.15	1.327	1.554	2.070	2.617	3.491	4.755
298.15	1.171	1.366	1.810	2.271	3.014	4.080
303.15	1.046	1.216	1.600	1.996	2.637	3.548
308.15	0.940	1.088	1.426	1.770	2.329	3.109
313.15	0.850	0.981	1.278	1.578	2.068	2.756
318.15	0.773	0.889	1.152	1.415	1.847	2.453
323.15	0.707	0.810	1.047	1.280	1.665	2.201
Su-PEQ (6000)-LiOH						
293.15	1.817	2.895	5.375	9.519	14.95	26.60
298.15	1.597	2.518	4.615	8.089	12.58	22.12
303.15	1.417	2.220	4.023	6.952	10.72	18.68
308.15	1.268	1.968	3.531	6.046	9.239	15.96
313.15	1.141	1.758	3.120	5.291	8.023	13.77
318.15	1.034	1.579	2.776	4.661	7.015	11.95
323.15	0.941	1.429	2.487	4.135	6.178	10.45

**Su-PEQ-LiOH sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və
konsentrasiyalarda (x) sıxlığı (ρ , kq/m³) ($x_{\text{NaOH}}=0.01$).**

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-LiOH						
293.15	1015.1	1015.9	1017.6	1019.5	1021.4	1023.4
298.15	1013.8	1014.6	1016.2	1018.0	1019.9	1021.9
303.15	1012.4	1013.1	1014.7	1016.4	1018.3	1020.2
308.15	1010.6	1011.3	1012.8	1014.5	1016.2	1018.1
313.15	1008.7	1009.3	1010.7	1012.3	1014.0	1015.8
318.15	1006.7	1007.3	1008.7	1010.2	1011.8	1013.5
323.15	1004.5	1005.0	1006.3	1007.7	1009.2	1010.9
Su-PEQ (1500)-LiOH						
293.15	1015.2	1016.3	1018.6	1021.7	1024.2	1027.7
298.15	1013.9	1014.9	1017.3	1020.2	1022.7	1026.0
303.15	1012.4	1013.5	1015.8	1018.6	1021.0	1024.2
308.15	1010.7	1011.7	1013.8	1016.5	1018.9	1022.0
313.15	1008.8	1009.7	1011.8	1014.5	1016.6	1019.8
318.15	1006.9	1007.8	1009.7	1012.3	1014.4	1017.4
323.15	1004.6	1005.4	1007.4	1009.9	1011.9	1014.9
Su-PEQ (3000)-LiOH						
293.15	1015.2	1016.6	1019.6	1023.6	1027.1	1031.8
298.15	1013.9	1015.3	1018.2	1022.2	1025.4	1030.1
303.15	1012.5	1013.8	1016.7	1020.7	1023.6	1028.3
308.15	1010.7	1012.1	1014.8	1018.7	1021.6	1026.1
313.15	1008.9	1010.1	1012.7	1016.6	1019.2	1023.7
318.15	1006.9	1008.1	1010.6	1014.5	1017.0	1021.4
323.15	1004.6	1005.8	1008.3	1011.9	1014.6	1018.8
Su-PEQ (4000)-LiOH						
293.15	1015.3	1017.2	1021.3	1027.9	1031.9	1039.2
298.15	1014.1	1015.9	1019.9	1026.2	1030.1	1037.2
303.15	1012.6	1014.4	1018.3	1024.5	1028.4	1035.3
308.15	1010.9	1012.7	1016.4	1022.7	1026.3	1033.2
313.15	1009.0	1010.7	1014.4	1020.3	1023.9	1030.6
318.15	1007.0	1008.7	1012.3	1018.2	1021.7	1028.2
323.15	1004.8	1006.5	1010.0	1015.9	1019.2	1025.7
Su-PEQ (6000)-LiOH						
293.15	1019.8	1024.7	1034.3	1043.9	1052.9	1061.4
298.15	1018.7	1023.5	1032.9	1042.3	1051.1	1059.2
303.15	1017.4	1022.0	1031.4	1040.5	1049.0	1056.7
308.15	1015.8	1020.2	1029.6	1038.5	1046.7	1054.1
313.15	1013.8	1018.3	1027.6	1036.3	1044.3	1051.4
318.15	1011.8	1016.3	1025.5	1034.2	1041.8	1048.9
323.15	1009.6	1014.1	1023.2	1031.8	1039.2	1046.1

Su-PEQ-NaOH sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) dinamik özlülüyü (η , mP·asan) ($x_{\text{NaOH}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-NaOH						
293.15	1.147	1.184	1.233	1.316	1.405	1.458
298.15	1.017	1.049	1.091	1.163	1.238	1.284
303.15	0.911	0.939	0.976	1.038	1.104	1.143
308.15	0.822	0.847	0.879	0.933	0.990	1.026
313.15	0.746	0.768	0.796	0.845	0.894	0.925
318.15	0.681	0.701	0.726	0.768	0.812	0.841
323.15	0.625	0.643	0.665	0.704	0.743	0.768
Su-PEQ (1500)-NaOH						
293.15	1.190	1.273	1.457	1.607	1.925	2.201
298.15	1.055	1.126	1.283	1.412	1.684	1.919
303.15	0.944	1.007	1.144	1.254	1.491	1.694
308.15	0.851	0.906	1.026	1.120	1.328	1.505
313.15	0.772	0.821	0.927	1.008	1.191	1.345
318.15	0.705	0.748	0.842	0.913	1.075	1.210
323.15	0.646	0.685	0.770	0.833	0.977	1.097
Su-PEQ (3000)-NaOH						
293.15	1.227	1.363	1.665	2.041	2.376	3.223
298.15	1.087	1.203	1.463	1.783	2.067	2.791
303.15	0.973	1.075	1.300	1.576	1.819	2.443
308.15	0.877	0.965	1.163	1.404	1.613	2.156
313.15	0.795	0.874	1.048	1.259	1.440	1.918
318.15	0.725	0.794	0.949	1.135	1.294	1.717
323.15	0.665	0.727	0.866	1.032	1.172	1.549
Su-PEQ (4000)-NaOH						
293.15	1.296	1.521	1.872	2.681	3.733	4.315
298.15	1.146	1.339	1.638	2.330	3.226	3.709
303.15	1.025	1.194	1.450	2.050	2.825	3.229
308.15	0.922	1.068	1.293	1.819	2.497	2.839
313.15	0.836	0.966	1.162	1.625	2.221	2.514
318.15	0.761	0.876	1.048	1.459	1.986	2.240
323.15	0.698	0.800	0.954	1.321	1.792	2.012
Su-PEQ (6000)-NaOH						
293.15	1.781	2.413	5.303	8.293	14.782	23.21
298.15	1.566	2.105	4.558	7.061	12.442	19.35
303.15	1.392	1.855	3.977	6.083	10.619	16.37
308.15	1.247	1.647	3.494	5.294	9.154	14.02
313.15	1.125	1.475	3.091	4.639	7.960	12.09
318.15	1.021	1.327	2.753	4.089	6.966	10.51
323.15	0.930	1.204	2.468	3.631	6.141	9.197

Su-PEQ-NaOH sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) sıxlığı (ρ , kq/m³) ($x_{\text{NaOH}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-NaOH						
293.15	1023.1	1023.9	1025.6	1027.5	1029.4	1031.4
298.15	1021.5	1022.3	1024.0	1025.8	1027.7	1029.6
303.15	1019.8	1020.6	1022.2	1023.9	1025.7	1027.5
308.15	1018.0	1018.6	1020.1	1021.8	1023.5	1025.4
313.15	1015.7	1016.4	1017.8	1019.4	1021.0	1022.7
318.15	1013.4	1014.0	1015.4	1016.8	1018.4	1020.0
323.15	1011.0	1011.6	1012.8	1014.2	1015.8	1017.4
Su-PEQ (1500)-NaOH						
293.15	1023.2	1024.3	1026.6	1029.8	1032.3	1035.7
298.15	1021.6	1022.6	1025.0	1027.9	1030.4	1033.8
303.15	1019.8	1021.0	1023.2	1026.0	1028.5	1031.7
308.15	1018.0	1019.0	1021.1	1024.0	1026.2	1029.4
313.15	1015.8	1016.7	1018.8	1021.5	1023.7	1026.8
318.15	1013.5	1014.4	1016.3	1018.9	1021.2	1024.1
323.15	1011.1	1011.9	1013.9	1016.4	1018.5	1021.5
Su-PEQ (3000)-NaOH						
293.15	1023.2	1024.6	1027.6	1032.0	1035.1	1039.9
298.15	1021.6	1023.1	1025.9	1030.1	1033.2	1037.8
303.15	1019.9	1021.3	1024.1	1028.1	1031.2	1035.7
308.15	1018.0	1019.4	1022.1	1026.2	1029.0	1033.4
313.15	1015.9	1017.1	1019.7	1023.7	1026.3	1030.7
318.15	1013.5	1014.7	1017.2	1021.1	1023.7	1028.0
323.15	1011.1	1012.4	1014.8	1018.6	1021.2	1025.4
Su-PEQ (4000)-NaOH						
293.15	1023.3	1025.2	1029.4	1035.9	1040.0	1047.3
298.15	1021.8	1023.6	1027.6	1034.0	1037.9	1045.0
303.15	1020.1	1021.8	1025.7	1031.9	1035.8	1042.8
308.15	1018.2	1020.0	1023.8	1030.1	1033.6	1040.5
313.15	1016.0	1017.7	1021.4	1027.4	1031.0	1037.7
318.15	1013.6	1015.3	1018.9	1024.8	1028.3	1034.9
323.15	1011.3	1013.0	1016.5	1022.4	1025.8	1032.3
Su-PEQ (6000)-NaOH						
293.15	1027.8	1032.7	1042.2	1052.0	1061.0	1069.6
298.15	1026.0	1030.9	1040.7	1050.1	1058.7	1067.1
303.15	1024.4	1029.2	1038.8	1048.0	1056.3	1064.3
308.15	1022.6	1027.2	1037.0	1045.9	1053.8	1061.6
313.15	1020.3	1025.1	1034.5	1043.3	1051.1	1058.5
318.15	1018.1	1022.5	1032.2	1040.5	1048.3	1055.6
323.15	1015.7	1020.3	1029.5	1038.0	1045.5	1052.7

Su-PEQ-KOH sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) dinamik özlülüyü (η , mP·asan) ($x_{\text{KOH}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KOH						
293.15	1.108	1.149	1.202	1.253	1.339	1.382
298.15	0.987	1.023	1.068	1.112	1.184	1.220
303.15	0.886	0.916	0.956	0.993	1.057	1.088
308.15	0.800	0.829	0.862	0.896	0.949	0.976
313.15	0.727	0.752	0.782	0.811	0.859	0.883
318.15	0.664	0.686	0.713	0.738	0.781	0.802
323.15	0.610	0.630	0.654	0.676	0.714	0.733
Su-PEQ (1500)-KOH						
293.15	1.144	1.226	1.407	1.765	1.866	1.964
298.15	1.019	1.090	1.245	1.554	1.639	1.720
303.15	0.914	0.975	1.110	1.379	1.451	1.520
308.15	0.826	0.880	0.998	1.235	1.297	1.352
313.15	0.750	0.798	0.902	1.112	1.164	1.212
318.15	0.685	0.727	0.820	1.005	1.049	1.090
323.15	0.629	0.667	0.749	0.915	0.953	0.988
Su-PEQ (3000)-KOH						
293.15	1.182	1.312	1.753	1.980	2.405	3.011
298.15	1.051	1.165	1.545	1.737	2.100	2.615
303.15	0.942	1.042	1.373	1.535	1.849	2.292
308.15	0.851	0.939	1.229	1.371	1.644	2.024
313.15	0.772	0.851	1.108	1.231	1.469	1.804
318.15	0.704	0.774	1.002	1.109	1.318	1.614
323.15	0.647	0.710	0.914	1.008	1.194	1.455
Su-PEQ (4000)-KOH						
293.15	1.249	1.469	1.739	2.608	3.351	4.043
298.15	1.109	1.299	1.528	2.274	2.905	3.484
303.15	0.993	1.159	1.356	2.002	2.545	3.040
308.15	0.896	1.041	1.212	1.781	2.255	2.672
313.15	0.812	0.941	1.089	1.592	2.007	2.368
318.15	0.741	0.854	0.985	1.428	1.793	2.110
323.15	0.680	0.782	0.897	1.293	1.618	1.894
Su-PEQ (6000)-KOH						
293.15	1.724	2.445	5.177	9.201	16.42	19.27
298.15	1.522	2.138	4.460	7.845	13.82	16.13
303.15	1.355	1.889	3.899	6.757	11.82	13.66
308.15	1.216	1.678	3.429	5.887	10.18	11.71
313.15	1.099	1.505	3.039	5.166	8.857	10.11
318.15	0.999	1.356	2.710	4.559	7.756	8.802
323.15	0.912	1.231	2.433	4.054	6.831	7.719

Su-PEQ-KOH sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) sıxlığı (ρ , kq/m³) ($x_{\text{KOH}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KOH						
293.15	1026.1	1026.9	1028.6	1030.5	1032.5	1034.5
298.15	1024.8	1025.6	1027.3	1029.1	1031.0	1032.9
303.15	1023.1	1023.8	1025.5	1027.2	1029.0	1030.9
308.15	1021.3	1022.0	1023.5	1025.2	1026.9	1028.8
313.15	1019.3	1019.9	1021.3	1023.0	1024.6	1026.5
318.15	1017.2	1017.8	1019.0	1020.6	1022.2	1023.9
323.15	1014.9	1015.5	1016.7	1018.1	1019.7	1021.3
Su-PEQ (1500)-KOH						
293.15	1026.2	1027.3	1029.6	1032.8	1035.3	1038.7
298.15	1024.9	1026.0	1028.3	1031.2	1033.8	1037.1
303.15	1023.1	1024.3	1026.5	1029.3	1031.8	1035.0
308.15	1021.4	1022.4	1024.5	1027.2	1029.7	1032.8
313.15	1019.4	1020.3	1022.4	1025.1	1027.3	1030.4
318.15	1017.3	1018.2	1020.1	1022.7	1024.9	1027.9
323.15	1015.0	1015.8	1017.8	1020.3	1022.3	1025.4
Su-PEQ (3000)-KOH						
293.15	1026.2	1027.6	1030.6	1035.0	1038.1	1042.9
298.15	1024.9	1026.4	1029.2	1033.5	1036.5	1041.2
303.15	1023.2	1024.6	1027.4	1031.4	1034.5	1039.1
308.15	1021.4	1022.8	1025.5	1029.4	1032.4	1036.9
313.15	1019.5	1020.7	1023.3	1027.3	1029.9	1034.4
318.15	1017.3	1018.5	1021.0	1024.8	1027.5	1031.9
323.15	1015.0	1016.3	1018.7	1022.3	1025.1	1029.3
Su-PEQ (4000)-KOH						
293.15	1026.3	1028.2	1032.4	1038.9	1043.0	1050.4
298.15	1025.1	1026.9	1030.9	1037.3	1041.2	1048.4
303.15	1023.4	1025.1	1029.0	1035.3	1039.2	1046.2
308.15	1021.6	1023.4	1027.2	1033.5	1037.1	1044.0
313.15	1019.6	1021.3	1025.0	1031.0	1034.6	1041.3
318.15	1017.4	1019.1	1022.7	1028.7	1032.1	1038.8
323.15	1015.2	1016.9	1020.4	1026.4	1029.7	1036.3
Su-PEQ (6000)-KOH						
293.15	1030.8	1035.7	1045.2	1055.1	1064.1	1072.7
298.15	1029.7	1034.5	1043.8	1053.5	1062.2	1070.4
303.15	1028.1	1032.2	1042.2	1051.3	1059.6	1067.6
308.15	1026.1	1030.4	1040.4	1049.3	1057.2	1065.0
313.15	1024.1	1028.3	1038.3	1046.9	1054.6	1062.1
318.15	1021.8	1026.0	1036.0	1044.4	1052.0	1059.5
323.15	1019.6	1023.8	1033.7	1042.0	1049.4	1056.7

səbəbdən, bu kəmiyyətlərlə bağlı kifayət qədər dəqiq və etibarlı təcrübi məlumatların olması araşdırmalar zamanı çox vacibdir. İşdə tədqiq olunan sistemlərin özlülüyünün və sıxlığının təcrübi qiymətləri əsasında məhlulun 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-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil edilmişdir. Həmçinin baxılan PEQ-lərin müxtəlif temperaturlarda məhlulda hidratlaşma ədədləri (N_h) təyin olunmuşdur. Hesablamalar göstərir ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ və \tilde{V} parametrlərinin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla dəyişir. Odur ki, yalnız 293.15K temperatura uyğun nəticələrlə kifayətlənəcəyik. Qeyd edək ki, duru polimer məhlullarında hidratlaşma ədədi polimerin konsentrasiyasından demək olar ki, asılı olmur. Buna görə də, verilmiş temperaturlarda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi olaraq baxılan konsentrasiyalara uyğun hidratlaşma ədədlərinin orta qiymətlərini götürəcəyik.

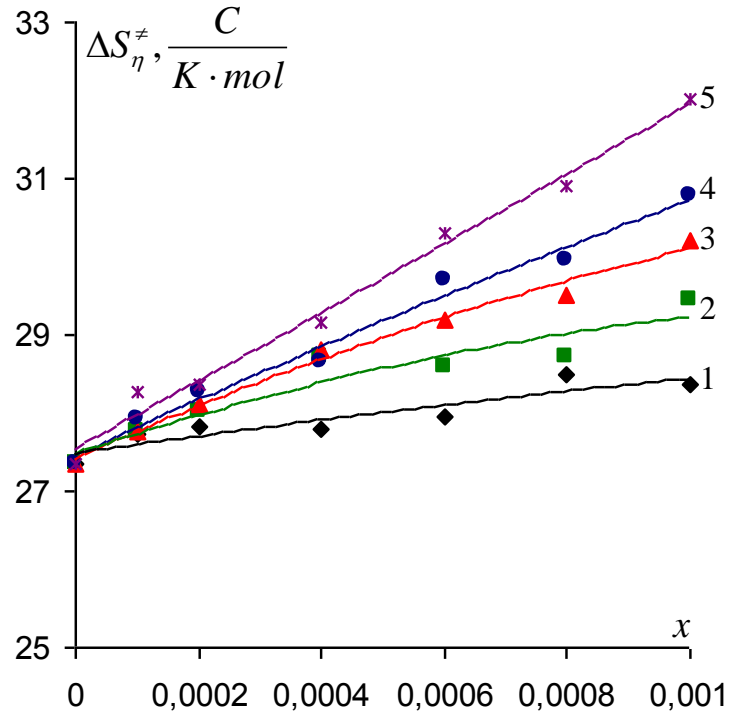
Suda və sulu məhlullarda müəyyən uzağa nizamın olması (onlarla nanometr) müşahidə olunur [319, s.513] və bu nizam xarici amillərdən (temperaturdan, təzyiqdən, həll olan maddənin növündən, həll olan maddənin konsentrasiyasından və s.) asılıdır. Bu əsasən polimer məhlullarında olur. Müasir təsəvvürlərə görə, polimer məhlullarının strukturunu özlü axınının aktivləşmə parametrlərini təhlil etməklə kifayət qədər dolğun təsvir etmək olur [34, s.112], [306, s.1457]. Bir çox tədqiqat işlərində [83, s.644], [212, s.27] sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətləri və molekulyar qarşılıqlı təsirlər məhlulun özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi əsasında təhlil edilmişdir. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərinin 293.15K temperaturda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları cədvəl 5.1.7 - cədvəl 5.1.9-da, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı isə həmçinin şəkil 5.1.1, şəkil 5.1.3 və şəkil 5.1.5-də göstərilmişdir. Cədvəl 5.1.7 - cədvəl 5.1.9 - dan görünür ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri verilmiş temperaturda

PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin molekul kütləsindən və konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsinə əsaslanaraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, məhlulda PEQ-in həm molekul kütləsi, həm də konsentrasiyası artdıqca məhlul daha möhkəm struktura malik olan və daha strukturlaşmış hala keçir [32, s.130], [88, s.1916]. Qeyd edək ki, 293.15K temperaturda suda LiOH-ın və NaOH-ın konsentrasiyasının artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri artır, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametri isə zəif azalır, KOH-ın konsentrasiyasının artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ parametri artır, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri isə azalır.

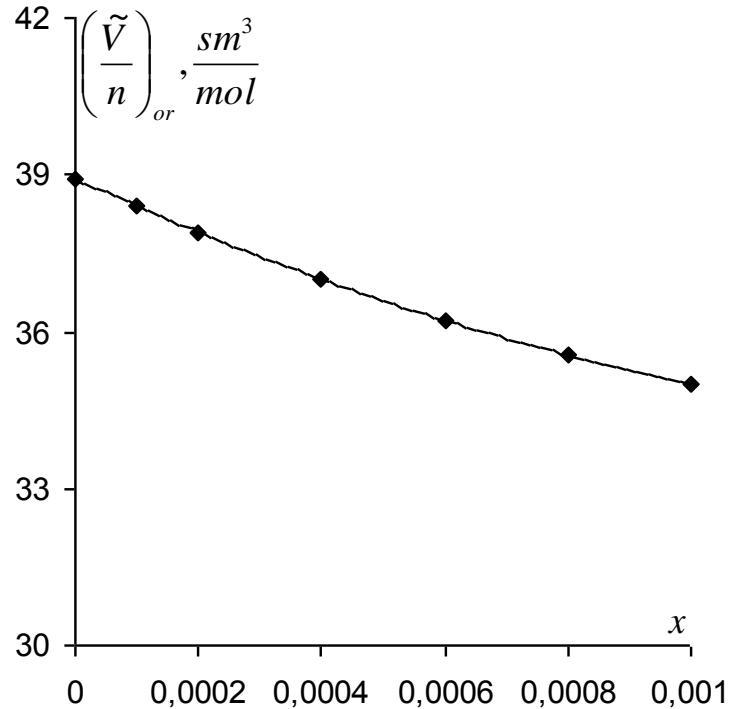
Çox komponentli sistemlərdə həcmi xassələrin (sıxlıq, parsial molyar həcm, istidən genişlənmə əmsalı və s.) tədqiqi müxtəlif proseslərin təsviri üçün olduqca əhəmiyyətlidir [96, s.276], [132, s.1-10]. Bu xassələr məhlulların molekulyar quruluşunu və makroskopik xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirmək üçün müxtəlif modellərin verilməsində də mühim rol oynayır. Məhlulun əmələ gəlməsi zamanı molekullararası qarşılıqlı təsirlər dəyişir və hər komponentin molekullarının yerləşməsində özünə məxsus fərqlər yaranır. Təmiz suda molekullar arasında hidrogen rabitələri vasitəsilə yaranmış fəza toru olduğundan, sulu məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri xüsusi dəyişir. Məhlulların həcmi xassələrinin, xüsusəndə komponentlərin parsial molyar həcmələrinin öyrənilməsi məhlulda molekullar arasındakı molekulyar qarşılıqlı təsirlərin mahiyyətini aydınlaşdırmağa imkan verir. Məhlulların bu xassəsinin tədqiqi həmçinin məhlullarda yaranan struktur xarakterikalarının təsvirində də çox vacibdir [281, s.458], [336, s.388]. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində 293.15K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı cədvəl 5.1.7 - cədvəl 5.1.9 - da göstərilmişdir. Cədvəllərdən göründüyü kimi, baxılan məhlullarda PEQ-in parsial molyar həcmi götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə azalır, götürülmüş temperatur və konsentrasiyada isə molekul kütləsinin artması ilə artır. Qeyd edək ki, verilmiş temperaturda (baxılan 283.15-333.15K temperatur aralığı üçün) suda LiOH, NaOH

Su-PEQ-LiOH sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15 K, $x_{\text{LiOH}}=0.01$).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	9598	9598	9598	9598	9598
0.0001	9683	9758	9852	9995	10663
0.0002	9750	9937	10140	10427	11579
0.0004	9897	10294	10591	11217	13529
0.0006	10088	10761	11246	11869	15043
0.0008	10196	11129	11878	12655	16562
0.0010	10385	11382	12276	13478	17055
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	17619	17619	17619	17619	17619
0.0001	17813	17896	17992	18179	18949
0.0002	17908	18150	18378	18713	19898
0.0004	18044	18708	19039	19618	22076
0.0006	18279	19145	19805	20577	23926
0.0008	18553	19543	20531	21432	25623
0.0010	18701	20010	21128	22504	26443
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	27.36	27.36	27.36	27.36	27.36
0.0001	27.73	27.76	27.77	27.92	28.26
0.0002	27.83	28.01	28.10	28.26	28.38
0.0004	27.79	28.70	28.82	28.66	29.16
0.0006	27.94	28.60	29.20	29.71	30.30
0.0008	28.51	28.70	29.52	29.94	30.91
0.0010	28.37	29.43	30.20	30.79	32.02
\tilde{V} , sm ³ /mol					
0	854	1317	2783	3730	4995
0.0001	845	1297	2742	3654	4965
0.0002	837	1278	2702	3584	4936
0.0004	823	1242	2630	3457	4883
0.0006	811	1209	2566	3352	4836
0.0008	801	1179	2511	3268	4794
0.0010	795	1152	2464	3205	4758



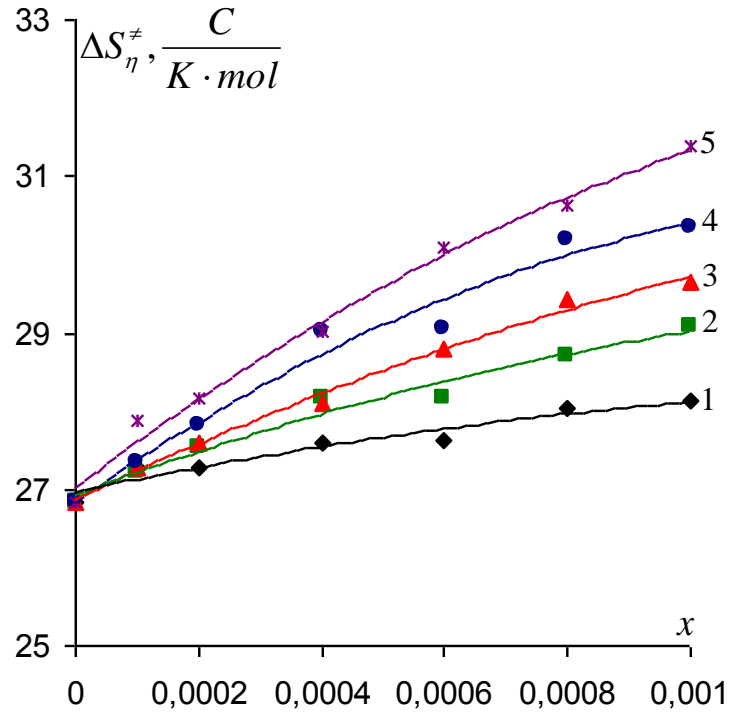
Şəkil 5.1.1. Su-PEQ-LiOH sistemlərinə özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{LiOH}=0.01$). 1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)



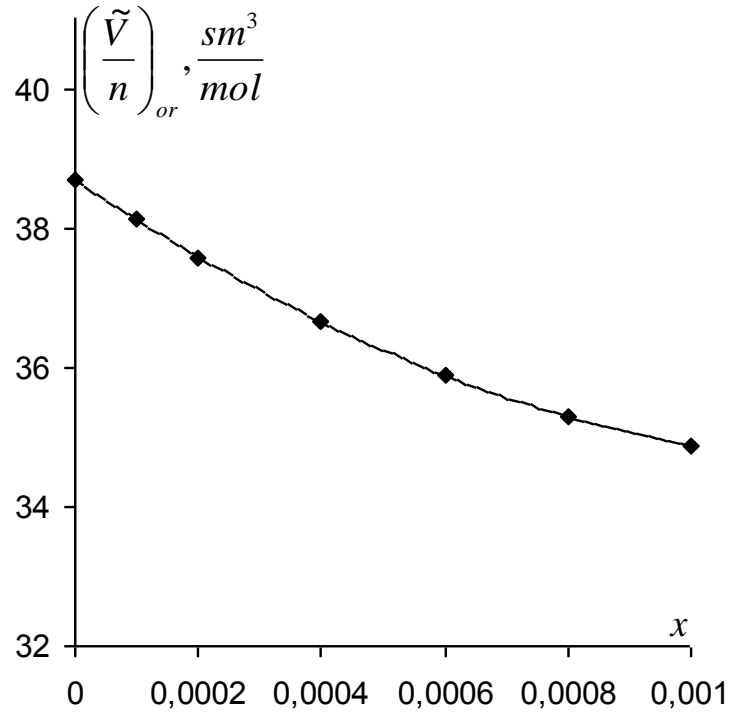
Şəkil 5.1.2. Su - PEQ - LiOH sistemlərinə PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{LiOH}=0.01$).

Su-PEQ-NaOH sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15 K, $x_{\text{NaOH}}=0.01$).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
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	10513	11201	11928	14779
0.0008	10172	10984	11635	12824	16297
0.0010	10282	11339	12438	13242	17499
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
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	18769	19642	20443	23600
0.0008	18387	19392	20262	21677	25271
0.0010	18527	19866	21128	22141	26699
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	26.84	26.84	26.84	26.84	26.84
0.0001	27.29	27.22	27.28	27.35	27.86
0.0002	27.29	27.53	27.61	27.81	28.16
0.0004	27.59	28.17	28.09	29.01	29.03
0.0006	27.62	28.16	28.79	29.05	30.09
0.0008	28.03	28.68	29.43	30.20	30.61
0.0010	28.12	29.09	29.64	30.36	31.38
\tilde{V} , sm ³ /mol					
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
0.0010	789	1159	2465	3176	4715



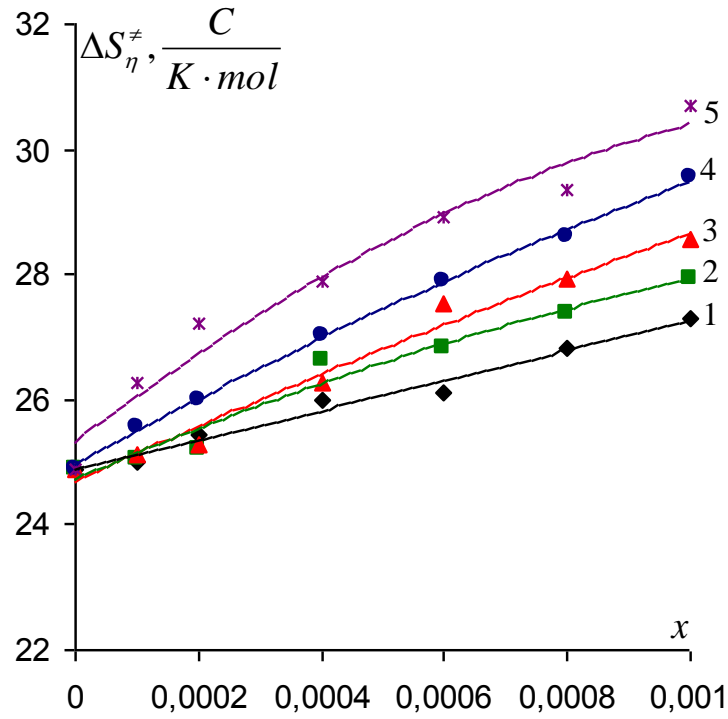
Şəkil 5.1.3. Su-PEQ-NaOH sistemlərində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{NaOH}}=0.01$).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)



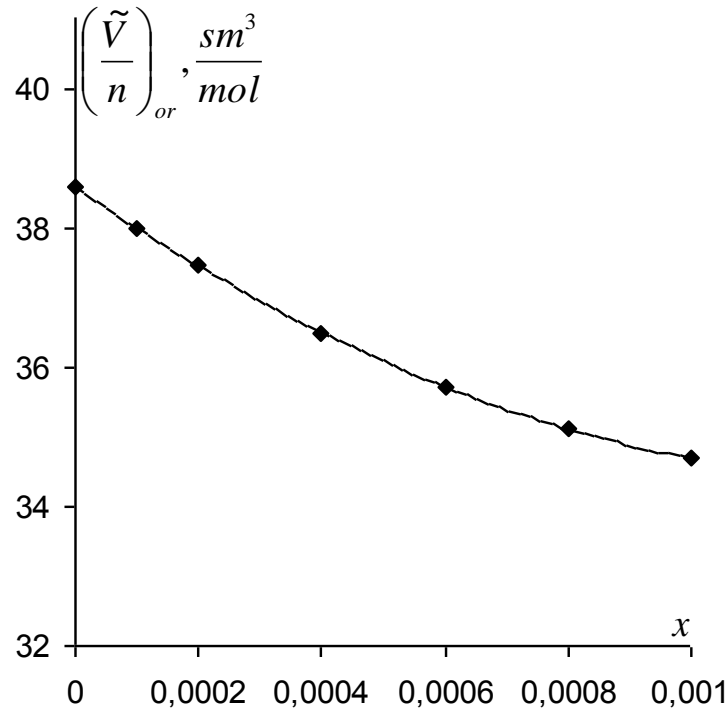
Şəkil 5.1.4. Su-PEQ-NaOH sistemlərində PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{NaOH}}=0.01$).

Su-PEQ-KOH sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{KOH}}=0.01$).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
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
0.0010	10165	11073	12282	13094	17055
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
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
0.0010	18164	19264	20659	21753	26051
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	24.89	24.89	24.89	24.89	24.89
0.0001	25.00	25.04	25.14	25.57	26.29
0.0002	25.42	25.19	25.26	25.98	27.21
0.0004	25.98	26.64	26.27	27.04	27.89
0.0006	26.11	26.84	27.55	27.87	28.91
0.0008	26.81	27.36	27.91	28.62	29.35
0.0010	27.28	27.94	28.58	29.54	30.69
\tilde{V} , sm ³ /mol					
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
0.0010	782	1154	2456	3152	4703



**Şəkil 5.1.5. Su-PEQ-KOH sistemlərində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{KOH}}=0.01$).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**



Şəkil 5.1.6. Su-PEQ-KOH sistemlərində PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{KOH}}=0.01$).

və KOH-ın parsial molyar həcmələri konsentrasiyanın artması ilə artır [261, s.198-199]. Həmçinin su-LiOH sistemində LiOH-ın parsial molyar həcmi (0-0.03) molyar hissə, su-NaOH sistemində isə NaOH-ın parsial molyar həcmi (0-0.02) molyar hissə intervalında mənfi olur, su-KOH sistemində isə KOH-ın parsial molyar həcmi həmişə müsbət olur (şəkil 3.2.4).

Aldığımız nəticələr göstərir ki, verilmiş temperatur və konsentrasiyada su-PEQ sistemlərində olduğu kimi, su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində də PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmi (\tilde{V}/n) PEQ-in molekul kütləsindən demək olar ki, asılı olmur. Şəkil 5.1.2, şəkil 5.1.4 və şəkil 5.1.6-da tədqiq olunan sistemlərdə müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmələrinin orta qiymətlərinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları göstərilmişdir. Bu asılılıqları su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemləri üçün uyğun olaraq

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 15116121x^2 - 5440.5x + 38.9, \quad \left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 21067495x^2 - 5922.9x + 38.7,$$

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 21934965x^2 - 6804.1x + 38.6$$

ifadələrilə təsvir edə bilərik. Hesab etmək olar ki, böyük ölçülü aqreqatların fəzada tutduqları həcm payları, bu aqreqatlar bölünərkən əmələ gələn kiçik hissələrin hər birinin ayrılıqda fəzada tutduqları həcm payları cəmindən kiçik olacaq [32, s.134]. Maye suyun iki strukturlu modellərinə [76, s.32-42] əsasən su, hidrogen rabitələrilə birləşmiş müxtəlif ölçülərə malik klasterlərdən və klasterlərarası oblastda olan sərbəst su molekullarından təşkil olunur [260, s.195]. PEQ-in parsial molyar həcmənin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsinə əsaslanaraq düşünürük ki, PEQ makromolekulları əvvəlcə sərbəst su molekulları ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşirlər [36, s.22]. Güman edirik ki, bu proses, konsentrasiyanın artması ilə baxılan sistemlərdə PEQ-in parsial molyar həcmənin azalmasına səbəb olur. Bu isə PEQ-in konsentrasiyasının artmasına uyğun olaraq məhlulun daha da strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir.

Polimerlərin sulu məhlullarda baş verən ən vacib proseslərdən biri də

hidratlaşma prosesidir [164, s.283]. Polimer məhlullarında hidratlaşma, su molekullarının polimer makromolekulları ilə birləşməsi prosesidir. Sulu məhlullarda hidratlaşma prosesi xüsusi əhəmiyyət kəsb etdiyindən, sulu məhlulların müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq edərkən müxtəlif müəlliflər hidratlaşmanı həm keyfiyyətcə, həm də kəmiyyətcə aydınlaşdırmağa çalışmışlar [210, s.1198], [77, s.1438], [254, s.10471]. Həllolan maddə (PEQ) ilə həlledici (su-qələvi sistemi) arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə etmək və sistemin ümumi fiziki mənzərəsini təsvir etmək üçün baxılan molekul kütləli PEQ-lərin su-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) mühitində tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında hidratlaşma ədədləri təyin edilmişdir. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ makromolekullarının hidratlaşma ədədlərinin (N_h) müxtəlif temperaturlarda qiymətləri cədvəl 5.1.10-da verilmişdir.

Cədvəl 5.1.10-dan göründüyü kimi, hidratlaşma ədədinin qiyməti PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, temperaturun artması ilə qismən azalır. Bu qanunauyğunluq başadüşüləndir. Belə ki, molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun həcmi böyüyür və makromolekulyar yumağın daxilindəki boşluqlar artır, həmçinin PEQ monomerində olan və su molekulları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirən oksigen atomlarının sayı da artır və nəticədə N_h artır. Temperaturun artması ilə molekulların istilik hərəkətinin enerjisi artdığı üçün hidrogen rabitəsi su molekullarını hidratlaşmış makromolekulyar yumaqda saxlaya bilmir və nəticədə N_h qismən də olsa azalır. Qeyd edək ki, elektrostatik qüvvələr uzaq məsafələrə təsir xüsusiyyətinə malik olduğuna görə tərkibində həm polimer, həm də ionlar olan məhlullarda hidratlaşma prosesi, tərkibində yalnız polimer olan (ionlar olmayan) məhlullarda hidratlaşma prosesindən müəyyən qədər fərqlənə bilər. Polimerdən və ionlardan ibarət olan sulu məhlullarda hidratlaşma prosesini öyrənərkən, ionların olması nəticəsində yaranan əlavə qarşılıqlı təsirləri də nəzərə alaraq olanlara əlavə etmək lazımdır [12, s.201].

Özlü axının aktivləşmə entropiyasının və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılığının yuxarıdakı təhlilindən görünür ki, götürülmüş temperaturda baxılan bütün fraksiyalı PEQ-lər üçün konsentrasiya artdıqca, həmçinin

Cədvəl 5.1.10

**Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində
PEQ-in hidratlaşma ədədinin temperaturdan asılılığı.**

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
Su-PEQ-LiOH					
293.15	8.6	11.6	19.8	25.0	56.4
298.15	8.0	11.0	19.2	24.1	56.1
303.15	7.8	10.6	18.8	23.6	55.6
308.15	7.3	10.1	18.3	23.4	55.4
313.15	6.9	9.8	17.8	22.6	54.9
318.15	6.4	9.5	17.3	22.2	54.3
323.15	6.0	9.0	16.9	22.1	54.1
Su-PEQ-NaOH					
293.15	8.5	11.5	19.7	24.7	55.9
298.15	8.1	10.9	19.1	24.1	54.7
303.15	7.9	10.6	18.7	23.4	54.4
308.15	7.4	10.1	18.1	23.4	53.9
313.15	7.0	9.8	17.6	22.6	53.3
318.15	6.6	9.5	17.2	22.1	53.0
323.15	6.1	9.0	16.9	21.9	52.5
Su-PEQ-KOH					
293.15	8.5	11.5	19,6	24.7	55.8
298.15	8.0	11.0	19,0	24.0	55.4
303.15	7.8	10.6	18,4	23.5	54.6
308.15	7.2	10.0	18,2	23.3	53.6
313.15	6.9	9.8	17,5	22.5	53.2
318.15	6.5	9.5	17,1	22.2	52.3
323.15	6.1	8.9	16,7	22.0	52.1

verilmiş konsentrasiyalı və müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər üçün molekul kütləsinin artması ilə məhlul nisbətən daha strukturlaşmış hala keçir [36, s.18-24], [37, s.3]. Güman edirik ki, tədqiq olunan sistemlərdə PEQ makromolekullarının ətrafında hidrogen rabitəsi vasitəsilə su molekullarının toplanması baş verir və nəticədə müəyyən ölçüyə və struktura malik olan aqreqatlar yaranır [285, s.174]. Bu əyani olaraq cədvəl 5.1.10-dan da aydın görünür. Ehtimal edirik ki, bu aqreqatların yaranmasında, energetik baxımdan daha əlverişli olduğu üçün, ilk növbədə əsasən sərbəst su molekulları iştirak edir. PEQ-in konsentrasiyası artdıqca belə aqreqatların sayı artır, molekul kütləsinin artması ilə ölçüləri böyüyür, nəticədə məhlul nisbətən daha strukturlaşmış hala keçir. Sözsüz ki, su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində əlavə olaraq ionlar da (uyğun olaraq Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^-) hidratlaşmaya məruz qaldıqlarından məhlulun mövcud strukturu, su-PEQ sisteminin strukturundan fərqlənəcək. Bunu su-PEQ və su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemləri üçün təyin olunmuş ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger , \tilde{V} və N_h parametrlərinin qiymətlərinin müqayisəsi də göstərir. Belə ki, hər üç qələvinin (LiOH, NaOH, KOH) təsirinin nəticəsində $\Delta G_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ}) < \Delta G_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ-qələvi})$, $\Delta S_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ}) > \Delta S_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ-qələvi})$, $\tilde{V}(\text{su-PEQ}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-qələvi})$, $N_h(\text{su-PEQ}) > N_h(\text{su-PEQ-qələvi})$ olur. Qeyd edək ki, ΔH_η^\ddagger parametri üçün bu uyğunluq su-PEQ-KOH sistemində pozulur və $\Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ}) < \Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ-LiOH})$, $\Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ}) < \Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ-NaOH})$, $\Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ}) > \Delta H_\eta^\ddagger(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Su-PEQ və su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemləri üçün ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger , \tilde{V} və N_h kəmiyyətlərinin təhlilinə əsaslanaraq deyə bilərik ki, LiOH, NaOH və KOH-ı ayrı-ayrılıqda su-PEQ sisteminə əlavə etdikdə məhlulun strukturu müəyyən qədər dağılır. Hesab edirik ki, bu LiOH, NaOH və KOH-ın ayrı-ayrılıqda suyun strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır.

5.2. Su-PEQ-qələvi sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini

Polimer məhlullarının struktur xarakteristikaları əsasən polimer makromolekulunun konformasiyası, ölçüləri, hidratlaşması və s. ilə təsvir olunur. Məhlulda makromolekulun konformasiyası və ölçüləri həlledicinin və polimerin xassələrindən, temperaturdan və s. asılıdır, üç komponentli sistemlərdə isə həmçinin digər komponentin növündən və konsentrasiyasından da asılıdır. Bioloji əhəmiyyətli polimerlərin makromolekullarının konformasiyasının və ölçülərinin su mühitində öyrənilməsi maraqlı və vacib məsələlərdəndir. Belə polimerlərdən biri də PEQ-dir. PEQ orqanizmin immun sisteminə mənfi təsir göstərmədiyindən, toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından və bədəndən sürətlə təmizləndiyindən təbabətdə, farmakologiyada, yeyinti sənayesində və s. geniş istifadə olunur [168, s.64]. PEQ suda həll olduqda, PEQ makromolekulları ilə su molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsir hesabına həm suyun strukturu, həm də makromolekulun konformasiyası və ölçüsü dəyişir. Ədəbiyyatda müxtəlif fraksiyalı PEQ-in sulu məhlulunun tədqiqinə dair kifayət qədər işlər var [241, s.431], [284, s.859]. Lakin, PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə kiçikmolekullu birləşmələrin təsirinə çox az rast gəlinir.

Məqsədimiz, su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicilərdə PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirmək, ölçülərini qiymətləndirmək, məhluldakı zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini aydınlaşdırmaq, həmçinin makromolekulun konformasiyasına, ölçülərinə və qarşılıqlı təsirinin intensivliyinə qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) təsirini müəyyənləşdirməkdir. Bu məqsədlə su-PEQ-qələvi sistemlərinin 293.15K temperaturda, qələvilərin 0-0.05 molyar hissə, PEQ-in 0-5q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüyü ölçülmüşdür (cədvəl 5.2.1 - cədvəl 5.2.3). İşdə PEQ-in molekul kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000q/mol olan fraksiyaları götürülmüşdür. Təcrübi qiymətlər əsasında 293.15K temperatur və baxılan konsentrasiyalar intervalında tədqiq olunan məhlulların xarakteristik özlülüyü

Su-PEQ-LiOH sistemlərinin kinematik özlülüyünün (ν , mm²/san) PEQ-in (c) və LiOH-ın (x) konsentrasiyalarından asılılığı (T=293.15 K).

x	$c, q/dl$					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)-LiOH						
0	1.0038	1.044	1.099	1.158	1.240	1.330
0.01	1.140	1.184	1.238	1.305	1.389	1.493
0.02	1.301	1.347	1.410	1.474	1.572	1.667
0.03	1.493	1.547	1.615	1.701	1.808	1.933
0.04	1.745	1.803	1.881	1.979	2.091	2.213
0.05	2.045	2.112	2.195	2.303	2.423	2.588
Su-PEQ (1500)-LiOH						
0	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
0.01	1.140	1.199	1.277	1.366	1.479	1.609
0.02	1.301	1.365	1.449	1.555	1.663	1.804
0.03	1.493	1.562	1.653	1.745	1.895	2.043
0.04	1.745	1.820	1.920	2.035	2.180	2.346
0.05	2.045	2.128	2.239	2.367	2.528	2.711
Su-PEQ (3000)-LiOH						
0	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
0.01	1.140	1.221	1.321	1.450	1.579	1.749
0.02	1.301	1.390	1.497	1.635	1.773	1.956
0.03	1.493	1.589	1.705	1.854	2.005	2.203
0.04	1.745	1.848	1.978	2.142	2.308	2.525
0.05	2.045	2.162	2.303	2.485	2.669	2.910
Su-PEQ (4000)-LiOH						
0	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
0.01	1.140	1.239	1.362	1.495	1.674	1.855
0.02	1.301	1.410	1.540	1.692	1.876	2.071
0.03	1.493	1.610	1.752	1.916	2.115	2.327
0.04	1.745	1.876	2.030	2.211	2.430	2.649
0.05	2.045	2.188	2.361	2.561	2.804	3.062
Su-PEQ (6000)-LiOH						
0	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
0.01	1.140	1.294	1.487	1.746	2.002	2.337
0.02	1.301	1.460	1.659	1.900	2.171	2.485
0.03	1.493	1.649	1.858	2.097	2.338	2.669
0.04	1.745	1.921	2.131	2.405	2.672	3.011
0.05	2.045	2.223	2.447	2.692	3.019	3.345

Su-PEQ-NaOH sistemlərinin kinematik özlülüyünün (ν , mm²/san) PEQ-in (c) və NaOH-ın (x) konsentrasiyalarından asılılığı (T=293.15 K).

x	$c, q/dl$					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)-NaOH						
0	1.0038	1.044	1.099	1.158	1.240	1.330
0.01	1.100	1.143	1.203	1.277	1.360	1.452
0.02	1.194	1.239	1.294	1.369	1.453	1.565
0.03	1.352	1.403	1.467	1.557	1.643	1.769
0.04	1.507	1.560	1.627	1.716	1.808	1.938
0.05	1.695	1.752	1.823	1.921	2.018	2.157
Su-PEQ (1500)-NaOH						
0	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
0.01	1.100	1.158	1.234	1.322	1.433	1.560
0.02	1.194	1.253	1.334	1.420	1.546	1.678
0.03	1.352	1.415	1.502	1.594	1.728	1.867
0.04	1.507	1.576	1.667	1.772	1.905	2.056
0.05	1.695	1.769	1.867	1.980	2.123	2.285
Su-PEQ (3000)-NaOH						
0	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
0.01	1.100	1.181	1.278	1.404	1.531	1.698
0.02	1.194	1.275	1.376	1.485	1.635	1.794
0.03	1.352	1.437	1.540	1.670	1.803	1.965
0.04	1.507	1.604	1.720	1.870	2.021	2.220
0.05	1.695	1.799	1.924	2.085	2.248	2.462
Su-PEQ (4000)-NaOH						
0	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
0.01	1.100	1.202	1.322	1.477	1.633	1.831
0.02	1.194	1.297	1.422	1.566	1.742	1.928
0.03	1.352	1.463	1.605	1.757	1.928	2.141
0.04	1.507	1.625	1.767	1.932	2.133	2.345
0.05	1.695	1.822	1.975	2.152	2.367	2.596
Su-PEQ (6000)-NaOH						
0	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
0.01	1.100	1.256	1.459	1.681	1.969	2.274
0.02	1.194	1.338	1.519	1.712	1.978	2.259
0.03	1.352	1.515	1.728	1.965	2.276	2.603
0.04	1.507	1.675	1.880	2.139	2.403	2.740
0.05	1.695	1.863	2.073	2.302	2.602	2.910

**Su-PEQ-KOH sistemlərinin kinematik özlülüyünün (ν , mm²/san)
PEQ-in (c) və KOH-ın (x) konsentrasiyalarından asılılığı (T=293.15 K).**

x	$c, q/dl$					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)-KOH						
0	1.0038	1.044	1.099	1.158	1.240	1.330
0.01	1.050	1.091	1.143	1.219	1.286	1.391
0.02	1.084	1.125	1.185	1.243	1.339	1.429
0.03	1.111	1.154	1.206	1.285	1.358	1.457
0.04	1.154	1.197	1.257	1.317	1.411	1.504
0.05	1.199	1.242	1.294	1.372	1.438	1.541
Su-PEQ (1500)-KOH						
0	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
0.01	1.050	1.106	1.181	1.267	1.376	1.499
0.02	1.084	1.141	1.217	1.305	1.415	1.541
0.03	1.111	1.169	1.246	1.335	1.446	1.574
0.04	1.154	1.213	1.292	1.382	1.496	1.626
0.05	1.199	1.260	1.340	1.432	1.548	1.681
Su-PEQ (3000)-KOH						
0	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
0.01	1.050	1.130	1.224	1.350	1.471	1.633
0.02	1.084	1.164	1.261	1.386	1.512	1.677
0.03	1.111	1.192	1.290	1.417	1.544	1.712
0.04	1.154	1.237	1.334	1.465	1.596	1.772
0.05	1.199	1.284	1.386	1.517	1.650	1.825
Su-PEQ (4000)-KOH						
0	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
0.01	1.050	1.146	1.263	1.390	1.562	1.736
0.02	1.084	1.182	1.301	1.438	1.604	1.781
0.03	1.111	1.210	1.330	1.459	1.645	1.821
0.04	1.154	1.255	1.378	1.520	1.692	1.874
0.05	1.199	1.302	1.427	1.572	1.748	1.934
Su-PEQ (6000)-KOH						
0	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
0.01	1.050	1.201	1.386	1.625	1.872	2.189
0.02	1.084	1.231	1.417	1.633	1.889	2.199
0.03	1.111	1.264	1.453	1.695	1.942	2.252
0.04	1.154	1.306	1.483	1.722	1.960	2.282
0.05	1.199	1.350	1.533	1.767	2.012	2.313

$[\eta]$, Haggins sabiti (K_H), Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametri, polietilenqlikol makromolekulunun şişmə əmsalı (β), θ -həllədicidə xarakteristik özlülüüyü ($[\eta]_\theta$), məhlulda ($\langle h \rangle$) və θ -həllədicidə ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, məhlulda (A) və θ -həllədicidə (A_θ) Kun seqmentinin uzunluğu təyin edilmişdir və bu kəmiyyətlərin qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Məhlulların xarakteristik özlülüüyü, axın zamanı ayrı-ayrı polimer makromolekullarının fırlanması nəticəsində yaranır və həllədicə mühitində fırlanma nəticəsində baş verən enerji itkilərini xarakterizə edir [9, s.146]. Xarakteristik özlülük, polimer məhlullarının fiziki kimyasında fundamental anlayışlardan hesab edilir və izolə olunmuş makromolekulların bir sıra xüsusiyyətlərinin (konformasiyasının, ölçülərinin, mütəhərriqliyinin və s.) müəyyən edilməsində istifadə olunur [158, s.1605]. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərə uyğun məhlulların xarakteristik özlülüüyünün qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından asılılığı cədvəl 5.2.4-də göstərilmişdir. Cədvəl 5.2.4-dən göründüyü kimi, xarakteristik özlülüüyün qiyməti PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə azalır. Paraqraf 2.8-də göstərdiyimiz kimi, xarakteristik özlülük makromolekulun ölçülərilə düz mütənasibdir ($[\eta] \sim \langle h \rangle^3$) [91, s.58]. Molekul kütləsinin artması ilə həm PEQ makromolekulunun ölçüsünün böyüməsi, həm də daha çox su molekulları ilə qaşılıqlı təsirdə olması (hidrogen rabitəsi ilə) nəticəsində onun mühitdə fırlanması çətinləşir və bu səbəbdən xarakteristik özlülük artır. Güman edirik ki, götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün xarakteristik özlülüüyün qələvilərin konsentrasiyasından asılı olaraq azalması konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun həcmnin kiçilməsi nəticəsində olur. Belə ki, qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə məhlulun özlülüüyünün artmasına (cədvəl 5.2.1 - cədvəl 5.2.3) baxmayaraq, PEQ makromolekulunun həcmi kiçildiyindən, nəticədə makromolekulun mühitdə fırlanması asanlaşır. Xarakteristik özlülüüyün qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı onu göstərir ki, konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun konformasiyası və ölçüləri dəyişir [91, s.60].

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]$, dl/g) və Haggins sabitinin (K_H) qələvilərin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15$ K).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
Su-PEQ-LiOH					
$[\eta]$, dl/g					
0	0.0341	0.0471	0.0675	0.0837	0.1343
0.01	0.0318	0.0443	0.0623	0.0770	0.1167
0.02	0.0304	0.0429	0.0602	0.0746	0.1077
0.03	0.0298	0.0388	0.0564	0.0698	0.0945
0.04	0.0286	0.0367	0.0519	0.0674	0.0899
0.05	0.0271	0.0347	0.0502	0.0623	0.0771
K_H					
0	5.269	3.627	1.998	1.433	1.117
0.01	5.770	3.834	2.279	1.633	1.371
0.02	5.633	3.742	2.209	1.578	1.285
0.03	6.468	4.557	2.397	1.724	1.403
0.04	6.284	5.083	2.766	1.618	1.370
0.05	6.840	5.035	2.699	1.920	1.698
Su-PEQ-NaOH					
$[\eta]$, dl/g					
0.01	0.0339	0.0451	0.0645	0.0822	0.1251
0.02	0.0306	0.0417	0.0592	0.0769	0.1057
0.03	0.0315	0.0395	0.0561	0.0751	0.1051
0.04	0.0294	0.0391	0.0565	0.0697	0.0987
0.05	0.0281	0.0373	0.0538	0.0668	0.0882
K_H					
0.01	5.403	3.771	2.097	1.488	1.134
0.02	6.552	4.516	2.325	1.568	1.286
0.03	5.969	4.688	2.206	1.457	1.456
0.04	6.262	4.377	2.352	1.717	1.326
0.05	6.541	4.611	2.494	1.778	1.424
Su-PEQ-KOH					
$[\eta]$, dl/g					
0.01	0.0325	0.0457	0.0670	0.0810	0.1252
0.02	0.0320	0.0450	0.0648	0.0807	0.1182
0.03	0.0323	0.0447	0.0639	0.0783	0.1213
0.04	0.0317	0.0438	0.0621	0.0783	0.1138
0.05	0.0303	0.0436	0.0622	0.0765	0.1107
K_H					
0.01	6.028	3.818	1.941	1.509	1.161
0.02	6.243	3.880	2.102	1.477	1.233
0.03	5.747	3.848	2.138	1.615	1.145
0.04	5.753	3.936	2.287	1.533	1.192
0.05	5.722	3.838	2.147	1.585	1.224

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində olan zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirlərin intensivliyini xarakterizə etmək üçün müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərə uyğun məhlulların Haggins sabitinin qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı təyin edilmişdir (cədvəl 5.2.4). Cədvəl 5.2.4-dən görüldüyü kimi, Su-PEQ-qələvi sistemlərində Haggins sabitinin qiyməti PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə azalır, qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə artır. Molekul kütləsinin artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, su-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemləri, nisbətən böyük molekul kütləli PEQ üçün daha yaxşı həlledicidir. Yəni, molekul kütləsinin artması ilə PEQ-in su-qələvi sistemində həllolması yaxşılaşır. Bunu su molekulları ilə PEQ makromolekulları arasında mövcud olan qarşılıqlı təsirlər nəticəsində yaranan PEQ makromolekullarının hidratlaşması prosesi ilə izah etmək olar. Cədvəl 5.1.10-dan əyani olaraq görünür ki, molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun ətrafında toplanan su molekullarının sayı da artır, bu da Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin artması onu göstərir ki, konsentrasiyanın artması ilə PEQ-in su-qələvi sistemlərində həllolması pisləşir. Bu yəqin ki, məhlulda qələvi ionlarının (uyğun olaraq Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^-) hidratlaşması hesabına olur. Belə ki, su-PEQ sistemlərində yalnız PEQ makromolekulları hidratlaşırdısa, su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində həm PEQ makromolekulları, həm də uyğun olaraq Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^- ionları da hidratlaşırlar. Həmçinin PEQ makromolekulu ilə müqayisədə ionlar daha yaxşı hidratlaşırlar, bu da suyla müqayisədə polimerin su-qələvi sistemlərində həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur. Bu səbəblərdən qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə məhlulda ionların sayının artması PEQ-in su-qələvi sistemlərində həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur. Doğrudan da cədvəl 5.3.3-dən görünür ki, Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionları bir-birindən fərqlənən müəyyən sayda hidratlaşma ədədinə malikdirlər.

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində PEQ makromolekulunun formasını müəyyənləşdirmək və bu formaya bir sıra qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) təsirini öyrənmək üçün, 293.15 K temperaturda və qələvilərin müxtəlif

konsentrasiyalarında tədqiq olunan məhlullar üçün Mark-Kun-Hauvink düsturuna [6, s.235] daxil olan α parametrinin qiyməti təyin edilmişdir (cədvəl 5.2.5).

Cədvəl 5.2.5

**Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində
Mark-Kun-Hauvink düsturundakı α parametrinin qələvilərin
konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 K$).**

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Su-PEQ-LiOH						
α	0.715	0.681	0.667	0.629	0.627	0.584
Su-PEQ-NaOH						
α	0.715	0.693	0.669	0.658	0.650	0.624
Su-PEQ-KOH						
α	0.715	0.708	0.693	0.693	0.678	0.683

Cədvəl 5.2.5-dən göründüyü kimi, α parametri 293.15 K temperaturda və qələvilərin baxdığımız konsentrasiya intervalında su-PEQ-LiOH sistemi üçün (0.58-0.72), su-PEQ-NaOH sistemi üçün (0.62-0.72), su-PEQ-KOH sistemi üçün isə (0.68-0.72) intervalında qiymətlər alır. Bu qiymətlər aralığı isə onu göstərir ki, PEQ makromolekulu su-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır. Yəni, PEQ makromolekulu su-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) mühitində, yaxşı həlledicidə mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasına malikdir. Cədvəl 5.2.5-dən görünür ki, α parametri qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə qismən azalır. Bu isə onu göstərir ki, məhlulda qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə, az da olsa bu makromolekulyar yumaq yığılır [287, s.32].

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]$) qiymətlərinə əsasən (cədvəl 5.2.4) PEQ-in tədqiq olunan sistemə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyü ($[\eta]_\theta$) təyin olunmuşdur (cədvəl 5.2.6). Cədvəl 5.2.6-dan görünür ki, PEQ-in θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyünün qiyməti həm PEQ-in molekul kütləsinin, həm də qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə artır. PEQ-in θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyünün PEQ-in molekul kütləsindən asılı olaraq dəyişməsinə həlledici su-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) olduqda xarakteristik

Cədvəl 5.2.6.

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həlledicilərdə müxtəlif molekul kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]_0, dl/g$) və PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının (β) qələvilərin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 K$).

x	PEQ(1000)	PEQ(1500)	PEQ(3000)	PEQ(4000)	PEQ(6000)
Su-PEQ-LiOH					
$[\eta]_0, dl/g$					
0	0.0212	0.0259	0.0367	0.0423	0.0519
0.01	0.0226	0.0277	0.0392	0.0452	0.0554
0.02	0.0231	0.0283	0.0400	0.0462	0.0565
0.03	0.0241	0.0295	0.0417	0.0482	0.0590
0.04	0.0228	0.0280	0.0396	0.0457	0.0560
0.05	0.0243	0.0297	0.0420	0.0485	0.0594
β					
0	1.173	1.220	1.226	1.255	1.373
0.01	1.120	1.170	1.167	1.194	1.282
0.02	1.096	1.149	1.146	1.173	1.240
0.03	1.073	1.096	1.106	1.132	1.170
0.04	1.078	1.095	1.095	1.139	1.171
0.05	1.037	1.053	1.061	1.087	1.091
Su-PEQ-NaOH					
$[\eta]_0, dl/g$					
0.01	0.0224	0.0274	0.0388	0.0448	0.0548
0.02	0.0228	0.0279	0.0395	0.0456	0.0559
0.03	0.0226	0.0276	0.0391	0.0451	0.0553
0.04	0.0226	0.0277	0.0392	0.0453	0.0555
0.05	0.0234	0.0287	0.0406	0.0469	0.0574
β					
0.01	1.148	1.180	1.185	1.224	1.316
0.02	1.102	1.142	1.144	1.190	1.237
0.03	1.117	1.126	1.128	1.185	1.238
0.04	1.091	1.122	1.129	1.154	1.212
0.05	1.062	1.092	1.099	1.125	1.154
Su-PEQ-KOH					
$[\eta]_0, dl/g$					
0.01	0.0216	0.0265	0.0374	0.0432	0.0529
0.02	0.0226	0.0277	0.0392	0.0452	0.0554
0.03	0.0220	0.0269	0.0381	0.0440	0.0539
0.04	0.0230	0.0281	0.0398	0.0459	0.0563
0.05	0.0225	0.0276	0.0390	0.0450	0.0552
β					
0.01	1.146	1.199	1.214	1.233	1.333
0.02	1.123	1.175	1.183	1.213	1.287
0.03	1.137	1.184	1.188	1.212	1.311
0.04	1.113	1.159	1.160	1.195	1.265
0.05	1.104	1.165	1.168	1.193	1.261

özlülüyün molekul kütləsindən asılılığına anoloji izah etmək olar. Məlumdur ki, θ -həlledici-PEQ sistemində mümkün ola biləcək bütün qarşılıqlı təsirlər bir-birini kompensasiya etdiyindən, θ -həlledicidə polimer makromolekulları həyacanlanmamış olur və bu hal üçün $\alpha = 0.5$ olur [6, s.236]. Güman edirik ki, götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün uyğun olaraq LiOH-ın, NaOH-ın və KOH-ın konsentrasiyasının artması ilə $[\eta]_{\theta}$ -nin artması molekulyar yumağın həcmnin ($[\eta]_{\theta} \sim \langle h_{\theta} \rangle^3$) və θ -həlledici mühütün özlülüyünün qismən artması nəticəsində olur.

Cədvəl 5.2.5-dən görüldüyü kimi, su-PEQ-qələvi sistemləri üçün baxılan bütün hallarda $\alpha > 0.5$ olur. Bu isə o, deməkdir ki, PEQ makromolekulyar yumağının həcmi ideal olmayan həlledicilərdə (su-PEQ-qələvi sistemləri) ideal həlledicilərə (θ -həlledici) nisbətən böyük olacaq. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemləri üçün $[\eta]$ və $[\eta]_{\theta}$ -nin qiymətlərinə əsasən PEQ makromolekulyar yumağının şişmə əmsalı (β) təyin olunmuşdur (cədvəl 5.2.6). Cədvəl 5.2.6-dan görünür ki, baxılan bütün hallarda $\beta > 1$ olur və PEQ makromolekulunun su-qələvi sistemində şişmə əmsalı PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, məhlulda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasının artması ilə azalır. PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə β - nin artması yəqin ki, PEQ-in hidratlaşması (hidrogen rabitəsi ilə) ilə əlaqədardır. Belə ki, molekul kütləsi nisbətən böyük olan PEQ daha çox hidratlaşır [90, s.1915]. Məhlulda qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə β -nin azalması çox güman ki, məhlulda qələvilərin ionlarının (uyğun olaraq Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^-) hidratlaşması, mühütün özlülüyünün artması və makromolekulun konformasiya çevrilməsi (α -nın qiyməti azalır) ilə bağlıdır. Doğrudan da cədvəl 4.2.4 və 5.1.10-a əsasən deyə bilərik ki, götürülmüş eyni hal üçün PEQ makromolekullarının hidratlaşması su-PEQ-qələvi sistemlərində su-PEQ sistemlərinə nisbətən zəif olur. Yəni, $N_h(\text{su-PEQ-qələvi}) < N_h(\text{su-PEQ})$ olur. Qeyd edək ki, müxtəlif həlledicilərdə molekulyar yumaqların ölçüləri eyni olmadığına görə məhlulların xarakteristik özlülükləri fərqli qiymətlərə malik olurlar. Yaxşı həlledicilərdə xarakteristik özlülüyün qiyməti daha böyük olduğundan, molekulyar yumaq yaxşı həlledicilərdə pis həlledicilərə nisbətən daha çox şişir [6, s.272-276], [109, s.24].

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində həyacanlanmış ($\langle h \rangle$) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə həyacanlanmamış ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ makromolekullarının ölçülərini qiymətləndirmək və bu ölçülərə qələvilərin təsirini öyrənmək üçün 293.15K temperaturda və qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) müxtəlif konsentrasiyalarında PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə hesablanmışdır (cədvəl 5.2.7). Cədvəl 5.2.7-dən göründüyü kimi, həyacanlanmış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, məhlulda qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə azalır [89, s.938]. Lakin, həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə həm PEQ-in molekul kütləsinin, həm də məhlulda qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə artır [91, s.61]. Molekul kütləsinin artması ilə $\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$ kəmiyyətlərinin artması molekulyar yumağın həcmnin böyüməsi ilə əlaqədardır. Güman edirik ki, qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə $\langle h \rangle$ -in azalması PEQ-in hidratlaşma ədədinin azalması (cədvəl 5.1.10) və molekulyar yumağın həcmnin kiçilməsilə, $\langle h_\theta \rangle$ -nin artması isə molekulyar yumağın həcmnin böyüməsilə ($[\eta]_\theta$ artır) əlaqədardır.

Polimerləri xarakterizə edən ən mühim xüsusiyyətlərindən biri də onun zəncirinin mütəhərrikliyidir [89, s.938]. Mütəhərriklik polimerlərin əsas makroskopik xassələrini müəyyən edir. Polimer zəncirinin mütəhərrikliyi, ayrı-ayrı məqaların istilik hərəkətinin və xarici sahənin təsiri nəticəsində onun hissələrinin öz formasını dəyişdirməsi qabiliyyətidir [5, s.15]. Polimerin bu xassəsi onun makromolekullarının ayrı-ayrı daxili hissələrinin fırlanması hesabına yaranır [11, s.10], [107, s.96]. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində həyacanlanmış (A) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə həyacanlanmamış (A_θ) PEQ makromolekulunun zəncirinin sərtliyini və mütəhərrikliyini müəyyənləşdirmək və buna qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) təsirini öyrənmək üçün 293.15K temperaturda və qələvilərin müxtəlif konsentrasiyalarında PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu təyin edilmişdir (cədvəl 5.2.8).

Cədvəl 5.2.7

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədiciləridə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin ($\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$, Å) qələvilərin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15K$).

x	PEQ(1000)	PEQ(1500)	PEQ(3000)	PEQ(4000)	PEQ(6000)
Su-PEQ-LiOH					
$\langle h \rangle$, Å					
0	25.33	32.28	45.86	54.21	72.67
0.01	24.74	31.63	44.65	52.74	69.34
0.02	24.37	31.30	44.13	52.18	67.52
0.03	24.21	30.27	43.20	51.05	64.64
0.04	23.88	29.72	42.02	50.46	63.56
0.05	23.45	29.16	41.54	49.15	60.40
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0	21.60	26.46	37.42	43.20	52.91
0.01	22.08	27.04	38.24	44.16	54.08
0.02	22.24	27.23	38.51	44.47	54.46
0.03	22.56	27.63	39.07	45.11	55.25
0.04	22.16	27.14	38.38	44.32	54.28
0.05	22.61	27.69	39.16	45.21	55.38
Su-PEQ-NaOH					
$\langle h \rangle$, Å					
0.01	25.27	31.81	45.17	53.90	70.97
0.02	24.42	30.99	43.90	52.71	67.09
0.03	24.66	30.45	43.11	52.30	66.94
0.04	24.11	30.35	43.22	51.02	65.58
0.05	23.74	29.88	42.53	50.29	63.16
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0.01	22.01	26.96	38.12	44.02	53.91
0.02	22.15	27.13	38.36	44.30	54.26
0.03	22.07	27.03	38.23	44.14	54.06
0.04	22.09	27.06	38.27	44.19	54.12
0.05	22.34	27.37	38.70	44.69	54.73
Su-PEQ-KOH					
$\langle h \rangle$, Å					
0.01	24.92	31.95	45.74	53.63	70.99
0.02	24.79	31.79	45.24	53.57	69.64
0.03	24.87	31.73	45.04	53.03	70.24
0.04	24.72	31.52	44.60	53.03	68.76
0.05	24.35	31.47	44.63	52.63	68.13
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0.01	21.75	26.64	37.67	43.50	53.27
0.02	22.08	27.04	38.25	44.16	54.09
0.03	21.88	26.80	37.90	43.76	53.60
0.04	22.20	27.19	38.45	44.40	54.37
0.05	22.05	27.01	38.19	44.10	54.01

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədiciləridə Kun seqmentinin uzunluğunun (A və A_θ , Å) qələvilərin konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15\text{ K}$).

x	PEQ(1000)	PEQ(1500)	PEQ(3000)	PEQ(4000)	PEQ(6000)	$A_\theta, \text{Å}$
	$A, \text{Å}$					
Su-PEQ-LiOH						
0	11.96	12.95	13.07	13.70	16.41	8.70
0.01	11.41	12.44	12.39	12.97	14.94	9.09
0.02	11.07	12.18	12.10	12.69	14.17	9.22
0.03	10.93	11.39	11.60	12.15	12.98	9.49
0.04	10.63	10.98	10.97	11.87	12.55	9.15
0.05	10.26	10.57	10.73	11.26	11.33	9.53
Su-PEQ-NaOH						
0.01	11.91	12.58	12.68	13.54	15.65	9.03
0.02	11.12	11.94	11.98	12.95	13.99	9.15
0.03	11.34	11.52	11.55	12.75	13.93	9.08
0.04	10.83	11.45	11.61	12.13	13.36	9.10
0.05	10.51	11.10	11.24	11.79	12.40	9.31
Su-PEQ-KOH						
0.01	11.58	12.69	13.00	13.41	15.66	8.82
0.02	11.46	12.56	12.72	13.38	15.07	9.09
0.03	11.53	12.51	12.61	13.11	15.33	8.93
0.04	11.39	12.35	12.36	13.11	14.69	9.19
0.05	11.05	12.31	12.38	12.91	14.42	9.07

Cədvəl 5.2.8-dən göründüyü kimi, su-PEQ-qələvi sistemlərində həyacanlanmış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, məhlulda qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə azalır. θ -həllədicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu isə PEQ-in molekul kütləsindən asılı deyil və qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə artır (cədvəl 5.2.8). Kun seqmentinin qiymətlərinə əsasən su-PEQ-qələvi sistemləri üçün baxdığımız bütün hallarda PEQ-i mütəhərrik polimer hesab etmək olar. Qeyd edək ki, daha çox mütəhərrik zəncirə malik olan polimerlərin Kun seqmentinin uzunluğu kiçik, sərt zəncirli polimerlərin isə Kun seqmentinin uzunluğu böyük olur [6, s.33]. PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə məhlulda PEQ makromolekulunun polyarlığı artır [41, s.981] və daha çox su molekulu ilə hidrogen

rabitəsi əmələ gətirir, nəticədə su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir müəyyən qədər güclənir. Ehtimal edirik ki, bu səbəbdən su-qələvi sistemlərində molekul kütləsinin artması ilə A artır. θ -həllədicidə polimer və həllədicilərin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi dəyişmədiyindən A_θ PEQ-in molekul kütləsindən asılı olmur. Qeyd edək ki, Kun seqmentinin uzunluğu polimer makromolekulunda təkrarlanan halqanın kontur uzunluğundan (l_0) fərqlənir və bu fərq müxtəlif seqmentlər üçün həllolma istiliyindən və entropiyasından asılı olaraq müxtəlif olur [6, s.238-239].

Su-PEQ sisteminə qələvi (LiOH, NaOH, KOH) əlavə etdikdə qələvilərin ionları (uyğun olaraq Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^-) hidratlaşır (cədvəl 5.3.3), PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi azalır (cədvəl 5.1.10), ölçüləri kiçilir (cədvəl 5.2.7) və polyarlılığı azalır, nəticədə su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər zəifləyir. Güman edirik ki, bu səbəbdən su-PEQ-qələvi sistemlərində qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə PEQ makromolekulunun mütəhərrikliyi artır, yəni A azalır. θ -həllədiciyə isə qələvi (LiOH, NaOH, KOH) əlavə etdikdə PEQ makromolekulunun ölçüləri böyüyür (cədvəl 5.2.7) və polyarlılığı artır, nəticədə θ -həllədicilərin və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nisbətən güclənir. Güman edirik ki, bu səbəbdən θ -həllədicilərin-PEQ-qələvi sistemlərində qələvilərin konsentrasiyasının artması ilə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun mütəhərrikliyi azalır, yəni A_θ artır.

5.3. Su-PEQ-qələvi sistemlərində ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionların hidratlaşma ədədləri

Polimerlərin biokimyəvi eksperimental praktikada ən geniş istifadə olunan nümayəndələrindən biri PEQ və onun törəmələridir [199, s.57], [305, s.15784]. PEQ bütün molekulyar kütləli fraksiyaları suda yaxşı həll olan sintetik polimerdir. Kimyəvi təbiətinə görə PEQ, molekulunun kənarlarında hidrosil qrupları olan iondaşmayan xətti poliefirdir. PEQ-in sulu məhlulları digər sintetik polimerlərin

suda məhlullarından nisbətən kiçik sıxlığı ilə fərqlənir. PEQ və onun müxtəlif fraksiyaları zülalların çökdürülməsində, nuklein turşularının və polinukleotidlərin konformasiya dəyişmələrində, ikifazlı su-polimer sistemlərinin yaranmasında və s. geniş istifadə olunurlar [216, s.2567], [346, s.113]. Əksər hallarda fərz edilir ki, PEQ-in bioloji effektləri onun bioloji sistemlərdə su mühitinin xassəsinə göstərdiyi təsirlə əlaqədardır [152, s.14426], [282, s.203].

Məlumdur ki, canlı orqanizmdə gedən bütün bioloji proseslərdə bir sıra ionlar (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , I^- və s.) vacib rol oynayırlar. Misal olaraq göstərmək olar ki, Li^+ ionu hüceyrənin ion balansına bir başa təsir edir, Na^+ ionu orqanizmdə turşu-qələvi balansını saxlayır, qan təzyiqini, sinirlərin və əzələlərin fəaliyyətini, zülalların sintezini tənzimləyir, K^+ ionu ürəyin və sinir sisteminin fəaliyyətində həlledici rola malikdir, həmçinin Na^+ və K^+ ionları hüceyrə membranında natrium-kalium nasosu kimi əhəmiyyətli funksya yerinə yetirir. Su-PEQ sisteminə qələvi və ya qeyri üzvi duz əlavə etdikdə dissosiasiya nəticəsində yaranan müsbət və mənfi yüklü ionlar PEQ və su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar və məhlulun yeni strukturu yaranır [146, s.127], [273, s.340]. Belə struktur dəyişmələrinin öyrənilməsində su-PEQ-qələvi sistemlərinin reoloji və həcmi xassələri ilə yanaşı elektrik keçiricilik xassələrinin tədqiqi də zəruridir.

Əvvəlki paraqraflarda gördük ki, suya və su-PEQ sistemlərinə əlavə edilən qələvilər suyun və məhlulun strukturunu, həmçinin PEQ makromolekulunun konformasiyasını və ölçülərini dəyişdirir. Bunun da nəticəsində sulu məhlullarda gedən proseslərdə suyun müdaxilə və iştirak etmə dərəcəsi dəyişir. Qeyd edək ki, suyun strukturu su molekullarının orta kinetik enerjisi, molekullararası hidrogen rabitələrinin enerjisi, bu rabitələrin uzunluğu, sıxlığı, paylanma konfigurasiyası və s. bu kimi bir çox molekulyar tərtibli parametrlərin toplusu ilə təyin olunur. Elektrolitlərin elektrik keçiriciliyini tədqiq etməklə sistemin mikroskopik mənzərəsini təsəvvür etməyə imkan verən bir sıra kəmiyyətləri təyin etmək mümkündür. Paraqraf 3.5-də qələvi metal hidrosidlərinin (LiOH , NaOH , KOH) sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliklərinin təcrübi qiymətləri əsasında Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- ionlarının suda müxtəlif temperaturlarda ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərini, effektiv

radiuslarını, hidratlaşma ədədlərini və ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərini təyin etdik və bu kəmiyyətlərin temperaturdan asılılıqlarını müqayisəli təhlil etdik. Bu paragrafda isə Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- ionlarının su-PEQ sistemində ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərinin, effektiv radiuslarının, hidratlaşma ədədlərinin və ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan asılılıqlarını müqayisəli təhlil edəcəyik və bu kəmiyyətlərə PEQ-in təsirini aydınlaşdırmağa çalışacağıq.

Təcrübədə su-PEQ-qələvi sistemlərinin 283.15-333.15K temperatur və qələvilərin (LiOH , NaOH , KOH) 0.001-0.01 mol/l konsentrasiya intervalında xüsusi elektrik keçiricilikləri (σ) ölçülmüşdür (cədvəl 5.3.1) və molyar elektrik keçiricilikləri ($\Lambda_m = \sigma/c$) hesablanmışdır (cədvəl 5.3.2). Tədqiqat zamanı PEQ-in molekul kütləsi 4000 q/mol olan fraksiyasına baxılmışdır və bütün məhlullarda PEQ-in molyar hissəsi $x_{\text{PEQ}} = 0.0002$ götürülmüşdür. Molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığına Kolrauş qanununu [140, s.763] tətbiq etməklə molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri təyin edilmişdir (cədvəl 5.3.2). O cümlədən, elektrolitlərdə kationların və anionların elektrik keçiriciliyinin additivlik qanunundan [10, s.38] istifadə edərək müxtəlif temperaturlarda ionların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri müəyyən edilmişdir (cədvəl 5.3.3). İonların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri əsasında tədqiq olunan qələvilərin ionlarının (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) su-PEQ sistemində müxtəlif temperaturlarda effektiv radiusları (r_{ef}), hidratlaşma ədədləri (N_h), ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjiləri ($\Delta G_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entalpiyaları ($\Delta H_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entropiyaları ($\Delta S_\lambda^\ddagger$) təyin edilmişdir (cədvəl 5.3.3 və cədvəl 5.3.4).

Qələvilərin PEQ-in sulu məhluluna daxil edilməsi qələvi metal ionlarının PEQ-in polyar qrupları ilə birbaşa ion-dipol qarşılıqlı təsirləri və PEQ makromolekulunda baş verən konformasiya dəyişiklikləri hesabına PEQ-lə suyun qarşılıqlı təsirlərinə əsaslı təsir göstərə bilər. Bu da özlü axının və ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin, PEQ makromolekulunun və ionların hidratlaşma ədədlərinin, ionların effektiv radiuslarının və s. qiymətlərində özünü biruzə verir. Cədvəl 5.3.3-dən görüldüyü kimi, temperaturun artması ilə

Su-PEQ-qələvi sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və qələvilərin müxtəlif konsentrasiyalarında (c) xüsusi elektrik keçiriciliyi ($\sigma \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ($x_{\text{PEQ}}=0.0002$)

T, K	c, mol/l				
	0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-PEQ (4000)-LiOH					
283.15	11.966	35.225	57.611	89.12	110.51
288.15	13.733	40.558	66.575	103.76	129.20
293.15	15.575	46.087	75.918	119.54	148.72
298.15	17.369	51.461	84.924	134.51	167.01
303.15	19.193	56.883	94.273	149.27	185.92
308.15	21.015	62.493	103.52	164.48	204.94
313.15	22.838	67.940	112.81	179.13	223.24
318.15	24.727	73.652	122.41	195.02	242.69
323.15	26.595	79.263	131.75	209.67	261.21
328.15	28.507	84.933	140.74	224.36	279.19
333.15	30.311	90.181	149.45	238.12	296.04
Su-PEQ (4000)-NaOH					
283.15	12.559	36.533	60.125	93.390	115.04
288.15	14.365	42.216	69.612	109.03	134.16
293.15	16.278	47.916	79.053	124.41	154.60
298.15	18.133	53.447	88.346	139.67	173.19
303.15	19.965	58.990	97.541	154.02	191.37
308.15	21.880	64.855	107.43	170.16	211.47
313.15	23.746	70.421	116.43	184.81	229.23
318.15	25.737	76.421	126.41	201.09	250.08
323.15	27.675	82.078	136.19	216.12	268.61
328.15	29.636	87.776	145.62	230.49	286.65
333.15	31.530	93.409	154.63	245.32	304.67
Su-PEQ (4000)-KOH					
283.15	13.807	40.618	66.664	103.95	128.88
288.15	15.802	46.672	76.852	120.55	150.26
293.15	17.823	52.639	86.963	137.37	170.90
298.15	19.810	58.675	97.186	153.73	191.35
303.15	21.793	64.736	107.01	169.73	211.42
308.15	23.854	70.939	117.71	187.02	232.88
313.15	25.872	76.985	127.85	203.09	252.94
318.15	27.975	83.354	138.57	220.56	274.65
323.15	30.063	89.589	148.81	237.01	295.15
328.15	32.222	95.918	159.26	253.82	316.02
333.15	34.273	101.97	169.34	270.19	336.15

Su-PEQ-qələvi sistemlərinin müxtəlif müxtəlif temperatur (T) və qələvilərin müxtəlif konsentrasiyalarında (c) molyar elektrik keçiriciliyi ($\Lambda_m \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) və müxtəlif temperaturlarda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri ($\Lambda_m^0 \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) ($x_{\text{PEQ}}=0.0002$)

T, K	Λ_m^0	c, mol/l				
		0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-PEQ (4000)-LiOH						
283.15	12.462	11.966	11.742	11.522	11.140	11.051
288.15	14.170	13.733	13.519	13.315	12.970	12.920
293.15	15.926	15.575	15.362	15.184	14.943	14.872
298.15	17.681	17.369	17.154	16.985	16.814	16.701
303.15	19.463	19.193	18.961	18.855	18.659	18.592
308.15	21.254	21.015	20.831	20.704	20.560	20.494
313.15	23.073	22.838	22.647	22.562	22.391	22.324
318.15	24.920	24.727	24.551	24.482	24.378	24.269
323.15	26.807	26.595	26.421	26.350	26.209	26.121
328.15	28.767	28.507	28.311	28.148	28.045	27.919
333.15	30.615	30.311	30.060	29.890	29.765	29.604
Su-PEQ (4000)-NaOH						
283.15	13.044	12.559	12.178	12.025	11.674	11.504
288.15	14.818	14.365	14.072	13.922	13.629	13.416
293.15	16.650	16.278	15.972	15.811	15.551	15.460
298.15	18.483	18.133	17.816	17.669	17.459	17.319
303.15	20.343	19.965	19.663	19.508	19.253	19.137
308.15	22.213	21.880	21.618	21.486	21.270	21.147
313.15	24.118	23.746	23.474	23.286	23.101	22.923
318.15	26.055	25.737	25.474	25.282	25.136	25.008
323.15	28.027	27.675	27.359	27.238	27.015	26.861
328.15	30.067	29.636	29.259	29.124	28.811	28.665
333.15	31.995	31.530	31.136	30.926	30.665	30.467
Su-PEQ (4000)-KOH						
283.15	14.274	13.807	13.539	13.333	12.994	12.888
288.15	16.193	15.802	15.557	15.370	15.069	15.026
293.15	18.153	17.823	17.546	17.393	17.171	17.090
298.15	20.118	19.810	19.558	19.437	19.216	19.135
303.15	22.101	21.793	21.579	21.402	21.216	21.142
308.15	24.108	23.854	23.646	23.542	23.378	23.288
313.15	26.135	25.872	25.662	25.570	25.386	25.294
318.15	28.199	27.975	27.785	27.714	27.570	27.465
323.15	30.304	30.063	29.863	29.762	29.626	29.515
328.15	32.477	32.222	31.973	31.852	31.728	31.602
333.15	34.525	34.273	33.990	33.868	33.774	33.615

Su-PEQ sistemlərində Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının müxtəlif temperaturalarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri (λ_{\pm}^0), effektiv radiusları (r_{ef}) və hidratlaşma ədədləri (N_h) ($x_{\text{PEQ}}=0.002$)

T, K	Li^+	Na^+	K^+	OH^-
$\lambda_{\pm}^0 \cdot 10^3, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
283.15	1.849	2.431	3.661	10.613
288.15	2.145	2.793	4.168	12.025
293.15	2.461	3.185	4.688	13.465
298.15	2.789	3.591	5.226	14.892
303.15	3.141	4.021	5.779	16.322
308.15	3.507	4.466	6.361	17.747
313.15	3.892	4.937	6.954	19.181
318.15	4.293	5.428	7.572	20.627
323.15	4.716	5.936	8.213	22.091
328.15	5.151	6.451	8.861	23.616
333.15	5.602	6.982	9.512	25.013
$r_{\text{ef}}, \text{Å}$				
283.15	4.37	3.78	3.15	2.33
288.15	4.31	3.75	3.13	2.31
293.15	4.27	3.72	3.12	2.29
298.15	4.26	3.71	3.13	2.29
303.15	4.23	3.70	3.13	2.28
308.15	4.22	3.70	3.13	2.28
313.15	4.20	3.69	3.14	2.28
318.15	4.19	3.68	3.14	2.28
323.15	4.15	3.66	3.13	2.26
328.15	4.11	3.63	3.12	2.25
333.15	4.02	3.56	3.07	2.23
N_h				
283.15	31.6	20.1	10.9	3.9
288.15	30.4	19.7	10.7	3.8
293.15	29.5	19.2	10.7	3.7
298.15	29.2	19.1	10.7	3.7
303.15	28.7	19.0	10.8	3.6
308.15	28.5	18.9	10.8	3.6
313.15	28.0	18.7	10.8	3.6
318.15	27.8	18.6	10.9	3.6
323.15	27.1	18.3	10.8	3.5
328.15	26.4	17.9	10.6	3.5
333.15	24.5	16.8	10.1	3.3

Su-PEQ sistemlərində Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının müxtəlif temperaturalarda ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_\lambda^\ddagger$) və aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_\lambda^\ddagger$) ($x_{\text{PEQ}}=0.002$)

T. K	Li^+	Na^+	K^+	OH^-
$\Delta G_\lambda^\ddagger$, C/mol				
283.15	12563	11919	10955	8451
288.15	12430	11798	10839	8302
293.15	12312	11684	10742	8172
298.15	12214	11588	10658	8064
303.15	12122	11500	10586	7970
308.15	12042	11423	10518	7890
313.15	11970	11351	10459	7819
318.15	11905	11285	10405	7755
323.15	11844	11226	10354	7697
328.15	11791	11177	10312	7638
333.15	11743	11133	10277	7600
$\Delta H_\lambda^\ddagger$, C/mol				
283.15	20501	19216	17705	17568
288.15	19536	18466	16851	16239
293.15	18684	17778	16099	15090
298.15	17938	17148	15439	14106
303.15	17286	16571	14865	13273
308.15	16722	16044	14369	12577
313.15	16238	15561	13944	12007
318.15	15827	15120	13584	11553
323.15	15484	14718	13285	11204
328.15	15203	14352	13040	10951
333.15	14978	14018	12847	10787
$\Delta S_\lambda^\ddagger$, C/(K·mol)				
283.15	28.04	25.77	23.84	32.20
288.15	24.66	23.14	20.86	27.54
293.15	21.74	20.79	18.27	23.60
298.15	19.20	18.65	16.04	20.27
303.15	17.04	16.73	14.12	17.49
308.15	15.19	14.99	12.50	15.21
313.15	13.63	13.44	11.13	13.37
318.15	12.33	12.05	9.99	11.94
323.15	11.26	10.81	9.07	10.85
328.15	10.40	9.67	8.32	10.10
333.15	9.71	8.66	7.71	9.56

baxılan ionların (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) elektrik keçiricilikləri artır, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri isə çüzi azalır, həmçinin suda olduğu kimi, su-PEQ mühitində də $\lambda_+^0(\text{Li}^+) < \lambda_+^0(\text{Na}^+) < \lambda_+^0(\text{K}^+)$, $r_{ef}(\text{Li}^+) > r_{ef}(\text{Na}^+) > r_{ef}(\text{K}^+)$, $N_h(\text{Li}^+) > N_h(\text{Na}^+) > N_h(\text{K}^+)$ olur. Həmçinin Li^+ , Na^+ və K^+ ionları ilə müqayisədə OH^- ionunun elektrik keçiriciliyi daha böyük, effektiv radiusu və hidratlaşma ədədi isə daha kiçikdir. Temperaturun artması ilə Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının su-PEQ sistemində elektrik keçiriciliklərinin artmasını məhlulun özlülüyünün azalması və ionların yürüklüklərinin artması ilə izah etmək olar. Li^+ , Na^+ , K^+ ionları üçün λ_+^0 , r_{ef} və N_h kəmiyyətlərinin yuxarıdakı ardıcılıqla düzülüşünü ionların hidratlaşması ilə izah etmək olar. Belə ki, ion radiusu kiçik olan ionların səthi yük sıxlığı böyük olduğundan onun ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi daha böyük olur və nəticədə kiçik ionlar daha çox hidratlaşır. Odur ki, ion radiusu kiçik olan Li^+ ionunun (Na^+ və K^+ -la müqayisədə) hidratlaşma ədədi və effektiv radiusu böyük, elektrik keçiriciliyi isə kiçik olur, ion radiusu böyük olan K^+ ionunun (Li^+ və Na^+ -la müqayisədə) hidratlaşma ədədi və effektiv radiusu kiçik, elektrik keçiriciliyi isə böyük olur. OH^- ionu su molekulundan bir o qədər də fərqlənmədiyi üçün Li^+ , Na^+ , K^+ ionlarına nisbətən daha kiçik effektiv radiusa, daha az hidratlaşma ədədinə və daha böyük elektrik keçiriciliyinə malik olur (cədvəl 3.4.3).

Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının su-PEQ sistemində miqrasiya prosesini xarakterizə etmək üçün ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$) temperaturdan asılılığını və bu kəmiyyətlərin hər bir ion üçün təyin edilmiş qiymətlərini müqayisəli şəkildə təhlil edək. Cədvəl 5.3.4-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur oblastında tədqiq olunan ionlar (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) üçün $\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$ parametrləri temperaturun artması ilə azalır və verilmiş temperaturda $\Delta G_\lambda^\ddagger(\text{Li}^+) > \Delta G_\lambda^\ddagger(\text{Na}^+) > \Delta G_\lambda^\ddagger(\text{K}^+)$, $\Delta H_\lambda^\ddagger(\text{Li}^+) > \Delta H_\lambda^\ddagger(\text{Na}^+) > \Delta H_\lambda^\ddagger(\text{K}^+)$, $\Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Li}^+) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{Na}^+) > \Delta S_\lambda^\ddagger(\text{K}^+)$ olur. Verilmiş temperaturda $\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$ və $\Delta S_\lambda^\ddagger$ -nin Li^+ , Na^+ , K^+ sırasına uyğun azalmasını bu ionların effektiv radiuslarının, hidratlaşma ədədlərinin, hidratlaşma enerjilərinin qiymətlərinin uyğun ardıcılıqla

azalması və ionların müsbət (Li^+ , Na^+) və mənfi (K^+) hidratlaşmaya malik olması ilə izah etmək olar [76, s.54]. $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ parametrlərinin qiymətləri Li^+ ionu üçün nisbətən böyük, K^+ ionu üçün isə nisbətən kiçik olduğundan su-PEQ-qələvi sisteminin strukturu Li^+ , Na^+ , K^+ (və ya LiOH , NaOH , KOH) sırasına uyğun ardıcılıqla zəifləyir və dağılır.

Cədvəl 5.3.3 və 3.4.3-ün müqayisəsinə əsasən deyə bilərik ki, qələvilərin ionlarının elektrik keçiriciliyi, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri suya nisbətən su-PEQ sistemində daha kiçik olur. Verilmiş temperaturda molekül kütləsi 4000 olan $x_{\text{PEQ}} = 0.0002$ molyar hissəli PEQ-in suda məhlulunun özlülüyü (20°C -də $\eta=1.375\text{mPa}\cdot\text{san}$) suyun özlülüyündən (20°C -də $\eta=1.0020\text{mPa}\cdot\text{san}$) çox olduğundan su-PEQ mühitində ionların miqrasiyası suda olduğuna nisbətən ləngiyir. Odur ki, $\lambda_{+}^0(\text{su-PEQ-ion}) < \lambda_{+}^0(\text{su-ion})$ olur. Məlumdur ki, su-qələvi sistemlərində yalnız ionlar hidratlaşdırsa da, su-PEQ-qələvi sistemlərində ionlarla yanaşı PEQ makromolekulları da hidratlaşır. Buna görə də, $r_{ef}(\text{su-PEQ-ion}) < r_{ef}(\text{su-ion})$, $N_h(\text{su-PEQ-ion}) < N_h(\text{su-ion})$ olur. Həmçinin güman edirik ki, bu uyğunluğun yaranmasına PEQ makromolekulları ilə qələvi ionları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlər də səbəb olur.

Cədvəl 5.3.4 və 3.4.4-ün müqayisəsinə əsasən deyə bilərik ki, ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri su-PEQ-qələvi sistemlərində su-qələvi sistemlərinə nisbətən daha böyük olur. Yəni, $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-ion}) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-ion})$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-ion}) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-ion})$, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-ion}) > \Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-ion})$ olur. Qeyd edək ki, bu nəticə özlü axının aktivləşmə parametrlərinə əsasən alınan nəticələrlə eynidir. Hesab edirik ki, bu nəticələr PEQ-in su-qələvi sistemində strukturlaşdırıcı təsiri ilə əlaqədardır.

5.4. Qələvi metal hidrokidlərinin su-PEQ sisteminin strukturuna təsiri

Məlumdur ki, suda həll olan əksər polimerlərdə həm hidrofob, həm də hidrofil qruplar olur. Polimer məhlullarında makromolekullarının ətrafında toplanan suyun

lokal strukturu, ya makromolekulun hidrofil hissəsilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşmiş su molekullarından, ya da makromolekulun qeyri - polyar hissəsi ətrafında bir - birilə nisbətən güclü hidrogen rabitəsində olan (hidrofob hidratlaşma) su molekullarından ibarət olur [7, s.91-98], [76, s.211-216]. Bu iki effektin, yəni hidrofob və hidrofil hidratlaşmanın balansı nəticəsində makromolekulun ətrafında olan suyun müəyyən strukturu yaranır. Eksperimental metodlar əsasında polimer makromolekulu ətrafında olan suyun strukturunu tam müəyyənləşdirmək olmur. Ancaq, yaranmış lokal struktur xeyli böyük olduğu üçün bu hidrat təbəqəyə, təmiz suyun strukturundan kəskin fərqlənən və məxsusi bir struktura malik olan mikrofaza kimi baxmaq olar. Elmi ədəbiyyatın [45, s.3], [126, s.453], [199, s.57] təhlili göstərir ki, su-PEQ sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin araşdırılmasına və bu struktura müxtəlif qələvilərin təsirinin öyrənilməsinə zərurət var. Bu səbəbdən su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində struktur dəyişmələrinin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Paraqraf 3.2-də qələvi metal hidrosidlərinin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlullarının özlü axın və həcmi xassələri əsasında tədqiq olunan qələvilərin suyun strukturuna təsirini araşdırdıq. Gördük ki, hər üç qələvi suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir və LiOH-la müqayisədə NaOH, NaOH-la müqayisədə isə KOH suyun strukturuna daha çox dağıdıcı təsir göstərir. Bu paraqrafta isə LiOH, NaOH, KOH qələvilərinin su-PEQ sisteminin strukturuna təsirini aydınlaşdırmağa çalışacağıq.

Su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərində struktur xüsusiyyətlərini 293.15K temperaturda və PEQ-in 0-0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında sulu məhlulların özlü axın və həcmi xassələri, həmçinin polimerin və ionların hidratlaşma prosesi əsasında müqayisəli şəkildə təhlil edəcəyik. Tədqiq olunan sistemlərdə struktur xüsusiyyətləri ayrı-ayrılıqda paraqraf 4.2 və 5.1-də şərh olunmuşdur. PEQ-in molekul kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000q/mol olan fraksiyalarına baxılmışdır və su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərində qələvi metal hidrosidlərinin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. Lakin, PEQ-in baxılan bütün molekul kütləli məhlullarında özlü axını və həcmi xassələri xarakterizə edən parametrlər PEQ-in

konsentrasiyasından asılı olaraq eyni qanunauyğunluqla dəyişdiyindən bu paraqrafda yalnız PEQ-in molekul kütləsi $3000q/mol$ olan fraksiyasına uyğun məhlulların qrafiklərini verəcəyik. Lakin, burada verilən şərtlər PEQ-in tədqiq olunan digər molekul kütləli fraksiyalarına da aid edilir.

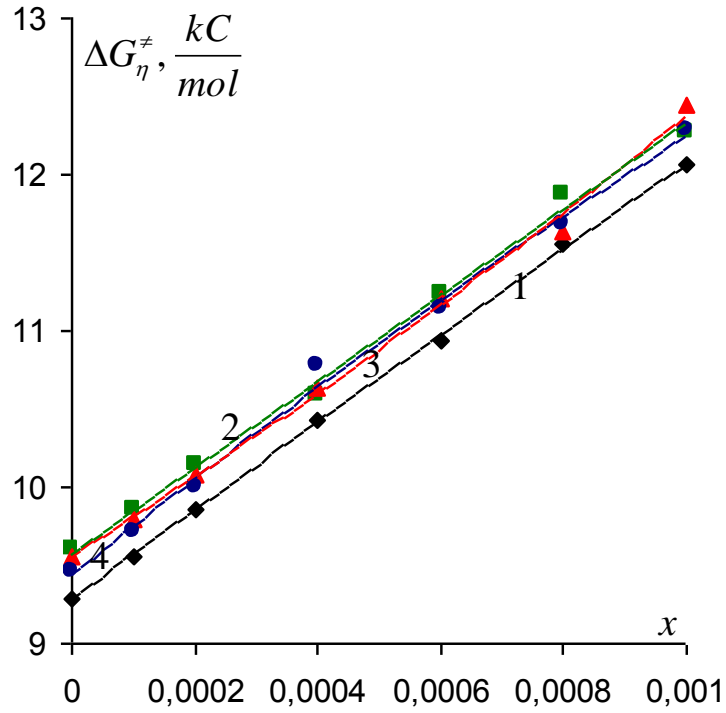
Su-PEQ (3000), su-PEQ (3000)-LiOH, su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərinin $293.15 K$ temperaturda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) və məhlulda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədinin (N_h) temperaturdan asılılıqları şəkil 5.4.1-5.4.5-də göstərilmişdir. Qeyd edək ki, baxılan bütün molekul kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH, su-PEQ-KOH sistemlərinə uyğun $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, \tilde{V} kəmiyyətlərinin $293.15 K$ temperaturda və PEQ-in müxtəlif konsentrasiyalarında qiymətləri uyğun olaraq cədvəl 4.2.3, cədvəl 5.1.7, cədvəl 5.1.8 və cədvəl 5.1.9-da verilmişdir.

Məhlulların xassələrinin öyrənilməsi müxtəlif proseslərə və effektlərə əsaslanır və uyğun olaraq bir çox üsullara tədqiq olunur. Belə əlverişli üsullardan biri də məhlulların özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin və məhlulun komponentlərinin parsial molyar həcmələrinin tədqiqidir [281, s.458], [306, s.1427]. Şəkil 5.4.1-5.4.4-dən görünür ki, məhlulda PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətləri artır, \tilde{V} isə azalır. Əvvəlki paraqraflarda ətraflı şərh etdik ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\tilde{V}(x)$ asılılıqlarında müşahidə olunan qanunauyğunluqlar PEQ-in həm suya, həm də su-LiOH, su-NaOH, su-KOH sistemlərinə göstərdiyi strukturlaşdırıcı qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. İndi su-PEQ sistemlərinin strukturuna LiOH, NaOH və KOH-ın təsirini araşdıraq. Cədvəl 4.2.3, cədvəl 5.1.7, cədvəl 5.1.8 və cədvəl 5.1.9-a əsasən ümumiləşdirərək yaza bilərik ki,

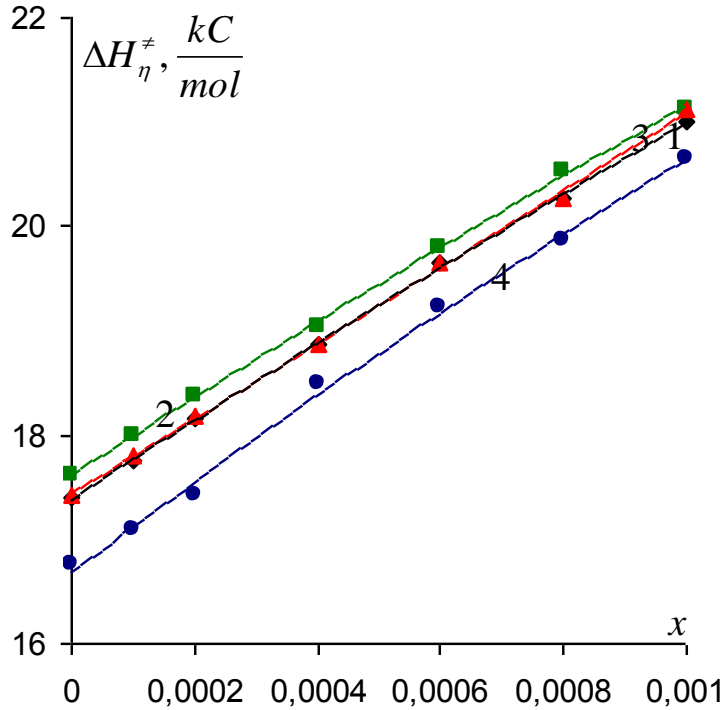
$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-LiOH}) > \Delta G_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-NaOH}) > \Delta G_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KOH}) > \Delta G_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ})$$

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-LiOH}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-NaOH}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KOH})$$

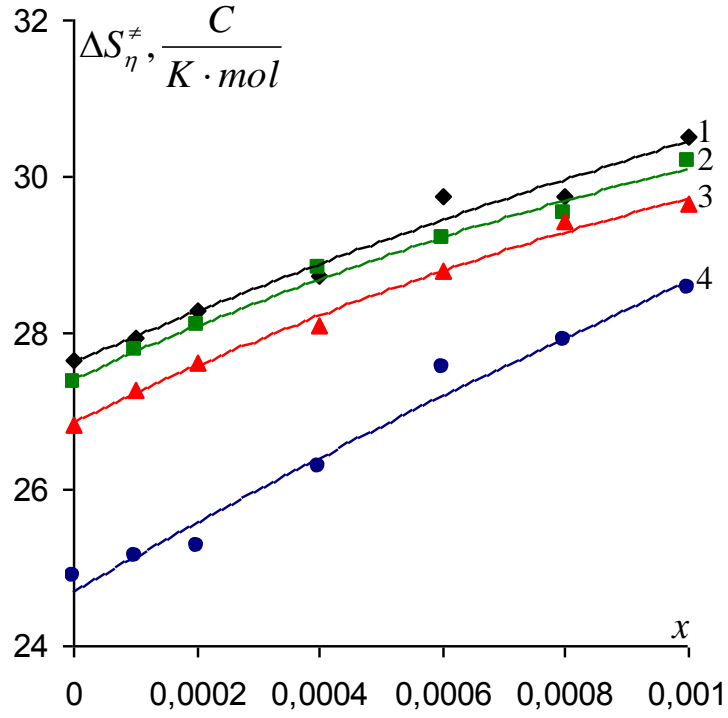
$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-LiOH}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-NaOH}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KOH})$$



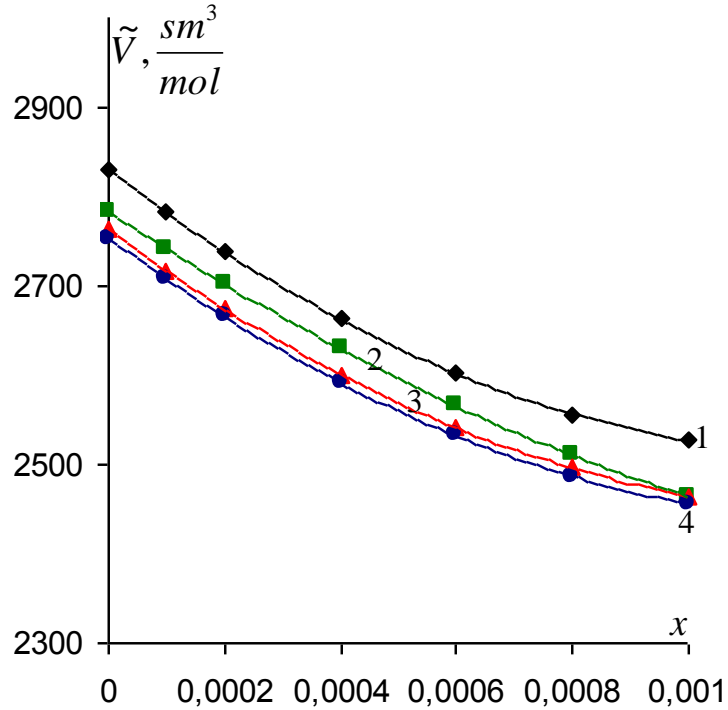
Şəkil 5.4.1. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$, $x_{LiOH}=x_{NaOH}=x_{KOH}=0.01$).



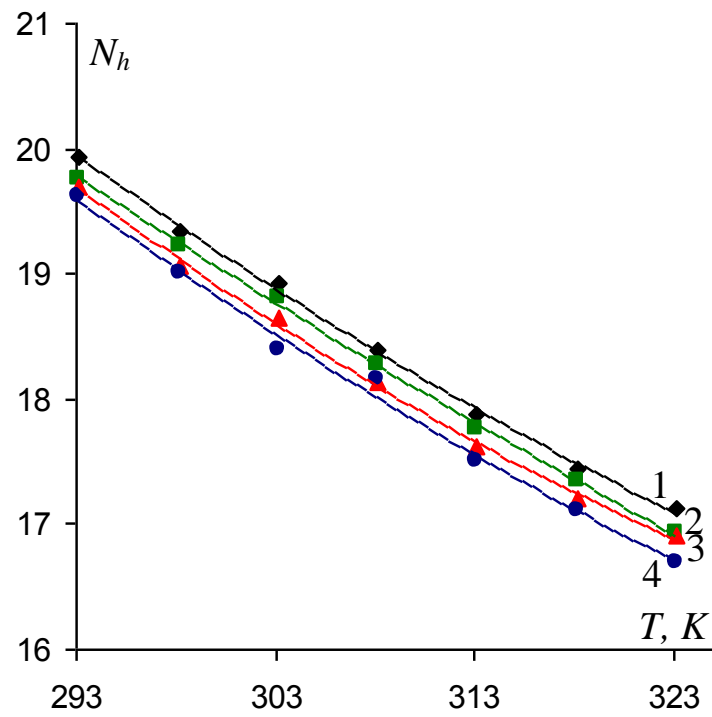
Şəkil 5.4.2. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$, $x_{LiOH}=x_{NaOH}=x_{KOH}=0.01$).



Şəkil 5.4.3. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$, $x_{LiOH}=x_{NaOH}=x_{KOH}=0.01$).



Şəkil 5.4.4. 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 ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$, $x_{LiOH}=x_{NaOH}=x_{KOH}=0.01$).



Şəkil 5.4.5. Su-PEQ (1), su-PEQ-LiOH (2), su-PEQ-NaOH (3), su-PEQ-KOH (4) sistemlərində PEQ-in hidratlaşma ədədinin temperaturdan asılılığı ($M_{\text{PEQ}}=3000\text{q/mol}$, $x_{\text{LiOH}}=x_{\text{NaOH}}=x_{\text{KOH}}=0.01$).

$$\tilde{V}(\text{su-PEQ}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-LiOH}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-NaOH}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KOH})$$

olur. Doğrudur, şəkil 5.4.1 və 5.4.2-dən $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətləri üçün yuxarıda göstərdiyimiz ardıcılıq yaxşı görsənir, lakin cədvəllərdən PEQ-in bütün molekul kütlələrinə uyğun qiymətlərə nəzər salsaq göstərilən ardıcılığın olması qənaətinə gəlmək olur. Qeyd edək ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin LiOH, NaOH və KOH-ın təsiri ilə dəyişməsi PEQ-in kiçik molekul kütləli məhlulunda, böyük molekul kütləli məhluluna nisbətən daha çox nəzərə çarpır. Belə ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin LiOH, NaOH və KOH-ın təsiri ilə dəyişməsi, molekul kütləsi $1000q/mol$ olan PEQ məhlulu üçün nisbətən çox olduğu halda, molekul kütləsi $6000q/mol$ olan PEQ məhlulu üçün çox cüzdür. Güman edirik ki, bu fakt PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisinin güclənməsi ilə əlaqədardır. Su-PEQ sistemində PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin (cədvəl 4.1.5) və Kun seqmentinin uzunluğunun (A) artması (cədvəl 4.3.6) da bunu təsdiq edir.

Su-PEQ-(LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində su-PEQ sistemləri ilə müqayisədə əlavə olaraq hidratlaşmış Li^+ və OH^- , Na^+ və OH^- , K^+ və OH^- ionları da aktiv hala keçəcəklər. Odur ki, su-PEQ sistemi ilə müqayisədə su-PEQ-qələvi sistemində $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiyməti müəyyən qədər artır. Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu, Na^+ ionu ilə müqayisədə isə K^+ ionu daha kiçik hidratlaşmaya malik olduğundan (cədvəl 5.3.3) $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ üçün yuxarıda yazılan ardıcılıq əmələ gəlir. Güman edirik ki, Li^+ və Na^+ müsbət, K^+ isə mənfi hidratlaşan ionlar [76, s.54] olduqlarından $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiyməti su-PEQ-LiOH və su-PEQ-NaOH sistemlərində su-PEQ sistemindən böyük, su-PEQ-KOH sistemində isə su-PEQ sistemindən kiçik olur.

Şəkil 5.4.3-dən görünür ki, su-PEQ (3000) sisteminə ayrı-ayrılıqda eyni konsentrasiyalı ($x_{\text{LiOH}} = x_{\text{NaOH}} = x_{\text{KOH}} = 0.01$) LiOH, NaOH və ya KOH qələvilərini əlavə etdikdə verilmiş temperatur və konsentrasiyada $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrinin qiyməti uyğun ardıcılıqla azalır. Qeyd edək ki, baxılan bütün molekul kütləli PEQ-lər üçün bu qanunauyğunluq eynidir (cədvəl 4.2.3, 5.1.7, 5.1.8, 5.1.9). Bu onu göstərir ki, su-

PEQ sisteminə LiOH və ya NaOH və ya KOH əlavə etdikdə PEQ-in suyu strukturlaşdırıcı təsiri də müvafiq ardıcılıqla nisbətən zəifləyir. Bu isə LiOH, NaOH və KOH-ın su-PEQ sisteminin strukturuna uyğun ardıcılıqla daha çox dağıdıcı təsir etdiyini göstərir. Bu nəticəni su molekulları ilə həm PEQ makromolekullarının, həm də ionların arasında mövcud olan elektrostatik qəşılıqlı təsirlər hesabına yaranan hidratlaşma prosesinə əsasən izah etmək olar. Sulu məhlullarda ionlar, əsasən polyar su molekullarının və zəif polyar PEQ makromolekullarının öz ətraflarında yaratdıqları daxili elektrostatik sahəni dəyişirlər. Sözsüz ki, bu dəyişmə ionun səthi yük sıxlığından asılıdır. Baxılan halda səthi yük sıxlığı böyük olan Li^+ ionunun öz yaxın ətrafında yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyi böyük, səthi yük sıxlığı nisbətən kiçik olan K^+ ionunun isə öz yaxın ətrafında yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyi kiçik olur. Odur ki, səthi yük sıxlığı böyük olan ionlar güclü, səthi yük sıxlığı kiçik olan ionlar isə zəif hidratlaşmaya malik olurlar. Görünür, Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu, Na^+ ionu ilə müqayisədə isə K^+ ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [76, s.54], LiOH-a nisbətən NaOH, NaOH-a nisbətən isə KOH su-PEQ sisteminin strukturuna daha çox dağıdıcı təsir göstərir.

Şəkil 5.4.4-dən görünür ki, su-PEQ (3000) sisteminə ayrı-ayrılıqda eyni konsentrasiyalı ($x_{\text{LiOH}} = x_{\text{NaOH}} = x_{\text{KOH}} = 0.01$) LiOH, NaOH və ya KOH əlavə etdikdə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) uyğun ardıcılıqla azalır. Qeyd edək ki, baxılan bütün molekul kütləli PEQ-lər üçün bu qanunauyğunluq eynidir (cədvəl 4.2.3, 5.1.7, 5.1.8, 5.1.9). Paraqraf 3.3-də gördük ki, LiOH, NaOH və ya KOH-ın konsentrasiyasının artması ilə onların məhlulda parsial molyar həcmələri də artır. Bu fakta əsaslanaraq deyə bilərik ki, su-PEQ sisteminə LiOH, NaOH, KOH əlavə etdikdə PEQ-in parsial molyar həcmi azaldığı halda, ayrılıqda LiOH, NaOH və KOH-ın parsial molyar həcmi suda olduğu kimi artacaq. Bu isə PEQ-in su-LiOH, su-NaOH və ya su-KOH sistemlərini strukturlaşdırmasını, LiOH, NaOH və KOH-ın isə su-PEQ sisteminin strukturuna uyğun ardıcılıqla daha çox dağıdıcı təsir etdiyini göstərir. LiOH, NaOH, KOH və PEQ-in parsial molyar həcmələrinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişmə səbəbləri haqqında əvvəlki paraqraflarda geniş şərh olunduğu üçün bu haqda məlumat verməyəcəyik.

Şəkil 5.4.5-dən görünür ki, su-PEQ (3000) sisteminə ayrı-ayrılıqda eyni konsentrasiyalı ($x_{\text{LiOH}} = x_{\text{NaOH}} = x_{\text{KOH}} = 0.01$) LiOH, NaOH və ya KOH əlavə etdikdə alınan məhlullarda PEQ-in hidratlaşma ədədi həm temperaturun artması ilə, həm də LiOH, NaOH, KOH sırasına uyğun ardıcılıqla azalır. Qeyd edək ki, baxılan bütün molekul kütləli PEQ-lər üçün bu qanunauyğunluq ΔS_n^\ddagger və \tilde{V} -də olduğu kimi eynidir (cədvəl 4.2.4, 5.1.10). Su-PEQ-qələvi sistemlərində baş verən struktur xüsusiyyətlərini və məhlulun mikroskopik mənzərəsini aşağıdakı model üzrə təsvir etmək olar. Su-PEQ sisteminə ayrı-ayrılıqda $x_{\text{qələvi}} = 0.01$ konsentrasiyalı LiOH, NaOH və ya KOH əlavə etdikdə baxılan halda PEQ-in maksimal konsentrasiyası $x_{\text{PEQ}} = 0.001$ olduğundan ($x_{\text{qələvi}} / x_{\text{PEQ}} = N_{\text{qələvi}} / N_{\text{PEQ}}$ olur [39, s.352], burada $N_{\text{qələvi}}$ və N_{PEQ} məhlulda qələvi molekullarının və PEQ makromolekullarının sayıdır) həmişə məhlulda ionların (Li^+ , OH^- və ya Na^+ , OH^- və ya K^+ , OH^-) sayı PEQ makromolekullarının sayından kifayət qədər çox olur. Tədqiq olunan qələvilərin ionlarının effektiv radiuslarının (r_{ef}) PEQ makromolekulunun ölçüsündən ($\langle h \rangle$) kifayət qədər kiçik olduğunu nəzərə alsaq ehtimal etmək olar ki, PEQ makromolekulyar yumağının içərisində uyğun olaraq hidratlaşmış Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- ionları da olur. Sözsüz ki, molekul kütləsi daha böyük olan makromolekulyar yumağın içərisindəki hidratlaşmış ionların sayı daha çox olacaq. Onda belə güman edə bilərik ki, molekulyar yumağın daxilindəki ionun ətrafındakı hidratlaşmış su molekulları ionlarla ion-dipol, bunlardan bəziləri isə PEQ makromolekulu ilə hidrogen rabitəsilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Hesab edirik ki, hidratlaşmış ionlar ion-dipol qarşılıqlı təsirlə su molekullarını, su molekulları isə hidrogen rabitəsilə PEQ makromolekuluna təsir edərək makromolekulyar yumağın həcmiini kiçiltməyə çalışır. Bu mülahizənin doğruluğu məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmiinin və hidratlaşma ədədiinin qiymətində özünü büruzə verir. Belə ki, baxılan bütün hallarda $\tilde{V}(\text{su-PEQ}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-qələvi})$ və $N_h(\text{su-PEQ}) > N_h(\text{su-PEQ-qələvi})$ olur. Yəqin ki, K^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ , Na^+ ionu ilə müqayisədə isə Li^+ daha güclü hidratlaşmaya malik olduğundan [76, s.54], $\tilde{V}(\text{su-PEQ-LiOH}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-NaOH}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KOH})$ və $N_h(\text{su-PEQ-LiOH}) > N_h(\text{su-PEQ-NaOH}) > N_h(\text{su-PEQ-KOH})$ olur.

Beləliklə, su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH

sistemlərində özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin və hidratlaşma ədədinin tədqiqinə əsasən deyə bilərik ki, PEQ həm suya, həm də su-LiOH, su-NaOH və su-KOH sistemlərinə strukturlaşdırıcı təsir göstərir, lakin LiOH, NaOH və ya KOH-ın su-PEQ sistemində əlavə edilməsi uyğun ardıcılıqla PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər də olsa zəiflədir [88, s.1916]. Bu isə LiOH, NaOH və KOH-ın müvafiq ardıcılıqla məhlulun strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır. Sonda, alınan nəticələrə əsaslanaraq deyə bilərik ki, qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) su-PEQ sistemlərinin strukturuna göstərdikləri təsir, suyun strukturuna göstərdikləri təsire analojidir.

5.5. Su-PEQ-qələvi sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə qələvilərin təsiri

Bioloji sistemlərin funksional fəallığı onların mövcud olduğu su mühitinin termodinamik halından kəskin asılıdır. Canlı orqanizmlərdə maddələrin daşınması, informasiyanın ötürülməsi və s. su mühitində baş verdiyindən suyun strukturunun dəyişməsi bu proseslərə ciddi təsir göstərir. Su-polimer sistemlərində qarşılıqlı təsirlər yalnız makromolekulun suyun strukturuna bir istiqamətli təsiri ilə məhdudlaşmır. Suyun da polimer makromolekullarına təsiri nəticəsində makromolekulun ölçüləri və konformasiyası dəyişir [74, s.231], [127, s.2079], [324, s.1567]. Mühit, makromolekulun bir çox fiziki-kimyəvi xassələrinə təsir edir və onun funksiyalarını dəyişir. PEQ-in geniş tətbiq sahəsinin olmasına baxmayaraq onun müxtəlif molekul kütləli fraksiyalarının konformasiyası və ölçüləri su-qələvi sistemində az araşdırılmışdır. Həmçinin elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, su-qələvi sistemində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin müəyyən edilməsinə və bu konformasiyaya və ölçülərə qələvilərin təsirinin öyrənilməsinə zərurət var.

Paraqraf 5.2-də su-PEQ, su-PEQ-LiOH, su-PEQ-NaOH və su-PEQ-KOH sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirdik və

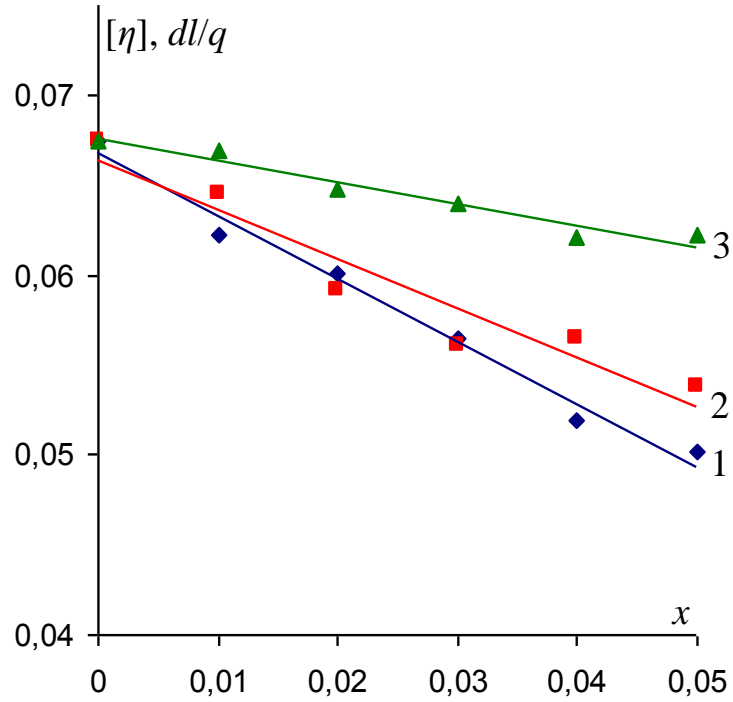
ölçülərini qiymətləndirdik, həmçinin makromolekulun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun və LiOH, NaOH, KOH-in təsirini ayrı-ayrılıqda araşdırdıq. Bu paraqrafda isə su-PEQ sistemində PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə bir sıra qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) təsirini müqayisəli şəkildə aydınlaşdırmağa çalışacağıq. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasını və ölçülərini 293.15K temperaturda və qələvilərin 0-0.05 molyar hissə konsentrasiyası intervalında kinematik özlülüyn tədqiqi əsasında təhlil etmişik. Apardığımız araşdırmalar göstərir ki, PEQ-in baxılan bütün molekul kütləli məhlullarında PEQ makromolekulunun konformasiyasını və ölçülərini xarakterizə edən parametrlər qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından asılı olaraq demək olar ki, eyni qanunauyğunluqla dəyişirlər. Odur ki, bu paraqrafda yalnız PEQ-in molekul kütləsi 3000q/mol olan fraksiyasına uyğun məhlulların qrafiklərini verəcəyik. Lakin burada verilən şərhlər PEQ-in tədqiq olunan digər molekul kütləli fraksiyalarına (1000, 1500, 4000, 6000) da şamil olunur.

Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün 293.15K temperaturda həm su-PEQ-qələvi sistemlərdən ibarət məhlulda, həm də bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun konformasiyasını və ölçülərini xarakterizə edən kəmiyyətlər hesablanmışdır və bu kəmiyyətlərin: məhlulun ($[\eta]$) və θ -həllədicinin ($[\eta]_{\theta}$) xarakteristik özlülüynün, Haggins sabitinin (K_H), Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametrinin, PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının (β), məhlulda ($\langle h \rangle$) və θ -həllədicidə ($\langle h_{\theta} \rangle$) PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin, məhlulda (A) və θ -həllədicidə (A_{θ}) Kun seqmentinin uzunluğunun qələvilərin konsentrasiyasından (x) asılılıqları müqayisəli şəkildə təhlil olunmuşdur. Qeyd edək ki, baxılan bütün molekul kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərinə uyğun $[\eta]$, $[\eta]_{\theta}$, K_H , α , β , $\langle h \rangle$, $\langle h_{\theta} \rangle$, A , A_{θ} kəmiyyətlərinin 293.15K temperaturda və qələvilərin müxtəlif konsentrasiyalarında qiymətləri uyğun olaraq paraqraf 5.2-də verilmişdir.

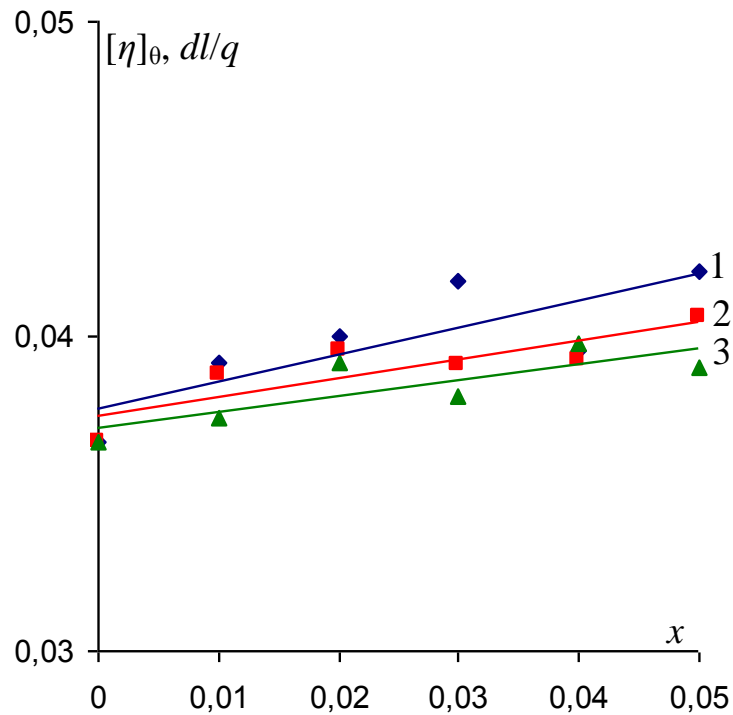
Su-PEQ (3000)-LiOH, su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərinin ($[\eta]$) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərin xarakteristik

özlülüğünün ($[\eta]_{\theta}$) 293.15K temperaturda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları 5.5.1 və 5.5.2 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi, qələvilərin konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun xarakteristik özlülüğün qiyməti azalır, $[\eta]_{\theta}$ isə artır, həmçinin $[\eta](\text{su-PEQ-LiOH}) < [\eta](\text{su-PEQ-NaOH}) < [\eta](\text{su-PEQ-KOH})$ və $[\eta]_{\theta}(\text{su-PEQ-LiOH}) > [\eta]_{\theta}(\text{su-PEQ-NaOH}) > [\eta]_{\theta}(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Hesab etmək olar ki, su-PEQ-qələvi sistemlərində xarakteristik özlülüğün göstərilən düzülüş ardıcılığı məhlulda PEQ makromolekullarının ölçüləri ilə bağlıdır. Yəni, makromolekulun ölçüləri kiçildikcə onun mühidə fırlanması asanlaşır və xarakteristik özlülük kiçik qiymətlər alır. Xarakteristik özlülüğün qiymətinə mühütün özlülüğünü də təsir edir. Belə ki, özlü mühidə makromolekulun fırlanması çətinləşdiyindən xarakteristik özlülük nisbətən böyük qiymətlər alır. Cədvəl 5.2.1-5.2.3-dən, həmçinin şəkil 5.5.5- dən görüldüyü kimi $v(\text{su-PEQ-LiOH}) > v(\text{su-PEQ-NaOH}) > v(\text{su-PEQ-KOH})$ olmasına baxmayaraq, görünür makromolekulun ölçülərinin kiçilməsi özlülüğün artmasını yetərinə kompensasiya edir ki, məhlulda $[\eta]$ -nin yuxarıda yazdığımız sırası alınır. θ -həllədicidə makromolekul həyacanlanmamış olduğundan güman edirik ki, $[\eta]_{\theta}$ -nin yuxarıdakı sırasına səbəb olan amil, qələvi mühütün özlülüğüdür. Həm su-qələvi, həm də su-PEQ-qələvi sistemlərində özlülüğün eyni şərtlər daxilində yalnız LiOH, NaOH və KOH-ın təsirinə görə düzülüşü onu deməyə imkan verir ki, θ -həllədicidə də bu sıra pozulmayacaq, yəni LiOH olan θ -həllədicinin özlülüğünü NaOH olandan, NaOH olan θ -həllədicinin özlülüğünü isə KOH olandan daha böyük olacaq.

Ədəbiyyatda polimer məhlullarının xarakteristik özlülüğünün və Haggins sabitinin tədqiqinə dair çoxlu işlər var [124, s.485], [158, s. 1605], [169, s.617], [253, s.23]. Xarakteristik özlülük, məhlulda maye axınına makromolekulun hidrodinamik müqavimətini, Haggins sabiti isə polimer makromolekulları ilə həllədiçi molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini xarakterizə edir [9, s.152]. Hər iki kəmiyyətin qiyməti həllədicinin və polimerin təbiətindən asılıdır [6, s.239-245]. Həm xarakteristik özlülük, həm də Haggins sabiti sistemin reoloji xarakteristikası olduğundan polimer məhlullarının tədqiqində bu kəmiyyətlərin təyini çox faydalıdır. Su-PEQ (3000)-LiOH, su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərində



**Şəkil 5.5.1. Su-PEQ-qələvi sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15 K$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**

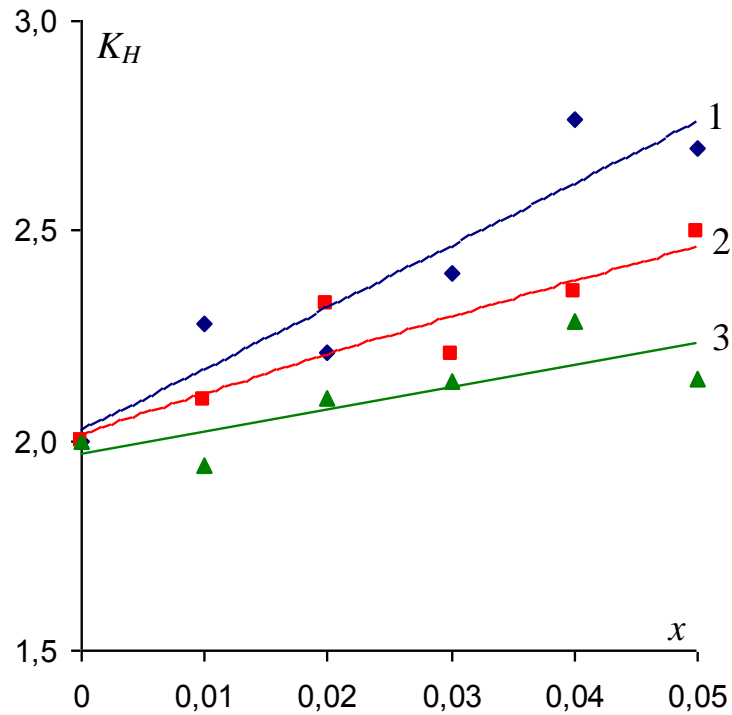


**Şəkil 5.5.2. Su-PEQ-qələvi sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərin xarakteristik özlülüyünün qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**

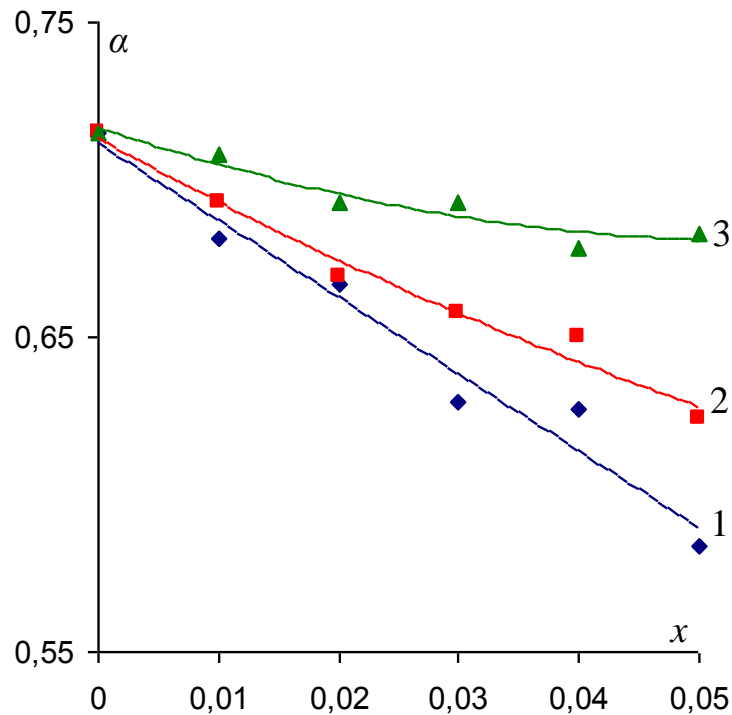
Haggins sabitinin (K_H) 293.15K temperaturda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 5.5.3-də göstərilmişdir. Şəkil 5.5.3-dən görünür ki, qələvilərin konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun Haggins sabitinin qiyməti artır və $K_H(\text{su-PEQ-LiOH}) > K_H(\text{su-PEQ-NaOH}) > K_H(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Bu sıra onu göstərir ki, PEQ üçün su-LiOH sistemi su-NaOH sisteminə nəzərən, su-NaOH sistemi isə su-KOH sisteminə nəzərən daha pis həlledicidir. Hesab edirik ki, bu məhlulda kationların (Li^+ , Na^+ , K^+) hidratlaşması ilə əlaqədardır. Belə ki, həm su-qələvi sistemlərində (cədvəl 3.4.3), həm də su-PEQ-qələvi sistemlərində (cədvəl 5.3.3) Li^+ ionu Na^+ -a, Na^+ ionu isə K^+ -a nisbətən daha böyük hidratlaşma ədədinə malikdir. Alınan nəticələri ümumiləşdirsək güman edə bilərik ki, PEQ makromolekulu ilə müqayisədə qələvi ionları (Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^-) daha yaxşı hidratlaşırlar. Bu isə PEQ-in suyla müqayisədə, su-qələvi sistemində həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur.

Su-PEQ (3000)-LiOH, su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərində Mark-Kun-Hauvink düsturuna [9, s.150] daxil olan α parametrinin 293.15K temperaturda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 5.5.4-də göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, qələvilərin konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun α parametrinin qiyməti azalır və $\alpha(\text{su-PEQ-LiOH}) < \alpha(\text{su-PEQ-NaOH}) < \alpha(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Qeyd edək ki, 293.15K temperaturda və qələvilərin (0-0.05) konsentrasiyası intervalında $\alpha(\text{su-PEQ-LiOH}) \in (0.58-0.72)$, $\alpha(\text{su-PEQ-NaOH}) \in (0.62-0.72)$, $\alpha(\text{su-PEQ-KOH}) \in (0.68-0.72)$ olur (cədvəl 5.2.5). α parametrinin göstərilən intervallarda qiymətlər alması onu deməyə imkan verir ki, hər üç sistem üçün PEQ makromolekulu su-qələvi mühitində (yaxşı həlledicidə) ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi, qismən şişmiş, yumaq formasındadır. α parametrinin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, PEQ makromolekulu su-LiOH sistemində su-NaOH sisteminə nəzərən, su-NaOH sistemində isə su-KOH sisteminə nəzərən daha çox yığılır.

Gördük ki, hər üç sistem üçün baxılan bütün hallarda $\alpha > 0.5$ olur. Bu isə onu göstərir ki, şişmə əmsalı vahiddən böyük olmalıdır ($\beta > 1$). Alınan nəticələr bunun doğruluğunu təsdiqləyir [89, s.937], [91, s.61], [287, s.33]. Su-PEQ (3000)-LiOH,



**Şəkil 5.5.3. Su-PEQ-qələvi sistemlərdə Huggins sabitinin qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**

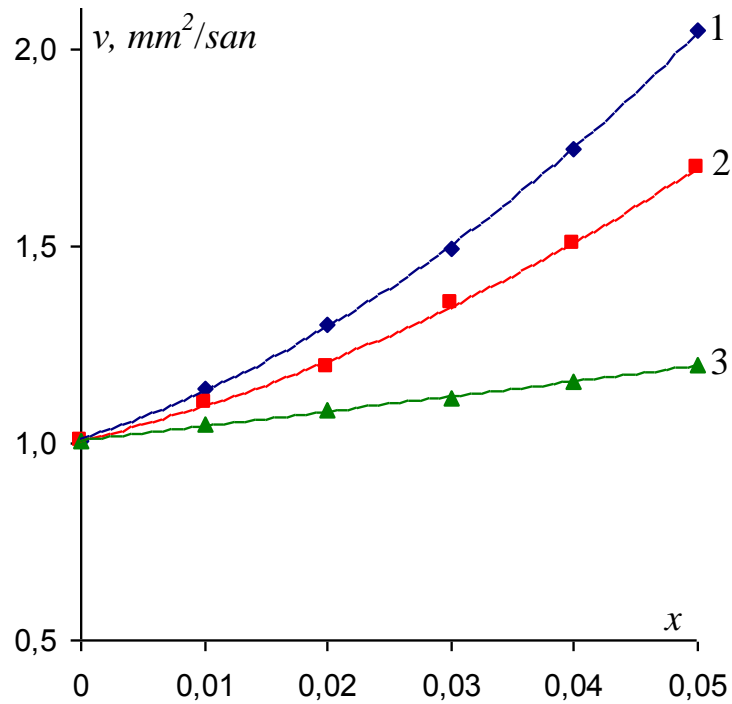


**Şəkil 5.5.4. Su-PEQ-qələvi sistemlərdə Mark-Kun-Hauvink düsturundakı α parametrinin qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15K$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**

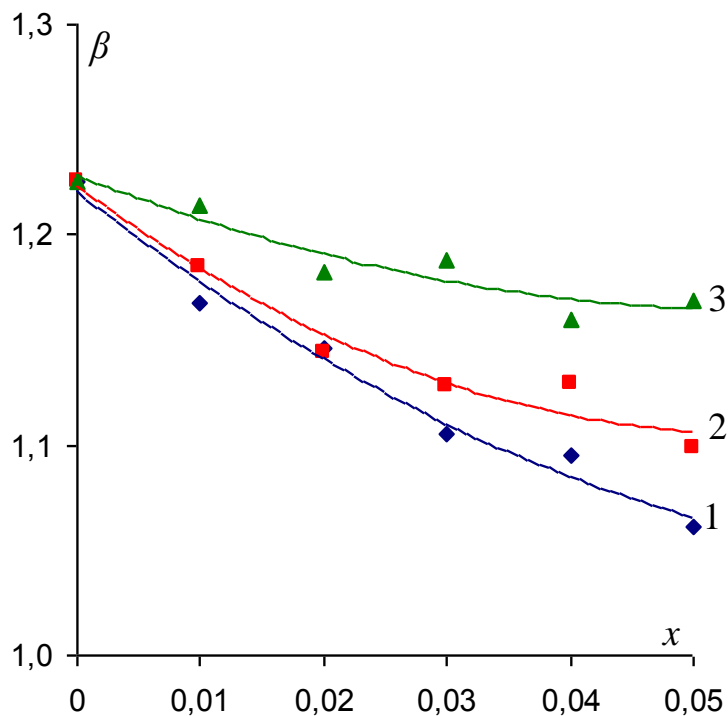
su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərində şişmə əmsalı (β) 293.15K temperaturda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 5.5.6-da göstərilmişdir. Şəkil 5.5.6-dan görünür ki, qələvilərin konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun şişmə əmsalının qiyməti azalır və $\beta(\text{su-PEQ-LiOH}) < \beta(\text{su-PEQ-NaOH}) < \beta(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Bu sıra onu göstərir ki, PEQ makromolekulu su-KOH sistemində su-NaOH sisteminə nəzərən, su-NaOH sistemində isə su-LiOH sisteminə nəzərən daha çox şişir.

Su-PEQ (3000)-LiOH, su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərində həyacanlanmış ($\langle h \rangle$) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə həyacanlanmamış ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin 293.15K temperaturda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 5.5.7 və 5.5.8-də göstərilmişdir. Şəkillərdən görünür ki, qələvilərin konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun orta kvadratik məsafə azalır, bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə isə artır, həmçinin $\langle h \rangle(\text{su-PEQ-LiOH}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-NaOH}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-KOH})$ və $\langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-LiOH}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-NaOH}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Bu onu göstərir ki, PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə su-PEQ-LiOH sistemində su-PEQ-NaOH-a nisbətən, su-PEQ-NaOH sistemində isə su-PEQ-KOH-a nisbətən daha kiçikdir. Bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə isə əksinə olur.

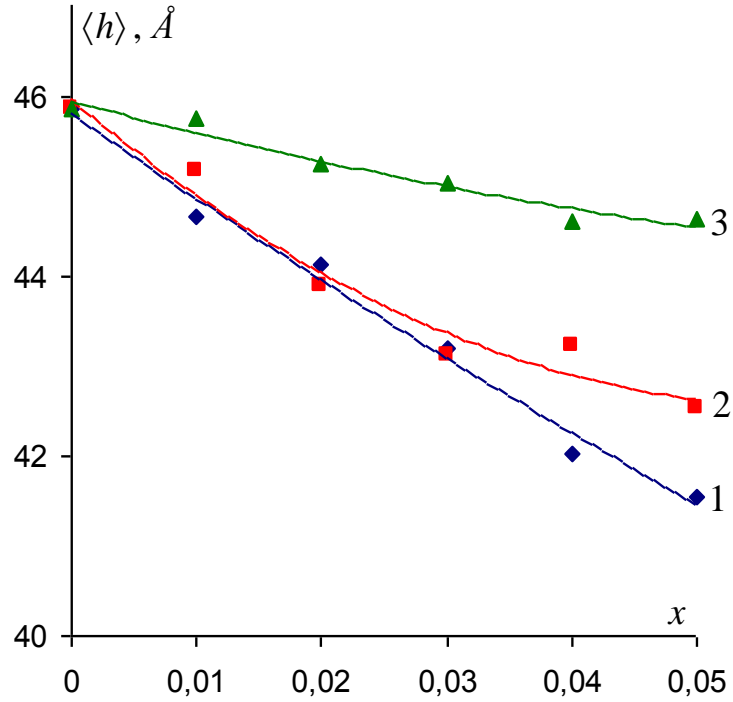
Su-PEQ (3000)-LiOH, su-PEQ (3000)-NaOH və su-PEQ (3000)-KOH sistemlərində həyacanlanmış (A) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə həyacanlanmamış (A_θ) PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğunun 293.15K temperaturda qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 5.5.9 və 5.5.10-da göstərilmişdir. Şəkillərdən görünür ki, qələvilərin konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun Kun seqmentinin uzunluğu azalır, bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə isə artır, həmçinin $A(\text{su-PEQ-LiOH}) < A(\text{su-PEQ-NaOH}) < A(\text{su-PEQ-KOH})$ və $A_\theta(\text{su-PEQ-LiOH}) > A_\theta(\text{su-PEQ-NaOH}) > A_\theta(\text{su-PEQ-KOH})$ olur. Bu onu göstərir ki, PEQ makromolekulu



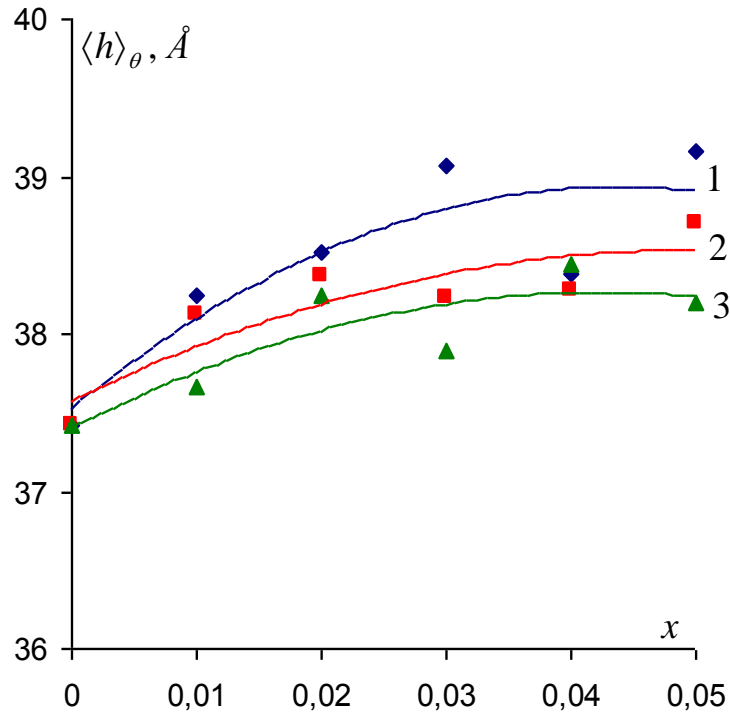
**Şəkil 5.5.5. Su-PEQ-qələvi sistemlərinin kinematik özlülüyünün qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000\text{q/mol}$, $T=293.15\text{K}$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**



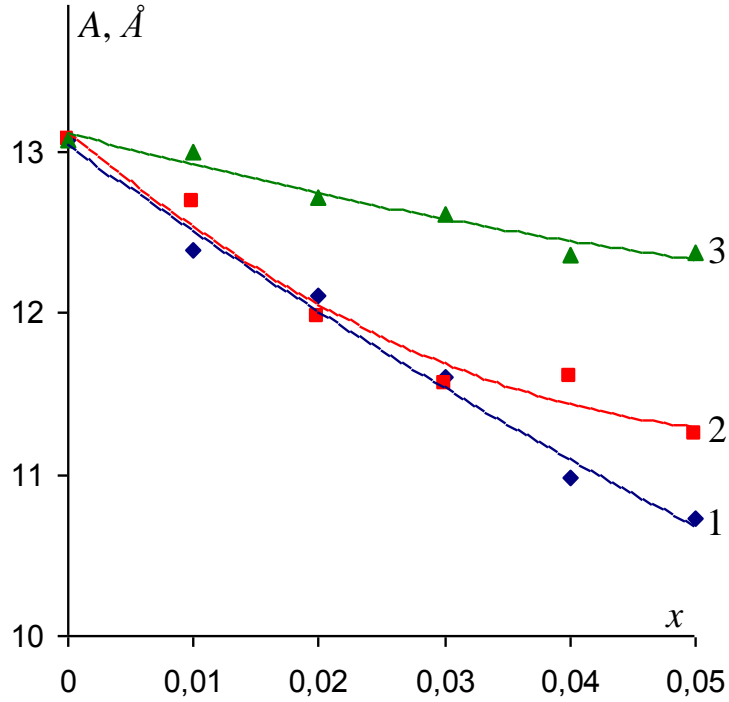
**Şəkil 5.5.6. Su-PEQ-qələvi sistemlərində şişmə əmsalının qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000\text{q/mol}$, $T=293.15\text{K}$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**



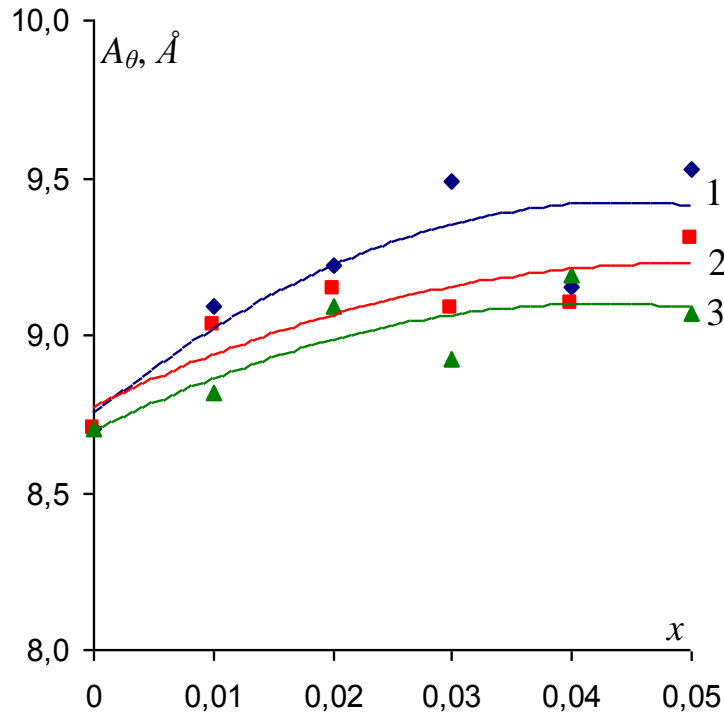
Şəkil 5.5.7. Su-PEQ-qələvi sistemlərdə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{\text{PEQ}}=3000\text{q/mol}$, $T=293.15\text{K}$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH



Şəkil 5.5.8. Su-PEQ-qələvi sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{\text{PEQ}}=3000\text{q/mol}$, $T=293.15\text{K}$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH



**Şəkil 5.5.9. Su-PEQ-qələvi sistemlərinə Kun seqmentinin uzunluğunun qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**



**Şəkil 5.5.10. Su-PEQ-qələvi sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə Kun seqmentinin uzunluğunun qələvilərin konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15K$).
1 – su-PEQ-LiOH, 2 – su-PEQ-NaOH, 3 – su-PEQ-KOH**

zəncirinin mütəhərriqliyi su-PEQ-LiOH sistemində su-PEQ-NaOH-a nisbətən, su-PEQ-NaOH sistemində isə su-PEQ-KOH-a nisbətən daha çoxdur. Bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə isə əksinə olur. Ümumi olaraq qeyd edək ki, su-PEQ-qələvi sistemləri üçün baxdığımız bütün hallarda PEQ-i mütəhərrik polimer hesab etmək olar. Əksər polimer zəncirləri geniş konformasiya çoxluğuna malik olur. Konformasiya keçidləri entropiya xarakteri daşıyır. Deməli mütəhərriklik, polimer zəncirinin konformasiya keçidlərinin entropik təbiətini xarakterizə edən xassəsidir [8, s.46-47].

Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) sistemlərində $[\eta]$, K_H , α , β , $\langle h \rangle$, A kəmiyyətlərinin qələvilərin təsiri ilə dəyişməsində alınan qanunauyğunluqları əvvəlki paraqrafda verdiyimiz model əsasında izah edə bilərik. Su-PEQ sistemində ayrı-ayrılıqda LiOH, NaOH və ya KOH əlavə etdikdə baxılan halda qələvilərin konsentrasiyası (0-0.05 molyar hissə) və PEQ-in konsentrasiyası (0-5q/dl) intervalında dəyişdiyindən məhlullarda ionların (Li^+ , OH^- və ya Na^+ , OH^- və ya K^+ , OH^-) sayı (N_i) PEQ makromolekullarının sayından (N_{PEQ}) kifayət qədər çox olur ($N_i/N_{\text{PEQ}} = x_i/x_{\text{PEQ}}$ ifadəsilə müəyyən etmək olar). Tədqiq olunan qələvilərin ionlarının effektiv radiuslarının (r_{ef}) PEQ makromolekulunun ölçüsündən ($\langle h \rangle$) xeyli kiçik olduğunu nəzərə alsaq ehtimal etmək olar ki, PEQ makromolekulyar yumağının içərisində uyğun olaraq hidratlaşmış Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- ionları da olur. Onda belə güman edə bilərik ki, molekulyar yumağın daxilindəki hidratlaşmış ionun ətrafında olan su molekulları ionla ion-dipol qarşılıqlı təsirində, bəzi su molekulları isə eyni zamanda PEQ makromolekulu ilə hidrogen rabitəsilə qarşılıqlı təsirdə ola bilərlər. Belə hesab edirik ki, hidratlaşmış ionlar ion-dipol qarşılıqlı təsiri ilə su molekullarını, su molekulları isə öz növbəsində hidrogen rabitəsilə PEQ makromolekuluna təsir edərək onun ölçülərini kiçiltməyə çalışır. Bu mülahizənin doğruluğu $[\eta]$ və $\langle h \rangle$ -in qiymətlərində özünü büruzə verir. Belə ki, baxılan bütün hallarda $[\eta](\text{su-PEQ}) > [\eta](\text{su-PEQ-qələvi})$ və $\langle h \rangle(\text{su-PEQ}) > \langle h \rangle(\text{su-PEQ-qələvi})$ olur. Sözsüz ki, göstərilən bərabərsizliyə OH^- ionları da öz payını verir. Hesab edirik ki, K^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ , Na^+ ionu ilə müqayisədə isə Li^+ daha güclü hidratlaşmaya malik olduğundan [76, s.54], $[\eta]$ və $\langle h \rangle$ -in qiyməti su-PEQ-LiOH sistemində su-PEQ-NaOH-a nisbətən,

su-PEQ-NaOH sistemində isə su-PEQ-KOH-a nisbətən kiçik olur.

Yəqin ki, su molekulları qələvi ionları ilə ion-dipol qarşılıqlı təsirində olduqlarından PEQ makromolekulu ilə əmələ gətirdiyi hidrogen rabitəsinin enerjisi azalır. Buradan belə nəticə çıxara bilərik ki, ionla su molekulu arasındakı ion-dipol qarşılıqlı təsiri nə qədər güclü olarsa, su molekulu ilə PEQ makromolekulu arasındakı hidrogen rabitəsi bir o qədər zəif olar və əksinə. Güman edirik ki, buna əsas səbəb, ionun elektrostatik sahəsinin təsiri ilə su molekullarının oriyentasiyasının dəyişməsi nəticəsində su və PEQ molekulları arasında yaranan hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun dəyişməsidir. Şübhəsiz ki, su molekulları ilə PEQ monomerləri arasındakı hidrogen rabitəsi zəiflədikcə PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərrikliyi uyğun olaraq artacaq və əksinə. Bu mülahizəni özlü axının aktivləşmə entalpiyasının və Kun seqmentinin uzunluğunun PEQ-in molekul kütləsindən asılılı olaraq dəyişməsi də təsdiq edir. Belə ki, hər iki kəmiyyət ($\Delta H_{\eta}^{\#}$ və A) PEQ-in molekul kütləsindən asılı olaraq artır. Bu isə PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə su molekulları ilə PEQ makromolekulu arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin artmasını və PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərrikliyinin azalmasını göstərir.

Beləliklə yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək aşağıdakı nəticəyə gəlmək olur: PEQ makromolekulu su, su-LiOH, su-NaOH və su-KOH mühitində (yaxşı həlledicidə) ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi, qismən şişmiş, mütəhərrik yumaq formasındadır. Su-PEQ sisteminə ayrı-ayrılıqda KOH, NaOH, LiOH əlavə etdikdə onların təsiri ilə uyğun ardıcılıqla PEQ makromolekulyar yumağının ölçüləri (həcmi) daha çox kiçilir, makromolekulyar yumaq daha çox yığılır, PEQ-in həllolması daha çox pisləşir, PEQ makromolekulu daha az şişir və PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərrikliyi daha çox artır. θ -həlledicidə isə LiOH, NaOH və KOH sırasına uyğun olaraq PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə azalır, makromolekulun mütəhərrikliyi isə artır.

VI Fəsil

SU-PEQ SİSTEMLƏRİNİN STRUKTURUNA BİR SIRA DUZLARIN TƏSİRİ

III fəsildə su-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətləri ilə tanış olduq və duzların suyun strukturuna təsirini araşdırdıq. Müəyyən etdik ki, hər üç duz (KCl, KBr, KI) tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya oblastında suyun strukturuna dağıdıcı təsir edirlər, lakin KI duzu KBr-ə, KBr duzu isə KCl-ə nisbətən daha çox dağıdıcı təsir edir. O cümlədən, su mühütində K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionlarının effektiv radiuslarını və hidratlaşma ədədlərini təyin etdik və bu kəmiyyətlərə temperaturun təsirini müəyyənləşdirdik. IV fəsildə isə su-PEQ sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətlərini araşdırdıq və müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin suyun strukturuna təsirini təhlil etdik. Müəyyən etdik ki, tədqiq olunan bütün fraksiyalı PEQ-lər baxılan temperatur və konsentrasiya oblastında suyun strukturuna strukturlaşdırıcı təsir göstərirlər və nisbətən böyük molekul kütləsinə malik olan PEQ suyu daha çox strukturlaşdırır. Həmçinin su-PEQ sistemlərində su molekulları ilə PEQ makromolekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini, PEQ makromolekulunun hidratlaşmasını, məhlulda həyacanlanmış və θ -həllədicidə isə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun və PEQ-in molekul kütləsinin təsirini müəyyənləşdirdik.

Bu fəsildə su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətləri ilə tanış olacağıq və duzların su-PEQ sistemlərinin strukturuna təsirini təhlil edəcəyik. Su-PEQ-duz sistemlərinin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında, su-duz mühütində PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədini, konformasiyasını, ölçülərini, şişmə əmsalını, mütəhərriqliyini, su-PEQ mühütində isə K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionlarının effektiv radiuslarını, hidratlaşma ədədlərini və ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərini təyin edəcəyik. O cümlədən, su-PEQ sistemlərinin strukturuna, su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyinə, PEQ makromolekulunun hidratlaşmasına, məhlulda həyacanlanmış və θ -həllədicidə isə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə KCl, KBr, KI-id duzlarının təsirini araşdıracağıq.

6.1. Su-PEQ-duz sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə parametrləri, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi və hidratlaşma ədədi

Həllədicisi-PEQ-duz sistemlərindən həllədicisi su olan sistemlər daha böyük maraq kəsb edir [126, s.453], [207, s.177], [330, s.264]. Çünki, bu sistemlərdə gedən proseslər canlı aləmdə gedən proseslərə çox yaxındır və onların modeli kimi istifadə edilə bilər. Bioloji hissəciklərin ayrılması və təmizlənməsi, yüksəkmolekullu birləşmələrin fraksiyalara ayrılması üçün biotexnologiyada geniş istifadə olunan bu sistemlərdə müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərin suyun, su-duz sistemlərinin strukturuna təsir mexanizminin molekulyar aspektləri tam araşdırılmamışdır. Elmi ədəbiyyatda su-PEQ-duz üç komponentləri sistemlərində yaranan struktur xüsusiyyətləri və molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərin xarakteri haqqında fikirlər mübahisəli və bəzən də ziddiyyətlidir [95, s.106], [108, s.37]. Müxtəlif qarşılıqlı təsirlər sistemdə müxtəlif struktur dəyişmələri yaradır. Bu zaman komplekslər, assosiatlar yaranır. Bəzi hallarda bu strukturlar bir-biri ilə uyuşmaz olurlar. Ona görə də bu sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrini izah etmək üçün su-PEQ-duz sistemlərinin struktur xüsusiyyətlərini öyrənmək çox vacibdir.

İşdə məqsədimiz, su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinin özlü axın və həcmi xassələri əsasında məhlulda yaranan struktur xüsusiyyətlərini tədqiq etməkdir. PEQ-in orta molekul kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 q/mol olan fraksiyalarına baxılmışdır və hər bir məhlulda duzların konsentrasiyası 0.01 molyar hissə ($x_{KCl}=0.01$, $x_{KBr}=0.01$, $x_{KI}=0.01$) götürülmüşdür. Bu məqsədlə tədqiq olunan sulu məhlulların 293.15-323.15K temperatur və PEQ-in 0-0.001 molyar hissə konsentrasiyası oblastında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür (cədvəl 6.1.1 - cədvəl 6.1.6). Alınmış eksperimental nəticələrdən istifadə etməklə tədqiq edilən sulu məhlulların özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin (ΔG_n^\ddagger), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının (ΔH_n^\ddagger), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının (ΔS_n^\ddagger), məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılı olaraq dəyişmələri araşdırılmışdır. Həmçinin baxılan PEQ-lərin müxtəlif

Su-PEQ-KCl sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) dinamik özlülüyü (η , mP·asan) ($x_{KCl}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KCl						
293.15	1.017	1.070	1.086	1.171	1.188	1.304
298.15	0.908	0.953	0.966	1.041	1.053	1.155
303.15	0.815	0.856	0.866	0.931	0.942	1.030
308.15	0.738	0.775	0.783	0.840	0.847	0.928
313.15	0.674	0.707	0.713	0.765	0.769	0.841
318.15	0.618	0.646	0.652	0.697	0.701	0.766
323.15	0.569	0.595	0.599	0.641	0.643	0.702
Su-PEQ (1500)-KCl						
293.15	1.053	1.109	1.302	1.448	1.818	2.002
298.15	0.940	0.986	1.155	1.278	1.597	1.753
303.15	0.842	0.884	1.030	1.137	1.416	1.548
308.15	0.763	0.798	0.928	1.019	1.264	1.380
313.15	0.696	0.727	0.843	0.922	1.138	1.239
318.15	0.637	0.664	0.767	0.836	1.029	1.116
323.15	0.586	0.611	0.704	0.765	0.938	1.014
Su-PEQ (3000)-KCl						
293.15	1.089	1.217	1.600	1.854	2.139	2.730
298.15	0.970	1.080	1.410	1.628	1.868	2.374
303.15	0.870	0.967	1.256	1.441	1.648	2.079
308.15	0.788	0.871	1.127	1.287	1.463	1.840
313.15	0.718	0.793	1.020	1.160	1.313	1.644
318.15	0.657	0.723	0.926	1.048	1.181	1.474
323.15	0.604	0.664	0.847	0.955	1.073	1.333
Su-PEQ (4000)-KCl						
293.15	1.105	1.380	1.798	2.221	3.071	3.889
298.15	0.984	1.222	1.578	1.940	2.665	3.355
303.15	0.884	1.093	1.399	1.712	2.344	2.928
308.15	0.801	0.984	1.250	1.524	2.079	2.583
313.15	0.729	0.894	1.127	1.367	1.859	2.296
318.15	0.668	0.815	1.021	1.232	1.668	2.053
323.15	0.615	0.748	0.932	1.119	1.509	1.848
Su-PEQ (6000)-KCl						
293.15	1.596	2.196	4.907	9.891	13.78	23.55
298.15	1.413	1.925	4.233	8.426	11.64	19.66
303.15	1.261	1.703	3.697	7.270	9.941	16.65
308.15	1.134	1.516	3.254	6.336	8.590	14.27
313.15	1.029	1.361	2.891	5.575	7.494	12.36
318.15	0.937	1.228	2.578	4.921	6.566	10.76
323.15	0.857	1.115	2.316	4.379	5.801	9.437

Su-PEQ-KCl sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) sıxlığı (ρ , kq/m³) ($x_{KCl}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KCl						
293.15	1024.7	1025.5	1027.2	1029.1	1031.1	1033.1
298.15	1023.4	1024.2	1025.9	1027.7	1029.6	1031.5
303.15	1021.9	1022.7	1024.3	1026.0	1027.9	1029.7
308.15	1019.8	1020.5	1022.0	1023.7	1025.4	1027.3
313.15	1017.9	1018.6	1020.0	1021.6	1023.3	1025.0
318.15	1015.8	1016.4	1017.8	1019.2	1020.9	1022.5
323.15	1013.4	1014.0	1015.2	1016.6	1018.2	1019.8
Su-PEQ (1500)-KCl						
293.15	1024.8	1025.9	1028.2	1031.4	1033.9	1037.3
298.15	1023.5	1024.6	1026.9	1029.8	1032.4	1035.7
303.15	1021.9	1023.1	1025.3	1028.1	1030.7	1033.8
308.15	1019.9	1020.9	1023.0	1025.9	1028.1	1031.3
313.15	1018.0	1018.9	1021.0	1023.7	1025.9	1029.0
318.15	1015.9	1016.8	1018.7	1021.3	1023.6	1026.5
323.15	1013.5	1014.3	1016.3	1018.8	1020.9	1023.9
Su-PEQ (3000)-KCl						
293.15	1025.3	1027.2	1030.7	1035.6	1039.4	1044.5
298.15	1024.0	1026.0	1029.3	1034.0	1037.8	1042.7
303.15	1022.5	1024.4	1027.7	1032.2	1036.1	1040.8
308.15	1020.4	1022.3	1025.5	1030.2	1033.5	1038.3
313.15	1018.6	1020.3	1023.4	1027.9	1031.4	1036.0
318.15	1016.4	1018.1	1021.1	1025.6	1028.8	1033.4
323.15	1014.0	1015.8	1018.7	1023.0	1026.4	1030.8
Su-PEQ (4000)-KCl						
293.15	1025.4	1027.8	1032.5	1039.5	1044.3	1051.9
298.15	1024.2	1026.5	1031.0	1037.9	1042.5	1049.9
303.15	1022.7	1024.9	1029.3	1036.1	1040.7	1048.0
308.15	1020.6	1022.9	1027.2	1034.0	1038.3	1045.5
313.15	1018.7	1020.9	1025.1	1031.6	1036.0	1042.9
318.15	1016.5	1018.7	1022.8	1029.3	1033.4	1040.3
323.15	1014.2	1016.4	1020.4	1026.9	1030.9	1037.7
Su-PEQ (6000)-KCl						
293.15	1028.9	1033.3	1042.3	1051.6	1059.8	1068.3
298.15	1027.8	1032.1	1041.1	1050.0	1058.1	1066.0
303.15	1026.4	1030.6	1039.5	1048.1	1056.0	1063.4
308.15	1024.5	1028.6	1037.4	1045.8	1053.5	1060.5
313.15	1022.6	1026.6	1035.4	1043.5	1051.1	1057.8
318.15	1020.5	1024.4	1033.1	1041.0	1048.5	1055.1
323.15	1018.3	1022.1	1030.7	1038.5	1045.8	1052.2

Su-PEQ-KBr sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) dinamik özlülüyü (η , mP·asan) ($x_{\text{KBr}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KBr						
293.15	0.994	1.025	1.109	1.184	1.217	1.282
298.15	0.890	0.915	0.987	1.051	1.079	1.136
303.15	0.800	0.823	0.887	0.943	0.965	1.015
308.15	0.726	0.747	0.803	0.853	0.871	0.916
313.15	0.663	0.681	0.732	0.776	0.790	0.831
318.15	0.610	0.625	0.671	0.710	0.722	0.758
323.15	0.562	0.576	0.618	0.653	0.663	0.696
Su-PEQ (1500)-KBr						
293.15	1.031	1.110	1.249	1.486	1.809	1.979
298.15	0.921	0.988	1.108	1.313	1.589	1.735
303.15	0.827	0.887	0.992	1.169	1.411	1.535
308.15	0.751	0.803	0.894	1.051	1.262	1.370
313.15	0.685	0.731	0.812	0.951	1.138	1.229
318.15	0.629	0.670	0.741	0.864	1.031	1.110
323.15	0.580	0.617	0.680	0.791	0.941	1.010
Su-PEQ (3000)-KBr						
293.15	1.067	1.195	1.480	1.722	2.243	2.535
298.15	0.951	1.061	1.307	1.513	1.960	2.205
303.15	0.855	0.952	1.165	1.342	1.730	1.937
308.15	0.776	0.860	1.048	1.200	1.540	1.715
313.15	0.708	0.782	0.949	1.081	1.381	1.531
318.15	0.649	0.715	0.864	0.979	1.245	1.376
323.15	0.598	0.657	0.791	0.893	1.131	1.245
Su-PEQ (4000)-KBr						
293.15	1.131	1.343	1.743	2.550	2.984	3.976
298.15	1.007	1.189	1.533	2.224	2.592	3.431
303.15	0.904	1.064	1.363	1.962	2.276	2.993
308.15	0.819	0.958	1.220	1.748	2.018	2.642
313.15	0.746	0.870	1.101	1.567	1.801	2.347
318.15	0.683	0.793	0.998	1.413	1.617	2.099
323.15	0.629	0.728	0.911	1.284	1.463	1.889
Su-PEQ (6000)-KBr						
293.15	1.583	2.178	4.884	7.712	12.66	20.77
298.15	1.402	1.912	4.216	6.586	10.71	17.38
303.15	1.251	1.692	3.687	5.688	9.162	14.73
308.15	1.125	1.510	3.250	4.959	7.925	12.66
313.15	1.020	1.357	2.886	4.359	6.912	10.95
318.15	0.930	1.225	2.578	3.855	6.068	9.548
323.15	0.851	1.113	2.318	3.433	5.361	8.373

Su-PEQ-KBr sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) sıxlığı (ρ , kq/m³) ($x_{\text{KBr}}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KBr						
293.15	1048.1	1048.8	1050.7	1052.6	1054.5	1056.6
298.15	1046.6	1047.4	1049.1	1050.9	1052.8	1054.8
303.15	1045.0	1045.7	1047.4	1049.1	1051.0	1052.9
308.15	1043.2	1043.7	1045.4	1047.0	1048.8	1050.7
313.15	1040.8	1041.4	1042.9	1044.5	1046.2	1048.0
318.15	1038.7	1039.2	1040.7	1042.2	1043.8	1045.5
323.15	1036.3	1036.8	1038.2	1039.6	1041.1	1042.8
Su-PEQ (1500)-KBr						
293.15	1048.2	1049.3	1051.7	1054.9	1057.4	1060.9
298.15	1046.8	1047.8	1050.1	1053.1	1055.7	1059.0
303.15	1045.0	1046.2	1048.4	1051.3	1053.8	1057.0
308.15	1043.3	1044.2	1046.3	1049.1	1051.6	1054.7
313.15	1040.9	1041.8	1043.9	1046.7	1048.9	1052.0
318.15	1038.8	1039.7	1041.6	1044.3	1046.6	1049.5
323.15	1036.4	1037.3	1039.2	1041.8	1044.0	1046.9
Su-PEQ (3000)-KBr						
293.15	1048.7	1050.6	1054.2	1059.1	1063.0	1068.1
298.15	1047.3	1049.2	1052.6	1057.4	1061.2	1066.1
303.15	1045.7	1047.5	1050.9	1055.4	1059.4	1064.1
308.15	1043.8	1045.6	1048.9	1053.6	1057.0	1061.8
313.15	1041.5	1043.2	1046.4	1050.9	1054.4	1059.0
318.15	1039.3	1041.0	1044.1	1048.5	1051.9	1056.5
323.15	1036.9	1038.7	1041.6	1046.0	1049.4	1053.9
Su-PEQ (4000)-KBr						
293.15	1048.8	1051.3	1056.0	1063.1	1067.9	1075.6
298.15	1047.4	1049.8	1054.3	1061.2	1065.9	1073.4
303.15	1045.8	1048.1	1052.5	1059.3	1064.0	1071.3
308.15	1043.9	1046.2	1050.5	1057.4	1061.6	1069.0
313.15	1041.6	1043.8	1048.1	1054.6	1059.0	1066.1
318.15	1039.4	1041.7	1045.8	1052.3	1056.5	1063.5
323.15	1037.1	1039.3	1043.4	1049.9	1053.9	1060.9
Su-PEQ (6000)-KBr						
293.15	1052.4	1056.8	1066.0	1075.4	1083.8	1092.2
298.15	1051.1	1055.4	1064.5	1073.5	1081.8	1089.7
303.15	1049.6	1053.8	1062.8	1071.5	1079.6	1087.0
308.15	1047.9	1052.0	1060.9	1069.4	1077.1	1084.3
313.15	1045.6	1049.6	1058.5	1066.7	1074.3	1081.2
318.15	1043.5	1047.4	1056.2	1064.2	1071.8	1078.5
323.15	1041.3	1045.1	1053.8	1061.7	1069.0	1075.5

Su-PEQ-KI sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) dinamik özlülüü (η , mP·asan) ($x_{KI}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KI						
293.15	0.976	1.007	1.067	1.093	1.217	1.264
298.15	0.873	0.898	0.951	0.971	1.080	1.120
303.15	0.786	0.809	0.855	0.872	0.966	1.002
308.15	0.714	0.735	0.775	0.789	0.872	0.905
313.15	0.653	0.671	0.706	0.718	0.792	0.820
318.15	0.600	0.616	0.648	0.657	0.724	0.749
323.15	0.554	0.569	0.598	0.606	0.666	0.690
Su-PEQ (1500)-KI						
293.15	1.012	1.091	1.263	1.532	1.634	1.963
298.15	0.904	0.971	1.120	1.353	1.438	1.720
303.15	0.813	0.873	1.002	1.205	1.277	1.522
308.15	0.739	0.791	0.905	1.084	1.144	1.360
313.15	0.675	0.721	0.822	0.980	1.030	1.220
318.15	0.620	0.661	0.751	0.891	0.934	1.102
323.15	0.572	0.609	0.690	0.817	0.853	1.004
Su-PEQ (3000)-KI						
293.15	1.048	1.177	1.589	1.816	2.043	2.688
298.15	0.935	1.046	1.403	1.595	1.789	2.339
303.15	0.841	0.938	1.250	1.415	1.580	2.056
308.15	0.764	0.848	1.126	1.266	1.407	1.823
313.15	0.697	0.772	1.019	1.141	1.264	1.627
318.15	0.640	0.706	0.928	1.033	1.140	1.462
323.15	0.591	0.650	0.851	0.944	1.037	1.325
Su-PEQ (4000)-KI						
293.15	1.113	1.324	1.966	2.227	3.134	3.959
298.15	0.991	1.174	1.727	1.946	2.722	3.419
303.15	0.890	1.050	1.534	1.718	2.389	2.983
308.15	0.807	0.947	1.375	1.531	2.122	2.636
313.15	0.735	0.860	1.240	1.373	1.894	2.342
318.15	0.673	0.784	1.124	1.237	1.700	2.094
323.15	0.622	0.721	1.028	1.126	1.541	1.888
Su-PEQ (6000)-KI						
293.15	1.565	2.456	4.119	7.392	13.79	18.01
298.15	1.386	2.151	3.565	6.324	11.66	15.12
303.15	1.237	1.905	3.119	5.459	9.949	12.82
308.15	1.116	1.700	2.752	4.765	8.614	11.03
313.15	1.011	1.528	2.444	4.189	7.513	9.539
318.15	0.922	1.379	2.183	3.704	6.595	8.320
323.15	0.845	1.256	1.967	3.303	5.834	7.309

Su-PEQ-KI sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və konsentrasiyalarda (x) sıxlığı (ρ , kq/m³) ($x_{KI}=0.01$).

T, K	x					
	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
Su-PEQ (1000)-KI						
293.15	1072.4	1073.3	1075.0	1076.9	1079.0	1081.0
298.15	1071.0	1071.8	1073.5	1075.3	1077.4	1079.3
303.15	1069.1	1069.8	1071.6	1073.3	1075.2	1077.1
308.15	1067.4	1068.0	1069.6	1071.3	1073.1	1075.0
313.15	1064.9	1065.6	1067.1	1068.7	1070.4	1072.2
318.15	1062.7	1063.3	1064.7	1066.2	1067.9	1069.6
323.15	1060.2	1060.8	1062.1	1063.5	1065.1	1066.8
Su-PEQ (1500)-KI						
293.15	1072.5	1073.6	1076.0	1079.2	1081.8	1085.4
298.15	1071.1	1072.1	1074.5	1077.5	1080.1	1083.5
303.15	1069.2	1070.3	1072.6	1075.5	1078.0	1081.3
308.15	1067.5	1068.4	1070.6	1073.6	1075.9	1079.1
313.15	1065.0	1065.9	1068.1	1070.9	1073.1	1076.3
318.15	1062.8	1063.7	1065.7	1068.4	1070.5	1073.7
323.15	1060.4	1061.2	1063.2	1065.7	1067.8	1070.9
Su-PEQ (3000)-KI						
293.15	1073.0	1075.0	1078.6	1083.5	1087.7	1092.6
298.15	1071.6	1073.5	1076.9	1081.8	1085.8	1090.6
303.15	1069.8	1071.6	1075.0	1079.7	1083.7	1088.4
308.15	1068.0	1069.8	1073.1	1077.9	1081.5	1086.2
313.15	1065.6	1067.3	1070.5	1075.1	1078.7	1083.3
318.15	1063.3	1065.0	1068.1	1072.6	1076.2	1080.7
323.15	1060.9	1062.6	1065.6	1070.0	1073.6	1078.0
Su-PEQ (4000)-KI						
293.15	1073.2	1075.6	1080.3	1087.5	1092.5	1100.2
298.15	1071.7	1074.1	1078.7	1085.7	1090.5	1098.0
303.15	1069.9	1072.2	1076.7	1083.6	1088.3	1095.7
308.15	1068.1	1070.5	1074.8	1081.8	1086.2	1093.5
313.15	1065.7	1068.0	1072.2	1078.9	1083.4	1090.5
318.15	1063.4	1065.7	1069.8	1076.4	1080.8	1087.8
323.15	1061.0	1063.3	1067.4	1073.9	1078.2	1085.1
Su-PEQ (6000)-KI						
293.15	1076.8	1081.2	1090.5	1100.0	1108.8	1117.1
298.15	1075.4	1079.8	1089.0	1098.2	1106.5	1114.6
303.15	1073.7	1078.0	1087.1	1096.0	1104.0	1111.7
308.15	1072.1	1076.3	1085.4	1094.0	1101.7	1109.0
313.15	1069.5	1073.8	1082.9	1091.2	1098.8	1105.9
318.15	1067.2	1071.5	1080.4	1088.5	1096.1	1103.0
323.15	1065.0	1069.1	1077.9	1085.9	1093.3	1099.9

temperaturlarda məhlulda hidratlaşma ədədləri (N_h) təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger və \tilde{V} kəmiyyətlərinin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluqları eynidir. Bu səbəbdən, yalnız 293.15K temperatura uyğun təyin olunmuş qiymətlərlə kifayətlənəcəyik. Duru polimer məhlullarında hidratlaşma ədədi polimerin konsentrasiyasından demək olar ki, asılı olmadığı üçün, verilmiş temperaturda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi olaraq tədqiq olunan molyar hissələrə uyğun hidratlaşma ədədlərinin orta qiymətlərini götürəcəyik.

Məhlulların özlü axınının aktivləşmə parametrlərini tədqiq etməklə molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirləri və sistemdə möhkəm strukturların yaranmasını müəyyənləşdirmək olur [98, s.67], [306, s.1457]. Aktivləşmə enerjisinin qiymətinə əsas payı, məhluldakı hidrogen rabitələri hesabına yaranmış assosiatlarda olan möhkəm struktur hissələri, kontaktda olan assosiatlardakı molekulların qarşılıqlı təsirinin tezliyi, həmçinin özlü axın halında assosiatlar arasındakı qarşılıqlı təsirlər hesabına flüktasiyaya malik fəza torunun olması verir. Məhlulda yaranan daha möhkəm struktur hissələri, flüktasiyaya malik fəza toru ilə müqayisədə özlü axının aktivləşmə enerjisinin artmasına daha çox səbəb olur. Polimer məhlulları üçün özlü axın zamanı dəyişən kinetik vahid polimer zənciri və seqment olmur, ölçüləri polimerin və həlledicinin təbiətindən, konsentrasiyadan, temperaturdan asılı olan aqreqatlar və assosiatlar olur. Assosiatlarda makromolekulların yerləşməsi və onların bir-biri ilə əlaqəsi zəncirin kimyəvi quruluşundan, makromolekulun konformasiyasından və ölçülərindən asılıdır [98, s.67]. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr, su-PEQ-KI sistemlərinin 293.15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger) PEQ-in molyar hissəsindən (x) asılılıqları cədvəl 6.1.7 - cədvəl 6.1.9-da, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının (ΔS_η^\ddagger) PEQ-in molyar hissəsindən (x) asılılığı isə həmçinin şəkil 6.1.1, şəkil 6.1.3 və şəkil 6.1.5-də göstərilmişdir. Cədvəl 6.1.7 - cədvəl 6.1.9 - dan görüldüyü kimi, ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger və ΔS_η^\ddagger kəmiyyətləri PEQ-in həm molekul kütləsinin, həm də molyar hissəsinin artması ilə artır. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-

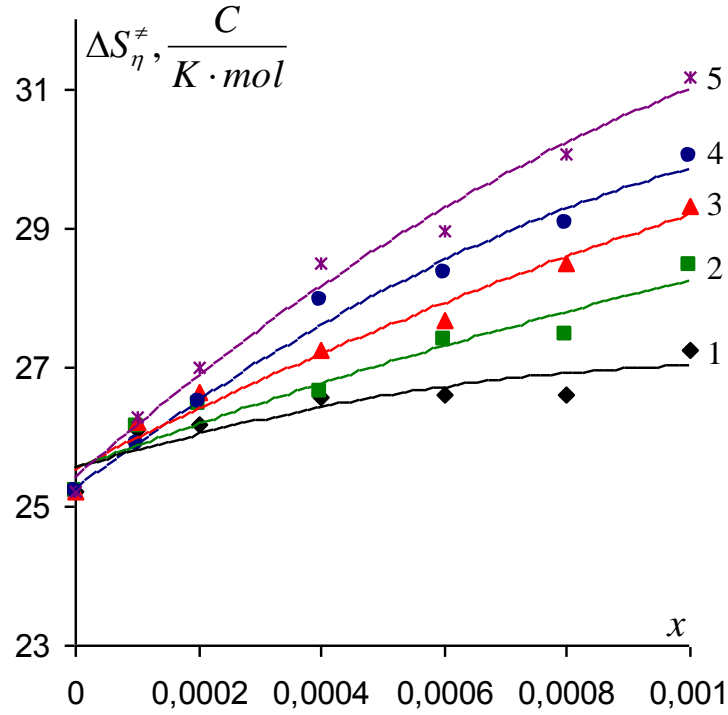
lər üçün $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(x)$ asılılıqları onu göstərir ki, məhlulda PEQ-in həm molekulların kütləsinin, həm də molyar hissəsinin artması ilə məhlul (su-PEQ-duz sistemləri) daha möhkəm struktura malik olan hala, həmçinin nisbətən daha strukturlaşmış hala keçir. Qeyd edək ki, 293.15K temperaturda suda duzların konsentrasiyasının artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ parametri KCl-in sulu məhlulu üçün $x \approx 0.01$, KBr-in sulu məhlulu üçün $x \approx 0.03$, KI-in sulu məhlulu üçün isə $x \approx 0.03$ molyar hissəyədək azalır, sonra isə artır, hər üç duzun sulu məhlulu üçün $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri isə yalnız azalır [30, s.19].

Polimer məhlullarında mövcud olan müxtəlif növ qarşılıqlı təsirlərin araşdırılması olduqca çətinidir. Belə məsələlər müxtəlif termodinamik kəmiyyətlərin dəyişməsinə və müəyyən modellərə əsaslanaraq izah olunur. Polimerlərin ixtiyari həlledicidə həllolması zamanı müxtəlif növ qarşılıqlı təsirlər (həlledici - həlledici, polimer - polimer, polimer - həlledici) yaranır. Bu qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsi fiziki kimiyada böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məhlulda komponentlərin parsial molyar həcmi məhlulun strukturu və məhlulda molekullararası qarşılıqlı təsirlər haqqında əhəmiyyətli məlumatlar verən termodinamik kəmiyyətdir [175, s.92], [235, s.30]. Müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər üçün su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində 293.15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) PEQ-in molyar hissəsindən (x) asılılığı cədvəl 6.1.7 - cədvəl 6.1.9-da göstərilmişdir. Cədvəllərdən göründüyü kimi, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi, verilmiş temperatur və konsentrasiyaya uyğun molekulların kütləsinin artması ilə artır, verilmiş temperatura uyğun konsentrasiyanın artması ilə azalır. Qeyd edək ki, 293.15K temperaturda suda KCl, KBr və KI-in ayrı-ayrılıqda parsial molyar həcmi konsentrasiyanın artması ilə artır (şəkil 3.3.4).

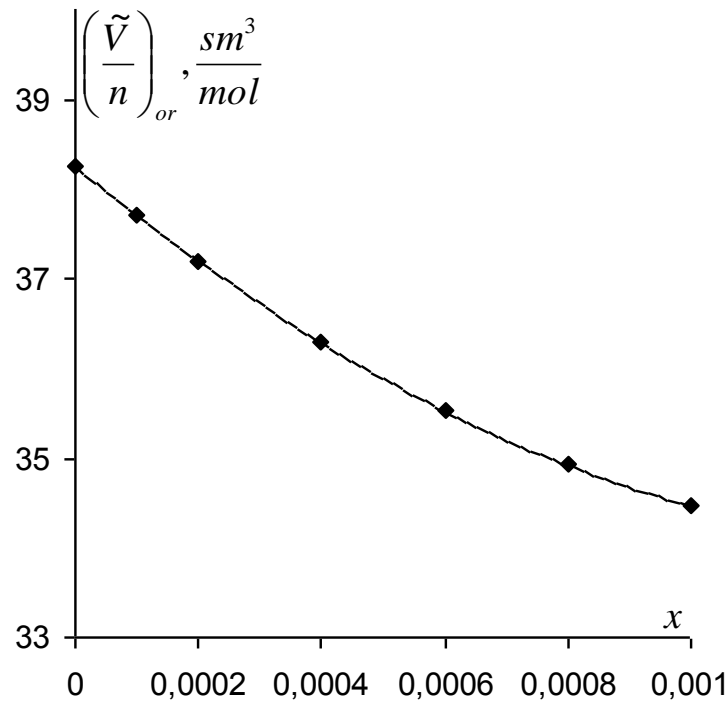
Elmi ədəbiyyatda su-PEQ-duz sistemlərində müxtəlif molekulların kütləli polimerlərin parsial molyar həcmi, həmçinin vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmi polimerin konsentrasiyasından asılılığının tədqiqinə dair işlərə çox az rast gəlinir [82, s.969], [132, s.1-10]. Hesablamalar göstərir ki, verilmiş temperatur və konsentrasiyada su-PEQ və su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH)

Su-PEQ-KCl sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{KCl}}=0.01$).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	9274	9274	9274	9274	9274
0.0001	9353	9444	9543	9592	10504
0.0002	9487	9585	9847	10177	11346
0.0004	9544	10009	10580	10909	13427
0.0006	9749	10297	10999	11502	15248
0.0008	9803	10883	11409	12371	16164
0.0010	10051	11146	12061	13016	17572
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	16665	16665	16665	16665	16665
0.0001	17007	17110	17230	17180	18214
0.0002	17156	17340	17660	17948	19266
0.0004	17339	17814	18568	19106	21784
0.0006	17546	18331	19113	19818	23736
0.0008	17599	18932	19767	20893	24981
0.0010	18041	19489	20657	21818	26712
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	25.21	25.21	25.21	25.21	25.21
0.0001	26.11	26.15	26.22	25.88	26.30
0.0002	26.16	26.46	26.65	26.51	27.02
0.0004	26.59	26.63	27.25	27.96	28.51
0.0006	26.60	27.41	27.68	28.37	28.95
0.0008	26.59	27.46	28.51	29.07	30.08
0.0010	27.25	28.46	29.32	30.03	31.18
\tilde{V} , sm ³ /mol					
0	848	1310	2670	3602	5017
0.0001	837	1284	2632	3535	4983
0.0002	827	1261	2597	3471	4950
0.0004	811	1221	2534	3356	4889
0.0006	797	1189	2480	3258	4833
0.0008	788	1167	2436	3175	4782
0.0010	781	1153	2403	3108	4736



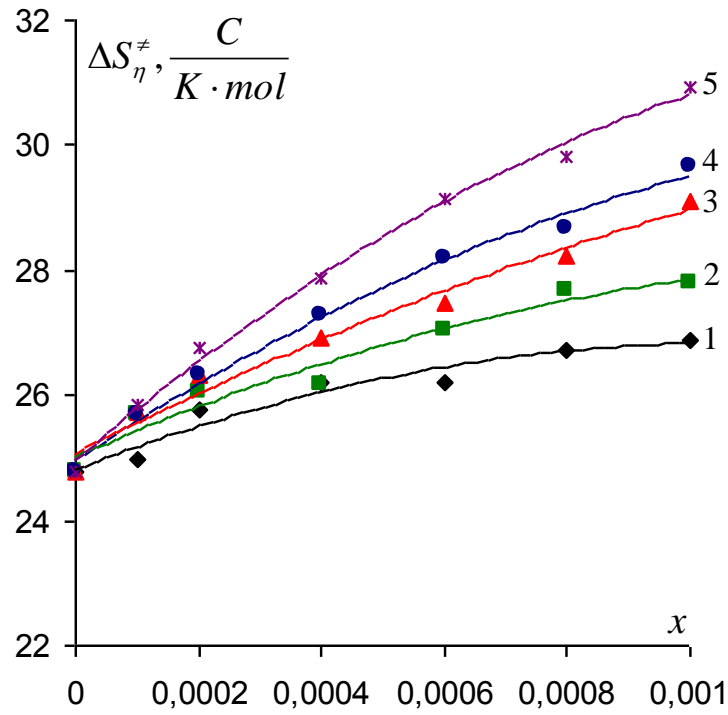
**Şəkil 6.1.1. Su-PEQ-KCl sistemlərində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{KCl}=0.01$).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**



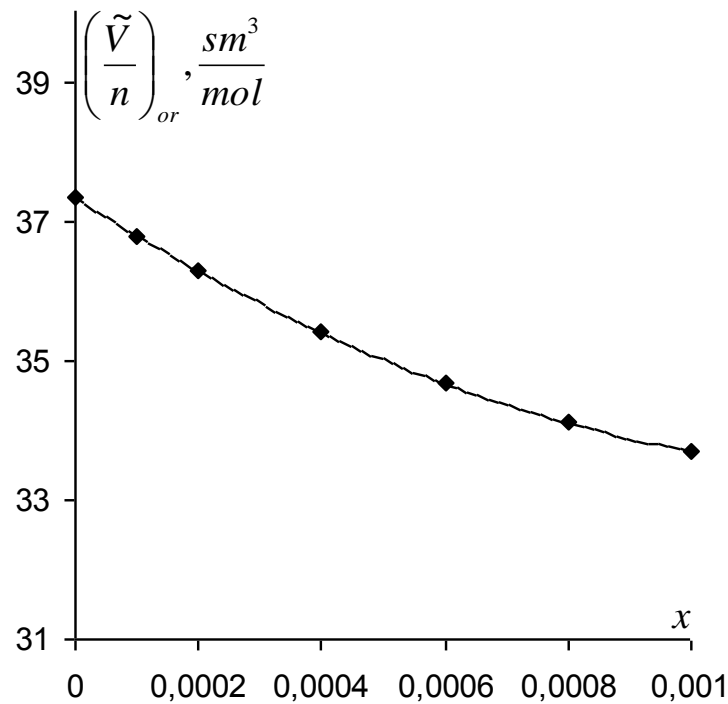
Şəkil 6.1.2. Su-PEQ-KCl sistemlərində PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{KCl}=0.01$).

Su-PEQ-KBr sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15K, $x_{\text{KBr}}=0.01$).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	9222	9222	9222	9222	9222
0.0001	9299	9395	9495	9649	10485
0.0002	9385	9589	9804	10111	11326
0.0004	9596	9908	10389	10832	13411
0.0006	9776	10362	10818	11835	14635
0.0008	9862	10870	11522	12296	15949
0.0010	10009	11117	11876	13063	17256
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	16489	16489	16489	16489	16489
0.0001	16618	16923	17033	17180	18068
0.0002	16936	17221	17516	17827	19165
0.0004	17274	17578	18284	18826	21584
0.0006	17457	18294	18867	20094	23180
0.0008	17698	18984	19803	20697	24688
0.0010	17889	19267	20406	21756	26328
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	24.79	24.79	24.79	24.79	24.79
0.0001	24.97	25.68	25.72	25.69	25.87
0.0002	25.76	26.04	26.31	26.32	26.74
0.0004	26.19	26.17	26.93	27.27	27.88
0.0006	26.20	27.06	27.46	28.17	29.15
0.0008	26.73	27.68	28.25	28.66	29.81
0.0010	26.88	27.80	29.10	29.65	30.94
\tilde{V} , sm ³ /mol					
0	827	1275	2611	3512	4903
0.0001	816	1251	2572	3449	4864
0.0002	807	1230	2536	3388	4828
0.0004	790	1192	2472	3278	4765
0.0006	778	1161	2420	3182	4714
0.0008	770	1137	2380	3100	4676
0.0010	765	1120	2351	3032	4649



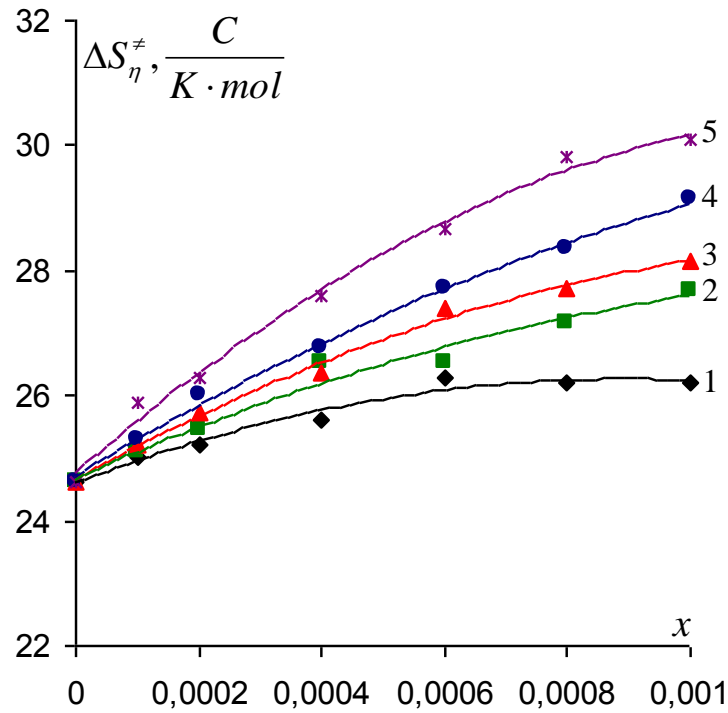
**Şəkil 6.1.3. Su-PEQ-KBr sistemlərində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{KBr}=0.01$).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**



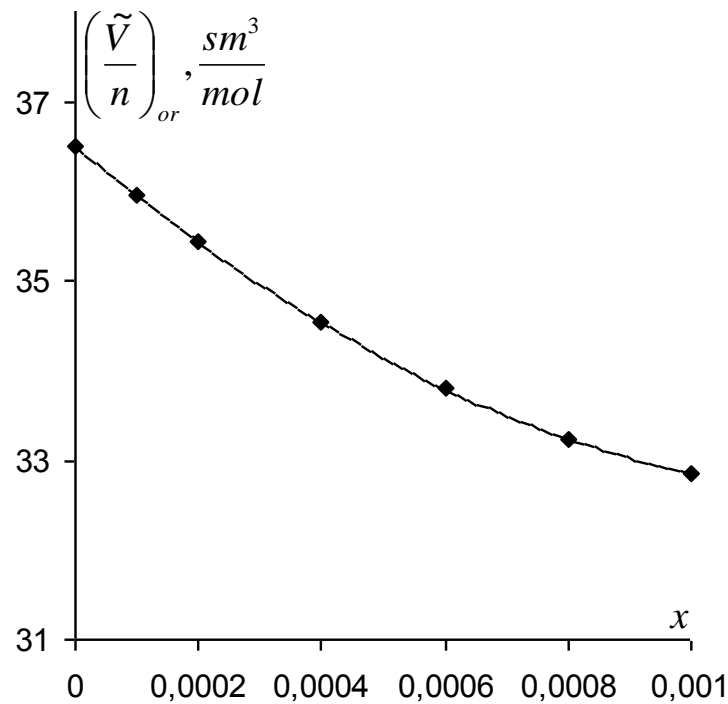
Şəkil 6.1.4. Su-PEQ-KBr sistemlərində PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{KBr}=0.01$).

Su-PEQ-KI sistemlərində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15K, $x_{KI}=0.01$).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	9180	9180	9180	9180	9180
0.0001	9258	9352	9455	9611	10459
0.0002	9343	9550	9768	10079	11618
0.0004	9506	9939	10563	11124	12994
0.0006	9583	10437	10946	11502	14527
0.0008	9864	10623	11291	12410	16150
0.0010	9975	11096	12015	13047	16899
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, C/mol					
0	16400	16400	16400	16400	16400
0.0001	16586	16712	16849	17026	18050
0.0002	16734	17010	17314	17707	19326
0.0004	17015	17709	18286	18969	21089
0.0006	17288	18216	18974	19632	22926
0.0008	17549	18590	19414	20715	24896
0.0010	17663	19212	20272	21585	25721
$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, C/(K·mol)					
0	24.63	24.63	24.63	24.63	24.63
0.0001	25.00	25.11	25.22	25.29	25.89
0.0002	25.21	25.45	25.74	26.02	26.29
0.0004	25.61	26.51	26.35	26.76	27.61
0.0006	26.29	26.54	27.38	27.73	28.65
0.0008	26.21	27.18	27.71	28.33	29.84
0.0010	26.23	27.68	28.17	29.13	30.09
\tilde{V} , sm ³ /mol					
0	804	1247	2558	3444	4799
0.0001	795	1224	2514	3376	4752
0.0002	787	1203	2474	3312	4711
0.0004	772	1164	2407	3198	4642
0.0006	760	1131	2357	3102	4592
0.0008	750	1104	2325	3023	4562
0.0010	743	1082	2311	2962	4551



**Şəkil 6.1.5. Su-PEQ-KI sistemlərinə özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{KI}=0.01$).
1 – PEQ (1000), 2 – PEQ (1500), 3 – PEQ (3000), 4 – PEQ (4000), 5 – PEQ (6000)**



Şəkil 6.1.6. Su-PEQ-KI sistemlərinə PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15K, $x_{KI}=0.01$).

sistemlərində olduğu kimi, su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində də PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmi (\tilde{V}/n) PEQ-in molekul kütləsindən demək olar ki, asılı deyil. Şəkil 6.1.2, şəkil 6.1.4 və şəkil 6.1.6-da tədqiq olunan sistemlərdə müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin 293.15K temperaturda vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin PEQ-in molyar hissəsindən asılılığı göstərilmişdir. Bu asılılıqları su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr və su-PEQ-KI sistemləri üçün uyğun olaraq

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 19076232x^2 - 5694.2x + 38.3, \quad \left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 20047747x^2 - 5644.4x + 37.3,$$

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 21452526x^2 - 5795.6x + 36.5$$

ifadələrilə təsvir etmək olur. Deyə bilərik ki, böyük ölçülü assosiatların fəzada malik olduğu həcm payı, bölündükdən sonra onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzada malik olduğu həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə [35, s.135]. Suyun əksər struktur modellərində [76, s.32-42] suyun strukturunun, hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən, həmçinin klasterlər arası boşluqları dolduran sərbəst su molekullarından ibarət olması göstərilir. $\tilde{V}(x)$ asılılığına əsaslanaraq deyə bilərik ki, PEQ makromolekulları əvvəlcə sərbəst su molekulları ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşirlər [262, s.5]. Çox güman ki, bu səbəbdən konsentrasiyanın artması ilə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi müəyyən qədər azalır. Bu isə öz növbəsində PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

Polimerlərlərin suda həllolması prosesində su molekullarının polimer makromolekulları ilə qarşılıqlı vəziyyətini tənzimləyən əsas faktor hidrogen rabitələridir [240, s.527]. Su molekulları ilə polimer makromolekulları arasında hidrogen və digər qarşılıqlı təsirlər hesabına polimer makromolekulları hidratlaşır [145, s.3438]. Polimer makromolekullarının hidratlaşması prosesinin kəmiyyətə tədqiqi və alınmış nəticələrin təhlili sistemdə yaranan struktur xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi zamanı böyük əhəmiyyətə malikdir. Həllolan maddə (PEQ) və həlledici (su-duz sistemi) molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri təsvir etmək və sistemin

ümumi fiziki mənzərəsini aydınlaşdırmaq üçün baxılan fraksiyalı PEQ-lərin su-duz (KCl, KBr, KI) mühitində tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya oblastında hidratlaşma ədədləri təyin olunmuşdur. Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində müxtəlif fraksiyalı PEQ makromolekullarının hidratlaşma ədədlərinin temperaturdan asılılıqları cədvəl 6.1.10-da verilmişdir.

Cədvəl 6.1.10

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində PEQ-in hidratlaşma ədədinin temperaturdan asılılığı

T, K	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
Su-PEQ-KCl					
293.15	8.5	11.5	18.8	24.4	51.5
298.15	8.1	11.0	18.2	23.8	51.3
303.15	7.9	10.6	17.9	23.5	51.0
308.15	7.2	10.1	17.4	23.1	50.8
313.15	7.0	9.8	17.2	22.6	50.4
318.15	6.7	9.5	16.6	22.0	49.9
323.15	6.1	9.0	16.3	21.9	49.9
Su-PEQ-KBr					
293.15	8.3	11.4	18.5	24.1	50.9
298.15	7.9	11.0	18.1	23.5	50.6
303.15	7.6	10.4	17.8	23.1	50.3
308.15	7.2	10.0	17.3	22.6	50.1
313.15	6.8	9.6	16.9	22.2	49.7
318.15	6.5	9.4	16.3	21.7	49.3
323.15	5.9	8.9	16.0	21.5	49.2
Su-PEQ-KI					
293.15	8.3	11.2	18.3	23.8	50.3
298.15	8.1	10.8	17.8	23.1	49.8
303.15	7.6	10.5	17.5	22.7	49.5
308.15	7.1	10.0	17.0	22.3	49.4
313.15	6.8	9.5	16.6	21.9	48.7
318.15	6.4	9.2	16.1	21.3	48.0
323.15	5.9	8.9	15.9	21.3	48.1

Cədvəl 6.1.10-dan görünür ki, nisbətən daha böyük molekul kütləsinə malik olan PEQ daha çox hidratlaşır, temperaturdan asılı olaraq isə PEQ-in hidratlaşma ədədi (N_h) azalır. N_h -ın PEQ-in molekul kütləsindən və temperaturdan asılılığını

aşağıdakı kimi izah etmək olar. PEQ-in molekül kütləsinin artması ilə makromolekulyar yumağın həcmi böyüyür və buna görə yumağın daxilindəki boşluqlar da böyüyür, eyni zamanda monomerlərin sayı artdığı üçün, su molekulları ilə hidrogen rabitəsi yarada bilən oksigen atomlarının sayı da artır və nəticədə PEQ-in hidratlaşma ədədi artır. Məhlulun temperaturu artdıqca, molekulların istilik hərəkətinin kinetik enerjisi də artır, bu səbəbdən hidrogen rabitəsi su molekullarını hidratlaşmış makromolekulyar yumaqda saxlaya bilmir və nəticədə PEQ-in hidratlaşma ədədi azalır [90, s.1915]. Sözsüz ki, su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr və su-PEQ-KI sistemlərində PEQ makromolekulunun hidratlaşma prosesi, suda hidratlaşma prosesindən müəyyən qədər fərqlənəcək. Buna səbəb su-PEQ-duz sistemlərində ionların (uyğun olaraq K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^-) olması nəticəsində əlavə olaraq elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələrinin olmasıdır. Qeyd edək ki, hidratlaşma prosesi zamanı makromolekulun su ilə təmas səthinin sahəsi, quruluşu, konfigurasiyası və hidrogen rabitələri yaratma qabiliyyəti böyük rol oynayır [232, s.50-78].

Polimerlərin sulu məhlullarında struktur xüsusiyyətləri makromolekulun ətrafında yaranan müxtəlif heterogen qarşılıqlı təsirlərdən (hidrofil və hidrofob) asılıdır. Hidrofil, hidrofob qarşılıqlı təsirlər və ya hidrofil, hidrofob hidratlaşma məhlulların fiziki-kimyasında əsas proseslərdəndir [76, s.211-216]. Hidrofil və hidrofob qarşılıqlı təsirlərin bir-biri ilə rəqabəti müəyyən şərtlərdə strukturlaşdırıcı, müəyyən şərtlərdə isə struktur dağıdıcı xüsusiyyətlərə səbəb olur. PEQ, makromolekulunda həm hidrogen ($-H$) və oksigen ($-O-$) atomları, həm də hidrofil ($-OH$) və hidrofob (CH_2) qruplarının olması baxımından çox maraqlı polimerdir [9, s.134]. Bu səbəbdən PEQ-in sulu məhlullarında PEQ makromolekullarının $-H$ və $-O-$ atomları, həmçinin $-OH$ qrupları ilə su molekulları arasında hidrogen rabitəsi yaranır, CH_2 qrupları isə hidrofob effekti yaradır [168, s.64]. Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili belə qənaətə gəlməyə əsas yaradır ki, PEQ həm molekül kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhlula (su-duz sistemi) daha çox strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Belə düşünürük ki, baxılan sistemlərdə PEQ makromolekullarının ətrafında hidrogen rabitəsi hesabına ilk öncə sərbəst su molekulları olmaqla toplanan su molekullarının hesabına müəyyən

ölçüllərə malik aqreqatlar yaranır. Doğurdan da cədvəl 6.1.10-dan aydın görünür ki, PEQ makromolekulları hidratlaşır. Məhlulda PEQ-in molyar hissəsi artdıqca hidratlaşmış makromolekulyar yumaqların (aqreqatların) sayı artır, PEQ-in molekul kütləsi artdıqca isə hidratlaşmış makromolekulyar yumaqların həcmi böyüyür, bunlar da öz növbəsində məhlulun daha da strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir. Çox güman ki, su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində, su-PEQ sistemləri ilə müqayisədə əlavə olaraq ionlar da (uyğun olaraq K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^-) hidratlaşdıqlarından yaranan struktur, su-PEQ sisteminin strukturundan müəyyən qədər fərqlənəcək. Bunu, su-PEQ və su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemləri üçün təyin etdiyimiz $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, \tilde{V} və N_h kəmiyyətlərini müqayisə etməklə də görmək olar. Belə ki, hər üç duzun (KCl, KBr, KI) təsirinin nəticəsində $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) < \Delta G_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-duz})$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) < \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-duz})$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-duz})$, $\tilde{V}(\text{su-PEQ}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-duz})$, $N_h(\text{su-PEQ}) > N_h(\text{su-PEQ-duz})$ olur. Su-PEQ və su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemləri üçün $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, \tilde{V} və N_h kəmiyyətlərinin təhlili onu deməyə imkan verir ki, KCl, KBr və KI-i ayrı-ayrılıqda su-PEQ sisteminə əlavə etdikdə məhlulun strukturu müəyyən qədər dağılır. Güman edirik ki, bu KCl, KBr və KI duzlarının hər birinin suyun strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır.

6.2. Su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini

PEQ, su mühətində özünə məxsus xüsusiyyətlərə malik olan maraqlı bir polimerdir. Bu xüsusiyyətlər əsasən su-su və su-PEQ molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin yaranmasında suyun və PEQ-in rəqabəti ilə müəyyən olunur [92, s.2411], [321, s.8941]. PEQ-in çoxlu molekulyar kütləli fraksiyaları mövcuddur və hamısı suda yaxşı həll olur. PEQ-in suda kifayət qədər yüksək nisbətdə həll olması, onun efir oksigen atomları ilə su molekullarının hidrogen rabitəsi yaratması ilə

əlaqədardır. Su-PEQ sistemində temperaturun artması ilə hidrogen rabitələrinin sayının azalması və makromolekulyar zəncirlər arasında hidrofob qarşılıqlı təsirlərin artması müşahidə olunur [176, s.957], [156, s.183]. Su-PEQ sisteminə elektrolit əlavə etdikdə elektrolitin kationları su-PEQ sistemindəki mövcud strukturu dağıdaraq PEQ makromolekulları ilə komplekslər əmələ gətirə bilər. Bu da PEQ-in suda həllolmasının zəifləməsinə səbəb olur. PEQ bir çox unikal xüsusiyyətlərə (toksik olmaması, immun sisteminə mənfi təsir göstərməməsi və s.) malik olduğundan onun həm suda, həm də su-elektrolit sistemində fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi farmakologiyada, tibbdə, yeyinti sənayesində və s. olduqca əhəmiyyətlidir [339, s.1], [45, s.3].

Qarşıya qoyduğumuz məqsəd, su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirmək, ölçülərini qiymətləndirmək, məhluldakı zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini xarakterizə etmək, həmçinin makromolekulun konformasiyasına, ölçülərinə və qarşılıqlı təsirin intensivliyinə duzların (KCl, KBr, KI) təsirini araşdırmaq olmuşdur. Bu məqsədə nail olmaq üçün, su-PEQ-duz sistemlərinin 293.15K temperaturda, duzların 0-0.05 molyar hissə, PEQ-in 0-5q/dl konsentrasiya oblastında kinematik özlülüyü təcrübi təyin edilmişdir (cədvəl 6.2.1 - cədvəl 6.2.3). PEQ-in orta molekul kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyaları götürülmüşdür. Təcrübədən alınan qiymətlərdən istifadə etməklə 293.15K temperatur və baxılan konsentrasiyalar oblastında tədqiq olunan sulu məhlulların xarakteristik özlülüyü $[\eta]$, Haggins sabiti (K_H), Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametri, θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyü ($[\eta]_\theta$), PEQ makromolekulunun şişmə əmsalı (β), məhlulda ($\langle h \rangle$) və θ -həllədicidə ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, məhlulda (A) və θ -həllədicidə (A_θ) Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır və bu parametrlərin duzların konsentrasiyasından (x) asılılı olaraq dəyişmələri araşdırılmışdır.

Məhlulun xarakteristik özlülüyünü və Haggins sabitini təyin etməklə polimer məhlullarının bir çox mühim xassələri haqqında geniş informasiya əldə etmək mümkündür [170, s.135], [230, s.23]. Hər iki parametr duru polimer məhlullarının

**Su-PEQ-KCl sistemlərinin kinematik özlülüyünün (ν , mm²/san)
PEQ-in (c) və KCl-in (x) konsentrasiyalarından asılılığı (T=293.15 K).**

x	$c, q/dl$					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)-KCl						
0	1.0038	1.044	1.097	1.162	1.239	1.329
0.01	0.965	1.003	1.057	1.117	1.203	1.288
0.02	0.941	0.978	1.025	1.094	1.162	1.257
0.03	0.924	0.958	1.003	1.067	1.137	1.227
0.04	0.911	0.944	0.993	1.048	1.133	1.222
0.05	0.897	0.928	0.970	1.035	1.101	1.187
Su-PEQ (1500)-KCl						
0	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
0.01	0.965	1.017	1.091	1.172	1.278	1.399
0.02	0.941	0.990	1.062	1.139	1.253	1.372
0.03	0.924	0.970	1.044	1.121	1.236	1.354
0.04	0.911	0.956	1.031	1.105	1.218	1.343
0.05	0.897	0.940	1.012	1.088	1.206	1.322
Su-PEQ (3000)-KCl						
0	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
0.01	0.965	1.039	1.130	1.250	1.368	1.524
0.02	0.941	1.010	1.103	1.224	1.339	1.498
0.03	0.924	0.990	1.080	1.184	1.328	1.478
0.04	0.911	0.974	1.066	1.178	1.309	1.465
0.05	0.897	0.957	1.039	1.138	1.258	1.413
Su-PEQ (4000)-KCl						
0	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
0.01	0.965	1.055	1.161	1.291	1.458	1.631
0.02	0.941	1.025	1.136	1.262	1.434	1.605
0.03	0.924	1.005	1.118	1.242	1.411	1.578
0.04	0.911	0.989	1.105	1.228	1.398	1.561
0.05	0.897	0.972	1.080	1.207	1.379	1.543
Su-PEQ (6000)-KCl						
0	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
0.01	0.965	1.115	1.315	1.542	1.849	2.177
0.02	0.941	1.085	1.276	1.535	1.813	2.167
0.03	0.924	1.058	1.249	1.483	1.789	2.135
0.04	0.911	1.042	1.224	1.483	1.759	2.125
0.05	0.897	1.023	1.202	1.456	1.740	2.105

**Su-PEQ-KBr sistemlərinin kinematik özlülüyünün (ν , mm²/san)
PEQ-in (c) və KBr-in (x) konsentrasiyalarından asılılığı (T=293.15 K).**

x	$c, q/dl$					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)-KBr						
0	1.0038	1.044	1.099	1.158	1.240	1.330
0.01	0.922	0.958	1.010	1.065	1.146	1.228
0.02	0.865	0.898	0.936	0.992	1.053	1.131
0.03	0.820	0.850	0.888	0.938	1.001	1.078
0.04	0.788	0.817	0.853	0.911	0.964	1.038
0.05	0.763	0.788	0.827	0.869	0.928	0.999
Su-PEQ (1500)-KBr						
0	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
0.01	0.922	0.971	1.037	1.105	1.213	1.312
0.02	0.865	0.910	0.975	1.043	1.153	1.247
0.03	0.820	0.863	0.925	0.989	1.093	1.191
0.04	0.788	0.828	0.881	0.965	1.040	1.151
0.05	0.763	0.802	0.854	0.935	1.013	1.126
Su-PEQ (3000)-KBr						
0	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
0.01	0.922	0.992	1.081	1.174	1.306	1.431
0.02	0.865	0.929	1.015	1.107	1.238	1.372
0.03	0.820	0.881	0.966	1.065	1.185	1.311
0.04	0.788	0.846	0.919	1.022	1.126	1.270
0.05	0.763	0.820	0.893	0.998	1.100	1.246
Su-PEQ (4000)-KBr						
0	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
0.01	0.922	1.009	1.120	1.237	1.399	1.556
0.02	0.865	0.948	1.051	1.187	1.329	1.511
0.03	0.820	0.895	0.984	1.106	1.230	1.396
0.04	0.788	0.858	0.955	1.059	1.210	1.362
0.05	0.763	0.831	0.917	1.041	1.157	1.322
Su-PEQ (6000)-KBr						
0	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
0.01	0.922	1.061	1.232	1.466	1.698	1.998
0.02	0.865	0.993	1.153	1.375	1.625	1.899
0.03	0.820	0.938	1.110	1.326	1.591	1.869
0.04	0.788	0.908	1.072	1.285	1.559	1.845
0.05	0.763	0.872	1.022	1.246	1.474	1.778

**Su-PEQ-KI sistemlərinin kinematik özlülüynün (v , mm²/san)
PEQ-in (c) və KI-in (x) konsentrasiyalarından asılılığı ($T=293.15$ K).**

x	$c, q/dl$					
	0	1	2	3	4	5
Su-PEQ (1000)-KI						
0	1.0038	1.044	1.099	1.158	1.240	1.330
0.01	0.885	0.919	0.966	1.015	1.080	1.165
0.02	0.804	0.835	0.873	0.931	0.983	1.059
0.03	0.746	0.772	0.812	0.857	0.917	0.979
0.04	0.702	0.725	0.753	0.794	0.836	0.892
0.05	0.669	0.692	0.721	0.763	0.807	0.870
Su-PEQ (1500)-KI						
0	1.0038	1.059	1.132	1.216	1.322	1.443
0.01	0.885	0.933	0.998	1.064	1.162	1.253
0.02	0.804	0.846	0.906	0.969	1.061	1.159
0.03	0.746	0.785	0.843	0.901	0.997	1.091
0.04	0.702	0.740	0.789	0.862	0.934	1.032
0.05	0.669	0.704	0.753	0.826	0.892	0.998
Su-PEQ (3000)-KI						
0	1.0038	1.081	1.174	1.294	1.415	1.574
0.01	0.885	0.952	1.038	1.126	1.249	1.370
0.02	0.804	0.865	0.946	1.032	1.158	1.266
0.03	0.746	0.808	0.883	0.987	1.101	1.246
0.04	0.702	0.754	0.829	0.909	1.025	1.142
0.05	0.669	0.720	0.783	0.871	0.966	1.092
Su-PEQ (4000)-KI						
0	1.0038	1.098	1.212	1.344	1.504	1.674
0.01	0.885	0.965	1.074	1.201	1.322	1.494
0.02	0.804	0.879	0.976	1.078	1.223	1.357
0.03	0.746	0.813	0.906	1.002	1.139	1.278
0.04	0.702	0.765	0.856	0.951	1.088	1.228
0.05	0.669	0.730	0.801	0.906	1.006	1.148
Su-PEQ (6000)-KI						
0	1.0038	1.159	1.354	1.591	1.863	2.186
0.01	0.885	1.021	1.197	1.387	1.645	1.905
0.02	0.804	0.928	1.096	1.281	1.531	1.791
0.03	0.746	0.856	1.017	1.201	1.456	1.717
0.04	0.702	0.807	0.959	1.133	1.385	1.641
0.05	0.669	0.773	0.913	1.115	1.335	1.628

gətirilmiş özlülüyünün polimerin konsentrasiyadan asılılığına əsasən təyin edilir [9, s.151]. Xarakteristik özlülüyü təyin etməklə məhlulda makromolekulun konformasiyasını və ölçülərini, Haggins sabitini təyin etməklə isə götürülmüş həlledicinin verilmiş polimer üçün yaxşı və ya pis həlledici olduğunu müəyyənləşdirmək olur [9, s.152-153]. Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərə uyğun məhlulların xarakteristik özlülüyünün və Haggins sabitinin duzların konsentrasiyasından asılılığı cədvəl 6.2.4-də verilmişdir. Cədvəl 6.2.4-dən görüldüyü kimi, xarakteristik özlülüyün qiyməti PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, duzların konsentrasiyasının artması ilə azalır. İkinci fəsilə göstərdik ki, məhlulun xarakteristik özlülüyü makromolekulun ölçülərilə düz mütənasibdir. Molekul kütləsinin artması ilə həm PEQ makromolekulunun ölçüsünün böyüməsi, həm də daha çox su molekulları ilə qaşılıqlı təsirdə olması (hidrogen rabitəsi ilə) nəticəsində onun mühitdə fırlanması çətinləşir və bu səbəbdən xarakteristik özlülük artır. Hesab etmək olar ki, baxılan fraksiyalı PEQ üçün məhlulun xarakteristik özlülüyünün duzların konsentrasiyasından asılı olaraq azalması, konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun həcmi kiçilməsi və məhlulun özlülüyünün azalması nəticəsində olur. Belə ki, ayrı-ayrılıqda hər üç duzun (KCl, KBr, KI) 293.15K temperaturda konsentrasiyasının artması ilə məhlulun özlülüyü azaldığından (cədvəl 6.2.1 - cədvəl 6.2.3) və PEQ makromolekulunun həcmi kiçildiyindən, nəticədə makromolekulun mühitdə fırlanması asanlaşır. Məhlulun xarakteristik özlülüyünün duzların molyar hissəsindən asılı olaraq dəyişməsinə əsasən deyə bilərik ki, məhlulda duzların molyar hissəsi artdıqca PEQ makromolekulunun həm konformasiyası, həm də ölçüləri müəyyən qədər dəyişir.

Çox sərt zəncirli polimer yumaqları, müxtəlif həlledicilərin duru məhlullarında yaxın forma və ölçülərə malik olurlar. Belə polimerlərin müxtəlif həlledicilərdə məhlullarının xarakteristik özlülükləri və Haggins sabitləri demək olar ki, eyni olur. Mütəhərrik zəncirli polimerlər isə müxtəlif həlledicilərdə fərqli forma və ölçülərə malik olurlar, həmçinin xarakteristik özlülüklərinin və Haggins sabitlərinin qiymətləri bir-birilərindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir [6, s.242-243]. Odur ki, məhlulların xarakteristik özlülüyünün və Haggins sabitinin tədqiqi polimer məhlullarının fiziki-

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində müxtəlif molekullu PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]$, dl/g) və Haggins sabitinin (K_H) duzların konsentrasiyasından (x) asılılığı (T=293.15K).

x	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
Su-PEQ-KCl					
$[\eta]$, dl/g					
0	0.0341	0.0471	0.0675	0.0837	0.1343
0.01	0.0329	0.0460	0.0670	0.0799	0.1315
0.02	0.0319	0.0429	0.0638	0.0764	0.1261
0.03	0.0291	0.0408	0.0592	0.0758	0.1160
0.04	0.0281	0.0403	0.0578	0.0745	0.1129
0.05	0.0267	0.0381	0.0549	0.0699	0.1077
K_H					
0	5.269	3.627	1.998	1.433	1.117
0.01	6.388	4.162	2.166	1.811	1.383
0.02	6.866	5.306	2.695	2.245	1.690
0.03	8.537	6.360	3.476	2.345	2.172
0.04	10.131	6.734	3.860	2.547	2.403
0.05	10.712	7.976	3.905	3.136	2.782
Su-PEQ-KBr					
$[\eta]$, dl/g					
0.01	0.0328	0.0452	0.0675	0.0840	0.1296
0.02	0.0308	0.0435	0.0635	0.0822	0.1233
0.03	0.0289	0.0432	0.0649	0.0777	0.1188
0.04	0.0295	0.0402	0.0606	0.0753	0.1222
0.05	0.0263	0.0395	0.0612	0.0745	0.1116
K_H					
0.01	6.286	3.889	1.907	1.535	1.236
0.02	6.327	4.881	2.666	1.975	1.547
0.03	7.948	5.110	2.681	2.037	1.998
0.04	7.799	6.403	3.312	2.521	1.985
0.05	10.171	7.078	3.444	3.133	2.485
Su-PEQ-KI					
$[\eta]$, dl/g					
0.01	0.0326	0.0477	0.0678	0.0821	0.1352
0.02	0.0319	0.0439	0.0668	0.0828	0.1329
0.03	0.0292	0.0428	0.0684	0.0781	0.1215
0.04	0.0267	0.0436	0.0625	0.0766	0.1208
0.05	0.0271	0.0412	0.0620	0.0760	0.1204
K_H					
0.01	5.559	3.175	1.830	1.648	1.051
0.02	6.145	4.604	2.240	1.633	1.285
0.03	8.009	5.440	2.756	2.131	1.910
0.04	7.601	5.280	3.255	2.523	2.030
0.05	8.725	6.631	3.280	2.272	2.269

kimyəvi xassələrinin öyrənilməsində olduqca zəruridir. Cədvəl 6.2.4-dən görünür ki, su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemləri üçün Haggins sabitinin qiyməti PEQ-in molekul kütləsi artanda azalır, məhlulda duzların molyar hissələri artanda isə artır. Molekul kütləsi artdıqca Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına əsaslanaraq deyə bilərik ki, su-duz sistemi, nisbətən kiçik molekul kütləli PEQ üçün daha pis həlledicidir və əksinə, molekul kütləsi nisbətən böyük olan PEQ, su-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində daha yaxşı həllolur. Bu nəticə, su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər (əsasən hidrogen rabitəsi) hesabına əmələ gələn PEQ makromolekullarının hidratlaşması prosesi ilə izah oluna bilər. Su-PEQ-duz sistemləri üçün PEQ-in molekul kütləsi artdıqca, PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi artır (cədvəl 6.1.10). Bu isə öz növbəsində Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Verilmiş fraksiyalı PEQ üçün, duzların konsentrasiyası artdıqca Haggins sabitinin qiymətinin artması, konsentrasiyadan asılı olaraq PEQ-in su-duz sistemlərində həllolmasının pisləşdiyini göstərir. Bu çox güman ki, məhlulda duzların ionlarının (uyğun olaraq K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^-) hidratlaşmasının nəticəsində olur. Belə ki, su-PEQ sistemlərində yalnız PEQ makromolekulları hidratlaşırdısa, su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində PEQ makromolekulları ilə yanaşı, həmçinin uyğun olaraq K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^- ionları da hidratlaşmaya məruz qalırlar. Qeyd edək ki, ionlar, PEQ makromolekulu ilə müqayisədə daha yaxşı hidratlaşırlar, bu isə suyla müqayisədə polimerin su-duz məhlulunda həllolmasının nisbətən pisləşməsinə gətirir. Məhlulda duzların konsentrasiyasının artdıqca, onların ionlarının sayı da artır, bu da PEQ-in su-duz sistemlərində həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur. Cədvəl 6.3.3-dən aydın görünür ki, K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionları müəyyən hidratlaşma ədədinə malikdirlər.

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində PEQ makromolekulunun formasını müəyyənləşdirmək və bu formaya duzların (KCl, KBr, KI) təsirini araşdırmaq üçün, 293.15K temperaturda və duzların müxtəlif konsentrasiyalarında tədqiq olunan su-PEQ-duz sistemləri üçün Mark-Kun-Hauvink düsturuna [9, s.150] daxil olan α parametrinin qiyməti təyin olunmuşdur (cədvəl 6.2.5). Cədvəl 6.2.5-dən görünür ki, α parametri 293.15K temperaturda və duzların baxdığımız konsentrasiya oblastında su-

PEQ-KCl sistemi üçün (0.71-0.74), su-PEQ-KBr sistemi üçün (0.71-0.77), su-PEQ-KI sistemi üçün isə (0.71-0.78) aralığında qiymətlər alır. Bu isə onu göstərir ki, PEQ makromolekulu su-duz (KCl, KBr, KI) mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır. Belə ki, PEQ makromolekulu su-duz mühitində, yaxşı həlledicidə mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasına malik olur [6, s.235]. Cədvəl 6.2.5-dən görüldüyü kimi, α parametri duzların konsentrasiyasının artması ilə müəyyən qədər artır. Bu isə, məhlulda duzların konsentrasiyası artdıqca, PEQ makromolekulyar yumağının az da olsa açılmasını göstərir.

Cədvəl 6.2.5

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində Mark-Kun-Hauvink düsturundakı α parametrinin duzların konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 K$).

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Su-PEQ-KCl						
α	0.715	0.718	0.719	0.731	0.733	0.733
Su-PEQ-KBr						
α	0.715	0.729	0.737	0.742	0.750	0.767
Su-PEQ-KI						
α	0.715	0.731	0.755	0.754	0.775	0.779

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]$) qiymətlərindən istifadə etməklə (cədvəl 6.2.4) PEQ-in tədqiq olunan sistemə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyü ($[\eta]_{\theta}$) hesablanmışdır (cədvəl 6.2.6). Cədvəl 6.2.6-dan görüldüyü kimi, su-PEQ-duz sistemə uyğun seçilmiş θ -həlledicinin xarakteristik özlülüyü su-PEQ-duz sistemində olduğu kimi PEQ-in molyar kütləsinin artması ilə artır, duzların konsentrasiyasının artması ilə azalır. PEQ-in θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyünün molekul kütləsindən asılı olaraq artmasını, həlledici su-duz sistemi olduqda xarakteristik özlülüyün molekul kütləsindən asılılığına analogi izah edə bilərik. Qeyd edək ki, θ -həlledici mühitində termodinamik tarazlıq yaranır və PEQ makromolekulları həyacanlanmamış olur və bu halda $\alpha=0.5$ olur. Belə hesab edirik ki, baxılan molekul kütləli PEQ üçün duzların konsentrasiyasının artması ilə $[\eta]_{\theta}$ -nın azalması molekulyar yumağın həcmnin və θ -həlledici mühitin özlülüyünün qismən azalması nəticəsində olur.

Polimer maddələr böyük ölçülərə malik olan elastik zəncirli makromolekullardan təşkil olunduğu üçün, onların suda məhlullarının fiziki-kimyəvi xassələri, kiçik molekul kütləsinə malik olan maddələrin suda məhlullarının fiziki-kimyəvi xassələrindən xeyli dərəcədə fərqlənir [173, s.838], [176, s.957]. Suda həll olan polimer makromolekulları daxilində müəyyən sayda su molekullarını saxlayır və bu makromolekullar nizamsız yığılmış yumağı xatırladır [38, s.11-16]. Sulu polimer məhlullarının hidrodinamik xassələri belə dağınıq makromolekulyar yumağın ölçülərindən asılı olur [33, s.144]. Məhlulda makromolekulyar yumaqların (həyacanlanmış makromolekul) həcmi, makromolekulun özünə məxsus olan həcmindən (həyacanlanmamış makromolekul) dəfələrlə (onlarla, hətta yüzlərlə dəfə) böyük ola bilər [9, s.143]. Məhlulda makromolekulun xarakteristikalarını müəyyən edən vacib parametrlərdən biri də şişmə əmsalıdır. Müəyyən edilmişdir ki, su-PEQ-duz sistemləri üçün baxılan konsentrasiya oblastında həmişə $\alpha > 0.5$ olur (cədvəl 6.2.5). Bu onu göstərir ki, ideal olmayan həlledicilərdə (su-PEQ-duz məhlulu) həyacanlanmış PEQ makromolekulunun ölçüsü, ideal həlledicilərdə (θ -həlledici) həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun ölçüsündən böyükdür. Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemləri üçün $[\eta]$ və $[\eta]_{\theta}$ -nin qiymətlərindən istifadə edərək PEQ molekulyar yumağının şişmə əmsalı (β) hesablanmışdır (cədvəl 6.2.6). Cədvəldən görüldüyü kimi, baxılan bütün hallar üçün $\beta > 1$ olur və PEQ makromolekulunun su-duz sistemlərində şişmə əmsalı PEQ-in molekul kütləsinin və məhlulda duzların konsentrasiyasının artması ilə artır. Güman etmək olar ki, PEQ-in molekul kütləsinin artdıqca β - nin artması, PEQ makromolekulunun hidratlaşma prosesi ilə bağlıdır. Belə ki, molekul kütləsi böyük olan PEQ daha böyük hidratlaşma ədədinə malik olur. Məhlulda duzların molyar hissəsi artdıqca β -nin artması yəqin ki, məhlulda duzların ionlarının (uyğun olaraq K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^-) mənfi hidratlaşmaya malik olması, mühütün özlülüyünün azalması və makromolekulun konformasiya çevrilməsi (α -nın qiyməti artır) ilə əlaqədardır.

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində həyacanlanmış ($\langle h \rangle$) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə həyacanlanmamış ($\langle h_{\theta} \rangle$) PEQ makromolekullarının ölçülərini qiymətləndirmək, həmçinin bu ölçülərə duzların

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həlledicilərdə müxtəlif molekullu PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]_0, dl/g$) və PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının (β) duzların konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 K$).

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
Su-PEQ-KCl					
$[\eta]_0, dl/g$					
0	0.0212	0.0259	0.0367	0.0423	0.0519
0.01	0.0204	0.0250	0.0353	0.0408	0.0499
0.02	0.0192	0.0235	0.0332	0.0383	0.0469
0.03	0.0177	0.0217	0.0307	0.0355	0.0435
0.04	0.0173	0.0212	0.0300	0.0346	0.0424
0.05	0.0163	0.0199	0.0282	0.0326	0.0399
β					
0	1.173	1.220	1.226	1.255	1.373
0.01	1.173	1.226	1.238	1.252	1.381
0.02	1.185	1.223	1.243	1.259	1.390
0.03	1.179	1.234	1.244	1.288	1.387
0.04	1.175	1.238	1.245	1.291	1.386
0.05	1.179	1.241	1.249	1.290	1.392
Su-PEQ-KBr					
$[\eta]_0, dl/g$					
0.01	0.0200	0.0245	0.0347	0.0400	0.0490
0.02	0.0187	0.0229	0.0323	0.0373	0.0457
0.03	0.0184	0.0225	0.0319	0.0368	0.0451
0.04	0.0161	0.0197	0.0278	0.0321	0.0393
0.05	0.0156	0.0191	0.0271	0.0312	0.0383
β					
0.01	1.179	1.226	1.248	1.280	1.383
0.02	1.182	1.239	1.252	1.301	1.392
0.03	1.163	1.242	1.268	1.283	1.381
0.04	1.225	1.270	1.296	1.329	1.459
0.05	1.190	1.273	1.313	1.336	1.429
Su-PEQ-KI					
$[\eta]_0, dl/g$					
0.01	0.0199	0.0244	0.0344	0.0398	0.0487
0.02	0.0173	0.0212	0.0300	0.0347	0.0425
0.03	0.0179	0.0219	0.0310	0.0358	0.0438
0.04	0.0157	0.0193	0.0272	0.0314	0.0385
0.05	0.0148	0.0181	0.0256	0.0295	0.0362
β					
0.01	1.179	1.251	1.253	1.274	1.405
0.02	1.225	1.274	1.305	1.336	1.463
0.03	1.177	1.250	1.302	1.297	1.405
0.04	1.193	1.314	1.319	1.345	1.464
0.05	1.225	1.316	1.344	1.371	1.493

(KCl, KBr, KI) təsirini araşdırmaq üçün $293.15K$ temperaturda və duzların müxtəlif konsentrasiyalarına uyğun PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə təyin edilmişdir (cədvəl 6.2.7). Alınmış nəticələr göstərir ki, həm su-PEQ-duz sistemlərində həyacanlanmış, həm də bu sistemə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə həyacanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır, məhlulda duzların konsentrasiyasının artması ilə azalır. Molekul kütləsi artdıqca $\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$ parametrlərinin artması makromolekulyar yumağın həcmnin böyüməsi ilə bağlıdır. Yəqin ki, duzların konsentrasiyası artdıqca $\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$ parametrlərinin azalması PEQ-in hidratlaşma ədədinin azalması (cədvəl 6.1.10) və makromolekulyar yumağın həcmnin kiçilməsilə bağlıdır.

Polimer zəncirinin mütəhərrikliyi polimerlərin xassələrinə çox güclü təsir göstərir. Misal olaraq qeyd edək ki, polimer zəncirinin mütəhərrikliyi polimerlərin həll olmasına təsir göstərən əsas amillərdən biridir [115, s.51-52]. Bir - birilərindən çox asan ayrılı bilən mütəhərrik polimer makromolekulları həlledici molekulları arasına böyük sürətlə diffuziya edirlər. Lakin, mütəhərrikliklə yanaşı polimerlərin xassələri eyni zamanda makromolekulların qarşılıqlı yerləşmələrindən, onların nizamlılıq dərəcəsiindən, verilmiş həcmdə qarlaşmasından, bir sözlə, onların quruluşundan da kifayət qədər güclü asılıdır [6, s.34], [59, s.329]. Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində həyacanlanmış (A) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə həyacanlanmamış (A_θ) PEQ makromolekulunun zəncirinin mütəhərrikliyini müəyyən etmək və bu mütəhərrikliyə duzların (KCl, KBr, KI) təsirini öyrənmək üçün $293.15K$ temperaturda və duzların müxtəlif konsentrasiyalarına uyğun PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır (cədvəl 6.2.8). Müəyyən olunmuşdur ki, su-PEQ-duz sistemlərində həyacanlanmış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu PEQ-in molekul kütləsi artdıqca artır, məhlulda duzların konsentrasiyası artdıqca isə azalır. θ -həlledicidə isə həyacanlanmamış PEQ makromolekulu üçün Kun seqmentinin uzunluğu PEQ-in molekul kütləsindən asılı olmur və duzların konsentrasiyası artdıqca azalır (cədvəl 6.2.8). Kun seqmentinin uzunluğu üçün aldığımız qiymətlərə

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədiciləridə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin ($\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$, Å) duzların konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15$ K).

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
Su-PEQ-KCl					
$\langle h \rangle$, Å					
0	25.33	32.28	45.86	54.21	72.67
0.01	25.02	32.02	45.74	53.40	72.16
0.02	24.77	31.29	45.01	52.60	71.16
0.03	24.02	30.78	43.90	52.45	69.20
0.04	23.74	30.64	43.55	52.16	68.58
0.05	23.34	30.07	42.81	51.06	67.51
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0	21.60	26.46	37.42	43.20	52.91
0.01	21.33	26.12	36.95	42.66	52.25
0.02	20.90	25.59	36.20	41.80	51.19
0.03	20.37	24.95	35.28	40.74	49.89
0.04	20.20	24.74	34.99	40.41	49.49
0.05	19.79	24.24	34.28	39.59	48.49
Su-PEQ-KBr					
$\langle h \rangle$, Å					
0.01	25.00	31.84	45.85	54.28	71.81
0.02	24.48	31.44	44.94	53.90	70.63
0.03	23.96	31.36	45.26	52.90	69.76
0.04	24.13	30.63	44.23	52.35	70.42
0.05	23.22	30.44	44.39	52.16	68.32
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0.01	21.20	25.97	36.73	42.41	51.94
0.02	20.71	25.37	35.88	41.43	50.74
0.03	20.61	25.25	35.70	41.23	50.49
0.04	19.70	24.13	34.12	39.40	48.26
0.05	19.52	23.91	33.81	39.04	47.82
Su-PEQ-KI					
$\langle h \rangle$, Å					
0.01	24.95	32.42	45.93	53.88	72.83
0.02	24.77	31.53	45.69	54.02	72.41
0.03	24.05	31.26	46.07	52.99	70.28
0.04	23.34	31.47	44.70	52.64	70.15
0.05	23.46	30.87	44.58	52.51	70.07
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0.01	21.16	25.91	36.64	42.31	51.82
0.02	20.21	24.75	35.01	40.42	49.51
0.03	20.42	25.02	35.38	40.85	50.03
0.04	19.56	23.96	33.88	39.12	47.91
0.05	19.15	23.46	33.18	38.31	46.92

Su-PEQ-KCl sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədiciləridə Kun seqmentinin uzunluğunun (A və $A_\theta, \text{Å}$) KCl-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293.15 \text{ K}$).

x	PEQ(1000)	PEQ(1500)	PEQ(3000)	PEQ(4000)	PEQ(6000)	$A_\theta, \text{Å}$
	$A, \text{Å}$					
Su-PEQ-KCl						
0	11.96	12.95	13.07	13.70	16.41	8.70
0.01	11.67	12.74	13.00	13.29	16.18	8.48
0.02	11.44	12.17	12.59	12.90	15.73	8.14
0.03	10.76	11.78	11.98	12.82	14.88	7.73
0.04	10.51	11.67	11.79	12.68	14.62	7.61
0.05	10.16	11.24	11.39	12.15	14.16	7.31
Su-PEQ-KBr						
0.01	11.65	12.60	13.07	13.73	16.02	8.38
0.02	11.17	12.28	12.55	13.54	15.50	8.00
0.03	10.71	12.22	12.73	13.04	15.12	7.92
0.04	10.85	11.66	12.16	12.77	15.41	7.24
0.05	10.05	11.52	12.24	12.68	14.50	7.11
Su-PEQ-KI						
0.01	11.60	13.06	13.11	13.53	16.48	8.34
0.02	11.44	12.36	12.97	13.60	16.29	7.62
0.03	10.78	12.15	13.19	13.09	15.35	7.78
0.04	10.16	12.31	12.42	12.91	15.29	7.13
0.05	10.26	11.85	12.35	12.85	15.26	6.84

əsaslanaraq deyə bilərik ki, suda olduğu kimi, su-PEQ-duz sistemlərində də, PEQ mütəhərrik polimerdir [33, s.144]. PEQ-in molekul kütləsi artdıqca, hər makromolekul daha çox su molekulları ilə hidrogen rabitəsi yaradır, həmçinin makromolekulun polyarlığı artdığı üçün [41, s.981] su molekulları ilə PEQ makromolekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qismən də olsa güclənir. Güman edirik ki, bu hal su-duz sistemində molekul kütləsinin artması ilə Kun seqmentinin uzunluğunun (A) artmasına səbəb olur. θ -həllədicidə isə məhluldakı zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirlər dəyişmədiyi üçün A_θ PEQ-in molekul kütləsindən asılı olmur. Su-PEQ sistemində ayrı-ayrılıqda KCl, KBr və KI əlavə etdikdə uyğun olaraq yaranan K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^- ionları hidratlaşır (cədvəl 6.3.3), PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi azalır (cədvəl 6.1.10) ölçüləri kiçilir (cədvəl

6.2.7) və polyarlığı azalır, nəticədə su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər zəifləyir. Hesab edirik ki, bu səbəblərdən su-PEQ-duz sistemində və θ -həllədicidə duzların konsentrasiyası artdıqca PEQ makromolekulunun mütəhərriqliyi artır, yəni A və A_θ azalır.

6.3. Su-PEQ-duz sistemlərində ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri və ionların hidratlaşma ədədləri

Məlumdur ki, su-polimer-duz məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri polimerin və duzun növündən, həmçinin onların konsentrasiyalarından asılıdır. Bu xassələr su molekullarının, polimer makromolekullarının və duz ionlarının öz aralarında və həmçinin bir-birilərinin aralarında mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Bu cür molekulyar qarşılıqlı təsirlər ion-dipol, hidrogen və digər növ rabitələrin əmələ gəlməsi hesabına məhlulun həcmi, elektrik keçiricilik, özlü axın, spektroskopik və s. xassələrinə təsir edir [207, s.177], [199, s.57], [70, s.225]. Müasir təsəvvürlərə görə su polyar mayedir və maye suyun kvazistruktura malik olmasının əsas səbəbi onun molekulları arasında hidrogen rabitələrinin yaranmasıdır. Məlumdur ki, suda hidrogen rabitələri kooperativ xarakterə malikdir və bunun nəticəsində suda müxtəlif ölçülü klasterlər yaranır [9, s.11], [76, s.52]. Klasterləri təşkil edən molekulların sayı və ya klasterlərin ölçüləri böyük olduqca su daha strukturlaşmış halda olur. Suda həllolan polimerlər həm quruluşundan, həm molekul kütləsindən, həm də kimyəvi tərkibindən asılı olaraq suyun strukturuna fərqli təsir göstərirlər. Bəzi polimerlər məhlulda su molekulları arasında yaranan hidrogen rabitələrini gücləndirir, bəziləri isə bu rabitələri zəiflədirlər. Bir çox bioloji sistemlər müxtəlif polimerlərin və duzların sulu məhlullarından ibarət olduğundan bu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi müasir biofizikada, biokimyada, fiziki - kimyada olduqca zəruridir. Qeyd edək ki, PEQ-in sulu məhlulu canlı orqanizmdə baş verən prosesləri öyrənmək baxımından optimal mühit modeli rolunu oynayır. Belə mühidə mövcud olan bioloji orqanların funksional fəaliyyəti bu mühidəki suyun termodinamik

halından, yəni strukturundan kəskin asılıdır. Bu səbəbdən müxtəlif duzların, qələvilərin, turşuların və digər maddələrin suyun halını necə dəyişdirməsini öyrənmək vacib məsələlərdən hesab olunur.

Paraqraf 3.6-da kaliumun halogenid duzlarının (KCl, KBr, KI) sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliklərinin təcrübi qiymətlərindən istifadə edərək K^+ , Cl^- , Br^- , I^- ionlarının suda, müxtəlif temperaturlarda, ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərini, effektiv radiuslarını, hidratlaşma ədədlərini, o cümlədən ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərini təyin etdik, həmçinin bu kəmiyyətlərin temperaturdan asılılıqlarını müqayisəli şəkildə araşdırdıq. Bu paraqrafda isə K^+ , Cl^- , Br^- , I^- ionlarının su-PEQ sistemində ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərini, effektiv radiuslarının, hidratlaşma ədədlərini, o cümlədən ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan asılılıqlarını müqayisəli şəkildə araşdıracağıq, həmçinin bu parametrlərə PEQ-in təsirini təhlil edəcəyik. İşdə su-PEQ-duz sistemlərinin 283.15 - 333.15K temperatur və duzların (KCl, KBr, KI) 0.001 - 0.01 mol/l molyar konsentrasiya oblastında xüsusi elektrik keçiricilikləri (σ) təcrübi olaraq ölçülmüşdür (cədvəl 6.3.1) və təcrübi qiymətlərdən istifadə edərək molyar elektrik keçiricilikləri $\Lambda_m = \sigma/c$ ifadəsilə hesablanmışdır (cədvəl 6.3.2). Baxılan hallarda molekul kütləsi 4000 q/mol olan PEQ-dən istifadə edilmişdir və bütün məhlullarda PEQ-in konsentrasiyası $x_{PEQ} = 0.0002$ molyar hissə götürülmüşdür. Molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığı üçün Kolrauş qanunundan [140, s.763] istifadə etməklə molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri təyin edilmişdir (cədvəl 6.3.2). Kationlar və anionlar üçün elektik keçiriciliyinin additivlik qanununa [10, s.38] əsaslanaraq ionların, müxtəlif temperaturlarda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri təyin olunmuşdur (cədvəl 6.3.3). Molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərindən istifadə etməklə, tədqiq olunan duzların ionlarının (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) su-PEQ sistemində, müxtəlif temperaturlarda, effektiv radiusları (r_{ef}), hidratlaşma ədədləri (N_h), o cümlədən ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_\lambda^\ddagger$), aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_\lambda^\ddagger$) təyin olunmuşdur (cədvəl 6.3.3 və cədvəl 6.3.4).

Su-PEQ-duz sistemlərinin müxtəlif temperatur (T) və duzların müxtəlif konsentrasiyalarında (c) xüsusi elektrik keçiriciliyi ($\sigma \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ($x_{\text{PEQ}}=0.0002$)

T, K	c, mol/l				
	0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-PEQ (4000)-KCl					
283.15	7.295	21.658	36.006	56.963	71.039
288.15	8.346	24.819	41.223	65.533	81.681
293.15	9.408	28.075	46.465	73.974	92.287
298.15	10.529	31.342	52.052	82.676	103.02
303.15	11.651	34.729	57.507	91.411	113.73
308.15	12.854	38.287	63.508	100.79	125.37
313.15	14.066	41.875	69.223	109.87	136.96
318.15	15.342	45.645	75.619	120.15	149.17
323.15	16.655	49.531	82.103	130.24	161.75
328.15	18.007	53.529	88.393	140.52	174.79
333.15	19.351	57.305	95.001	150.46	186.83
Su-PEQ (4000)-KBr					
283.15	7.543	22.431	37.135	58.723	73.208
288.15	8.593	25.526	42.122	66.915	83.102
293.15	9.672	28.723	47.403	75.297	93.346
298.15	10.813	32.119	53.110	84.105	104.75
303.15	11.982	35.486	58.655	93.171	115.69
308.15	13.199	39.141	64.592	102.53	127.39
313.15	14.425	42.810	70.601	111.96	139.04
318.15	15.741	46.695	77.066	122.38	151.99
323.15	17.063	50.685	83.645	132.67	164.93
328.15	18.401	54.711	90.118	143.08	177.56
333.15	19.773	58.909	96.906	153.82	191.93
Su-PEQ (4000)-KI					
283.15	7.561	22.618	37.547	59.902	74.709
288.15	8.555	25.531	42.108	66.951	83.651
293.15	9.595	28.525	47.101	74.708	93.085
298.15	10.708	31.830	52.604	83.484	103.75
303.15	11.869	35.253	58.224	92.396	115.11
308.15	13.063	38.841	64.183	101.58	126.47
313.15	14.296	42.478	70.106	111.15	138.45
318.15	15.571	46.318	76.477	121.42	150.65
323.15	16.890	50.259	83.010	131.71	163.82
328.15	18.264	54.398	90.024	142.75	178.02
333.15	19.672	58.681	97.103	154.52	192.85

Cədvəl 6.3.2

Su-PEQ-düz sistemlərinin müxtəlif müxtəlif temperatur (T) və duzların müxtəlif konsentrasiyalarında (c) molyar elektrik keçiriciliyi ($\Lambda_m \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) və müxtəlif temperaturlarda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri ($\Lambda_m^0 \cdot 10^3$, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) ($x_{\text{PEQ}}=0.0002$)

T, K	Λ_m^0	c, mol/l				
		0.001	0.003	0.005	0.008	0.01
Su-PEQ (4000)-KCl						
283.15	7.384	7.295	7.219	7.201	7.120	7.104
288.15	8.423	8.346	8.273	8.245	8.192	8.168
293.15	9.497	9.408	9.358	9.293	9.247	9.229
298.15	10.634	10.529	10.447	10.410	10.335	10.302
303.15	11.789	11.651	11.576	11.501	11.426	11.373
308.15	13.010	12.854	12.762	12.702	12.599	12.537
313.15	14.250	14.066	13.958	13.845	13.734	13.696
318.15	15.542	15.342	15.215	15.124	15.019	14.917
323.15	16.885	16.655	16.510	16.421	16.280	16.175
328.15	18.253	18.007	17.843	17.679	17.565	17.479
333.15	19.647	19.351	19.102	19.000	18.808	18.683
Su-PEQ (4000)-KBr						
283.15	7.657	7.543	7.477	7.427	7.340	7.321
288.15	8.726	8.593	8.509	8.424	8.364	8.310
293.15	9.830	9.672	9.574	9.481	9.412	9.335
298.15	10.978	10.813	10.706	10.622	10.513	10.475
303.15	12.160	11.982	11.829	11.731	11.646	11.569
308.15	13.409	13.199	13.047	12.918	12.816	12.739
313.15	14.673	14.425	14.270	14.120	13.995	13.904
318.15	15.989	15.741	15.565	15.413	15.298	15.199
323.15	17.338	17.063	16.895	16.729	16.584	16.493
328.15	18.719	18.401	18.237	18.024	17.885	17.756
333.15	20.078	19.773	19.636	19.381	19.228	19.193
Su-PEQ (4000)-KI						
283.15	7.607	7.561	7.539	7.509	7.488	7.471
288.15	8.656	8.555	8.510	8.422	8.369	8.365
293.15	9.735	9.595	9.508	9.420	9.339	9.309
298.15	10.868	10.708	10.610	10.521	10.436	10.375
303.15	12.038	11.869	11.751	11.645	11.550	11.511
308.15	13.274	13.063	12.947	12.837	12.698	12.647
313.15	14.516	14.296	14.159	14.021	13.894	13.845
318.15	15.819	15.571	15.439	15.295	15.178	15.065
323.15	17.143	16.890	16.753	16.602	16.464	16.382
328.15	18.500	18.264	18.133	18.005	17.844	17.802
333.15	19.864	19.672	19.560	19.421	19.315	19.285

Su-PEQ sistemlərində K^+ və Cl^- , Br^- , I^- ionlarının müxtəlif temperaturalarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri (λ_{\pm}^0), effektiv radiusları (r_{ef}) və hidratlaşma ədədləri (N_h) ($x_{PEQ}=0.0002$)

T, K	K^+	Cl^-	Br^-	I^-
$\lambda_{\pm}^0 \cdot 10^3, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
283.15	3.661	3.723	3.996	3.946
288.15	4.168	4.255	4.558	4.488
293.15	4.688	4.809	5.142	5.047
298.15	5.226	5.408	5.752	5.642
303.15	5.779	6.010	6.381	6.259
308.15	6.361	6.649	7.048	6.913
313.15	6.954	7.296	7.719	7.562
318.15	7.572	7.970	8.417	8.247
323.15	8.213	8.672	9.125	8.930
328.15	8.861	9.392	9.858	9.639
333.15	9.512	10.135	10.566	10.352
$r_{ef}, \text{Å}$				
283.15	3.15	3.12	3.04	3.06
288.15	3.13	3.10	3.02	3.04
293.15	3.12	3.09	3.01	3.03
298.15	3.13	3.08	3.01	3.03
303.15	3.13	3.08	3.01	3.03
308.15	3.13	3.08	3.00	3.03
313.15	3.14	3.07	3.00	3.03
318.15	3.14	3.07	3.00	3.03
323.15	3.13	3.06	2.99	3.02
328.15	3.12	3.04	2.98	3.01
333.15	3.07	2.99	2.93	2.96
N_h				
283.15	10.9	9.4	7.8	6.8
288.15	10.7	9.1	7.6	6.6
293.15	10.7	8.9	7.5	6.5
298.15	10.7	8.9	7.5	6.5
303.15	10.8	8.8	7.5	6.5
308.15	10.8	8.8	7.5	6.5
313.15	10.8	8.8	7.4	6.5
318.15	10.9	8.8	7.5	6.5
323.15	10.8	8.6	7.3	6.4
328.15	10.6	8.4	7.2	6.3
333.15	10.1	7.9	6.7	5.8

Su-PEQ sistemlərində K^+ və Cl^- , Br^- , I^- ionlarının müxtəlif temperaturlarda ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$), aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$) və aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$) ($x_{PEQ}=0.0002$)

T. K	K^+	Cl^-	Br^-	I^-
$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, C/mol				
283.15	10955	10916	10749	10779
288.15	10839	10790	10625	10662
293.15	10742	10680	10517	10563
298.15	10658	10573	10421	10468
303.15	10586	10487	10336	10385
308.15	10518	10404	10255	10304
313.15	10459	10335	10188	10241
318.15	10405	10269	10125	10179
323.15	10354	10208	10071	10129
328.15	10312	10153	10021	10082
333.15	10277	10101	9986	10043
$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$, C/mol				
283.15	17705	18539	17964	17518
288.15	16851	17676	17233	16907
293.15	16099	16909	16553	16323
298.15	15439	16230	15918	15764
303.15	14865	15631	15327	15228
308.15	14369	15107	14775	14715
313.15	13944	14650	14259	14223
318.15	13584	14255	13778	13750
323.15	13285	13918	13328	13295
328.15	13040	13633	12908	12859
333.15	12847	13396	12515	12439
$\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$, C/(K·mol)				
283.15	23.84	26.92	25.48	23.80
288.15	20.86	23.90	22.93	21.67
293.15	18.27	21.25	20.59	19.65
298.15	16.04	18.97	18.44	17.76
303.15	14.12	16.97	16.46	15.98
308.15	12.50	15.26	14.67	14.31
313.15	11.13	13.78	13.00	12.71
318.15	9.99	12.53	11.48	11.22
323.15	9.07	11.48	10.08	9.80
328.15	8.32	10.61	8.80	8.46
333.15	7.71	9.89	7.59	7.19

Suda müxtəlif bioloji strukturların olması, onların su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri öz növbəsində suyun strukturunu və termodinamik halını kəskin dəyişdirir. Bu dəyişmə də öz növbəsində məhlulun fiziki kimyəvi xassələrində (özlülük, sıxlıq, elektrik keçiricilik və s.), həmçinin məhlulda yaranan struktur dəyişmələrini göstərən parametrlərin (aktivləşmə entropiyası, effektiv radius, hidratlaşma ədədi və s.) qiymətlərində özünü biruzə verir. Elmi ədəbiyyatda su-polimer-duz sistemlərində elektrik keçiriciliyinin tədqiqinə dair işlərə çox az rast gəlinir. Bu sistemlərdə ion elektrik keçiriciliyini tədqiq etməklə sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətləri haqqında təsəvvür yaradan bir sıra kəmiyyətləri hesablamaq mümkündür [10, s.68-71], [78, s.294], [79, s.121]. Cədvəl 6.3.3-dən görünür ki, temperatur artdıqca baxılan ionların (K^+ , Cl^- , Br^- , Γ) elektrik keçiricilikləri artır, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri isə çüzi azalır, həmçinin su mühütində olduğu kimi, su-PEQ mühütində də $\lambda_-^0(Cl^-) < \lambda_-^0(\Gamma) \leq \lambda_-^0(Br^-)$, $r_{ef}(Cl^-) > r_{ef}(\Gamma) \geq r_{ef}(Br^-)$, $N_h(Cl^-) > N_h(Br^-) > N_h(\Gamma)$ olur. Temperaturun artdıqca K^+ , Cl^- , Br^- və Γ ionlarının su-PEQ sistemində elektrik keçiriciliklərinin artmasını, məhlulun özlülüynün azalması ilə, həmçinin ionların yürüklüklərinin artması ilə izah edə bilərik. Cl^- , Br^- , Γ ionları üçün λ_-^0 , r_{ef} və N_h kəmiyyətlərinin yuxarıdakı ardıcılığa uyğun düzülüşünü ionların hidratlaşması prosesilə izah olunu bilər. Hesab edirik, ion radiusu kiçik olan ionların səthi yük sıxlığı böyük olduğu üçün, onun ətrafındakı elektrik sahəsinin intensivliyi də böyük olur və bu səbəbdən kiçik ionlar daha çox hidratlaşmaya məruz qalırlar. Buna görə də ion radiusu kiçik olan Cl^- ionunun (Br^- və Γ -la müqayisədə) hidratlaşma ədədi böyük, ion radiusu böyük olan Γ ionunun (Cl^- və Br^- -la müqayisədə) isə hidratlaşma ədədi isə kiçkdir.

K^+ və Cl^- , Br^- , Γ ionlarının su-PEQ məhlulunda miqrasiya prosesini təsvir etmək üçün ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$) temperaturdan asılılığını, o cümlədən bu parametrlərin hər bir ion üçün təyin olunmuş qiymətlərini müqayisəli şəkildə araşdıraq. Cədvəl 6.3.4-dən görünür ki, baxılan temperatur oblastında tədqiq olunan ionlar (K^+ , Cl^- , Br^- , Γ) üçün $\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta H_\lambda^\ddagger$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$ parametrləri temperatur artdıqca azalırlar və verilmiş temperaturda $\Delta G_\lambda^\ddagger(Cl^-) >$

$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(\Gamma) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(\text{Br}^{-})$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\text{Cl}^{-}) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\text{Br}^{-}) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\Gamma)$, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\text{Cl}^{-}) > \Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\text{Br}^{-}) > \Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\Gamma)$ olurlar. Götürülmüş temperatura uyğun $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ parametrlərinin Cl^{-} , Br^{-} , Γ ardıcılığı ilə azalmasını, bu ionların hidratlaşma enerjilərinin, effektiv radiuslarının, hidratlaşma ədədlərinin qiymətlərinin uyğun ardıcılıqla azalması ilə izah edə bilərik. $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ kəmiyyətlərinin qiymətləri Cl^{-} ionu üçün nisbətən böyük, Γ ionu üçün isə nisbətən kiçik olduğundan su-PEQ-duz sisteminin strukturu Cl^{-} , Br^{-} , Γ (və ya KCl , KBr , KI) sırasına uyğun olaraq zəifləyir və dağılır.

Cədvəl 6.3.3 və cədvəl 3.5.3-ü müqayisə etsək görürük ki, duzların ionlarının elektrik keçiriciliyi, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri suya nisbətən su-PEQ məhlulunda daha kiçik olur. Götürülmüş temperaturda molyar hissəsi $x_{\text{PEQ}}=0.0002$, molekul kütləsi isə 4000q/mol olan PEQ-in suda məhlulunun özlülüyü (20°C -də $\eta=1.375\text{mPa}\cdot\text{san}$), suyun özlülüyünə (20°C -də $\eta=1.0020\text{mPa}\cdot\text{san}$) nisbətən daha böyükdür. Odur ki, su-PEQ mühitində ionların miqrasiyası suda olduğu hala nisbətən müəyyən qədər ləngiyir. Buna görə də, $\lambda_{-}^0(\text{su-PEQ-ion}) < \lambda_{-}^0(\text{su-ion})$ olur. Qeyd edək ki, su-duz sistemlərində yalnız ionlar hidratlaşırdısa, su-PEQ-duz sistemlərində həm ionlar, həm də PEQ makromolekulları da hidratlaşır. Bu səbəbdən də, $r_{ef}(\text{su-PEQ-ion}) < r_{ef}(\text{su-ion})$, $N_h(\text{su-PEQ-ion}) < N_h(\text{su-ion})$ olur. Həmçinin hesab edirik ki, bu münasibətlərin yaranmasına PEQ makromolekulları ilə duz ionları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlər də müəyyən qədər səbəb olur.

Cədvəl 6.3.4 və cədvəl 3.5.4-ü müqayisə etdikdə görürük ki, ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri su-PEQ-duz sistemlərində, su-duz sistemlərinə nisbətən daha böyük olur. Belə ki, $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-ion}) > \Delta G_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-ion})$, $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-ion}) > \Delta H_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-ion})$, $\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-ion}) > \Delta S_{\lambda}^{\ddagger}(\text{su-ion})$ olur. Bu nəticələr, özlü axının aktivləşmə parametrlərinə əsasən alınmış nəticələrə uyğun gəlir. Güman edirik ki, alınmış bu nəticələr, PEQ-in su-duz sistemində göstərdiyi strukturlaşdırıcı təsirlə bağlıdır.

6.4. Kaliumun halogenid duzlarının su-PEQ sisteminin strukturuna təsiri

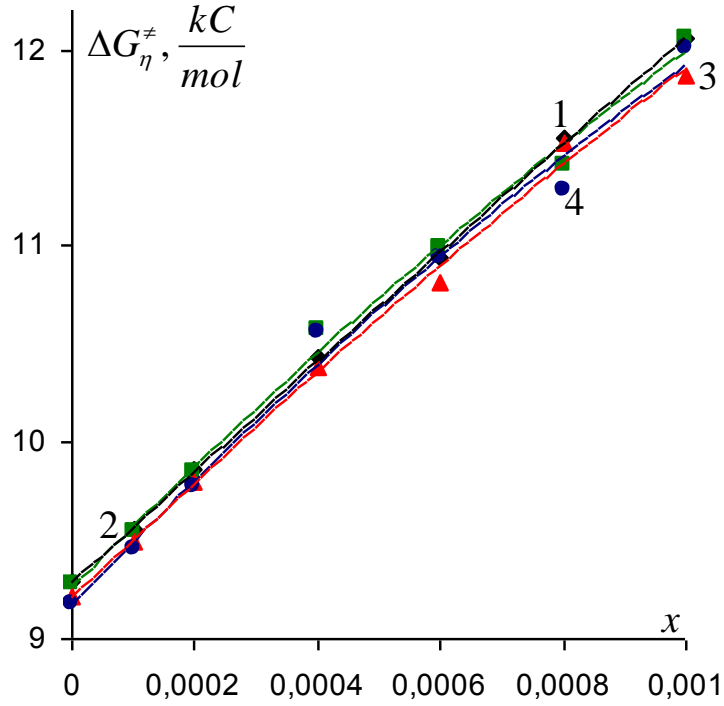
Su, canlı təbiətdə gedən bütün biofiziki, bioloji, biokimyəvi proseslərin bilavasitə iştirakçısı olub, bu proseslərdə olduqca mühüm rola malikdir. O, bu proseslərdə özünü ən universal bir həlledici kimi aparır [5, s.268]. Eyni zamanda su, ən unikal bir mühit olaraq orqanizmdə osmos və diffuziya prosesləri vasitəsilə maddələrin daşınmasında, bioloji funksya daşıyan polimer makromolekullarının konformasiya çevrilmələrində, böyük xüsusi istilik tutumuna, o cümlədən böyük xüsusi buxarlanma istiliyinə malik olduğu üçün orqanizmi kəskin istilərdən və kəskin soyuqlardan qoruması kimi çox vacib və əhəmiyyətli funksiyaları yerinə yetirir. Bioloji sistemlərin funksiyanal fəaliyyəti suyun strukturu ilə müəyyənləşir və sulu məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri məhlulun komponentlərinin növündən əhəmiyyətli dərəcədə asılı olur [7, s.34-38], [76, s.202-211]. Qeyd edək ki, sulu məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri su molekulları, həllolan maddə molekulları və su-həllolan maddə molekulları arasında baş verən molekulyar qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Bu cür qarşılıqlı təsirlərin (hidrogen rabitəsi, ion-dipol qarşılıqlı təsiri və s.) əmələ gəlməsi məhlulun özünə məxsus strukturunu formalaşdırır. Suda həll olan bütün kimyəvi birləşmələr suyun ilkin mövcud strukturunu dəyişdirir. Strukturun bu dəyişməsi də öz növbəsində canlı təbiətdə gedən bütün proseslərə (bioloji, biofiziki və s.) özünün həlledici təsirini göstərir [12, s.174-176]. Odur ki, bioloji sistemlərdə suyun strukturunun, həmçinin suda həll olan bir sıra maddələrin bu struktura təsirinin öyrənilməsi vacibdir və aktual məsələlər sırasındadır.

Üçüncü fəsildə kaliumun halogenid duzlarının (KCl, KBr, KI) sulu məhlullarının özlü axın, həcmi, elektrik keçiricilik və İQ spektroskopik xassələrinə əsasən tədqiq olunan duzların suyun strukturuna təsirini müəyyənləşdirdik. Gördük ki, hər üç duz suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir və KCl-lə müqayisədə KBr, KBr-lə müqayisədə isə KI duzu suyun strukturuna daha çox dağıdıcı təsir edir. Bu paraqrafda isə KCl, KBr, KI duzlarının su-PEQ sisteminin strukturuna təsirini müəyyənləşdirməyə çalışacağıq. Su-PEQ, su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr və su-PEQ-KI sistemlərində struktur dəyişmələrini 293.15K temperaturda və PEQ-in 0-0.001 molyar

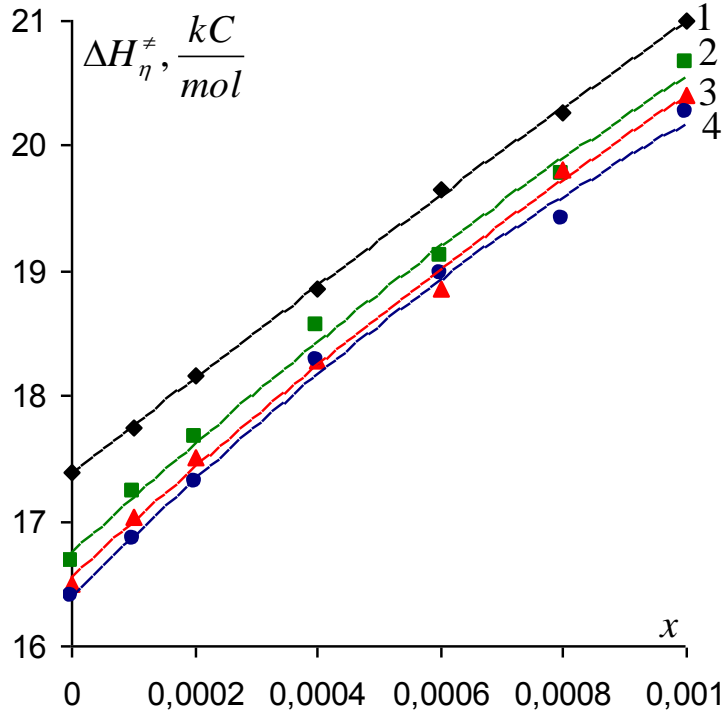
hissə aralığında məhlulların özlü axın ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və həcmi (\tilde{V}) xassələrinə, eyni zamanda hidratlaşma prosesinə (N_h) əsaslanaraq, müqayisəli şəkildə araşdıracağıq. Tədqiq olunan sistemlərdə struktur xüsusiyyətləri ayrı-ayrılıqda paraqraf 4.2 və 6.1-də təhlil edilmişdir. İşdə, molekul kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000q/mol olan PEQ-lərdən istifadə olunmuşdur və su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr, su-PEQ-KI sistemlərində kaliumun halogenid duzlarının (KCl, KBr, KI) konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. Qeyd edək ki, PEQ-in baxılan bütün molekul kütləli məhlullarında özlü axını və həcmi xassələri xarakterizə edən kəmiyyətlər PEQ-in molyar hissəsindən asılı olaraq eyni qanunauyğunluqla dəyişdiyi üçün, bu paraqrafda yalnız PEQ-in molekul kütləsi 3000q/mol olan fraksiyasına uyğun məhlulların qrafiklərini təqdim edəcəyik. Lakin burada verilən mühakimələr PEQ-in tədqiq olunan digər molekul kütləli fraksiyalarına da şamil olunur.

Su-PEQ (3000), su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərinin 293.15K temperaturda 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 həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in molyar hissəsindən (x) və məhlulda PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədinin (N_h) temperaturdan asılılıq qrafikləri şəkil 6.4.1-6.4.5-də göstərilmişdir. Tədqiq olunan bütün molekul kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ, su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr, su-PEQ-KI sistemlərinə uyğun $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, \tilde{V} parametrlərinin 293.15K temperaturda və PEQ-in müxtəlif konsentrasiyalarında qiymətləri uyğun olaraq cədvəl 4.2.3, 6.1.7, 6.1.8 və 6.1.9-da göstərilmişdir.

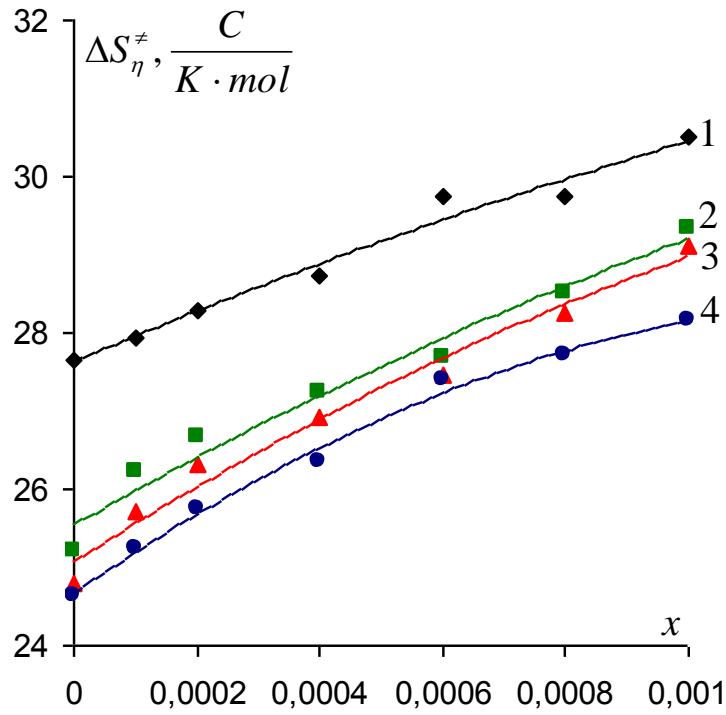
Polimerlərin duru sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin və məhlulda polimerin parsial molyar həcmnin müxtəlif xarici amillərin (temperaturun, polimerin konsentrasiyasının, üçüncü komponentin və s.) təsiri ilə dəyişməsinə təhlil etməklə məhlulda baş verən struktur dəyişmələri haqqında geniş məlumatlar almaq mümkündür [224, s.156], [281, s.458]. Şəkil 6.4.1-6.4.4-dən görüldüyü kimi, məhlulda PEQ-in konsentrasiyasının artdıqca $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$



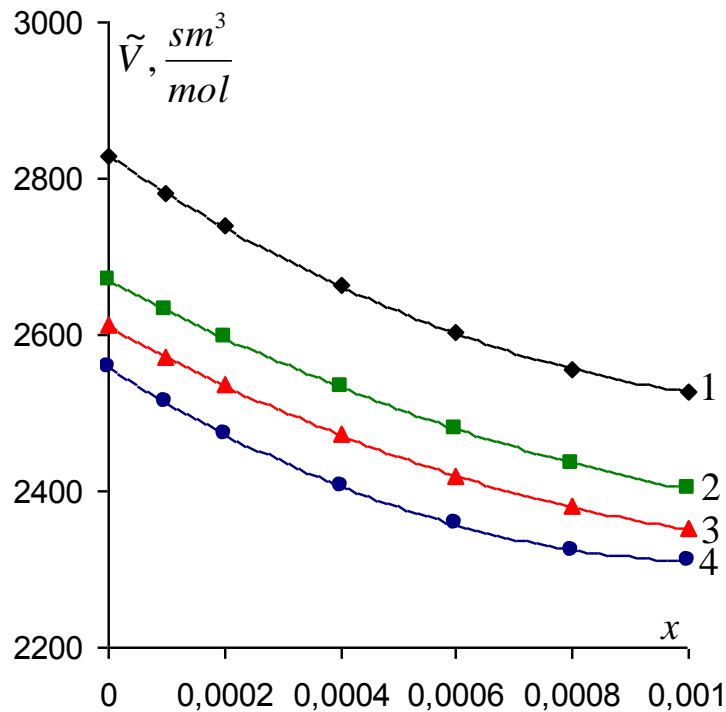
Şəkil 6.4.1. Su-PEQ (1), su-PEQ-KCl (2), su-PEQ-KBr (3), su-PEQ-KI (4) sistemlərində özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15 K$, $x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$).



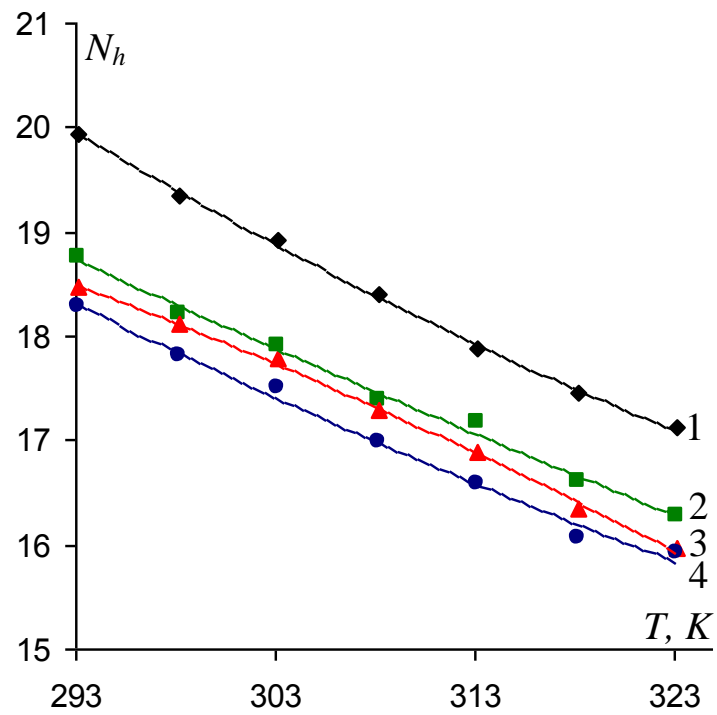
Şəkil 6.4.2. Su-PEQ (1), su-PEQ-KCl (2), su-PEQ-KBr (3), su-PEQ-KI (4) sistemlərində özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15 K$, $x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$).



Şəkil 6.4.3. Su-PEQ (1), su-PEQ-KCl (2), su-PEQ-KBr (3), su-PEQ-KI (4) sistemlərində özlü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$, $x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$).



Şəkil 6.4.4. Su-PEQ (1), su-PEQ-KCl (2), su-PEQ-KBr (3), su-PEQ-KI (4) sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15 K$, $x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$).



Şəkil 6.4.5. Su-PEQ (1), su-PEQ-KCl (2), su-PEQ-KBr (3), su-PEQ-KI (4) sistemlərində PEQ-in hidratlaşma ədədinin temperaturdan asılılığı ($M_{PEQ}=3000\text{q/mol}$, $x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$).

parametrlətlərinin qiymətləri artır, \tilde{V} isə azalır. Əvvəlki paraqraflarda müəyyənləşdirdik ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(x)$, $\tilde{V}(x)$ asılılıqlarında alınmış qanunauyğunluqlar PEQ-in həm suya, həm də su-KCl, su-KBr, su-KI sistemlərinə göstərdiyi strukturlaşdırıcı qarşılıqlı təsirlərlə bağlıdır. İndi isə su-PEQ sistemlərinin strukturuna KCl, KBr və KI duzlarının təsirini müqayisəli təhlil edək. Həm şəkil 6.4.1-6.4.4-də, həm də cədvəl 4.2.3, 6.1.3, 6.2.3 və 6.3.3-ə əsaslanaraq, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ və \tilde{V} parametrlətləri üçün

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KCl}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KBr}) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KI})$$

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KCl}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KBr}) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(\text{su-PEQ-KI})$$

$$\tilde{V}(\text{su-PEQ}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KCl}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KBr}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KI})$$

münasibətlərini alırıq. Qeyd edək ki, 0.01 molyar hissəli KCl, KBr və KI-in təsiri ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin qiymətləri arasındakı fərq nəzərə çarpacaq dərəcədə deyil. Bu əyani olaraq şəkil 6.4.1-də görünür. Hesablamalar göstərir ki, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in KCl, KBr və KI-in təsiri ilə dəyişməsi PEQ-in nisbətən kiçik molekul kütləli məhlulunda, böyük molekul kütləli məhlululu ilə müqayisədə özünü daha çox büruzə verir. Belə ki, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in KCl, KBr və KI-in təsiri ilə dəyişməsi, molekul kütləsi 1000 olan PEQ məhlulunda kifayət qədər nəzərə çarpsada, molekul kütləsi 6000 olan PEQ məhlulunda nəzərə çarpmayacaq dərəcədə kiçikdir. Çox güman ki, buna səbəb, PEQ-in molekul kütləsinin artdıqca su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisinin güclənməsidir. PEQ-in sulu məhlulunda PEQ-in molekul kütləsinin artdıqca, su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin (cədvəl 4.1.5) və Kun seqmentinin uzunluğunun (A) artması (cədvəl 4.3.6) da bunu təsdiqləyir. Su-PEQ-(KCl, KBr, KI) sistemlərində su-PEQ sistemləri ilə müqayisədə əlavə olaraq hidratlaşmış K^+ və Cl^- , K^+ və Br^- , K^+ və I^- ionları da mövcud olur. K^+ , Cl^- , Br^- , I^- ionları mənfi hidratlaşan ionlar olduğundan [76, s.54] və Cl^- , Br^- , I^- sırasına uyğun olaraq hidratlaşması zəiflədiyindən [271, s.222] bu ionlardan ibarət məhlulun da enerjisi həmin ardıcılıqla zəifləyir. Odur ki, su-PEQ sisteminə KCl, KBr və KI-in təsiri $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ üçün yuxarıda yazdığımız sıranın alınmasına səbəb olur.

Şəkil 6.4.3-dən göründüyü kimi, su-PEQ (3000) sisteminə konsentrasiyaları eyni ($x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$) olan KCl, KBr və ya KI duzlarını ayrı-ayrılıqda əlavə etdikdə götürülmüş temperatur və konsentrasiyada $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətinin qiyməti müvafiq ardıcılıqla azalır. Qeyd edək ki, tədqiq olunan bütün fraksiyalı PEQ-lər üçün $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in dəyişmə qanunauyğunluqları oxşardır (cədvəl 4.2.3, 6.1.3, 6.2.3, 6.3.3). Belə ki, su-PEQ sisteminə KCl və ya KBr və ya KI əlavə etdikdə PEQ-in suya göstərdiyi strukturlaşdırıcı təsir uyğun ardıcılıqla nisbətən azalır. Bu isə onu göstərir ki, KCl, KBr və ya KI duzları su-PEQ sisteminin strukturuna müvafiq ardıcılıqla daha çox dağıdıcı təsir edir. Bunu, su molekulları ilə, PEQ makromolekulları və ionlar (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) arasında baş verən hidratlaşma prosesinə əsaslanaraq izah edə bilərik. Su-PEQ-duz sistemlərində duz ionları, əsasən polyar su molekullarının (qismən də PEQ makromolekullarının) hesabına yaranan daxili lokal elektrik sahəsini dəyişir. Bu dəyişmə də öz növbəsində ionların səthi yük sıxlığından asılı olur. Baxdığımız halda ionların səthi yük sıxlıqları Cl^- , Br^- , I^- sırasına uyğun olaraq azaldığından, bu ionların öz ətraflarında yaratdıqları elektrik sahəsinin intensivliyi də uyğun ardıcılıqla azalacaq. Güman edirik ki, I^- ionu Br^- ionuna, Br^- ionu isə Cl^- ionuna nisbətən daha zəif hidratlaşdığından [76, s.54], KCl duzuna nisbətən KBr duzunun, KBr duzuna nisbətən isə KI duzunun su-PEQ sisteminin strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsir daha çox olur [286, s.13].

Şəkil 6.4.4-dən göründüyü kimi, su-PEQ (3000) sisteminə konsentrasiyaları eyni ($x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$) olan KCl, KBr və ya KI duzlarını ayrı-ayrılıqda əlavə etdikdə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) müvafiq ardıcılıqla azalır. Qeyd edək ki, tədqiq olunan bütün fraksiyalı PEQ-lər üçün \tilde{V} -nin dəyişmə qanunauyğunluqları oxşardır (cədvəl 4.2.3, 6.1.7, 6.1.8, 6.1.9). Paraqraf 3.4-də göstərdik ki, KCl, KBr və ya KI duzlarının konsentrasiyası artdıqca, onların məhlulda parsial molyar həcmələri də uyğun olaraq artır. Bu nəticə onu deməyə imkan verir ki, su-PEQ sisteminə KCl, KBr, KI duzlarını əlavə etdikdə PEQ-in parsial molyar həcmi azaldığı halda, ayrılıqda KCl, KBr və ya KI duzlarının parsial molyar həcmi suda olduğu kimi artacaq. Bu isə PEQ-in su-KCl, su-KBr və ya su-KI sistemlərinə strukturlaşdırıcı təsir, KCl, KBr və ya KI duzlarının isə su-PEQ sisteminin strukturuna dağıdıcı təsir

(KCl, KBr, KI sırası ardıcılığı ilə) etdiyini göstərir [262, s.3], [286, s.7]. Məhlulda həm KCl, KBr, KI duzlarının və həm də PEQ-in parsial molyar həcmələrinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişmə səbəbləri haqqında əvvəlki paragraflarda məlumatlar verilmişdir.

Şəkil 6.4.5-dən görüldüyü kimi, su-PEQ (3000) sisteminə konsentrasiyaları bərabər ($x_{KCl}=x_{KBr}=x_{KI}=0.01$) olan KCl, KBr və ya KI duzlarını ayrı-ayrılıqda əlavə etdikdə yaranan məhlullarda PEQ-in hidratlaşma ədədi temperatur artdıqca azalır və bu azalma KCl, KBr, KI sırasına uyğun nisbətən artır. Qeyd edək ki, tədqiq olunan bütün fraksiyalı PEQ-lər üçün PEQ-in hidratlaşma ədədinin (ΔS_n^\ddagger və \tilde{V} -də olduğu kimi) dəyişmə qanunauyğunluqları oxşardır (cədvəl 4.2.4, 6.1.7, 6.1.8, 6.1.9). Su-PEQ-duz sistemlərində baş verən struktur dəyişmələrini və məhlulun mikroskopik mənzərəsini aşağıdakı model üzrə təsvir edə bilərik. Su-PEQ sisteminə ayrı-ayrılıqda $x_{duz} = 0.01$ molyar hissəli KCl, KBr və ya KI duzlarını əlavə etdikdə, baxılan halda PEQ-in maksimal molyar hissəsi $x_{PEQ} = 0.001$ olduğu üçün ($x_{duz} / x_{PEQ} = N_{duz} / N_{PEQ}$ olur [39, s.352], burada N_{duz} və N_{PEQ} məhlulda duz molekullarının və PEQ makromolekullarının sayıdır) həmişə məhlulda ionların (K^+ , Cl^- və ya K^+ , Br^- və ya K^+ , I^-) sayı PEQ makromolekullarının sayından xeyli çox olur. Cədvəl 6.2.7 və 6.3.3-ə baxsaq görərik ki, PEQ makromolekulyar yumağının ölçüsü, duzların ionlarının effektiv radiuslarından xeyli böyükdür. Bunu nəzərə alaraq, güman edə bilərik ki, makromolekulyar yumağın daxilində müvafiq olaraq hidratlaşmış K^+ , Cl^- , Br^- , I^- ionları da olur. Şübhəsiz ki, daha böyük molekul kütləli PEQ makromolekulyar yumağının daxilindəki hidratlaşmış duz ionlarının sayı da çox olacaq. Belə hal üçün güman etmək olar ki, molekulyar yumağın içərisindəki ionun ətrafındakı hidratlaşmış su molekulları duz ionları ilə ion-dipol qarşılıqlı təsirdə olurlar, bu su molekullarının müəyyən qismi isə PEQ makromolekulu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirirlər. Güman etmək olar ki, hidratlaşmış duz ionları ion-dipol qarşılıqlı təsirlə su molekullarını, su molekulları isə öz növbəsində hidrogen rabitəsi vasitəsilə PEQ makromolekulyar yumağına təsir göstərərək onun həcmi müəyyən qədər kiçiltməyə çalışır. Bu mülahizə özünü, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi və hidratlaşma ədədi üçün aldığımız nəticələrdə də doğruldu. Yəni, baxdığımız hallara uyğun

olaraq, $\tilde{V}(\text{su-PEQ}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-duz})$ və $N_h(\text{su-PEQ}) > N_h(\text{su-PEQ-duz})$ olur. Hesab edirik ki, Γ ionu ilə müqayisədə Br^- , Br^- ionu ilə müqayisədə isə Cl^- daha zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [9, s.228-230], [76, s.130], $\tilde{V}(\text{su-PEQ-KCl}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KBr}) > \tilde{V}(\text{su-PEQ-KI})$ və $N_h(\text{su-PEQ-KCl}) > N_h(\text{su-PEQ-KBr}) > N_h(\text{su-PEQ-KI})$ olur.

Tədqiq olunan qeyri-üzvi duzların su-PEQ sistemlərinə əlavə olunması ilə məhlulun özlü axın, həcmi, elektrik keçiricilik, spektroskopik və s. kimi xassələrinin dəyişməsi həm PEQ-in, həm də duzların suyun strukturunu dəyişdirməsi ilə izah oluna bilər. PEQ-in nisbətən böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malik olması, qeyri-üzvi duzların ionlarının isə müxtəlif hidratlaşmaya malik olması, su-PEQ-duz sistemlərində struktur və qarşılıqlı təsir xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirmək üçün, həmçinin məhlulun əksər fiziki-kimyəvi xassələrini təhlil etmək üçün kifayət edir. Duzların məhlula daxil olması ilə PEQ-in suya hərisliyinin azalması elektrolitin verilmiş halda hidrofob hidratlaşmaya təsirinin üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Belə ki, PEQ makromolekullarının su molekulları ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ya zəifləyir, ya da ki, sistemdə güclü ion-dipol qarşılıqlı təsirləri fonunda heç bir həlledici rol oynamır. Beləliklə, su-PEQ, su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr və su-PEQ-KI sistemlərində özlü axının aktivləşmə parametrlərinin, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin və hidratlaşma ədədinin tədqiqinə əsaslanaraq demək olar ki, PEQ həm suya, həm də su-KCl, su-KBr və su-KI sistemlərinə strukturlaşdırıcı təsir edir, lakin KCl, KBr və ya KI-in su-PEQ sistemində əlavə edilməsi müvafiq ardıcılıqla PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini bir qədər azaldır. Bu da KCl, KBr və KI duzlarının uyğun ardıcılıqla məhlulun strukturuna göstərdiyi dağıdıcı təsirlə bağlıdır. Sonda, alınmış nəticələrə əsasən deyə bilərik ki, duzların (KCl, KBr, KI) su-PEQ sistemlərinin strukturuna göstərdikləri təsir, təmiz suyun strukturuna göstərdikləri təsire oxşardır.

6.5. Su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə duzların təsiri

Məlumdur ki, canlı aləmin əsasını su və yüksəkmolekullu birləşmələr təşkil edir. Su, bioloji sistemlərdə bir çox vacib funksiyalarla yanaşı, həmçinin yüksəkmolekullu birləşmələrin bioloji aktivliyini və funksionallığını reallaşdıran mühit rolunu da oynayır. Biosistemlərdə yüksəkmolekullu birləşmələrin bioloji aktivliyi və funksionallığı həm onların makromolekullarının konformasiyası və konfigurasiyası ilə, həm də ölçüləri ilə sıx əlaqədardır. Mühitdə makromolekulun konformasiyası və ölçüləri su molekulları ilə makromolekul arasındakı qarşılıqlı təsirlərin balansını dəyişdirən bir sıra amillərdən (temperaturdan, mühitin turşuluğundan (pH), həllolan komponentlərin təbiətindən və konsentrasiyasından və s.) asılıdır [7, s.27]. Bu mənada makromolekulların konformasiyasının, orta kvadratik ölçülərinin, o cümlədən, bəzi parametrlərinin təyini və təhlili olduqca mühimdir [125, s.191], [154, s.181]. Elmi və praktik əhəmiyyətliyinə görə bioloji sistemlərdə suyun və makromolekulun halının təhlilinə həsr olunmuş elmi-tədqiqat işlərinin [158, s.1605], [45, s.3] sayı son dövrlər daha da artmaqdadır. Bu işlərin davamı kimi bu paragrafda su-PEQ-duz bioloji sistemlərinin bir sıra xassələrini araşdırmışıq. Polimerlərin bir nümayəndəsi olan PEQ bir çox xarakterik xüsusiyyətlərinə görə sənayenin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur [168, s.64]. Əksər hallarda PEQ-in özündən yox, onun sulu məhlullarından istifadə olunur [124, s.485]. Odur ki, suda PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə bir sıra duzların təsirinin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Əvvəlki paragraflarda su-PEQ, su-PEQ-KCl, su-PEQ-KBr və su-PEQ-KI sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirdik və ölçülərini qiymətləndirdik, eyni zamanda makromolekulun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun və KCl, KBr, KI-in təsirini ayrı-ayrılıqda təhlil etdik. Bu paragrafda isə su-PEQ sistemində PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə bir sıra duzların (KCl, KBr, KI) təsirini müqayisəli şəkildə öyrənməyə çalışacağıq. Su-PEQ-duz sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasını və

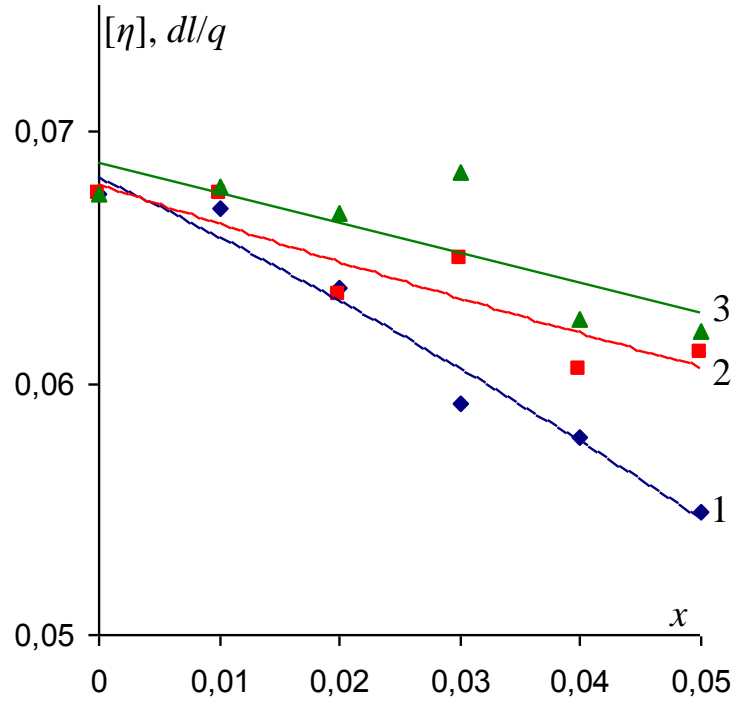
ölçülərini 293.15K temperaturda və duzların (KCl, KBr, KI) 0-0.05 molyar hissə konsentrasiyası intervalında kinematik özlülüyn tədqiq edərək araşdıracağıq. Aldığımız nəticələr göstərir ki, PEQ-in baxılan bütün fraksiyalı məhlullarında PEQ makromolekulunun konformasiyasını və ölçülərini xarakterizə edən parametrlərin duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından asılılı olaraq dəyişmələri eyni qanunauyğunluğa tabedir. Buna görə də, bu paraqrafda yalnız PEQ-in molekul kütləsi 3000q/mol olan fraksiyasına uyğun məhlullarının qrafikləri ilə kifayətlənəcəyik. Qeyd edək ki, burada verilən bütün mülahizələr PEQ-in tədqiq olunan digər molekul kütləli fraksiyalarına (1000, 1500, 4000, 6000) da aiddir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz məsələni araşdırmaq üçün 293.15K temperaturda həm su-PEQ-duz sistemlərindən ibarət məhlulda, həm də bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun konformasiyasını və ölçülərini xarakterizə edən bir sıra parametrlər hesablanmışdır və bu parametrlərin (məhlulun $[\eta]$) və θ -həllədicinin $[\eta]_{\theta}$) xarakteristik özlülüynün, Haggins sabitinin (K_H), Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametrinin, PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının (β), məhlulda $\langle h \rangle$) və θ -həllədicidə $\langle h_{\theta} \rangle$) PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin, məhlulda (A) və θ -həllədicidə (A_{θ}) Kun seqmentinin uzunluğunun) duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları müqayisə olunaraq təhlil edilmişdir. Qeyd edək ki, tədqiq olunan bütün fraksiyalı PEQ-lər üçün su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinə uyğun $[\eta]$, $[\eta]_{\theta}$, K_H , α , β , $\langle h \rangle$, $\langle h_{\theta} \rangle$, A , A_{θ} kəmiyyətlərinin 293.15K temperaturda və duzların müxtəlif konsentrasiyalarında qiymətləri uyğun olaraq paraqraf 6.2-də verilib.

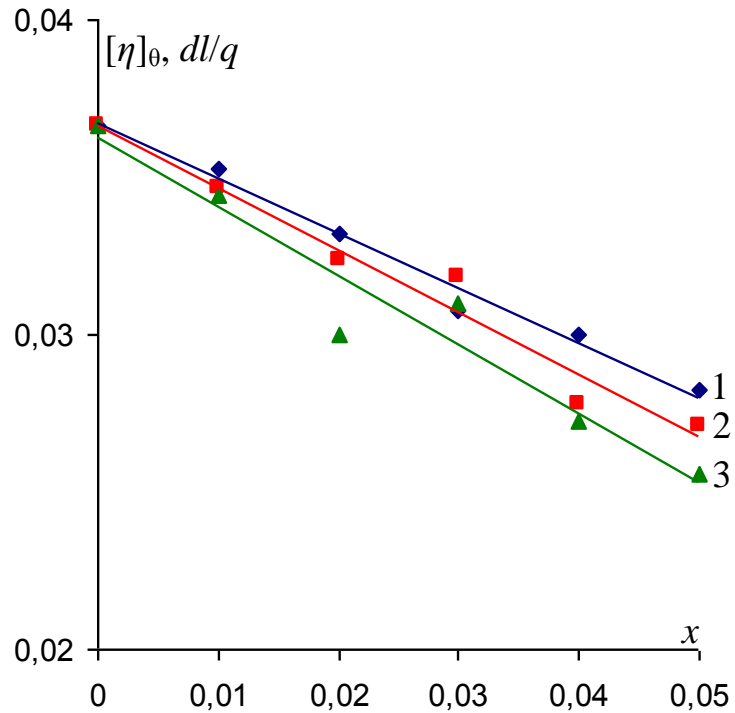
Polimer məhlullarının xarakteristik özlülüynü kifayət qədər duru məhlullar üçün təyin edilir [6, s.230-232]. Çünki, bu halda polimer makromolekulları bir-birlərindən uzaq məsafələrdə yerləşdiyindən makromolekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər minimuma enir və bu səbəbdən də duru polimer məhlullarında polimer makromolekulları praktik olaraq bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Odur ki, xarakteristik özlülükdən polimer makromolekulları ilə həllədiçi molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin tədqiqində geniş istifadə olunur [9, s.159-161], [120, s.126]. Su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərinin

($[\eta]$) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərin xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]_{\theta}$) 293.15K temperaturda duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6.5.1 və 6.5.2-də göstərilmişdir. Şəkillərdən görünür ki, duzların konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun $[\eta]$ və $[\eta]_{\theta}$ -nin qiymətləri azalır, həmçinin $[\eta](\text{su-PEQ-KCl}) < [\eta](\text{su-PEQ-KBr}) < [\eta](\text{su-PEQ-KI})$ və $[\eta]_{\theta}(\text{su-PEQ-KCl}) > [\eta]_{\theta}(\text{su-PEQ-KBr}) > [\eta]_{\theta}(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Güman edirik ki, su-PEQ-duz sistemlərində xarakteristik özlülüyün göstərilən düzülüş sırası məhlulda PEQ makromolekullarının həcmi ilə əlaqədardır. Belə ki, makromolekulun həcmi kiçildikdə onun mühidə fırlanması asanlaşır və nəticədə xarakteristik özlülüyün qiyməti kiçilir. Xarakteristik özlülüyün qiyməti mühütün özlülüyündən də asılıdır. Belə ki, özlülüyü böyük olan mühidə makromolekulun fırlanması çətinləşdiyindən xarakteristik özlülülüyün qiyməti böyük olur. Şəkil 6.5.5 - dən görünür ki, $v(\text{su-PEQ-KCl}) > v(\text{su-PEQ-KBr}) > v(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Lakin buna baxmayaraq, görünür makromolekulun həcmnin kiçilməsi özlülüyün artmasını artıqlaması ilə kompensasiya edir ki, nəticədə məhlulda $[\eta]$ -nin yuxarıdakı sırası alınır. θ -həllədicidə makromolekul həyacanlanmamış olduğu üçün, yəqin ki, $[\eta]_{\theta}$ -nin yuxarıda göstərilən sırasına əsas səbəb mühütün özlülüyüdür. Həm su-duz, həm də su-PEQ-duz sistemlərində özlülüyün eyni şərtlər daxilində yalnız KCl, KBr və KI-in təsirinə görə düzülüşü onu deməyə imkan verir ki, θ -həllədicidə də bu sıra pozulmayacaq, yəni KCl olan θ -həllədicinin özlülüyü KBr olandan, KBr olan θ -həllədicinin özlülüyü isə KI olandan daha böyük olacaq.

Polimerin həllədicidə həllolma qabiliyyətini, yəni həllədicinin verilmiş polimer üçün nə dərəcədə yaxşı və ya pis həllədicisi olmasını müəyyənləşdirmək üçün Haggins sabitindən istifadə olunur. [38, s.13] Haggins sabiti polimer yumağının, həllədicisi molekullarının ona daxil olmasına göstərdiyi müqaviməti xarakterizə edir. Verilmiş polimerin yaxşı həllədicidə məhlulunun Haggins sabiti kiçik, pis həllədicidə isə böyük qiymətə malik olur [9, s.151-152]. Su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərində Haggins sabitinin (K_H) 293.15K temperaturda duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6.5.3-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, duzların konsentrasiyası artdıqca tədqiq



**Şekil 6.5.1. Su-PEQ-duz sistemlerinin karakteristik özlülüğünün duzların konsantrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**

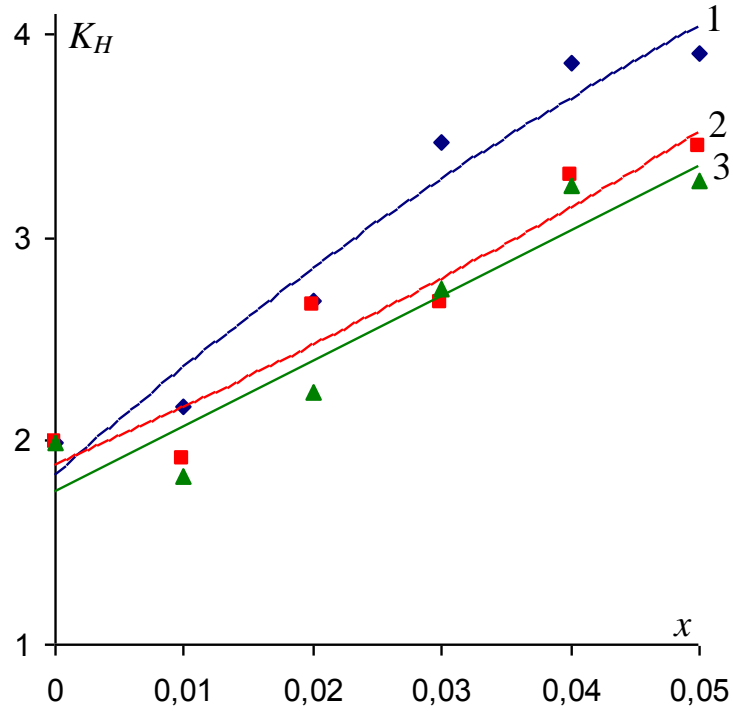


**Şekil 6.5.2. Su-PEQ-duz sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərin karakteristik özlülüğünün duzların konsantrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**

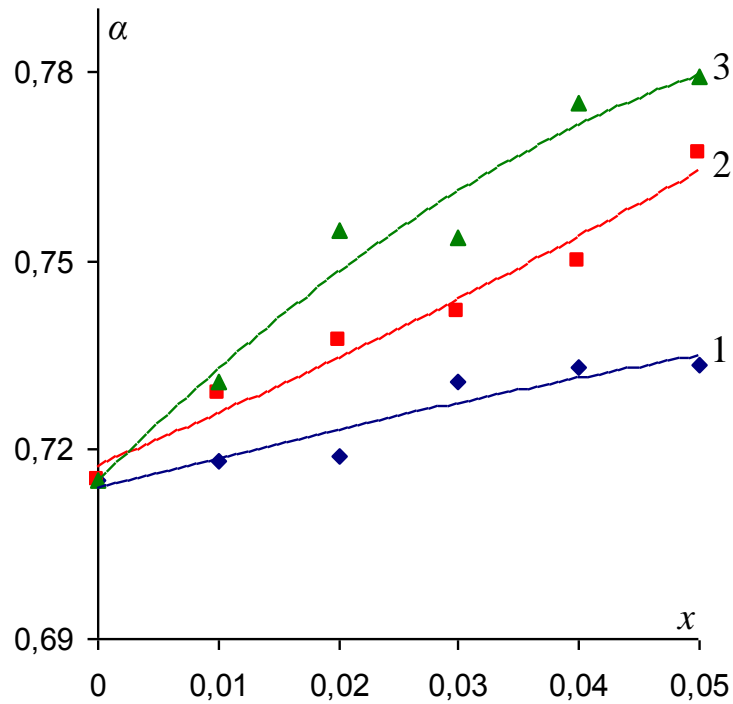
olunan hər üç sistemə uyğun Haggins sabitinin qiyməti artır və $K_H(\text{su-PEQ-KCl}) > K_H(\text{su-PEQ-KBr}) > K_H(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Bu sıraya əsasən deyə bilərik ki, PEQ üçün su-KCl sistemi su-KBr sisteminə nəzərən, su-KBr sistemi isə su-KI sisteminə nəzərən daha pis həlledicidir. Çox güman ki, bu məhlulda anionların (Cl^- , Br^- , I^-) hidratlaşması ilə əlaqədardır. Belə ki, həm su-duz sistemlərində (cədvəl 3.4.3), həm də su-PEQ-duz sistemlərində (cədvəl 6.3.3) Cl^- ionu Br^- -ə, Br^- ionu isə I^- -ə nisbətən daha böyük hidratlaşma ədədinə malikdir. Ümumi olaraq qeyd edək ki, PEQ makromolekulu ilə müqayisədə qələvi ionları (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) daha yaxşı hidratlaşırlar, bu da PEQ-in suyla müqayisədə, su-duz sistemində həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur.

Su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərində Mark-Kun-Hauvink düsturuna [9, s.150] daxil olan α parametrinin 293.15K temperaturda duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6.5.4-də göstərilmişdir. Şəkil 6.5.4-dən görünür ki, duzların konsentrasiyasının artmasıyla baxılan hər üç sistemə uyğun α parametrinin qiyməti azalır və $\alpha(\text{su-PEQ-KCl}) < \alpha(\text{su-PEQ-KBr}) < \alpha(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Qeyd edək ki, 293.15K temperaturda və duzların (0-0.05) konsentrasiyası intervalında $\alpha(\text{su-PEQ-KCl}) \in (0.71-0.74)$, $\alpha(\text{su-PEQ-KBr}) \in (0.71-0.77)$, $\alpha(\text{su-PEQ-KI}) \in (0.71-0.78)$ olur (cədvəl 6.2.5). α parametrinin təyin olunan qiymətlər intervalı onu göstərir ki, tədqiq olunan hər üç sistem üçün PEQ makromolekulu su-duz mühitində (yaxşı həlledicidə) ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi, qismən şişmiş, yumaq formasını alır [38, s.11]. α parametrinin qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, PEQ makromolekulu su-KI sistemində su-KBr sisteminə nəzərən, su-KBr sistemində isə su-KCl sisteminə nəzərən daha çox açılır.

Cədvəl 6.2.5-dən görünür ki, hər üç məhlul üçün baxılan bütün hallarda $\alpha > 0.5$ olur. Bu nəticə şişmə əmsalının vahiddən böyük ($\beta > 1$) olduğunu göstərir. Alınmış nəticələr bunun doğru olduğunu təsdiq edir. Su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərində şişmə əmsalı (β) 293.15K temperaturda duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6.5.6-da göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, duzların konsentrasiyasının artmasıyla baxılan



**Şəkil 6.5.3. Su-PEQ-duz sistemlərində Haggins sabitinin duzların konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**

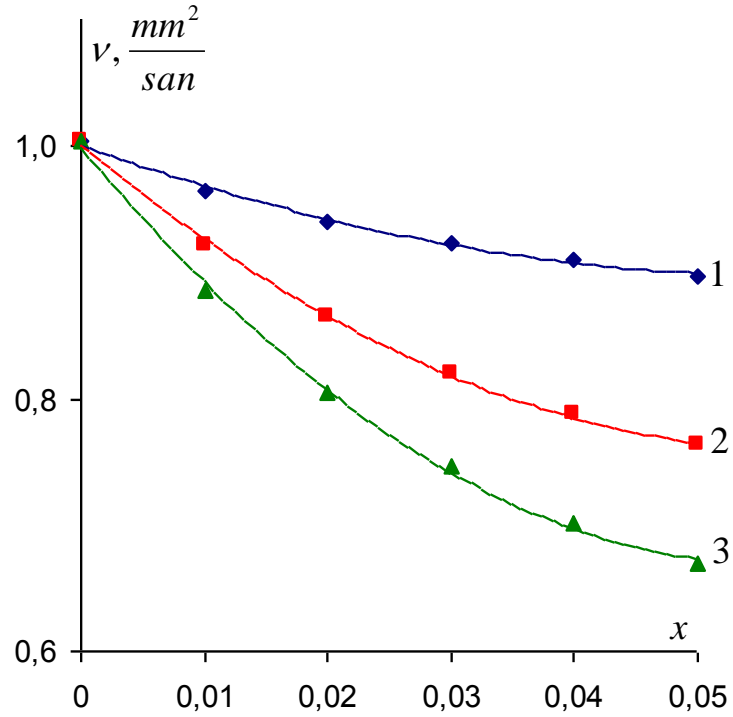


**Şəkil 6.5.4. Su-PEQ-duz sistemlərində Mark-Kun-Hauvink düsturundakı α parametrinin duzların konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**

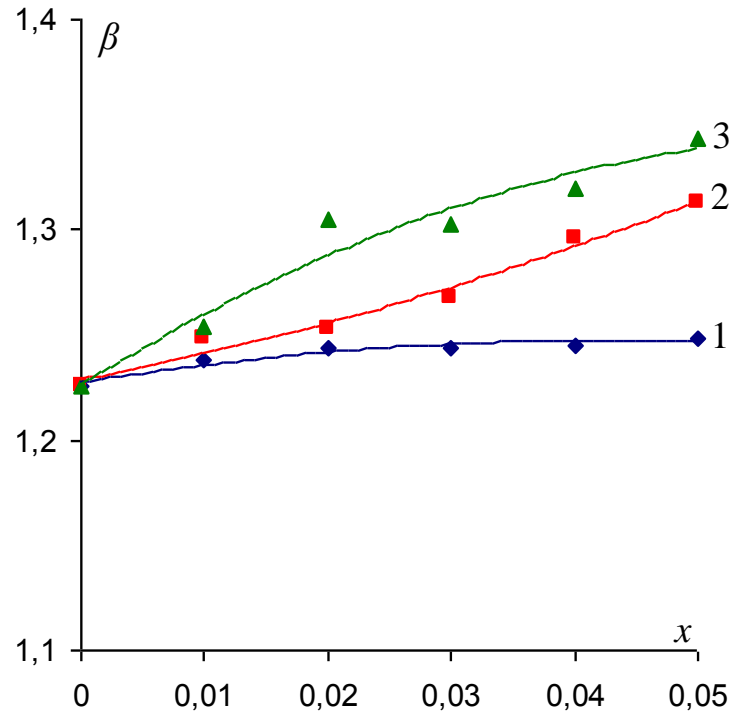
hər üç sistemə uyğun şişmə əmsalının qiyməti artır və $\beta(\text{su-PEQ-KCl}) < \beta(\text{su-PEQ-KBr}) < \beta(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Alınanlar PEQ makromolekulunun su-KI sistemində su-KBr sistemə nəzərən, su-KBr sistemində isə su-KCl sistemə nəzərən daha çox şişməsini göstərir. Qeyd edək ki, şişmə prosesi həlledicinin həlledicinin molekullarının polimer makromolekulları tərəfindən udulması və zəncirlərin birbirlərindən aralanması ilə yanaşı, eyni zamanda polimerin strukturunun dəyişməsi ilə əlaqədar bir prosesdir.

Su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərində həyacanlanmış ($\langle h \rangle$) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə həyacanlanmamış ($\langle h_\theta \rangle$) PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin 293.15 K temperaturda duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6.5.7 və 6.5.8-də göstərilmişdir. Şəkillərdən görünür ki, duzların konsentrasiyasının artmasıyla həm baxılan hər üç sistemdə, həm də bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicilərdə orta kvadratik məsafə azalır, həmçinin $\langle h \rangle(\text{su-PEQ-KCl}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-KBr}) < \langle h \rangle(\text{su-PEQ-KI})$ və $\langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KCl}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KBr}) > \langle h_\theta \rangle(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Bu onu göstərir ki, PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə su-PEQ-KCl sistemində su-PEQ-KBr-ə nisbətən, su-PEQ-KBr sistemində isə su-PEQ-KI-ə nisbətən daha kiçikdir. Bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicilərdə isə əksinə olur.

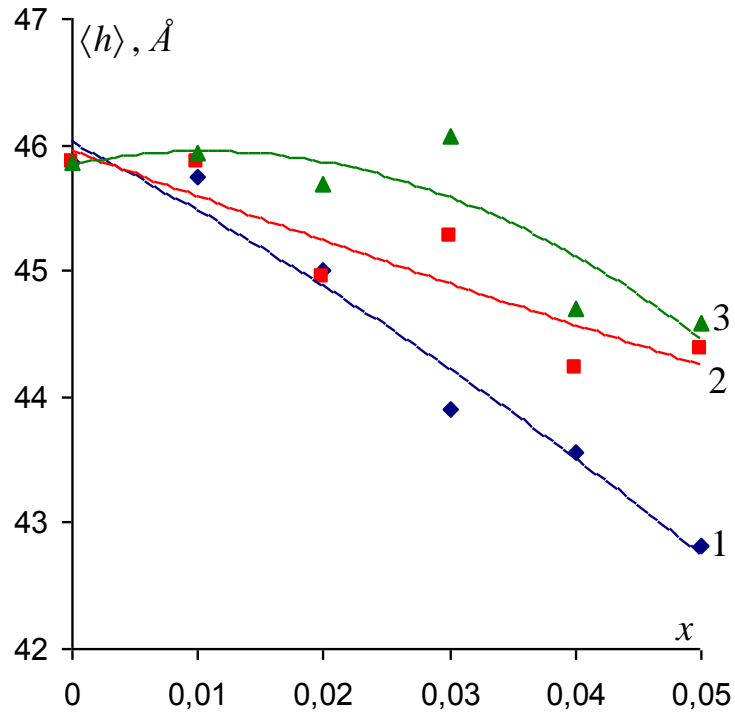
Polimer zəncirinin mütəhərriqliyi polimerlərin əsas xüsusiyyətlərindəndir və bu xüsusiyyət əsasən makromolekulun böyük ölçülü zəncir formasına malik olmasından irəli gəlir. Polimer zənciri mütəhərrik olduğundan onun daxili hissələri istilik hərəkəti edirlər və temperaturun artması ilə bu hərəkətin intensivliyi də artır. Polimer zəncirinin mütəhərriqliyi monomerlər arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisinin qiymətiylə təyin olunur [8, s.47], [59, s.329]. Su-PEQ (3000)-KCl, su-PEQ (3000)-KBr və su-PEQ (3000)-KI sistemlərində həyacanlanmış (A) və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həlledicidə həyacanlanmamış (A_θ) PEQ makromolekulunun K_{un} seqmentinin uzunluğunun 293.15K temperaturda duzların (KCl, KBr, KI) konsentrasiyasından (x) asılılıqları şəkil 6.5.9 və 6.5.10-da göstərilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi,



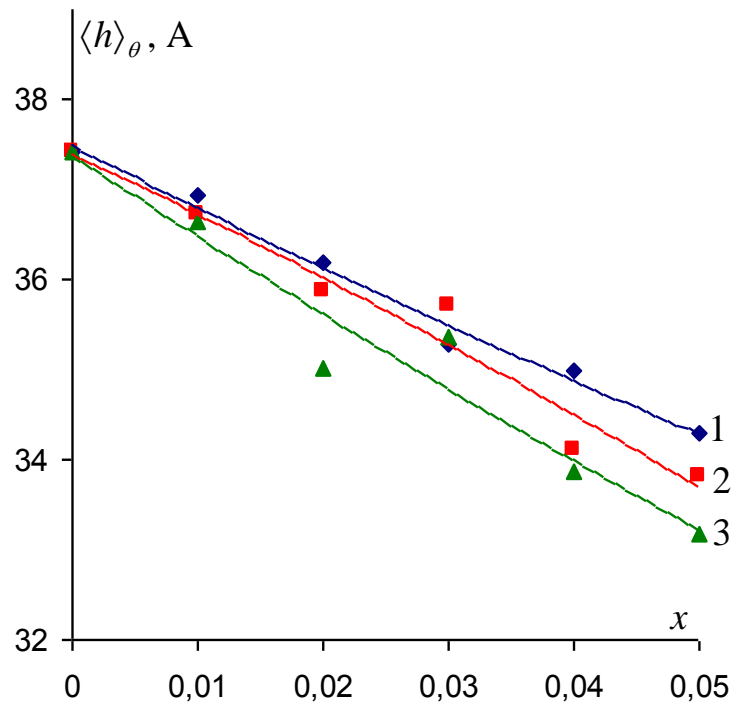
**Şəkil 6.5.5. Su-PEQ-duz sistemlərinin kinematik özlülüynün duzların konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**



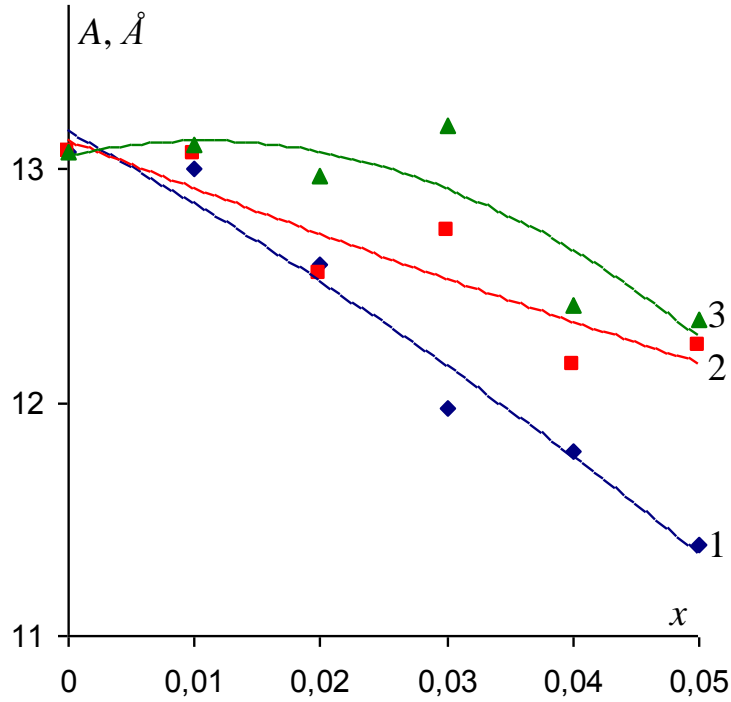
**Şəkil 6.5.6. Su-PEQ-duz sistemlərində şişmə əmsalının duzların konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**



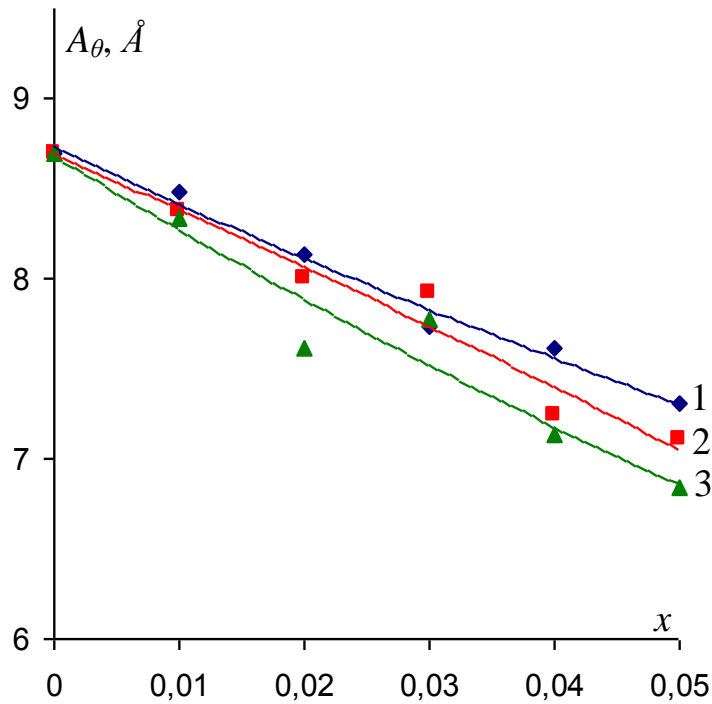
**Şəkil 6.5.7. Su-PEQ-duz sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin duzların konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**



**Şəkil 6.5.8. Su-PEQ-duz sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin duzların konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**



**Şəkil 6.5.9. Su-PEQ-duz sistemlərdə Kun seqmentinin uzunluğunun duzların konsentrasiyasından asılılığı ($M_{PEQ}=3000q/mol$, $T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**



**Şəkil 6.5.10. Su-PEQ-duz sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə Kun seqmentinin uzunluğunun duzların konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15K$).
1 – su-PEQ-KCl, 2 – su-PEQ-KBr, 3 – su-PEQ-KI**

duzların konsentrasiyası artdıqca həm baxılan hər üç sistemdə, həm də bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə Kun seqmentinin uzunluğu azalır, həmçinin $A(\text{su-PEQ-KCl}) < A(\text{su-PEQ-KBr}) < A(\text{su-PEQ-KI})$ və $A_\theta(\text{su-PEQ-KCl}) > A_\theta(\text{su-PEQ-KBr}) > A_\theta(\text{su-PEQ-KI})$ olur. Bu onu göstərir ki, PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərrikliyi su-PEQ-KCl sistemində su-PEQ-KBr-ə nisbətən, su-PEQ-KBr sistemində isə su-PEQ-KI-ə nisbətən daha çoxdur. Bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə isə əksinə olur. Kun seqmentinin uzunluğu üçün aldığımız qiymətlər göstərir ki, su-PEQ-duz sistemləri üçün baxdığımız bütün hallarda PEQ mütəhərrik polimerdir.

Su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində $[\eta]$, K_H , α , β , $\langle h \rangle$, A kəmiyyətlərinin duzların təsiri ilə dəyişməsində müşahidə olunan qanunauyğunluqları əvvəlki paragrafda verdiyimiz modelə əsaslanaraq izah etmək olar. Su-PEQ sisteminə ayrı-ayrılıqda KCl, KBr və ya KI əlavə etdikdə baxılan halda duzların konsentrasiyası (0-0.05 molyar hissə) və PEQ-in konsentrasiyası (0-5q/dl) oblastında dəyişdiyi üçün məhlullarda ionların (K^+ , Cl^- və ya K^+ , Br^- və ya K^+ , I^-) sayı PEQ makromolekullarının sayından xeyli çox olur. Tədqiq olunan duzların ionlarının effektiv radiuslarının (r_{ef}) PEQ makromolekulunun ölçüsündən ($\langle h \rangle$) kifayət qədər kiçik olduğunu nəzərə alsaq güman edə bilərik ki, PEQ makromolekulyar yumağının daxilində uyğun olaraq hidratlaşmış K^+ , Cl^- , Br^- , I^- ionları da ola bilər. Onda belə ehtimal etmək olar ki, molekulyar yumağın içərisindəki hidratlaşmış ionun ətrafında olan su molekulları ionla ion-dipol qarşılıqlı təsirində, bəzi su molekulları isə eyni zamanda PEQ makromolekulu ilə hidrogen rabitəsilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Güman edirik ki, hidratlaşmış ionlar ion-dipol qarşılıqlı təsiri ilə su molekullarını, su molekulları isə öz növbəsində hidrogen rabitəsilə PEQ makromolekuluna təsir edərək onun həcmi kiçiltməyə çalışır. Bu mülahizənin doğruluğu özünü $[\eta]$ və $\langle h \rangle$ -in qiymətlərində göstərir. Belə ki, baxılan bütün hallarda $[\eta](\text{su-PEQ}) > [\eta](\text{su-PEQ-duz})$ və $\langle h \rangle(\text{su-PEQ}) > \langle h \rangle(\text{su-PEQ-duz})$ olur. Şübhəsiz ki, alınan bərabərsizliyə K^+ ionları da öz payını verir. Güman edirik ki, Cl^- ionu ilə müqayisədə Br^- , Br^- ionu ilə müqayisədə isə I^- daha zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [76, s.130], $[\eta]$ və $\langle h \rangle$ -in qiyməti su-PEQ-KCl sistemində su-PEQ-KBr-ə nisbətən, su-PEQ-KBr sistemində

isə su-PEQ-KI-ə nisbətən kiçik olur.

Hesab edirik ki, su molekulları duz ionları ilə ion-dipol qarşılıqlı təsirində olduqlarından PEQ makromolekulu ilə əmələ gətirdiyi hidrogen rabitəsinin gücü zəifləyir. Bu mülahizəyə əsaslanaraq deyə bilərik ki, ionla su molekulları arasındakı ion-dipol qarşılıqlı təsiri nə qədər güclü olarsa, su molekulları ilə PEQ makromolekulu arasındakı hidrogen rabitəsi bir o qədər zəif olar və əksinə. Çox güman ki, buna əsas səbəb ion sahəsində su molekullarının müəyyən oriyentasiyaya uğraması və nəticədə su və PEQ molekulları arasında mövcud olan hidrogen rabitəsinin istiqamətinin və uzunluğunun dəyişməsidir. Sözsüz ki, su və PEQ molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin zəifləməsi PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərriqliyinin artmasına səbəb olacaq və əksinə. Bu mülahizəni ΔH_{η}^{\neq} və A kəmiyyətlərinin PEQ-in molekul kütləsindən asılılıqları da təsdiq edir. Belə ki, hər iki kəmiyyət PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır. Bu isə PEQ-in molekul kütləsindən asılı olaraq su molekulları ilə PEQ makromolekulu arasında yaranan hidrogen rabitəsinin güclənməsini və PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərriqliyinin azalmasını, yəni zəncirin sərtliyinin artmasını göstərir.

Beləliklə yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək aşağıdakı nəticəyə gəlmək olur: PEQ makromolekulu su, su-KCl, su-KBr və su-KI mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi, qismən şişmiş, mütəhərrik yumaq formasındadır. Su-PEQ sisteminə ayrı-ayrılıqda KI, KBr, KCl əlavə etdikdə onların təsiri ilə uyğun ardıcılıqla PEQ makromolekulyar yumağının ölçüləri daha çox kiçilir, makromolekulyar yumaq daha az açılır, PEQ-in həllənməsi daha çox pisləşir, PEQ makromolekulu daha az şişir və PEQ makromolekulu zəncirinin mütəhərriqliyi daha çox artır. θ -həllədicidə isə KCl, KBr və KI sırasına uyğun olaraq PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə azalır, makromolekulun mütəhərriqliyi isə artır.

Nəticə

1. Mayelərdə özlü axın prosesi ilə əlaqədar yeni yanaşma təklif edilmişdir: Özlü axın prosesində iştirak edən molekul əldə etdiyi əlavə enerji hesabına bir haldan digər hala keçməsi üçün iki mərhələni keçməlidir. Birinci mərhələdə əlavə enerjinin bir hissəsi molekulun ətrafındakı digər molekullarla mövcud olduğu rabitələrin qırılmasına (molekulun azad olmasına) sərf olunur. İkinci mərhələdə isə əlavə enerjinin yerdə qalan hissəsi (sərbəst hissəsi) kinetik enerji şəklində molekulun digər hala keçməsi üçün görülən işə sərf olunur.

2. Qələvilərin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlullarının 283.15-333.15 K temperatur və 0-0.07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyünün və sıxlığının təcrübi qiymətləri əsasında özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda qələvilərin parsial molyar həcmələri təyin edilmişdir. Alınmış nəticələr göstərir ki, 293.15 K temperaturda məhlulda konsentrasiyanın $x \approx 0.03$ qiymətinə kimi LiOH-ın, $x \approx 0.02$ qiymətinə kimi isə NaOH-ın parsial molyar həcmi mənfi olur, KOH-ın parsial molyar həcmi isə baxılan bütün hallarda müsbət olur. Müəyyən olunmuşdur ki, hər üç qələvi konsentrasiyanın artması ilə suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir və bu təsir LiOH, NaOH, KOH sırasına uyğun ardıcılıqla güclənir.

3. Duzların (KCl, KBr, KI) sulu məhlullarının tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyünün və sıxlığının təcrübi qiymətləri əsasında özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda duzların parsial molyar həcmələri təyin olunmuşdur. Həmçinin KCl, KBr və KI-in sulu məhlullarının İQ oblastda udma spektrlərinin tədqiqinə əsasən məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun müxtəlif konsentrasiyalarda qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, hər üç duz konsentrasiyanın artması ilə suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir və bu təsir KCl, KBr, KI ardıcılığına uyğun olaraq güclənir.

4. Məhlulda polimer makromolekulunun hidratlaşma ədədini təyin etmək üçün yeni metod verilmişdir, hidratlaşma ədədinin təyininin yeni ifadəsi alınmışdır. İlk dəfə olaraq bu ifadə ilə su-PEQ, su-PEQ-qələvi və su-PEQ-duz sistemlərində PEQ

makromolekulunun hidratlaşma ədədi təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, baxılan bütün hallarda makromolekulun hidratlaşma ədədi temperaturun artması ilə azalır, PEQ-in molekul kütləsinin artması ilə artır. Baxılan sistemlər üçün PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi aşağıdakı ardıcılığa uyğun olaraq azalır:

$$N_h(\text{su-PEQ}) > N_h(\text{su-PEQ-LiOH}) > N_h(\text{su-PEQ-NaOH}) > N_h(\text{su-PEQ-KOH}),$$

$$N_h(\text{su-PEQ}) > N_h(\text{su-PEQ-KCl}) > N_h(\text{su-PEQ-KBr}) > N_h(\text{su-PEQ-KI})$$

5. Müxtəlif molekul kütləli PEQ - lərin sulu məhlullarının 293.15 - 323.15K temperatur və 0 - 0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyünün və sıxlığının təcrübi qiymətləri əsasında özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ - in parsial molyar həcmələri təyin edilmişdir. Həmçinin müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlullarının İQ oblastda udma spektrlərinin tədqiqinə əsasən məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun müxtəlif konsentrasiyalarda qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir, bu təsir konsentrasiyanın və molekul kütləsinin artması ilə güclənir.

6. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) və su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyünün və sıxlığının təcrübi qiymətləri əsasında özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmələri təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, qələvilərin və duzların su-PEQ sistemlərinin strukturuna təsiri suyun strukturuna göstərdikləri təsirlə əlaqədardır.

7. Müəyyən olunmuşdur ki, su-PEQ, su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) və su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində götürülmüş temperatur və konsentrasiyada müxtəlif molekul kütləli PEQ - lərin vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmi molekul kütləsindən asılı deyil. Tədqiq olunan hər bir sistem üçün 293.15K temperaturda PEQ-in vahid monomer halqasına düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyadan asılılığını təsvir edən ifadələr alınmışdır.

8. Tədqiq olunan qələvilərin, duzların suda və su-PEQ sistemlərindən ibarət məhlullarında 283.15 - 333.15K temperatur və 0.001-0.01mol/l konsentrasiya intervalında xüsusi elektrik keçiriciliyinin təcrübi qiymətləri əsasında ionlarının (Li⁺,

Na⁺, K⁺, OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri, effektiv radiusları və hidratlaşma ədədləri təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, su ilə müqayisədə su-PEQ sistemlərində tədqiq olunan ionların effektiv radiusları kiçilir, hidratlaşma ədədləri azalır və elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entropiyası artır. İonların hidratlaşma ədədləri və elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entropiyası kationlar üçün Li⁺, Na⁺, K⁺ sırasına, anionlar üçün isə Cl⁻, Br⁻, I⁻ sırasına uyğun ardıcılıqla azalır.

9. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin suda məhlullarının 293.15-323.15 K temperatur və 0-5 q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüyünün təcrübi qiymətləri əsasında suda və θ -həllədicidə xarakteristik özlülük, Haggins sabiti, Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametri, şişmə əmsalı, suda və θ -həllədicidə makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, suda və θ -həllədicidə Kun seqmentinin uzunluğu təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, PEQ makromolekulu su mühitində mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasına malik olur. Temperaturun artması ilə PEQ-in suda həll olması yaxşılaşır, PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə kiçilir, makromolekulun mütəhərrikliyi isə artır.

10. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) və su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərində 293.15 K temperaturda və qələvilərin 0-0,05 molyar hissə, PEQ-in isə 0-5 q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüyünün təcrübi qiymətləri əsasında xarakteristik özlülük, Haggins sabiti, Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan α parametri, şişmə əmsalı, makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə və Kun seqmentinin uzunluğu təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ makromolekulu suda olduğu kimi, su-qələvi və su-duz mühitlərində də mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasındadır və bütün hallarda $\beta > 1$ olur.

11. Müəyyən olunmuşdur ki, qələvilərin və ya duzların konsentrasiyasının artması ilə PEQ-in məhlulda həll olması pisləşir, PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə kiçilir, makromolekulun mütəhərrikliyi isə artır və bu qanunauyğunluqlar qələvilər üçün KOH, NaOH, LiOH sırasına, duzlar

üçün isə KI, KBr, KCl sırasına uyğun ardıcılıqla güclənir.

12. Su-PEQ-qələvi (LiOH, NaOH, KOH) və su-PEQ-duz (KCl, KBr, KI) sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədicilərdə tədqiq olunan temperaturda və konsentrasiya intervalında xarakteristik özlülük, həyacanlanmamış makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə və Kun seqmentinin uzunluğu təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, qələvilərin (duzların) konsentrasiyasının artması ilə θ -həllədicidə PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə artır (azalır), makromolekulun mütəhərriqliyi isə azalır (artır). θ -həllədicidə qələvilər üçün LiOH, NaOH, KOH sırasına, duzlar üçün isə KCl, KBr, KI sırasına uyğun olaraq PEQ makromolekulu zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə azalır, makromolekulun mütəhərriqliyi isə artır.

İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı

1. Eyvazov, E.Ə. Molekulyar fizika və termodinamikaya giriş. Dərs vəsaiti. / E.Ə.Eyvazov, S.Ş.Qurbanov, Ş.X.Xəlilov. – Bakı: Çinar - Çap nəşriyyatı, – 2009. – 594 s.
2. Eyvazov, E.Ə. Molekulyar köçürmə hadisələri. Dərs vəsaiti. / E.Ə.Eyvazov. – Bakı: Təhsil NPM, – 2013. – 200 s.
3. Kərimova, X.F., Paşayev, B.G. KI duzunun sulu məhlulunun özlü axınının aktivləşmə parametrləri və məhlulda KI-in parsial molyar həcmi // Magistrantların və gənc tədqiqatçıların Fizika və Astronomiya problemləri Beynəlxalq elmi konfransının materialları, – Bakı: BDU, – 24-25 may, – 2018, – s. 272-274.
4. Qocayev, N.M. Ümumi fizika kursu, II cild, Molekulyar fizika. Dərslik. / N.M.Qocayev. – Bakı: Çarşıoğlu, – 2008. – 432 s.
5. Məsimov, E.Ə. Maddənin quruluşu. Dərslik. / E.Ə.Məsimov. – Bakı: AzTU-nun mətbəəsi, – 2011. – 408 s.
6. Məsimov, E.Ə. Polimerlərin fiziki kimyası. Dərslik. / E.Ə.Məsimov. – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 2010. – 416 s.
7. Məsimov, E.Ə. / Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq. Monoqrafiya. / E.Ə.Məsimov. – Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, – 2008. – 328 s.
8. Məsimov, E.Ə. Biosistemlərin quruluşu və xassələri. Dərs vəsaiti. / E.Ə.Məsimov, N.F.Əhmədov. – Bakı: Ləman Poliqrafiya MMC, –2016, –132s.
9. Məsimov, E.Ə. Mayelərin özlülüyü. Dərs vəsaiti / E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov, B.G.Paşayev. – Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, – 2016, – 285 s.
10. Məsimov E.Ə. Maye məhlulların elektrik keçiriciliyi. Monoqrafiya. / E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov, B.G.Paşayev. – Bakı: AzTU-nun mətbəəsi, – 2011. – 84 s.
11. Məsimov, E.Ə. Polimer gəllərin fiziki xassələri. Monoqrafiya. / E.Ə.Məsimov, A.R.İmaməliyev. – Bakı: Ləman Poliqrafiya MMC, – 2014. – 128 s.
12. Məsimov, E.Ə. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Dərs vəsaiti. /

- E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov. – Bakı: Ləman Poliqrafiya MMC, –2007. – 418s.
13. Məsimov, E.Ə. Suyun xüsusi istilik tutumunun temperatur və təzyiqdən asılılığı / E.Ə.Məsimov, B.G.Paşayev, H.Ş.Həsənov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2009. № 2, – s. 100-105.
 14. Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F. Polietilenqlikolun duru sulu məhlulunun struktur xassələrinə K^+ , Na^+ ionlarının təsiri // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: Az, – 2010. XVI, № 3-4. – s. 24-26.
 15. Məsimov, E.Ə., Abbasov, H.F., Həsənov, H.Ş. Polietilenqlikolun duru sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətləri // Journal of Qafqaz University, – 2008. № 21, – s. 73-76.
 16. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş. Suyun istidən genişlənmə və izotermik sıxılma əmsallarının temperatur və təzyiqdən asılılığı // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2010. № 2, – s. 114-120.
 17. 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.
 18. Məsimov, E.Ə. Su-buxar fazalarının tarazlıq xətti boyunca suyun özlü axınının aktivləşmə parametrləri / E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov, B.G.Paşayev [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2012. № 2, – s. 140-144.
 19. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş. Suyun struktur temperaturu // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2015. № 1, – s. 118-128.
 20. Məsimov, E.Ə. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları / E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov, B.G.Paşayev [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2005. № 2, – s. 123-135.
 21. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş. Suyun, ağır suyun və ifrat ağır suyun özlü axınının aktivləşmə parametrləri və struktur temperaturu // Bakı

- Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2015. № 2, – s. 133-143.
22. Məsimov, E.Ə., Həsənov, H.Ş., Paşayev, B.G., Həsənov, N.H. Maqnezium sulfatin sulu məhlulunun xüsusi elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinin təyini // International Conference, Modern trends in physics, – Bakı, 20-22 aprel, – 2017, – s. 297-300.
 23. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş. Qələvi metalların bir sıra duzlarının və hidrokisidlərinin sulu məhlullarının struktur temperaturu // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: Az, –2015. XXI, №1, –s. 15-20.
 24. Məsimov, E.Ə. Su-LiOH sisteminin struktur xüsusiyyətləri / E.Ə.Məsimov, B.G.Paşayev, H.Ş.Həsənov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2013. № 3, – s. 126-133.
 25. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş. LiCl, NaCl və KCl-un sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətləri // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2014. № 1, – s. 119-124.
 26. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş., Əliyeva, X.F., Hətəmov, B.X. KF, KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlullarında struktur xüsusiyyətləri // Fizikanın aktual problemləri respublika elmi konfransı, – Bakı: BDU, – 17 dekabr, – 2015, – s. 222-225.
 27. Məsimov, E.Ə., Həsənov, H.Ş., Paşayev, B.G., Əliyeva, X.F. Elektrik keçiriciliyinə görə ionların hidratlaşma ədədinin təyini // Opto, nanoelektronika, kondensə olunmuş mühit və yüksək enerjilər fizikası. BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutunun yaradılmasının 10 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans. – Bakı: BDU, – 25-26 dekabr, – 2015, – s. 258-262.
 28. Məsimov, E.Ə. Mayelərdə özlü axının bəzi xüsusiyyətləri / E.Ə.Məsimov, E.Ə.Eyvazov, H.Ş.Həsənov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2016, №1, – s. 151-158.
 29. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Əhmədova, E.İ. Polietilenqlikolun sulu məhlulunda polietilenqlikolun parsial molyar həcmi // II International Scientific Conference of Young Researchers, – Bakı: Bakı Engineering

- University, – 27-28 April, – 2018, – s. 55-57.
30. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G. KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlullarında struktur xüsusiyyətləri // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: Az, – 2018. XXIV, №4, – s. 19-22.
 31. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G., Həsənov, H.Ş. Suda polietilenqlikol makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2018. №4, – s. 123-132.
 32. Məsimov, E.Ə., Paşayev, B.G. Su-polietilenqlikol-LiOH, NaOH, KOH sistemlərinin özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda polietilenqlikolun parsial molyar həcmi // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2019. №1, – s. 130-137.
 33. Məsimov, E.Ə. Su-PEQ-KBr sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin təyini / E.Ə.Məsimov, B.G.Paşayev, M.R.Rəcəbov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2019. № 4. – s. 144-154.
 34. Paşayev, B.G. Su-polietilenqlikol-NaOH sistemlərinin özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda polietilenqlikolun parsial molyar həcmi // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2019. № 2. – s. 112-118.
 35. Paşayev, B.G. Su-PEQ-KI sistemlərinin özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2019. №3, – s. 130-136.
 36. Paşayev, B.G. Su-polietilenqlikol-LiOH, NaOH, KOH sistemlərində struktur xüsusiyyətləri // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: Az, – 2019. XXV, №2, – s. 18-24.
 37. Paşayev, B.G. Su-PEQ-KOH sistemlərinin özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: Az, – 2019. XXV, №3, – s. 3-6.
 38. Paşayev, B.G. Su-polietilenqlikol-KCl sistemlərində polietilenqlikol

- makromolekulunun konformasiyasının və ölçülərinin viskozimetr metodu ilə təyini // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: Az, – 2020. XXVI, №1, – s. 11-16.
39. Paşayev, B.G. Molekulyar fizikadan məsələlər / B.G.Paşayev. – Bakı: Ləman Poliqrafiya MMC, – 2020. – 390 s.
 40. Paşayev, B.G. Bir sıra qeyri-üzvi və üzvi maddələrin suyun strukturuna təsiri: Fizika - riyaziyyat elmləri namizədi dis. / – Bakı, 2003. – 125 s.
 41. Аббасов, Х.Ф. Конформационные характеристики макромолекул полиэтиленгликолей в водных растворах по данным рефрактометрии // Журнал физической химии, – 2014. 88, № 6, – с. 979-982.
 42. Адоева Е.Я., Никитин А.Ф., Захаркив Ю.Ф. Биология клетки / Е.Я.Адоева, А.Ф.Никитин, Ю.Ф.Захаркив. – Санкт-Петербург: издательство СпецЛит, – 2015. – 168 с.
 43. Айзенхабер, Ф., Аджубей, А.А. Гидратация левой спирали типа поли-Ь-пролин // Журнал Биофизика, – 1992. 37, 1, – с. 62-67.
 44. Антонченко, В.Я. Физика воды / В.Я.Антонченко. – Киев: Наукова Думка, – 1986. – 126 с.
 45. Артикульный, А.П. Влияние полиэтиленгликоля на структуру мицеллярных растворов олеата натрия в воде по данным малоуглового рассеяния нейтронов / А.П.Артикульный, В.И.Петренко, Л.А.Булавин [и др.] // Поверхность рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, – 2018. № 12, – с. 3-10.
 46. Аскоченская, Н.А., Петин, Н.С. Структура воды и ее роль в биологических системах // Успехи современной биологии, – 1972. 73, 2, – с. 288-297.
 47. Белая, М.Л. Молекулярная структура воды / М.Л.Белая, В.Г.Левадный. – Москва: издательство Знание, – 1987. – 64 с.
 48. Блюменфельд, Л.А. Проблемы биологической физики / Л.А.Блюменфельд. – Москва: издательство Наука, – 1977. – 336 с.
 49. Влаев, Л.Т., Гениева, С.Д., Тавлиева, М.П. Концентрационная

- зависимость энергии активации удельной электропроводности водных растворов селенита натрия и теллурита калия // Журнал структурной химии, – 2003. 44, № 6, – с. 1078-1084.
50. Влаев, Л.Т., Николова, М.М., Господинов, Г.Г. Электротранспортные свойства ионов в водных растворах H_2SeO_4 и Na_2SeO_4 // Журнал структурной химии, – 2005. 46, № 4, – с. 655-662.
51. Водородная связь. Сборник статей / – Москва: издательство Наука, – 1981. – с. 112-155.
52. Волков, В.И. Подвижность катионов и молекул воды в сульфокатионообменных мембранах на основе полиэтилена и сульфированного привитого полистирола / В.И.Волков, А.В.Черняк, Д.В.Голубенко [и др.] // Журнал Мембраны и мембранные технологии, – 2020. 10, № 1, – с. 63-72.
53. Волкова, Н.А. Особенности взаимодействия в водных растворах молекул поливинилпирролидона с ионами цинка и серебра по данным ИК спектроскопии / Н.А.Волкова, С.К.Евстропьев, Н.В.Никоноров [и др.] // Журнал Оптика и спектроскопия, – 2019. 127, 4, – с. 687-690.
54. Волошин, В.П., Медведев, Н.Н. Ориентация молекул воды вблизи глобулярного белка // Журнал структурной химии, – 2021. 62, № 5, – с. 745-757.
55. Габуда, С.П. Связанная вода: факты и гипотезы / С.П.Габуда. – Новосибирск: издательство Наука, – 1982. – 159 с.
56. Гагарин, А.Н. Влияние энергии гидратации ионов на степень набухания геля сшитого поливинилового спирта / А.Н.Гагарин, М.Г.Токмачев, Х.Т.Тробов [и др.] // Журнал физической химии, –2020. 94, № 1, –с. 82-88.
57. Гайдук, В.Н. Вода, излучение, жизнь / В.Н.Гайдук. – Москва: издательство Знание, – 1991. – 64 с.
58. Глебов, А.Н., Буданов, А.Р. Структурно-динамические свойства водных растворов электролитов // Соросовский образовательный журнал, – 1996. № 9, – с. 12-78.

59. Давлюд, Д.Н. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах / Д.Н.Давлюд, П.Д.Воробьёв, Ю.В.Матрунчик [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук, – 2018. 54, № 3, – с. 329-337.
60. Жуковский, А.П. Изменение конформации белков в водных растворах гетерофункциональных неэлектролитов / А.П.Жуковский, Н.В.Ровнов, С.В.Сорвин [и др.] // Журнал Биофизика. – 1999. 44, 3, – с. 407-411.
61. Зайцев, А.А., Афанасьев, В.Н. Развитие теории сильных электролитов, учитывающей концентрационную зависимость чисел гидратации // Журнал структурной химии, – 2007. 48, № 5, – с. 931-938.
62. Зайцев, А.А., Афанасьев, В.Н., Устинов, А.Н. Адиабатическая и изотермическая сжимаемость водных растворов хлорида натрия // Журнал структурной химии, – 2010. 51, № 5, – с. 916-926.
63. Захаров, С.Д., Кластерная структура воды. Препринт. / С.Д.Захаров, И.В.Мосягина. – Москва, 2011. – 24 с.
64. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды / Г.Н.Зацепина. – Москва: издательство МГУ, – 1987. – 171 с.
65. Зинченко, В.Д. Исследования межмолекулярных взаимодействий в системе вода-полиэтиленгликоль / В.Д.Зинченко, В.В.Манк, В.А.Моисеев [и др.] // Коллоидный журнал, – 1976. 38, № 1, – с. 44-49.
66. Иванов, В.И., Мазатов, Р.К. Влияние диамагнитных ионов на времена квадрупольной релаксации дейтронов в воде // Журнал структурной химии, – 1966. 7, №2, – с. 184-188.
67. Карякин, А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В.Карякин, Г.А.Кривенцова. – Москва: издательство Наука, – 1973. – 176 с.
68. Королев, В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросовский образовательный журнал, –1996. № 9, –с. 79-85.
69. Коротких, О.П., Кочурова, Н.Н., Козлова, Т.Н. Электропроводность водного раствора децилсульфата натрия и характер гидратации его

- аниона // Журнал структурной химии, – 2015. 56, № 6, – с. 1149-1155.
70. Лоскутов, В.В., Косова, Г.Н. Молекулярная структура раствора этиленгликоль-вода при температуре 298 К. Журнал физической химии, – 2019. 93, № 2, – с. 225-229.
71. Маленков, Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии, – 2006. 47, № 7, – с. S5-S35.
72. Маленков, Г.Г. Аргон и вода // Журнал структурной химии, – 2013. 54, № S2, – с. 258-266.
73. Маломуж, Н.П. Кластерная структура воды в соответствии с данными по диэлектрической проницаемости и теплоемкости / Н.П.Маломуж, В.Н.Махлайчук, П.В.Махлайчук [и др.] // Журнал структурной химии, – 2013. 54, № 8, – с. S210-S225.
74. Маломуж, Н.П., Хорольский, А.В. Анализ размеров макромолекул альбумина в его водных растворах. Журнал физической химии, – 2021. 95, № 2, – с. 231-237.
75. Манжай, В.Н., Сарычева, Г.А., Березина, Е.М. Совместное использование вискози-метрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида // Журнал Высокомолекулярные соединения, серия В, – 2003. 45, № 2, – с. 363-368.
76. Масимов, Э.А. Вода / Э.А.Масимов. – Баку: Ляман Няшрийят Полиграфия, – 2018. – 368 с.
77. Масимов, Э.А., Аббасов, Х.Ф. Числа гидратации ионов в водных растворах солей КОН, КСl, KI и KIO₃ по данным рефрактометрии // Журнал физической химии, – 2013. 87, № 8, – с. 1438-1440.
78. Масимов, Э.А., Гасанов, Г.Ш., Пашаев, Б.Г., Ибрагимов, Ч.И. Параметры активации ионной электропроводности в водных растворах гидроксидов щелочных // VI Международная научная конференция. Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании, – Иваново: – 21-24 сентября, – 2010, – с. 294.
79. Масимов, Э.А., Гасанов, Г.Ш., Пашаев, Б.Г. Определение числа

- гидратации ионов щелочных металлов // XI Международная научная конференция. Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах, – Иваново: – 10-14 октября, – 2011, – с. 121.
80. Масимов, Э.А., Гасанов, Г.Ш., Пашаев, Б.Г., Мусаева, С.И. О структурных изменениях в водных растворах полиэтиленгликоля // VII Международная научная конференция Кинетика и механизм кристаллизации, – Иваново: – 25-28 сентября, – 2012, – с. 145-146.
81. Масимов, Э.А. Молекулярная структура системы вода-КОН-полиэтиленгликоль по данным денситометрии и вискозиметрии / Э.А.Масимов, Б.Г.Пашаев, Г.Ш.Гасанов [и др.] // Журнал физической химии, – 2013. 87, № 12, – с. 2151-2153.
82. 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. 87, № 6, – с. 969-972.
83. Масимов, Э.А., Пашаев, Б.Г., Гасанов, Г.Ш. Структура водных растворов сахарозы по данным вискозиметрии и ИК-спектроскопии // Журнал физической химии, – 2017. 91, № 4, – с. 644-647.
84. Масимов, Э.А. Изучение структуры воды в водных растворах КВг методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии / Э.А.Масимов, Б.Г.Пашаев, Г.Ш.Гасанов [и др.] // Журнал физической химии, – 2015. 89, № 7, – с. 1133-1137.
85. Масимов, Э.А. Параметры активации вязкого течения воды, тяжелой воды и сверхтяжелой воды / Э.А.Масимов, Б.Г.Пашаев, Г.Ш.Гасанов [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2015. №10, – с. 32-35.
86. Масимов, Э.А., Пашаев, Б.Г., Гасанов, Г.Ш. Вискозиметрическое исследование разбавленных водных растворов полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой // Журнал физической химии, – 2019. 93, № 5, – с. 779-781.
87. Масимов, Э.А. Определение конформации и размеров макромолекул

- полиэтиленгликоля в водных растворах методом вискозиметрии / Э.А.Масимов, Б.Г.Пашаев, Г.Ш.Гасанов [и др.] // Журнал физической химии, – 2019. 93, № 6, – с. 845-849.
88. Масимов, Э.А., Пашаев, Б.Г., Раджабов, М.Р. Структурные свойства растворов вода-ПЭГ-LiOH, NaOH, KOH по данным вискозиметрии и денситометрии // Журнал физической химии, – 2019. 93, № 12, – с. 1913-1916.
89. Масимов, Э.А., Пашаев, Б.Г., Раджабов, М.Р. Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в системах вода-полиэтиленгликоль-LiOH методом вискозиметрии // Журнал структурной химии, – 2020. 61, № 6, – с. 932-939.
90. Масимов, Э.А., Пашаев, Б.Г., Раджабов, М.Р. Вискозиметрическое и денситометрическое исследование систем вода-ПЭГ-KBr // Журнал физической химии, – 2020. 94, № 12, – с. 1909-1915.
91. Масимов, Э.А., Пашаев, Б.Г., Раджабов, М.Р. Определение конформации и размеров макромолекул ПЭГ в системах вода-ПЭГ-NaOH методом вискозиметрии. Журнал физической химии, – 2021. 95, № 1, – с. 57-62.
92. Масимов, Э.А. Багиров, Т.О., Оджагвердиева, С.Я. Объемные свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы // Журнал Фундаментальные исследования, – 2014. № 11, – с. 2411-2415.
93. Масимов, Э.А., Гусейнов, В.И., Исмаилов, Э.Г. Структурная организация системы $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / H_2O / ПЭГ$ в температурном интервале 293-363K // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 1999. № 1, – с. 22-29.
94. Масимов, Э.А., Гусейнов, В.И., Исмаилов, Э.Г. Структурная организация локального окружения ионов Cu^{2+} в системе $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O / H_2O / ПЭГ$ // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 1999. № 2, с.15-29.
95. Масимов, Э.А. Вискозиметрическое исследование водно-солевых растворов ПЭГ / Э.А.Масимов, В.В.Прудько, С.М.Мусаева [и др.] // Bakı

- Universitetinin Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, – 2012, № 3, – с. 106-112.
96. Медведев, Н.Н. Расчет парциального мольного объема и его составляющих на молекулярно-динамических моделях разбавленных растворов / Н.Н.Медведев, В.П.Волошин, А.В.Ким [и др.] // Журнал структурной химии, – 2013. 54, № S2, – с. 276-293.
97. Медведев, П.М., Фисанович, Т.И. Структура воды в клетке // Журнал Проблемы гематологии и переливания крови, – 1975. 20, № 4, – с. 38-43.
98. Мухторовна, А.Д. Реологические свойства концентрированных водных растворов гидролизованных производных галактоманна / А.Д.Мухторовна, М.М.Юсупжановна, Ш.Ш.Абдуганиевич [и др.] // Журнал Химия растительного сырья, – 2014. № 4, – с. 67-75.
99. Наберухин, Ю.И. Что такое структура жидкости? // Журнал структурной химии, – 1981. 22, № 6, – с. 62-80.
100. Новиков, И.А., Сухоруков, Б.И. Исследование роли воды в тепловой нестабильности ДНК // Журнал Молекулярная биология, – 1977. 11, – с. 521-530.
101. Плиско, Т.В. Влияние концентрации и молекулярной массы полиэтиленгликоля на структуру и проницаемость половолоконных мембран из полисульфона / Т.В.Плиско, А.В.Бильдюкевич, В.В.Усоский [и др.] // Журнал Мембраны и мембранные технологии, – 2016. 6, № 1, – с. 48-57.
102. Привалов, П.Л., Мревлишвили, Г.М. Гидратация молекул в нативном и денатурированном состоянии // Журнал Биофизика. – 1967. 12, 1, – с. 22-29.
103. Привалов, П.Л. Стабильность белков и гидрофобные взаимодействия // Журнал Биофизика, – 1987. 32. – с. 742-760.
104. Путинцев, Н.М. Практикум по физической химии / Н.М.Путинцев, Н.Г.Воронько. – Мурманск: издательство МГТУ, – 2007, – 122 с.
105. Рапли, Д. Исследование термодинамических и других параметров

- взаимодействия воды с белками / Д.Рапли, П.Янг, Г.Толлин. – Москва: издательство Мир, – 1984. – с. 114-136.
106. Ривкин, С.Л. Термодинамические свойства воды и водяного пара / С.Л.Ривкин, А.А.Александров. Москва: издательство Энергоатомиздат, – 1984. – 80 с.
107. Романко, О.И., Ломакина, Г.Ю. Расчет параметров гибкости и моделирование структуры поли-4-метилпентена-1 // Вестник Московского государственного технического университета. Серия естественные науки, – 2019. 82, № 1, – с. 96-106.
108. Саркисов, Г.Н. Структурные модели воды // Журнал Успехи физических наук, – 2006. 176, № 8, – с.833-845.
109. Сафаров, М.М. Определение коэффициента набухания полимера (пентаэласт) / М.М.Сафаров, З.Ю.Норов, Ш.А.Аминов [и др.] // Вестник Таджикского технического университета, – 2015. 32, № 4, – с. 24-29.
110. Сент-Дьердьи, А. Введение в субмолекулярную биологию / А.Сент-Дьердьи. – Москва: издательство Наука, – 1964. – 141 с.
111. Сибилева, М.А., Тарасова, Э.В. Влияние концентрации солей и температуры на характеристическую вязкость водных растворов полиэтиленоксида // Журнал физической химии, – 2004. 78, №7, – с. 1240-1244.
112. Сидоренко, О.Е. Кластерная структура воды в модели Изинга / О.Е.Сидоренко, Е.К.Иванова, Б.Л.Оксенгендлер [и др.] // Журнал конденсированные среды и межфазные границы, – 2011. 13, № 3, – с. 341-344.
113. Синюков, В.В. Вода известная и неизвестная / В.В.Синюков. – Москва: издательство Знание, – 1987. – 132 с.
114. Скворцов, И.Ю. Реологические свойства растворов тройных сополимеров на основе акрилонитрила, синтезированных разными методами / И.Ю.Скворцов, Р.В.Томс, Н.И.Прокопов [и др.] // Журнал Высокомолекулярные соединения. серия А, – 2018. 60, № 6, – с. 513-521.

115. Тагер, А.А. Физико - химия полимеров / А.А.Тагер. – Москва: издательство Научный Мир, – 2007, – 573 с.
116. Теленкова, О.Г., Фаращук, Н.Ф., Маркова, Е.О. Использование dilatометрического метода для определения структурного состояния воды и числа гидратации ионов // Журнал Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, – 2017. № 4, – с. 113-119.
117. Федяева, О.А., Пошелюжная, Е.Г. Морфология, размеры и свойства мицелл эмульсий моно-н-(1,1,3,3-тетраметилбутил) фенилового эфира полиэтиленгликоля // Журнал физической химии, – 2020. 94, № 2, – с. 249-253.
118. Фенько, Л.А., Бильдюкевич, А.В., Солдатов, В.С. Конформационные характеристики поликапроамида в диметилацетамиде, содержащем хлорид лития // Журнал высокомолекулярные соединения. серия А, – 2006. 48, № 6, – с. 990-995.
119. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И.Френкель. – Ленинград: издательство Наука, – 1975. – 592 с.
120. Халиков, Д.Х. Молекулярные и конформационные характеристики пектиновых веществ / Д.Х.Халиков, Б.С.Рахматов, Х.Х.Авлоев [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, – 2010. 53, № 2, – с. 126-130.
121. Шипунов, Б.П. Коптев, В.Е., Маркин, В.И. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья, – 2018. № 1, – с. 53-60.
122. Шайтан, К.В., Рубин, А.Б. Стохастическая динамика и электронно-конформационные взаимодействия в белках // Журнал Биофизика. – 1985. 30, – с. 517-526.
123. Шуляк, И.В., Грушова, Е.И. Использование реологических и квантово-химических методов для определения конформаций полиэтиленгликоля в воде // XI международная конференция проблемы сольватации и комплексообразования в растворах, – Иваново, – 10-14 октября, – 2011, –

- с. 200-201.
124. Шуляк, И.В., Грушова, Е.И, Семенченко, А.М. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы // Журнал физической химии, – 2011. 85, № 3, – с. 485-488.
 125. Шуляк, И.В., Грушова, Е.И. Использование парциальных мольных объемов для определения конформаций макромолекул в растворах // Журнал общей химии, – 2013. 83, № 2, – с. 191-197.
 126. Шуляк, И.В., Грушова, Е.И. Реологические свойства водно-солевых растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы в интервале 293.15-323.15K // Журнал физической химии, – 2013. 87, № 3, – с. 453-456.
 127. Шуляк, И.В., Грушова, Е.И. Расчет размеров молекул полиэтиленгликоля в растворах по данным вискозиметрии // Журнал физической химии, – 2013. 87, №12, – с. 2079-2084.
 128. Яшкичев, В.И. Спектроскопическое подтверждение континуальной концепции строения воды // Журнал физической химии, – 1986. 60, №1, – с. 267-268.
 129. Abbasi, A., Ziad Saghir, M., Kawaji, M. Evaluation of the activation energy of viscous flow for a binary mixture in order to estimate the thermodiffusion coefficient // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, – 2011. 36, № 1, – p. 23-40.
 130. Abe, H. Estimation of heat capacity and properties of water by spectrum decomposition of the second overtone band of OH stretching vibration // Journal of Near Infrared Spectroscopy, – 2004. 12, № 1, – p. 45-54.
 131. Abriata, L.A., Spiga, E., Peraro, D.M. Molecular Effects of Concentrated Solutes on Protein Hydration, Dynamics, and Electrostatics // Biophys Journal, – 2016. 111 (4), – p. 743-755.
 132. Adam, O.E-A.A., Al-Dujaili, A.H., Awwad, A.M. Volumetric properties of aqueous solutions of ethylene glycols in the temperature range of 293.15-318.15K // ISRN Physical Chemistry, – 2014. 639813, – p. 1-10.

133. Afzal, W., Mohammadi, A.H., Richon, D. Volumetric properties of mono-, di-, tri-, and polyethylene glycol aqueous solutions from (273.15 to 363.15) K: Experimental Measurements and Correlations // Journal of Chemical & Engineering Data, – 2009. 54, № 4, – p. 1254-1261.
134. Angell, C.A. Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid-liquid phase transitions / C.A.Angell, R.D.Bressel, M.Hemmati [et al.] // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2000. 2, – p. 1559-1566.
135. Anonthapadmanabhan, K.P., Gaddard, E.D. Aqueous bephase formtion in polyethyleneoxide - inorganic solt systems // Langmuir, – 1987. 3, № 1, – p. 25-31.
136. Ansari, N. Insights into the emerging networks of voids in simulated supercooled water / N.Ansari, B.Onat, G.C.Sosso [et al.] // Journal of Physical Chemistry B, – 2020. 124, – p. 2180-2190.
137. Antoniou, E. Solvent effects on polysaccharide conformation / E.Antoniou, C.F.Buitrago, M.Tsianou [et al.] // Journal Carbohydrate Polymers, – 2010. 79, – p. 380-390.
138. Ariyarathna, I.R., Miliordos, E. Geometric and electronic structure analysis of calcium water complexes with one and two solvation shells // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2020. 22, – p. 22426-22435.
139. Asadova, A.H., Prudko, V.V., Masimov, E.A. Rheological investigations of representative solvents of agarose // Journal Baku Engineering University - Physics, – 2018. 2, № 2, – p. 111-114.
140. Atkins P., De Paula J. Physical chemistry / P.Atkins, J.De Paula. – Oxford: Oxford University press, – 2006. – 1067 p.
141. Bailey, F.E., Gallard, R.W. Thermodynamic parameters of polyethylenglicol in aqucous solution // Journal of Applied Polymer Science, – 1959. 1, № 3, – p. 373-374.
142. Bajic, D.M. Densities, viscosities, and refractive indices of the binary systems (PEG200 + 1,2- propanediol, + 1,3-propanediol) and (PEG400 + 1,2-

- propanediol + 1,3-propanediol) at (288.15 to 333.15) K and atmospheric pressure: Measurements and modeling / D.M.Bajic, G.R.Ivanisa, Z.P.Visakb [et. al] // Journal of Chemical Thermodynamics, – 2013. 57, – p. 510-529.
143. Ball, P. Water is an active matrix of life for cell and molecular biology // Proceedings of the National Academy of Sciences USA, – 2017. 114 (51), – p. 13327-13335.
144. Ball, P., Hallsworth, J.E. Water structure and chaotropicity: their uses, abuses and biological implications // Physical Chemistry Chemical Physics, – 2015. 17, – p. 8297-8305.
145. Bang, C.H., Choi, H.K., Lee, B.S. Hydrogen bonding in polymer solution // Journal of Chemical & Engineering Data, – 2016. 61, № 10, – p. 3438-3447.
146. Barani, A., Pirdashti, M., Rostami, A.A. Density, viscosity, refractive index and excess properties of binary and ternary mixtures of poly (ethylene glycol), water, and di-potassium tartrate at 298.15 and atmospheric pressure // Journal of Chemical & Engineering Data, – 2018, v. 63, – p. 127-137.
147. Baumgartel, H.G., Zimmermann, H.W. The structure of supercooled water and the mechanism of homogeneous nucleation of ice I_h // Journal Zeitschrift für Physikalische Chemie, – 2013. 227, – p. 955-981.
148. Bellissent-Funel, M.C. Water determines the structure and dynamics of proteins / M.C.Bellissent-Funel, A.Hassanali, M.Havenith [et al.] // Chemical Reviews, – 2016. 116, – p. 7673-7697.
149. Bernal, J. The structure of water and its biological implications // Symposia of the Society for Experimental Biology, – 1965. 19, – p. 17-31.
150. Bhanot, C. Dynamic viscosity versus probe-reported microviscosity of aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) / C.Bhanot, S.Trivedi, A.Gupta [et. al] // Journal of Chemical Thermodynamics, – 2012. 45, – p. 137-144.
151. Bhattarai, A., Das, B. Effects of concentration, temperature and solvent composition on the partial molar volumes of sodium polystyrenesulphonate in methanol - water solvent media // Journal of Nepal Chemical Society, – 2008/2009. 23, – p. 82-88.

152. Bian, H. Ion segregation in aqueous solutions / H.Bian, J.Li, Q.Zhang [et al] // Journal of Physical Chemistry B, – 2012. 116, – p. 14426-14432.
153. Boyarkin, O.V. Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations / O.V.Boyarkin, M.A.Koshelev, O.Aseev [et al.] // Journal Chemical Physics Letters, – 2013. 568-569, – p. 14-20.
154. Branca, C. Water poly(ethylene glycol) coordination by rheological and acoustic data / C.Branca, S.Magazu, F.Migliardo [et al.] // Journal of Molecular Liquids, – 2003. 103-104, – p. 181-185.
155. Brini, E. How water's properties are encoded in its molecular structure and energies / E.Brini, C.J.Fennell, M.Fernandez-Serra [et al.] // Journal Chemical Reviews, – 2017. 117, № 19, – p. 12385-12414.
156. Brunchi, C.E., Ghimici, L. PEG in aqueous salt solutions. Viscosity and separation ability in a TiO₂ suspension // Romanian Journal of Chemistry, – 2013. 58, № 2-3, – p. 183-188.
157. Bruzdziak P., Panuszko A., Kaczkowska E., Piotrowski B., Dagher A., Demkowicz S., Stangret J. Taurine as a water structure breaker and protein stabilizer / P.Bruzdziak, A.Panuszko, E.Kaczkowska [et al.] // Journal Amino Acids, – 2018. 50, – p. 125-140.
158. Bu, D. Elucidation of the relationship between Intrinsic viscosity and molecular weight of cellulose dissolved in tetra-N-butyl ammonium hydroxide / dimethyl sulfoxide / D.Bu, X.Hu, Z.Yang [et al.] // Journal Polymers, – 2019. 11, № 10, – p. 1605-1619.
159. Buck, U. A size resolved investigation of large water clusters / U.Buck, C.C.Pradzynski, T.Zeuch [et al.] // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2014. 16, – p. 6859-6871.
160. Budishevskaya, O. Formation of three-dimensional polymer structures through radical and ionic reactions of peroxychitosan / O.Budishevskaya, N.Popadyuk, A.Musyanovych [et al.] // Journal Studies in Natural Products Chemistry, – 2020. 64, – p. 365-390.

161. Camisasca, G. Structure and slow dynamics of protein hydration water / G.Camisasca, A.Iorio, M.De Marzio [et al.] // Journal of Molecular Liquids, – 2018. 268, – p. 903-910.
162. Cao, Z., Bowie, J.U. An energetic scale for equilibrium H/D fractionation factors illuminates hydrogen bond free energies in proteins. Journal Protein Science, – 2014. 23, – p. 566-575.
163. Cao, Q., Netz, R.R. Anomalous electrokinetics at hydrophobic surfaces: Effects of ion specificity and interfacial water structure // Electrochimica Acta, – 2018. 259, – p. 1011-1020.
164. Case, R. Hydration forces between aligned DNA helices undergoing B to A conformational change: In-situ X-ray fiber diffraction studies in a humidity and temperature controlled environment / R.Case, H.Schollmeyer, P.Kohl [et al.] // Journal of Structural Biology, – 2017. 200, – p. 283-292.
165. Cooper, R.J., Chang, T.M., Williams, E.R. Hydrated alkali metal ions: Spectroscopic evidence for clathrates // Journal of Physical Chemistry A, – 2013. 117, – p. 6571-6579.
166. Chaplin, M.F. A proposal for the structuring of water // Journal Biophysical Chemistry, – 2000. 83, – p. 211-221.
167. Chaplin, M.F. Water Structure and Science: [Electronic resource] / – London: – 2021, http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html
168. Chen, J. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media / J.Chen, S.K.Spear, J.G.Huddleston [et. al] // Journal Green Chemistry, – 2005. 7, – p. 64-82.
169. Cheng, L., Ouyang, Q., Wang, H-J. Effect of water on the viscosity properties of polyacrylonitrile solution in dimethylsulfoxide // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, – 2009. 48, – p. 617-625.
170. Chernova, V. Some approaches to viscometric study of chitosan in acetic acid solution / V.Chernova, A.Shurshina, E.Kulish [et al.] // Journal Chemistry & chemical technology, – 2016. 10, № 2, – p. 135-139.
171. Chong, Y., Kleinhammes, A., Wu, Y. Protein dynamics and thermodynamics

- crossover at 10°C: different roles of hydration at hydrophilic and hydrophobic groups // *Chemical Physics Letters*, – 2016. 664, – p. 108-113.
172. Cooke, R., Kuntz, I.D. The Properties of Water in Biological Systems // *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*, – 1974. № 3, – p. 95-126.
173. Costa, B.S. Rheological behavior of binary aqueous solutions of poly(ethylene glycol) of 1500g/mol as affected by temperature and polymer concentration / B.S.Costa, J.S.R.Coimbra, M.A.Martins [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*, – 2013. № 58, – p. 838-844.
174. Costa, B.S. Density, Refractive Index, Apparent Specific Volume, and Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Poly(ethylene glycol) 1500 at Different Temperatures / B.S.Costa, E.E.G.Rojas, J.S.R.Coimbra [et. al] // *Journal of Chemical & Engineering Data*, – 2014. 59, – p. 339-345.
175. Cristancho, D.M. Volumetric properties of glycerol + water mixtures at several temperatures and correlation with the Jouyban-Acree model / D.M.Cristancho, D.R.Delgado, F.Martinez [et al.] // *Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm.*, – 2011. 40, № 1, – p. 92-115.
176. Cruz, R.C. Volumetric study of aqueous solutions of polyethylene glycol as a function of the polymer molar mass in the temperature range 283.15 to 313.15K and 0.1 MPa / R.C.Cruz, R.J.Martins, M.J.E.Cardoso [et al.] // *Journal of Solution Chemistry*, – 2009. 38, – p. 957-981.
177. David, R.L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / R.L. David. New York: Copyright CRC Press LLC, – 2005. – 2661 p.
178. Del Val, C., Bondar, L., Bondar, A.N. Coupling between inter-helical hydrogen bonding and water dynamics in a proton transporter // *Journal of Structural Biology*, – 2014. 186, – p. 95-111.
179. Deyue, Y. Intrinsic viscosity of polymer solutions: fresh ideas to an old problem // *Journal Science China Chemistry*, – 2015. 58, – p. 835-838.
180. Dougherty, R.C., Howard, L.N. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties // *Journal of Chemical Physics*, – 1998. 109, – p. 7379-7393.

181. Duboue-Dijon, E. Dynamical disorder in the DNA hydration shell / E.Duboue-Dijon, A.C.Fogarty, J.T.Hynes [et al.] // Journal of the American Chemical Society, – 2016. 138, – p. 7610-7620.
182. Duignan, T.T., Parsons, D.F., Ninham, B.W. Collins's rule, Hofmeister effects and ionic dispersion interactions // Journal Chemical Physics Letters, – 2014. 608, – p. 55-59.
183. Duska, M. Water above the spinodal // Journal of Chemical Physics, – 2020. 152, – p. 1-10.
184. Eckert, C.A., Knutson, B.L., Debenedetti, P.G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing // Journal Nature, – 1996. 383, – p. 313-318.
185. El-Hammamy, N.H., El-Araby, H.A. Electrical conductivity and thermodynamic studies on sodium diethyldithiocarbamate in methanol at different temperatures // International Journal of Electrochemical Science, – 2016. 11, – p. 8709-8721.
186. Emoto, M. The Miracle of Water / M.Emoto. – New York: Published Atria Books, – 2011. – 160 p.
187. Emoto, M. Water crystal healing: music and images to restore your well-being / M.Emoto. New York: Published Atria Books, – 2012. – 64 p.
188. Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Journal of Physical Chemistry Letters, – 1998. 285, – p. 170-173.
189. Fang, H. The effects of hydrogen bonding on the shear viscosity of liquid water / H.Fang, K.Ni, J.Wu [et al.] // International Journal of Sediment Research, – 2019. 34, – p. 8-13.
190. Feng, S. Deep insights into the viscosity of small molecular solutions for organic light-emitting diodes / S.Feng, D.Ma, Y.Qiua [et al.] // Rsc Advances Journal, – 2018. 8, № 8, – p. 4153-4161.
191. Fernandez, A., Scott, L.R. Advanced modeling reconciles counterintuitive decisions in lead optimization // Journal Trends Biotechnol., – 2017. 35, – p.

- 490-497.
192. Ferreira, L.A. Effect of salt additives on partition of nonionic solutes in aqueous PEG-sodium sulfate two-phase system / L.A.Ferreira, J.A.Teixeira, L.M.Mikheeva [et al.] // *Journal of Chromatography A*, – 2011. 1218, – p. 5031-5039.
 193. Ferreira, L.A., Teixeira, J.A. Salt effect on the (polyethylene glycol 8000 + sodium sulfate) aqueous two-phase system: Relative hydrophobicity of the equilibrium phases // *Journal of Chemical Thermodynamics*, – 2011. 43, – p. 1299-1304.
 194. Ferreira, L.A. Structural features important for differences in protein partitioning in aqueous dextran-polyethylene glycol two-phase systems of different ionic compositions / L.A.Ferreira, X.Fan, L.M.Mikheeva [et al.] // *Journal Biochim Biophysica Acta*, – 2014. 1844, № 3, – p. 694-704.
 195. Finney, J.L. The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment // *Journal of Molecular Liquids*, – 2001. 90, – p. 303-312.
 196. Finney, J.L. Bernal and the structure of water // *Journal of Physics*, – 2007. 57, – p. 40-52.
 197. Fletcher, N.H. *The Chemical Physics of Ice* / – Cambridge: Cambridge University Press, – 1970. – 299 p.
 198. Flores, S.C. The effects of Hofmeister cations at negatively charged hydrophilic surfaces / S.C.Flores, J.Kherb, N.Konelick [et al.] // *Journal Physical Chemistry C*, – 2012. 116, – p. 5730-5734.
 199. Fonzo, S.D. PEG hydration and conformation in aqueous solution: Hints to macromolecular crowding / S.D.Fonzo, B.Bellich, A.Gamini [et al.] // *Journal Polymers*, – 2019. 175, – p. 57-64.
 200. Frank, H., Quist, A. Pauling model and the thermodynamic properties of water // *Journal of Chemical Physics*, – 1961. 34, № 2, – p. 405-415.
 201. Gardetsky, O., Roberts, G.S.K. *NMR in molecular biology* // Academic Press, New York, – 1981. – 681 p.

202. Gartner, T.E. Signatures of a liquid-liquid transition in an ab initio deep neural network model for water / T.E.Gartner, L.Zhang, P.M.Piaggi [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences., – 2020. 117, № 42, – p. 26040-26046.
203. Gianti, E. On the role of water density fluctuations in the inhibition of a proton channel / E.Gianti, L.Delemotte, M.L.Klein [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences, – 2016. 113, – p. 8359-8368.
204. Gilliam, R.J. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures / R.J.Gilliam, J.W.Graydonb, D.W.Kirkb [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy, – 2007. 32, – p. 359-364.
205. Glyk, A., Scheper, T., Beutel, S. PEG-salt aqueous two-phase systems: an attractive and versatile liquid-liquid extraction technology for the downstream processing of proteins and enzymes // Journal Appl Microbiol Biotechnol, – 2015. 99 (16), – p. 6599-6616.
206. Golnabi, H. Investigation of electrical conductivity of different water liquids and electrolyte solutions / H.Golnabi, M.R.Matloob, M.Bahar [et. al] // Iranian Physical Journal, – 2009. 3-2, – p. 24-28.
207. Goncalves, C., Trevisan, N., Meirelles, A. Kinematic viscosity of systems containing polyethylene glycol + salt + water at 298.2K // Journal of Chemical & Engineering Data, – 2005. 50, – p.177-181.
208. Gong, H., Porter, L.L., Rose, G.D. Counting peptide-water hydrogen bonds in unfolded proteins // Journal Protein Science, – 2011. 20, № 2, – p. 417-427.
209. Goryainov, S.V. A model of phase transitions in double-well Morse potential: Application to hydrogen bond // Journal Physica B, – 2012. 407, – p. 4233-4237.
210. Grossutti, M., Dutcher, J.R. Correlation between chain architecture and hydration water structure in polysaccharides // Journal Biomacromolecules, – 2016. 17, – p. 1198-1204.
211. Grube, M. POx as an alternative to PEG? A hydrodynamic and light scattering

- study / M.Grube, M.N.Leiske, U.S.Schubert [et al.] // Journal Macromolecules, – 2018. 51, № 5, – p. 1905-1916.
212. Guo, Z. Liquid viscosities, excess properties, and viscous flow thermodynamics of triethylene glycol + water mixtures at T= (298.15, 303.15, 308.15, 313.15 and 318.15) K / Z.Guo, J.Zhang, T.Zhang [et al.] // Journal Molecular Liquids, – 2012. 165, – p. 27-31.
213. Guo, T. Evaluation of the pressure-volume-temperature (PVT) data of water from experiments and molecular simulations since 1990 / T.Guo, J.Hu, S.Mao [et al.] // Journal Physics of the Earth and Planetary Interiors, – 2015. 245, – p. 88-102.
214. Henao, A. The structure of liquid water beyond the first hydration shell / A.Henao, S.Busch, E.Guardia [et al.] // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2016. 18, – p. 19420-19425.
215. Henn, A.R., Kauzmann, W. Equation of state of a random network, continuum model of liquid water // Journal of Physical Chemistry, – 1989. 93, – p. 3770-3783.
216. Hey, M.J., Jackson, D.P., Yan, H. The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly(ethylene glycol) // Journal Polymers, – 2005. 46, – p. 2567-2572.
217. Hindman, J.C. Nuclear Magnetic resonance effects in Aqueous electrolytes // Journal of Chemical Physics, – 1962. 36, № 4, – p. 1000-1015.
218. Huddleston, J.G. Aqueous polymeric solutions as environmentally benign liquid / liquid extraction media / J.G.Huddleston, H.D.Willauer, S.T.Griffin [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research, – 1999. 38, № 7, – p. 2523-2539.
219. Huddleston J.G., Willauer H.D., Rogers R.D. Solvatochromic studies in polyethylene glycol-salt aqueous biphasic systems // Journal Chromatogr., B Biomed Sci Appl., – 2000. 743, – p. 137-149.
220. Huggins, D.J. Studying the role of cooperative hydration in stabilizing folded protein states // Journal of Structural Biology, – 2016. 196, – p. 394-406.

221. Ignatov, I., Mosin, O.V. Structural Models of Water and Ice Regarding the Energy of Hydrogen Bonding // Journal Nanotechnology Research and Practice, – 2015. 7, № 3, – p. 96-118.
222. Iguchi, M. Viscosity and density of poly(ethylene glycol) and its solution with carbon dioxide at 353.2K and 373.2K at pressures up to 15MPa / M.Iguchi, Y.Hiraga, K.Kasuya [et. al] // Journal of Supercritical Fluids, – 2015. 97, – p. 63-73.
223. Isaacs, E.D. Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice / E.D.Isaacs, A.Shukia, P.M.Platzman [et al.] // Journal of Physical Chemistry, – 2000. 61, – p. 403-406.
224. Islam, S.M., Saleh, M.A. Thermodynamic activation parameters for viscous flow of dilute aqueous solutions of ethylenediamine, trimethylenediamine and N,N-dimethyltrimethylenediamine // Journal of Physics and Chemistry of Liquids, – 2010. 48, – p. 156-170.
225. Islam, M.M. Hydrophobic surface residues can stabilize a protein through improved water-protein interactions / M.M.Islam, K.Kobayashi, S.I.Kidokoro [et al.] // The FEBS Journal, – 2019. 286, № 20, – p. 4122-4134.
226. Iwata, S. Analysis of hydrogen bond energies and hydrogen bonded networks in water clusters (H₂O)₂₀ and (H₂O)₂₅ using the charge-transfer and dispersion terms // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2014. 16, – p. 11310-11317.
227. Jakubowska, A., Kozik, T. Chemometric study of kosmotropic and chaotropic ion properties related to Hofmeister effects // Journal of Chemometrics, – 2019. 33, – p. 1-8.
228. Joshi, R., Kandpal, N.D. Viscometric properties of aqueous solutions of Poly (ethylene) glycols at 15⁰C // Der Pharmacia Lettre, – 2015. 7, № 10, – p. 126-133.
229. Karplus, M., McCammon, J. Dynamics of proteins elements and functions // Annual Review of Biochemistry, – 1983. 53, – p. 263-300.
230. Kashmola, T.O., Estabraq, S.K. Structure rheology of polyethylene oxide

- solution // Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, – 2014. 15 №1, – p. 23-32.
231. Khorolskyi, O.V., Malomuzh N.P. Macromolecular sizes of serum albumins in its aqueous solutions // Journal AIMS Biophysics, – 2020. 7, № 4, –p. 219-235.
232. Kirila, T. Synthesis and conformational characteristics of thermosensitive star-shaped six-arm polypeptoids / T.Kirila, A.Smirnova, A.Razina [et al.] // Journal Polymers, – 2020. 12, – p. 800-815.
233. Kirschner, K.N., Woods, R.J. Solvent interactions determine carbohydrate conformation // Proceedings of the National Academy of Sciences, – 2001. 98, – p. 10541-10545.
234. Klotz, I.M. Comparison of molecular structure of proteins helix content, distribution of apolar residues // Archives of Biochemistry and Biophysics, – 1970. 138, – p. 704-706.
235. Kohns, M., Horsch, M., Hasse, H. Partial molar volume of NaCl and CsCl in mixtures of water and methanol by experiment and molecular simulation // Fluid Phase Equilibria, – 2018. 458, – p. 30-39.
236. Kondoh, M., Ohshima, Y., Tsubouchi, M. Ion effects on the structure of water studied by terahertz time-domain spectroscopy // Chemical Physics Letters, – 2014. 591, – p. 317-322.
237. Kucerka, N., Gallova, J., Uhríkova, D. The membrane structure and function affected by water // Journal Chemistry and Physics of Lipids, – 2019. 221, – p. 140-144.
238. Kumar, A. Lone pairs: an electrostatic viewpoint / A.Kumar, S.R.Gadre, N.Mohan [et al.] // Journal of Physical Chemistry A, – 2014. 118, –p. 526-532.
239. Laage, D., Elsaesser, T., Hynes, J.T. Water dynamics in the hydration shells of biomolecules // Journal Chemical Reviews, – 2017. 117, – p. 10694-10725.
240. Lee, B.S. Pressure, temperature and concentration effects on hydrogen bonding in poly(ethylene oxide) aqueous solution // Journal of Molecular Liquids, – 2018. 262, – p. 527-532.
241. Leininger, N.F. Polyethylene glycol-water and polypropylene glycol-water

- solutions as benign reaction solvents / N.F.Leininger, R.Clontz, J.L.Gainer [et al.] // *Journal Chemical Engineering Communications*, – 2003. 190, – p. 431-444.
242. Leontidis, E. Chaotropic salts interacting with soft matter: Beyond the lyotropic series // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, – 2016. 23, – p. 100-109.
243. Li, R.Z. Microsolvation of LiI and CsI in water: Anion photoelectron spectroscopy and ab initio calculations / R.Z.Li, C.W.Liu, Y.Q.Gao [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*, – 2013. 135, – p. 5190-5199.
244. Liese, S. Hydration effects turn a highly stretched polymer from an entropic into an energetic Spring / S.Liese, M.Gensler, S.Krysiak [et. al] // *Journal of American Chemical Society*, – 2017. 11, № 1, – p. 702-712.
245. Liu, C.W. Stable salt-water cluster structures reflect the delicate competition between ion-water and water-water interactions / C.W.Liu, F.Wang, L.Yang [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*, – 2014. 118, – p. 743-751.
246. Liu, J., He, X., Zhang, J.Z.H. Structure of liquid water - A dynamical mixture of tetrahedral and "Ring-and-Chain" like structures // *Journal Physical Chemistry Chemical Physics*, – 2017. 19, – p. 11931-11936.
247. Liu, Y., Frankcombe, T.J., Schmidt, T.W. Visualizing the 30-dimensional electronic structure of water: The emergence of lone pairs // *Journal of Physical Chemistry Letters*, – 2020. 11, – p. 735-739.
248. Lotfi, S. Thermodynamic parameters modeling of viscous flow activation in ethylene glycol-water fluid systems / S.Lotfi, J.V.Herraez, S.Akhtar [et al.] // *Journal of Chemical Engineering*, – 2020. 39, № 3, – p. 287-301.
249. Lu, Y.Y. Intrinsic viscosity of polymers: From linear chains to dendrimers / Y.Y.Lu, T.F.Shi, L.J.An [et al.] // *Europhys Lett*, – 2012. 97, № 6, – p.4003.
250. Lu, Y.Y., An, L.J., Wang, Z.-G. Intrinsic Viscosity of Polymers: General Theory Based on a Partially Permeable Sphere Model // *Journal Macromolecules*, – 2013. 46, № 14, – p. 5731-5740.
251. Mallamace, F. NMR evidence of a sharp change in a measure of local order in

- deeply super cooled confined water / F.Mallamace, C.Corsaro, M.Broccio [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences, – 2008. 105, – p. 12725-12729.
252. Mallamace, F. The thermodynamical response functions and the origin of the anomalous behavior of liquid water / F.Mallamace, C.Corsaro, D.Mallamace [et al.] // Journal Faraday Discussions, – 2013. 167, – p. 95-108.
253. Marani, D. Rheological properties of poly(vinylpyrrolidone) as a function of molecular weight / D.Marani, B.R.Sudireddy, R.Kiebach [et al.] // Annual transactions of the nordic rheology society, – 2014. 22, – p. 23-31.
254. Marcus, Y. Concentration dependence of ionic hydration numbers // Journal of Physical Chemistry B, – 2014. 118, – p. 10471-10476.
255. Marechal, Y. The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data // Journal of Molecular Structure, – 2011. 1004, – p. 146-155.
256. Markovitch, O., Agmon, N. The distribution of acceptor and donor hydrogen-bonds in bulk liquid water // Journal Molecular Physics, – 2008. 106, – p. 485-495.
257. Mashaghi, A. Hydration strongly affects the molecular and electronic structure of membrane phospholipids / A.Mashaghi, P.Partovi-Azar, T.Jadidi [et al.] // Journal of Chemical Physics, – 2012. 136, – p. 114709-114714.
258. Masimov, E.A., Pashayev, B.G., Hasanov, H.Sh., Ibrahimov, Ch.I. Structural features of water solutions of the acetic acid // International Conference Chemical Thermodynamics in Russia, – Kazan: – June 29-July 3, – 2009, – p. 298.
259. Masimov, E.A., Pashayev, B.G., Hasanov, H.Sh. Activation parameters for electrical conductivity of Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ ions in water solutions // Journal of Low Dimensional Systems, – 2018. 2 (1), – p. 32-36.
260. Masimov, E.A., Pashayev, B.G., Orujova, N.F. The parameters of viscous flow activation of the systems Water-PEG-LiOH and the partial molar volumes of polyethylene glycol in solutions // Conference Proceedings, Modern Trends In

- Physics Baku, – 01-03 May, – 2019. – p. 191-195.
261. Masimov, E.A. Viscozymetric study of aqueous solutions LiOH, NaOH and KOH / E.A.Masimov, B.G.Pashayev, M.R.Rajabov // Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku, – 01-03 May, – 2019. – p. 196-200.
262. Masimov, E.A., Pashayev, B.G., Orujova, N.F. Viscosymetric and densytometric study in water-PEG-KCl systems // Azerbaijan Journal of Physics. Fizika, section: En, – 2019. XXV, №4, – p. 3-6.
263. Masuelli, M.A. Dextrans in aqueous solution. Experimental review on intrinsic viscosity measurements and temperature effect // Journal Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, – 2013. 1, № 1, – p. 13-21.
264. Masuelli, M.A. Hydrodynamic properties of whole arabic gum // American Journal of Food Science and Technology, – 2013. 1, № 3, – p. 60-66.
265. Masuelli, M.A. Mark-Houwink parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperatures // Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, – 2014. 2, № 2, – p. 37-43.
266. Maurer, M., Oostenbrink, C. Water in protein hydration and ligand recognition // Journal of Molecular Recognition, – 2019. 32, – p. 2810-2828.
267. Mazzini, V., Craig, V.S.J. What is the fundamental ion-specific series for anions and cations? Ion specificity in standard partial molar volumes of electrolytes and electrostriction in water and non-aqueous solvents // Journal Chemical Science, – 2017. 8, – p. 7052-7065.
268. Meral, D. Water-centered interpretation of intrinsic pPII propensities of amino acid residues: In vitro-driven molecular dynamics study / D.Meral, S.Toal, R.Schweitzer-Stenner [et al.] // Journal of Physical Chemistry B, – 2015. 119, – p. 13237-13251.
269. Milovanovic, M.R. How flexible is the water molecule structure? Analysis of crystal structures and the potential energy surface / M.R.Milovanovic, J.M.Zivkovic, D.B.Ninkovic [et al.] // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2020. 22, № 7, – p. 4138-4143.
270. Mitusinska, K. Applications of water molecules for analysis of macromolecule

- properties / K.Mitusinska, A.Raczynska, M.Bzowka [et al.] // Computational and Structural Biotechnology Journal, – 2020. 18, – p. 355-365.
271. Miyata, K. Cationic and anionic effects on the homogeneous nucleation of ice in aqueous alkali halide solutions / K. Miyata, H. Kanno, T. Niino [et al.] // Journal Chemical Physics Letters, – 2002. 354, – p. 51-55.
272. Mohajeri, A., Nobandegani, F.F. Detection and evaluation of hydrogen bond strength in nucleic acid base pairs // Journal of Physical Chemistry A, – 2008. 112, – p. 281-295.
273. Moosavi, M. Investigation on some thermophysical properties of poly (ethylene glycol) binary mixtures at different temperatures / M.Moosavi, A.Motahari, A.Omrani [et al.] // Journal of Chemical Thermodynamics, – 2013. 58, – p. 340-350.
274. Morita, T. How much weaker are the effects of cations than those of anions? The effects of K^+ and Cs^+ on the molecular organization of liquid H_2O / T.Morita, P.Westh, K.Nishikawa [et al.] // Journal of Physical Chemistry B, – 2014. 118, – p. 8744-8749.
275. Nagaraja, V.H., Iyyaswami, R. Aqueous two phase partitioning of fish proteins: partitioning studies and ATPS evaluation // Journal Food Science Technology, – 2015. 52, № 6, – p. 3539-3548.
276. Ni, K. The velocity dependence of viscosity of flowing water / K.Ni, H.Fang, Z.Yu [et al.] // Journal of Molecular Liquids, – 2019. 278, – p. 234-238.
277. Nischang, Ī. Hydrodynamic analysis resolves the pharmaceutically-relevant absolute molar mass and solution properties of synthetic poly(ethylene glycol)s created by varying initiation sites / Ī.Nischang, Ī.Perevyazko, T.Majdanski [et al.] // Journal Analytical Chemistry, – 2017. 89, № 2, – p. 1185-1193.
278. Nishimura, T. Determining the hydration in the hydrophobic layer of permeable polymer vesicles by neutron scattering / T.Nishimura, L.de Campo, H.Iwase [et al.] // Journal Macromolecules, – 2020. 53, № 17, – p. 7546-7551.
279. Okajima, H., Ando, M., Hamaguchi, H. Formation of "Nano-Ice" and density maximum anomaly of water // Bulletin of the Chemical Society of Japan, –

2018. 91, – p. 991-997.
280. Okur, H.I. Beyond the Hofmeister series: Ion specific effects on proteins and their biological functions / H.I.Okur, J.Hladílkova, K.B.Rembert [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*, – 2017. 121, – p. 1997-2014.
281. Ouerfelli, N., Barhoumi, Z., Iulian, O. Viscosity Arrhenius activation energy and derived partial molar properties in 1,4-dioxane + water binary mixtures from 293.15 K to 323.15 K // *Journal of Solution Chemistry*, – 2012. 41, № 3, – p. 458-474.
282. Ozdemir, C., Guner, A. Solution Thermodynamics of Poly(ethylene glycol)/Water Systems // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2006. 101, – p. 203-216.
283. Paez, M.M. Volumetric, viscometric and molecular simulation studies of glycine in aqueous sodium sulphate solutions at different temperatures / M.M.Paez, S.Figueroa, D.S.Perez [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*, – 2018. 266, – p. 718-726.
284. Parmoona, G., Mohammadi, N.A., Pirdashtic, M. Density, viscosity, refractive index and excess properties of binary and ternary solutions of poly (ethylene glycol), sulfate salts and water at 298.15K // *Physical Chemistry Research*, – 2019. 7, № 4, – p. 859-884.
285. Pashayev, B.G. Studying of structural characteristics in Water-Polyethylene Glycol-LiOH, NaOH, KOH systems by viscosimetry and pycnometry methods // *Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku*, – 01-03 May, – 2019. – p. 170-174.
286. Pashayev, B.G. Structural features in systems water-polyethylene glycol -KCl, KBr, KI // *Azerbaijan Journal of Physics. Fizika*, section: En, – 2019. XXV, № 3, – p. 7-14.
287. Pashayev, B.G. Determination of conformation and dimensions of polyethylene glycol macromolecule in the systems water-polyethylene glycol-KOH by viscosimeter method // *Journal of Low Dimensional Systems*, – 2019. 3 (2), – p. 29-35.

288. Passos, H. Mechanisms ruling the partition of solutes in ionic-liquid-based aqueous biphasic systems - the multiple effects of ionic liquids / H.Passos, T.B.V.Dinis, E.V.Capela [et al.] // *Journal Physical Chemistry Chemical Physics*, – 2018. 20, № 13, – p. 8411-8422.
289. Pauling, L. A molecular theory of general anesthesia // *Journal Science*, – 1961. 134, – p. 15-21.
290. Perera, A. On the microscopic structure of liquid water // *Journal Molecular Physics*, – 2011. 109, – p. 2433-2441.
291. Peters, R.D., Noble, S.D. Using near infrared measurements to evaluate NaCl and KCl in water // *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, – 2019. 27, № 2, – p. 147-155.
292. Pethes, I., Pusztai, L. Reverse Monte Carlo investigations concerning recent isotopic substitution neutron diffraction data on liquid water // *Journal of Molecular Liquids*, – 2015. 212, – p. 111-116.
293. Pethes, I., Bako, I., Pusztai, L. Chloride ions as integral parts of hydrogen bonded networks in aqueous salt solutions: the appearance of solvent separated anion pairs // *Journal Physical Chemistry Chemical Physics*, – 2020. 22, – p. 11038-11044.
294. Pfeiffer, H., Heremans, K. The sound velocity in ideal liquid mixtures from thermal volume fluctuations // *Journal of chemical physics and physical chemistry*, – 2005. 6, – p. 697-705.
295. Pica, A., Graziano, G. Shedding light on the extra thermal stability of thermophilic proteins // *Journal Biopolymers*, – 2016. 105, – p. 856-863.
296. Pirdashti, M. Phase Equilibria of Aqueous Two-Phase Systems of PEG with Sulfate Salt: Effects of pH, Temperature, Type of Cation, and Polymer Molecular Weight / M.Pirdashti, Z.Heidari, N.A.Fashami [et al.]// *Journal of Chemical Engineering*, – 2021. 66, № 3, – p. 1425-1434.
297. Piskulich, Z.A., Mesele, O.O., Thompson, W.H. Activation Energies and Beyond // *Journal of Physical Chemistry A*, – 2019. 123, – p. 7185-7194.
298. Pissis, P., Kyritsis, A. Hydration Studies in Polymer Hydrogels // *Journal of*

- polymer science, part B: Polymer physics, – 2013. 51, – p. 159-175.
299. Polik, W.F, Burchard, W. Static light scattering from aqueous poly (ethylene oxide) solutions in the temperature range 20-90°C // *Journal Macromolecules*, – 1983. 16, – p. 978-982.
300. Pradhan, M.R. Characterization of hydration properties in structural ensembles of biomolecules / M.R.Pradhan, M.N.Nguyen, S.Kannan [et al.] // *Journal of Chemical Information and Modeling*, – 2019. 59, – p. 3316-3329.
301. Privalov, P.L., Crane-Robinson, C. Role of water in the formation of macromolecular structures // *European Biophysics Journal*, – 2016. 46, № 3, – p. 203-224.
302. Rao, C.N.R. Theory of hydrogen bonding in water // *Journal Physics and Physical Chemistry of Water*, – 1972. 1, – p. 93-114.
303. Rego, N.B, Xi, E., Patel, A.J. Protein hydration waters are susceptible to unfavorable perturbations // *Journal of the American Chemical Society*, – 2019. 141, – p. 2080-2086.
304. Regupathi, I. Densities and viscosities of polyethylene glycol 6000 + triammonium citrate + water systems / I.Regupathi, R.Govindarajan, S.Amaresh [et. al] // *Journal of Chemical & Engineering Data*, – 2009. 54, № 12, – p. 3291-3295.
305. Rogers, B.A. A stepwise mechanism for aqueous two-phase system formation in concentrated antibody solutions / B.A.Rogers, K.B.Rembert, M.F.Poyton [et al] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, – 2019. 116, № 32, – p. 15784-15791.
306. Rohindra, D.R., Lata, R.A., Coll, R.K. A simple experiment to determine the activation energy of the viscous flow of polymer solutions using a glass capillary viscometer // *European Journal of Physics*, – 2012. 33, № 5, – p. 1457-1464.
307. Saito, S., Bagchi, B., Ohmine, I. Crucial role of fragmented and isolated defects in persistent relaxation of deeply supercooled water // *Journal of Chemical Physics*, – 2018. 149, – p. 124504-124511.

308. Salis, A., Ninham, B.W. Models and mechanisms of Hofmeister effects in electrolyte solutions, and colloid and protein systems revisited // *Journal Chem Soc Review*, – 2014. 43, – p. 7358-7377.
309. Sampathkumar, R., Gopalakrishnan, D., Kumbharkhane, A.C. The complex permittivity is hydration dynamics of collagen in aqueous buffer solution as studied by time domain dielectric spectroscopy // *International Journal of Biological Macromolecules*, – 2018. 118, – p. 1811-1816.
310. Santra, B. Local structure analysis in ab initio liquid water / B.Santra, Jr.R.A.DiStasio, F.Martellia [et al.] // *Journal Molecular Physics*, – 2015. 113, № 17-18, – p. 2829-2841.
311. Schauerl, M. Enthalpic and entropic contributions to hydrophobicity / M.Schauerl, M.Podewitz, B.J.Waldner [et al.] // *Journal of Chemical Theory and Computation*, – 2016. 12, – p. 4600-4610.
312. Scheraga, H. The effect of solutes on the structure of water and its implication for protein structure // *Annals of the New York Academy of Sciences*, – 1965. 125, – p. 253-276.
313. Schicks, J.M., Erzinger, J., Ziemann, M.A. Raman spectra of gas hydrates - differences and analogies to ice Ih and (gas saturated) water. *Spectrochim // Acta A Mol. Biomol. Spectr.*, – 2005. 61, – p. 2399-2403.
314. Schiro, G. Translational diffusion of hydration water correlates with functional motions in folded and intrinsically disordered proteins / G.Schiro, Y.Fichou, F.X.Gallat [et al.] // *Journal Nature Commun.*, – 2015. 6, – p. 6490-6497.
315. Schwierz, N., Horinek, D., Netz, R.R. Reversed anionic Hofmeister series: The interplay of surface charge and surface polarity // *Langmuir*, – 2010. 26, – p. 7370-7379.
316. Seki, T. The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems / T.Seki, K.Y.Chiang, C.C.Yu [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*, – 2020. 11, – p. 8459-8469.
317. Senesi, R. Temperature dependence of the zero point kinetic energy in ice and water above room temperature / R.Senesi, G.Romanelli, M.A.Adams [et al.] //

- Journal Chemical Physics, – 2013. 427, – p. 106-110.
318. Seyedi, S., Matyushov, D.V. Dipolar susceptibility of protein hydration shells // Journal Chemical Physics Letters, – 2018. 713, – p. 210-214.
319. Shelton, D.P. Collective molecular rotation in water and other simple liquids // Journal of Chemical Physics Letters, – 2000. 325, – p. 513-516.
320. Shi, R., Tanaka, H. Direct evidence in the scattering function for the coexistence of two types of local structures in liquid water // Journal of the American Chemical Society, – 2020. 142, – p. 2868-2875.
321. Shikata, T., Takahashi, R., Sakamoto, A. Hydration of poly(ethylene oxide)s in aqueous solution as studied by dielectric relaxation measurements // Journal of Physical Chemistry B, – 2006. 110, – p. 8941-8945.
322. Shimizu, S., Matubayasi, N. Hydrotrophy and scattering: pre-ouzo as an extended near-spinodal region. Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2017. 19, – p. 26734-26742.
323. Shimizu, S., Matubayasi, N. Ion hydration: linking self-diffusion and reorientational motion to water structure // Journal Physical Chemistry Chemical Physics, – 2018. 20, – p. 5909-5917.
324. Silva, R.M.M. Density, electrical conductivity, kinematic viscosity, and refractive index of binary mixtures containing poly(ethylene glycol) 4000, lithium sulfate, and water at different temperatures / R.M.M.Silva, L.A.Minim, J.S.R.Coimbra [et al] // Journal of Chemical & Engineering Data, – 2007. 52, – p. 1567-1570.
325. Silverio, S. Effect of aqueous two-phase system constituents in different poly(ethylene glycol) - salt phase diagrams / S.C.Silverio, A.Wegrzyn, E.Lladosa [et al.] // Journal of Chemical & Engineering. – 2012. 57, № 4, – p. 1203-1208.
326. Singh, L.P., Issenmann, B., Caupin, F. Pressure dependence of viscosity in supercooled water and a unified approach for thermodynamic and dynamic anomalies of water // Proceedings of the National Academy of Sciences, – 2017. 114, – p. 4312-4317.

327. Son, C.Y., Yethiraj, A., Cui, Q. Cavity hydration dynamics in cytochrome c oxidase and functional implications // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, – 2017. 114, – p. 8830-8836.
328. Stanley, H.E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* / H.E. Stanley. – New York: Oxford University Press, – 1971. – 308 p.
329. Sung, J.H., Lee, D.C., Park, H.J. Conformational characteristics of poly(ethylene oxide) (PEO) in methanol // *Journal Polymers*, – 2007. 48, – p. 4205-4212.
330. Taboada, M.E. Compositions, densities, conductivities, and refractive indices of potassium chloride or/and sodium chloride + PEG 4000 + water at 298.15 and liquid-liquid equilibrium of potassium chloride or sodium chloride + PEG 4000 + water at 333.15K / M.E.Taboada, H.R.Galleguillos, T.A.Grabber [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*, – 2005. 50, № 1, – p. 264-269.
331. Tang, Z. Jetting performance of polyethylene glycol and reactive dye solutions / Z.Tang, K.Fang, Y.Song [et. al] // *Journal Polymers*, – 2019. 11, –p. 739-748.
332. Titus, A.R. Interfacial tension and mechanism of liquid-liquid phase separation in aqueous media / A.R.Titus, L.A.Ferreira, A.I.Belgovskiy [et al] // *Journal Physical Chemistry Chemical Physics*, – 2020. 22, № 8, – p. 4574-4580.
333. Tobias, D.J., Hemminger, J.C. Getting specific about specific ion effects // *Journal Science*, – 2008. 319, – p. 1197-1198.
334. Tompa, K. Water rotation barriers on protein molecular surfaces / K.Tompa, M.Bokor, T.Verebelyi [et al.] // *Journal Chemical Physics*, – 2014. 448, – p. 15-25.
335. Totten, G.E., Clinton, N.A., Matlock, P.L. Poly(ethylene glycol) and derivatives as phase transfer catalysts // *Journal Macromolecular Science*, – 1988. 38, – p. 77-142.
336. Tyczynska, M., Jozwiak, M. Partial Molar Volumes of 15-Crown-5 Ether in Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Water // *Journal Solution Chemistry*, – 2014. 43, – p. 388-403.
337. Van der Vegt, N.F.A., Nayar, D. The hydrophobic effect and the role of

- cosolvents // *Journal of Physical Chemistry B*, – 2017. 121, – p. 9986-9998.
338. Voloshin, V.P., Naberukhin, Yu.I. Proper and improper hydrogen bonds in liquid water // *Journal of Structural Chemistry*, – 2016. 57, – p. 497-506.
339. Vuksanovic, J.M. Experimental study of thermodynamic and transport properties of binary mixtures of poly(ethylene glycol) diacrylate and alcohols at different temperatures / J.M.Vuksanovic, I.R.Radovic, S.P.Serbanovic [и др.] // *Journal Serbian Chemical Society.*, – 2015. 80, – p. 1-16.
340. Wagner, W., Prub, A. The LAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // *Journal of Physical Chemistry*, – 2002. 31, №2, – p. 486-532.
341. Walrafen, G.E., Pugh, E. Raman Combinations and Stretching Overtones from Water, Heavy Water, and NaCl in Water at Shifts to ca. 7000 cm^{-1} // *Journal of Solution Chemistry*, – 2004. 33, – p. 81-97.
342. Weber, B.H., Storm, M.C, Boyer, P.D. An assesement of exchangeability of water molecules on the interior of chymotrypsinogen in solutions // *Archives of Biochemistry and Biophysics*, – 1974. 163, – p. 1-6.
343. Weinhold, F., Glendening, E.D. Comment on Natural Bond Orbitals and the Nature of the Hydrogen Bond // *Journal of Physical Chemistry A*, – 2018. 122, – p. 724-732.
344. Worley, J.D., Klotz I.M. Near-infrared spectra of H_2O - D_2O solutions // *Journal of Chemical Physics*, – 1966. 45, – p. 2868-2871.
345. Woutersen, S., Bakker, H.J. Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water // *Journal Nature*, – 1999. 402, – p. 507-509.
346. Wu, Z. What are the structural features that drive partitioning of proteins in aqueous two-phase systems? / Z.Wu, G.Hua, K.Wang [et al] // *Biochimica et Biophysica Acta*, – 2017. 1865, – p. 113-120.
347. Xue, M., Guo, W. Water models for interfacial water simulations // *Science China Technological Sciences*, – 2019. 62, – p. 729-735.
348. Yokomizo, T. Hydrogen-bond patterns in the hydration structure of a protein / T.Yokomizo, M.Nakasako, T.Yamazaki [et al.] // *Journal Chemical Physics*

- Letters, – 2005. 401, – p. 332-336.
349. Yu, Y. Systematic hydrogen-bond manipulations to establish polysaccharide structure-property correlations / Y.Yu, T.Tyrikos-Ergas, Y.Zhu [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*, – 2019. 58, – p. 13127-13132.
350. Zangi, R., Berne, B.J. Aggregation and dispersion of small hydrophobic particles in aqueous electrolyte solutions // *Journal of Physical Chemistry B*, – 2006. 110, – p. 22736-22741.
351. Zangi, R. Can salting-in / salting-out ions be classified as chaotropes / kosmotropes? // *Journal of Physical Chemistry B*, – 2010. 114, – p. 643-650.
352. Zaslavsky, B.Y. Physico-chemical factors governing partition behaviour of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. III Features of solutes and biological particles detected by the partition technique / B.Y.Zaslavsky, N.M.Mestechkina, L.M.Micheeva [et al.] // *Journal of Chromatography*, – 1983. 256, №1, – p. 49-59.
353. Zaslavsky, B.Y. Physico-chemical features of solvent media in the phases of aqueous polymer two-phase systems / B.Y.Zaslavsky, A.A.Borvskaya, N.D.Gulaeva [et al.] // *Journal Biotechnol Bioeng.*, – 1992. 40, № 1, – p. 1-7.
354. Zavitsas, A.A. Some opinions of an innocent bystander regarding the Hofmeister series // *Journal Current Opinion in Colloid & Interface Science*, – 2016. 23, – p. 72-81.
355. Zhang, Q. Molecular mechanism of water reorientational slowing down in concentrated ionic solutions / Q.Zhang, T.M.Wu, C.Chen [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, – 2017. 114, – p. 10023-10028.
356. Zhao, L., Ma, K., Yang, Z. Changes of water hydrogen bond network with different externalities // *International Journal of Molecular Sciences*, – 2015. 16, – p. 8454-8489.
357. Zuber, A. Thermodynamic properties of 1:1 salt aqueous solutions with the electrostatic equation of state / A.Zuber, R.F.Checoni, R.Mathew [et al.] // *Journal Oil & Gas Science and Technology*, – 2013. 68, № 2, – p. 255-270.

İxtisarlər və şərti işarələr

T - mütləq temperatur

x - molyar hissə konsentrasiyası

c - molyar konsentrasiya

p - kütlə payı konsentrasiyası

η - mayelərin dinamik özlülüyü

ν - mayelərin kinematik özlülüyü

ρ - mayelərin sıxlığı

σ - mayelərin xüsusi elektrik keçiriciliyi

λ - molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiyməti

ε - dielektrik nüfuzluğu

M - molyar kütlə

R - universal qaz sabiti

N_A - Avogadro ədədi

e - elektronun yükü

h - Plank sabiti

F - Faradey ədədi

$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ - özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi

$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ - özlü axının aktivləşmə entalpiyası

$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ - özlü axının aktivləşmə entropiyası

$\Delta G_{\lambda}^{\ddagger}$ - ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə Gibbs enerjisi

$\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ - ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entalpiyası

$\Delta S_{\lambda}^{\ddagger}$ - ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə entropiyası

\tilde{V} - parsial molyar həcm

V_m - molyar həcm

N_h - hidratlaşma ədədi

r_{ef} - effektiv radius

$[\eta]$ - xarakteristik özlülük

K_H - Haggins sabiti

α - Mark-Kun-Hauvink düsturuna daxil olan parametr

Φ - Flori əmsalı

β - şişmə əmsalı

$\langle h \rangle$ - məhlulda makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə

$\langle h \rangle_\theta$ - θ -həllədicidə makromolekul zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə

A - məhlulda Kun seqmentinin uzunluğu

A_θ - θ -həllədicidə Kun seqmentinin uzunluğu

E_H - hidrogen rabitəsinin enerjisi

R_H - hidrogen rabitəsinin uzunluğu

PEQ - polietilenqlikol

İQ - infraqırmızı