

**KI-id DUZUNUN SULU MƏHLULUNUN ÖZLÜ AXINININ
AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ
VƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, H.Ş.HƏSƏNOV
Bakı Dövlət Universiteti

KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda özlü axının aktivləşmə parametrləri (ΔG^ , ΔH^* və ΔS^*) hesablanmışdır. ΔG^* -nin temperatur və konsentrasiyadan asılılığında minimum müşahidə olunur. Alınmış nəticələr məhlulda baş verən struktur dəyişiklikləri ilə izah edilmişdir.*

Qeyri-üzvi elektrolitlərin sulu məhlullarında baş verən struktur dəyişikliklərinin tədqiqi müasir fiziki kimyada böyük əhəmiyyətə malikdir. Bu dəyişikliklər temperaturdan və ionların (elektrolitlərin) konsentrasiyasından asılıdırlar və məhlulun özlü axının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və konsentrasiyasından asılılıqlarında özlərini büruzə verirlər.

Məlumdur ki, elektrolit məhlullarında məhlulun struktur xüsusiyyətləri əsasən üç növ qarşılıqlı təsirlə müəyyənləşir: ionların yaxın koordinasiya sferasında yerləşən su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri (hidratlaşma); ionların öz aralarında qarşılıqlı təsiri; orta ion sahəsinin "sərbəst" suyun strukturuna təsiri. Bu qarşılıqlı təsirlərin rolunu müəyyənləşdirmək məqsədi ilə 1-1 valentli KI duzunun sulu məhlulunun özlü axının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılığı araşdırılmışdır.

Məhlullarda özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi (ΔG^*) adətən Eyrinq nəzəriyyəsinə [1] görə,

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{\eta \sum_{i=1}^N x_i M_i}{N_A h \rho} \quad (1)$$

ifadəsinin köməkliyi ilə hesablanır. Burada T-mütləq temperatur, η -məhlulun dinamik özlülüyü, ρ -məhlulun sıxlığı, R-universal qaz sabiti, N_A -Avaqadro ədədi, h-Planck sabiti, x_i və M_i -isə məhluldakı uyğun komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir. (1) ifadəsinə daxil olan müxtəlif konsentrasiyalarda dinamik özlülüyün və sıxlığın temperaturdan asılılığı [2]-dən götürülmüşdür. Qeyd edək ki, ΔS^* özlü axının aktivləşmə entropiyası ilə ΔG^* özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi arasında

$$\Delta S^* = - \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

əlaqəsi mövcuddur [3]. ΔS^* -i təyin etmək məqsədilə hər bir konsentra-

siya üçün ΔG^* -nin temperaturdan asılılıq qrafiki qurulmuş və hər xəttə uyğun onu kifayət qədər yaxşı təsvir edən tənlik yazılmışdır. İşdə bu tənlik aşağıdakı kimi seçilmişdir:

$$\Delta G^*(T) = \Delta G^*(298.15) + \frac{a_1}{T}(T - 298.15) + \frac{a_2}{T}(T - 298.15)^2 + \frac{a_3}{T}(T - 298.15)^3 \quad (3)$$

Burada $\Delta G^*(298.15)$ -müvafiq konsentrasiyalı məhlulə uyğun 298.15 K temperaturda özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi, a_1 , a_2 , a_3 isə temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlər olub, riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir. Riyazi optimallaşma Nyuton metodu ilə aparılmışdır. (3) ifadəsinə daxil olan $\Delta G^*(298.15)$, a_1 , a_2 , a_3 parametrlərinin müxtəlif konsentrasiyalarda qiymətləri və hər tənliyə uyğun $\Delta G^*(T)$ -funksiyanın minimumu cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

KI-id duzunun sulu məhlulu üçün müxtəlif molyar hissələrdə (4) ifadəsinə daxil olan $\Delta G^*(298.15)$, a_1 , a_2 , a_3 parametrləri və hər tənliyə uyğun funksiyanın minimumu.

x	$\Delta G^*(298.15)$	a_1	a_2	a_3	$f \cdot 10^6$
su	9160	-7588	40,42	-0,199	1,64
0.006	9090	-6977	45,66	-0,228	3,54
0.012	9050	-6482	51,25	-0,247	3,11
0.019	9020	-5987	52,76	-0,222	3,01
0.026	9010	-5487	55,54	-0,213	4,53
0.035	9020	-5057	57,18	-0,193	3,63
0.044	9040	-4510	61,81	-0,207	4,23
0.055	9090	-3971	64,29	-0,192	5,25
0.067	9160	-3462	67,91	-0,197	5,02
0.081	9280	-2972	70,26	-0,182	4,32
0.098	9450	-2513	72,66	-0,181	4,82
0.117	9640	-1863	75,59	-0,168	2,63

Qeyd edək ki, (3) tənliyinə daxil olan və cədvəldə göstərilmiş əmsalları riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edərkən, ΔG^* özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi $\frac{C}{mol}$ -larla, T temperaturu isə Kelvinlərlə daxil edilmişdir.

(3) ifadəsini (2)-də nəzərə alsaq, ΔS^* -i hesablamaq üçün aşağıdakı tənliyi alırıq:

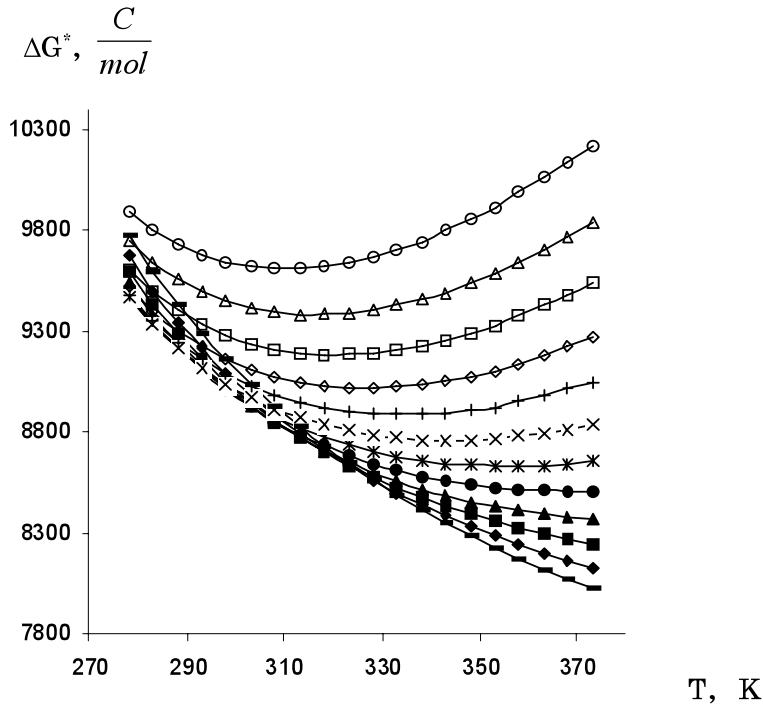
$$\Delta S^*(T) = -\frac{1}{T^2} [298.15a_1 + a_2(T^2 - 298.15^2) + a_3(T - 298.15)^2(2T + 298.15)] \quad (5)$$

$$\Delta G^* \text{ və } \Delta S^* \text{ təyin edildikdən sonra termodinamikadan məlum} \quad (4)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

ifadəsinə əsasən ΔH^* özlü axının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı müəyyən edilir.

KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda ΔG^* özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı şəkil 1-də göstərilmişdir.



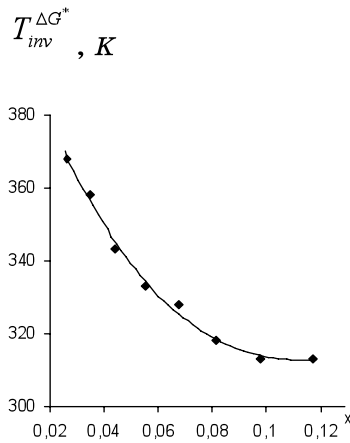
Şəkil 1. Suyun və KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı.

1-Su; 2-0.006; 3-0.012; 4-0.019; 5-0.026; 6-0.035;
7-0.044; 8-0.055; 9-0.067; 10-0.081; 11-0.098; 12-0.117

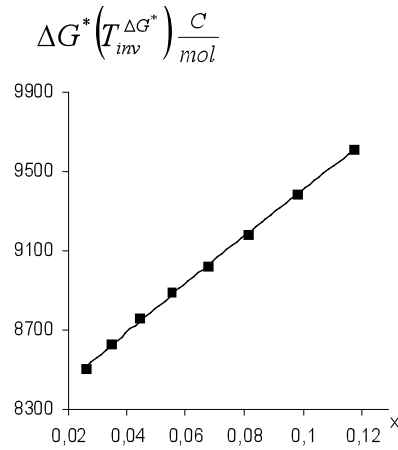
Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, suda və duzun məhlulda kiçik konsentrasiyalarında (KI-idin $x=0.026$ molyar hissəsinə qədər) baxılan temperatur intervalında (278.15 K-373.15 K) ΔG^* -nin qiyməti temperaturdan asılı olaraq azalır. $x=0.026$ konsentrasiyasından başlayaraq $x=0.117$ konsentrasiyasına qədər ($x=0.117$ konsentrasiyası da daxil olmaqla) ΔG^* -nin temperaturdan asılılığında minimum müşahidə olunur və bu minimum ($T_{inv}^{\Delta G^*}$) konsentrasiyanın artması ilə temperaturun azalması istiqamətində sürüşür (şəkil 2). Müəyyən olunmuşdur ki, ΔG^* -nin inversiya nöqtələrinə uyğun gələn qiymətlərinin konsentrasiyadan asılılığı xətti xarakter daşıyır. Belə ki, $\Delta G^*(T_{inv}^{\Delta G^*})$ konsentrasiyanın artması ilə artır (şəkil 3).

Özlü axınının Frenkel [4] və Eyrinq [1] nəzəriyyələrinə görə, ΔG^* molekulun potensial çəpəri keçməsi üçün görülən işdir. Təmiz suda temperatur artdıqca molekullar arasındakı hidrogen rabitəsinin ümumi enerjisi azalır, molekulların yürüklüyü artır, deməli, molekulun potensial çəpəri keçməsi asanlaşır. Buna görə də təmiz suda temperaturun artması ilə ΔG^* azalır (şəkil 1-də 1 əyrisi). KI-idin suda kiçik konsentrasiyalı məhlullarında ionlar bir-birindən uzaq məsafələrdə olduqlarından onlar arasındakı Kulon qarşılıqlı təsiri çox zəif olur. Buna görə də ΔG^* , təmiz suda olduğu kimi $x \leq 0.026$ konsentrasiyalarında temperaturun artması

ilə azalır. [0.035-0.117] konsentrasiya intervalında $T_{inv}^{\Delta G^*}$ temperaturun inversiya nöqtəsinə qədər ΔG^* -nin azalmasını, temperaturun artması ilə əlaqədar olaraq molekulların yürüklüyünün artması və digər qarşılıqlı təsirlərin azalması ilə izah etmək olar. ΔG^* -nin temperaturdan asılı olaraq sonrakı artımına, ayrı-ayrı ionların hidrat təbəqələrinin dağılması nəticəsində rekombinasiya olunaraq KI molekulunun əmələ gəlməsi və molekulun ətrafında böyük hidrat təbəqəsinin yaranması səbəb ola bilər. Qeyd edək ki, bu prosesə mühitin dielektrik nüfuzluğunun temperaturun artması ilə azalması da kömək edir. Bu nəticə ədəbiyyatda [5] KI-idin sulu məhlulunda KI ətrafında böyük hidrat təbəqəsinin əmələ gəlməsini göstərən nəticə ilə uyğun gəlir.



Şəkil 2. KI-id duzunun Sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığında müşahidə olunan $T_{inv}^{\Delta G^*}$ inversiya nöqtəsinin KI-idin molyar hissəsindən asılılığı.



Şəkil 3. KI-id duzunun Sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığında müşahidə olunan $T_{inv}^{\Delta G^*}$ inversiya nöqtəsinə uyğun $\Delta G^*(T_{inv}^{\Delta G^*})$ -nin KI-idin molyar hissəsindən asılılığı.

Şübhəsiz ki, məhlulda KI-id duzunun konsentrasiyasının artması nəticəsində, özlü axın prosesində, nisbətən daha kiçik temperaturlarda K^+ və I^- ionlarının birləşməsindən ibarət hidratlar iştirak edəcəkdir ki, bu da konsentrasiyasının artması ilə $T_{inv}^{\Delta G^*}$ temperaturun inversiya nöqtəsinin tədricən kiçik temperaturlara tərəf sürüşməsinə səbəb olacaqdır (şəkil 2). Konsentrasiya artdıqca məhlulda yaranan K^+ və I^- ionlarının birləşməsindən ibarət hidratların sayı artır və həmçinin temperatur azaldıqca özlü axını yaradan molekulların yürüklüyü azalır. Buna görə də $T_{inv}^{\Delta G^*}$ temperaturun inversiya nöqtəsinin kiçik temperaturlara tərəf sürüşməsinə baxmayaraq, $\Delta G^*(T_{inv}^{\Delta G^*})$ konsentrasiyanın artması ilə artır (şəkil 3).

Müəyyən olunmuşdur ki, müxtəlif temperaturlarda ΔG^* -nin kon-

sentrasiyadan asılılığında diqqəti cəlb edən məqamlar var. Bu səbəbdən də müxtəlif temperaturlarda ΔG^* -nin konsentrasiyadan asılılığını da araşdıraraq. Müəyyənləşdirdik ki, 278.15 K-328.15 K temperatur intervalında ΔG^* -nin konsentrasiyadan asılılıq diaqramında minimum müşahidə olunur, 333.15 K-373.15 K temperatur intervalında isə ΔG^* konsentrasiyadan asılı olaraq yalnız artır. ΔG^* -nin konsentrasiyadan asılılığında müşahidə olunan konsentrasiyanın inversiya nöqtəsinin ($x_{inv}^{\Delta G^*}$) temperaturdan asılılığı cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2

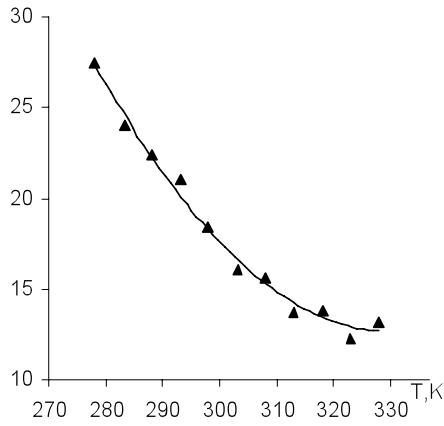
KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif temperaturda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığında müşahidə olunan $x_{inv}^{\Delta G^*}$ inversiya nöqtəsinin qiymətləri.

T, K	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15
$x_{inv}^{\Delta G^*}$	0.044	0.044	0.035	0.026	0.026	0.026	0.019	0.019	0.012	0.012	0.006

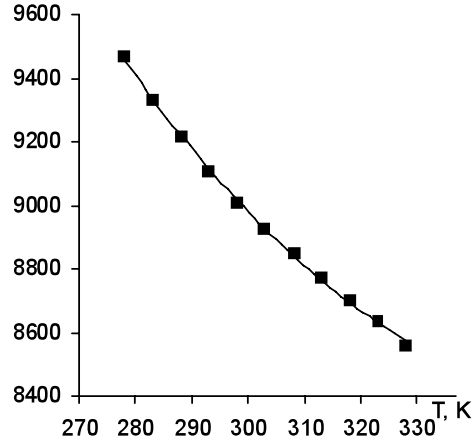
Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, temperaturun artmasına uyğun olaraq, $x_{inv}^{\Delta G^*}$ -in qiyməti azalır. $\Delta G^*(x_{inv}^{\Delta G^*})$ -nin və $\Delta S^*(x_{inv}^{\Delta G^*})$ -in temperaturdan asılılıqları şəkil 4 və 5-də göstərilmişdir.

$$\Delta S^*(x_{inv}^{\Delta S^*}), \frac{C}{k \cdot mol}$$

$$\Delta G^*(x_{inv}^{\Delta G^*}), \frac{C}{mol}$$



Şəkil 4. KI-id duzunun Sulu məhlulunun müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığında müşahidə olunan $x_{inv}^{\Delta G^*}$ inversiya nöqtəsinə uyğun $\Delta S^*(x_{inv}^{\Delta S^*})$ -in temperaturdan asılılığı.



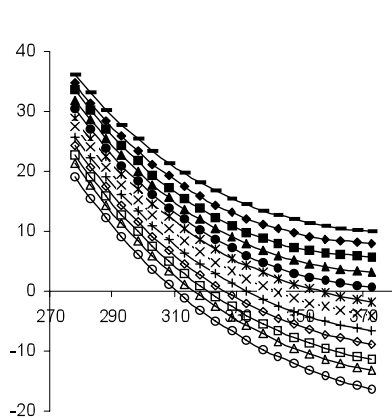
Şəkil 5. KI-id duzunun Sulu məhlulunun müxtəlif temperaturlarda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığında müşahidə olunan $x_{inv}^{\Delta G^*}$ inversiya nöqtəsinə uyğun $\Delta G^*(x_{inv}^{\Delta G^*})$ -nin temperaturdan asılılığı.

KI-id duzunun sulu məhlulunda ΔG^* -nin konsentrasiyadan asılılığında müşahidə olunan minimum (inversiya) yuxarıda qeyd etdiyimiz mülahizələrlə, yəni KI molekulinin ətrafında böyük ölçülü aqreqların yaranması ilə izah oluna bilər. Göründüyü kimi, ΔG^* -nin konsentrasiyadan asılılıq diaqramında müşahidə olunan $x_{inv}^{\Delta G^*}$ konsentrasiyasının inversiya nöqtəsi, nisbətən kiçik temperaturlarda nisbətən böyük konsentrasiyalara, nisbətən böyük temperaturlarda isə nisbətən kiçik konsentrasiyalara təsadüf edir. Sözsüz ki, temperaturun artması, həm özlü axın prosesində iştirak edən molekulların yürüklüyünün artmasına, həm də məhluldakı qarşılıqlı təsirlərin zəifləməsinə gətirəcək. Bu isə öz növbəsində $x_{inv}^{\Delta G^*}$ konsentrasiyanın inversiya nöqtəsinə uyğun gələn $\Delta G^*(x_{inv}^{\Delta G^*})$ -nin və $\Delta S^*(x_{inv}^{\Delta G^*})$ -in temperaturdan asılı olaraq azalmasına səbəb olacaq (şəkil 4 və 5).

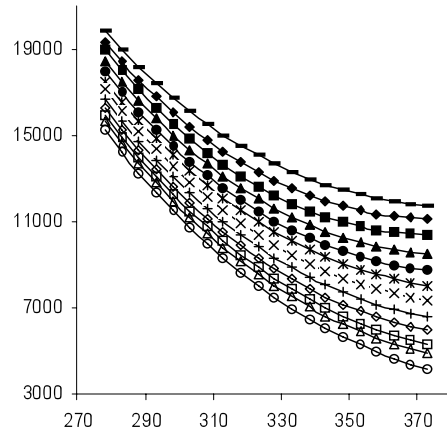
Qeyd edək ki, ΔH^* üzlü axının aktivləşmə entalpiyası məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, ΔS^* özlü axının aktivləşmə entropiyası isə struktur baxımından xarakterizə edir. KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda ΔS^* və ΔH^* parametrlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 6 və 7-də göstərilmişdir.

$$\Delta S^*(x_{inv}^{\Delta G^*}), \frac{C}{k \cdot mol}$$

$$\Delta G^*(x_{inv}^{\Delta G^*}), \frac{C}{mol}$$



T, K



T, K

Şəkil 6. Suyun və KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı

1-Su; 2-0.006; 3-0.012; 4-0.019; 5-0.026; 6-0.035;

7-0.044; 8-0.055; 9-0.067; 10-0.081; 11-0.098; 12-0.117

Şəkil 7. Suyun və KI-id duzunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı.

Şəkil 6 və 7-dən göründüyü kimi, ΔS^* və ΔH^* parametrləri tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında uyğun olaraq həm temperaturdan, həm də konsentrasiyadan asılı olaraq azalır. Birqiymətli məlumdur ki, temperaturun artması məhlulda mövcud olan bütün

qarşılıqlı təsirləri zəiflədir, bu da həm suyun həm də məhlulun ümumi enerjisinin azalmasına və strukturunun dağılmasına səbəb olur. K^+ və I^- ionları kiçik hidratlaşma enerjisinə (uyğun olaraq $\Delta E = -330,4$ kC/mol və $\Delta E = -279,1$ kC/mol [6]) və mənfi hidratlaşmaya [7] malikdirlər. Bu səbəbdən də məhlulda K^+ və I^- ionlarının konsentrasiyasının artması temperaturun təsirinə analoji olaraq, enerjisinin azalmasına və strukturun dağılmasına səbəb olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
2. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Справочник физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Москва: Химия, 1988, с.111-185.
3. Глазкова Е.Н., Измайлова Г.А., Лебедц В.И., Рубцов В.И. Параметры активации вязкого течения в системе уксусная кислота – вода – 1,4-диоксан. Журнал физ. химии, 1997, т.71, №4, с.616-619.
4. Френкелц Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. Наука, Ленинградское отделение. Ленинград: 1975, с.221-235.
5. Афанасцев В.Н., Тихомиров С.Ю. Состояние воды в гидратных сферах йодида калия. Журнал струк. химии, 2003, т.44, №6, с.1071-1077
6. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробцев Н.К., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н. Физическая химия. Изд. Высшая школа, 1982, с.672
7. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, т.1957, с.76-182.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KI

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, Г.Ш.ГАСАНОВ

РЕЗЮМЕ

Вычислены активационные параметры вязкого течения (ΔG^* , ΔH^* и ΔS^*) водных растворов KI для различных температур и концентраций. Наблюдены минимумы на концентрационных и температурных зависимостях параметра ΔG^* . Эти специфические особенности связываются со структурными изменениями в растворах.

STRUCTURAL FEATURES AND ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW OF KI WATER SOLUTION

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV, H.Sh.HASANOV

SUMMARY

It was calculated the activation parameters of viscous flow of KI water solution for difference temperatures and concentration. It was observed the minimums in the concentration and temperature dependences of the parameter ΔG^* . The results were interpreted on the base of structural changing in solutions.