

UOT 541.8

SU-LiOH SİSTEMİNİN STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, H.Ş.HƏSƏNOV, S.İ.MUSAYEVA

*Bakı Dövlət Universiteti**p.g.bakhtiyar@gmail.com*

İşdə su-LiOH sisteminin 283.15-333.15 K temperatur və LiOH-ın 0.01-0.07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında struktur xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axınınun aktivləşmə parametrləri, struktur temperaturu, məhlulda LiOH-ın parsial molyar həcmi, istidən genişlənmə əmsali hesablanmışdır. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, su-LiOH sisteminə LiOH-ın konsentrasiyasının artması ilə məhlulun strukturu zəif dağılır.

Açar sözlər: *LiOH*, özlü axının aktivləşmə parametrləri, struktur temperaturu, parsial molyar həcm, istidən genişlənmə əmsali.

Müasir təsəvvürlərə görə elektrolitlərin suda məhlullarının strukturu əsasən üç növ qarşılıqlı təsir nəticəsində formalaşır: ionların yaxın koordinasiya sferasında yerləşən su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri (hidratlaşma); ionların öz aralarında qarşılıqlı təsiri; orta ion sahəsinin “sərbəst” suyun strukturuna təsiri. Məlumdur ki, bioloji obyektlərin funksional fəaliyyəti suyun strukturu ilə müəyyən olunur və sulu məhlulun fiziki xassələri onun tərkibindəki komponentlərin təbiətindən ciddi şəkildə asılıdır. Qeyd edək ki, binar məhlulların yaranması bir sıra proseslərlə müşayiət olunur. Bu proseslər su molekulları, həllolan maddə molekulları və su-həllolan maddə molekulları arasında baş verən qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Belə molekulyar qarşılıqlı təsirlər hidrogen, ion-dipol və digər növ rabitələrin yaranması hesabına ilk növbədə məhlulun özlü axın və həcmi xassələrinə təsir edir. Buna görə də sulu məhlulların özlü axın və həcmi xassələrinin tədqiqi, müasir fiziki-kimyada, biofizikada böyük əhəmiyyət kəsb edir.

İşdə su-LiOH sisteminin 283,15-333,15 K temperatur və LiOH-ın 0.01-0.07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüş, baxılan sistemin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında struktur xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Bu məqsədlə məhlulun özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının

($\Delta H_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\#}$), struktur temperaturunun (T_0), məhlulda $LiOH$ -ın parsial molyar həcmnin (\tilde{V}), həcm istidən genişlənmə əmsalının (α_p) konsentrasiyadan asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Təcrübi hissə

Tədqiqat obyektı və metodları. Tədqiqat obyektı olaraq $LiOH$ və bidistillə edilmiş su götürülmüşdür. İstifadə olunmuş maddələr kimyəvi saf maddələrdir. Özlülük viskozimetrlə, sıxlıq isə densitometrlə ölçülmüşdür.

Özlü axının aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) aşağıdakı ifadələrlə hesablanmışdır [1].

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

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = R \frac{d \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (2)$$

$$\Delta S_{\eta}^{\#} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\#} - \Delta G_{\eta}^{\#}}{T} \quad (3)$$

(1) və (2) ifadələrinə daxil olan η_0 parametri Eyriinq nəzəriyyəsinə görə [2]

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (4)$$

düsturu ilə təyin edilmişdir. (1)-(4) ifadələrində η və ρ kəmiyyətləri uyğun olaraq T mütləq temperaturunda məhlulun dinamik özlülüüyü və sıxlığı, R - universal qaz sabiti, N_A - Avogadro ədədi, h - Plank sabiti, M - məhlulun molyar kütləsidir.

Struktur temperaturu (T_0) özlülüüyün temperaturdan asılılığını xarakterizə edən

$$\eta = A \exp \left[B / (T - T_0) \right] \quad (5)$$

empirik düsturuna əsasən $\eta = f(T)$ asılılığına riyazi optimallaşma üsulunu tətbiq etməklə tapılır [3, 4]. (5) ifadəsinə daxil olan A və B temperaturdan asılı olmayan sabit kəmiyyətlər, T_0 isə struktur temperaturu adlanır. T_0 parametri temperaturdan asılı olmayıb, yalnız həllolan maddənin növündən və konsentrasiyasından asılıdır.

Məhlulda $LiOH$ -ın parsial molyar həcmi (\tilde{V}) [5]

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (6)$$

düsturu ilə, istidən həcm genişlənmə əmsalı (α_p) isə [5]

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

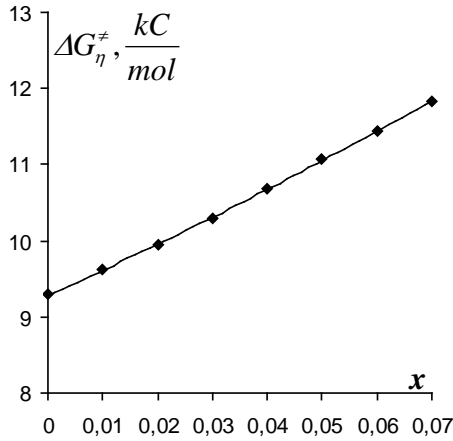
düsturu ilə təyin olunur. Burada V_m -məhlulun molyar həcmi olub,

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

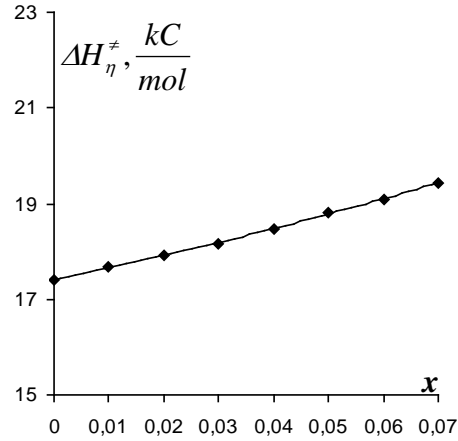
düsturu ilə hesablanır. (7) düsturunda V məhlulun həcmidir.

Alınmış nəticələrin müzakirəsi

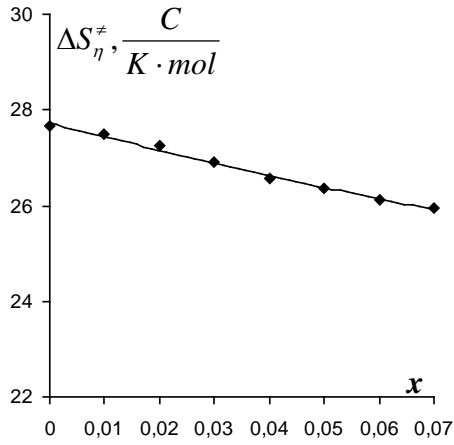
Su-*LiOH* sisteminin özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger) 293.15 K temperaturda konsentrasiyadan (x) asılılığı 1-3 sayılı şəkillərdə, məhlulun struktur temperaturunun (T_0) konsentrasiyadan (x) asılılığı isə şəkil 4-də göstərilmişdir. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger və ΔS_η^\ddagger parametrləri baxılan konsentrasiyalarda temperaturdan asılı olaraq azalırlar və verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla (293.15 K temperatura analogi) dəyişirlər.



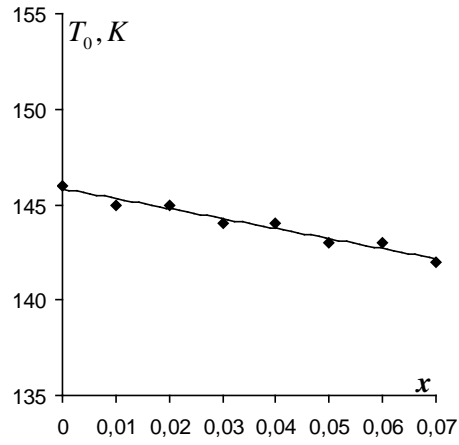
Şəkil 1. Su-*LiOH* sisteminin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15 K$).



Şəkil 2. Su-*LiOH* sisteminin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15 K$).



Şəkil 3. Su-*LiOH* sisteminin özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15\text{ K}$).



Şəkil 4. Su-*LiOH* sisteminin struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı.

Şəkil 1-3-dən görüldüyü kimi, məhlulda *LiOH*-ın konsentrasiyasının artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri artır, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametri isə zəif azalır. Təcrübi nəticələri izah etmək üçün mayelərdə molekulların hərəkəti haqqında Frenkel təsəvvürlərinə [6] əsaslanaraq $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ kəmiyyətinin dəyişmə səbəblərini araşdıraraq. Mayelərdə molekulların istilik hərəkəti, ümumiyyətlə, mürəkkəb xarakter daşıyır və ən sadə halda qəbul etmək olar ki, müəyyən tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqslərdən ibarətdir. Məlumdur ki, suda, həmçinin sulu məhlullarda müxtəlif ölçülü aqreqlər (molekullardan ibarət sistem) mövcuddur. İstilik hərəkəti hesabına belə aqreqlər bir haldan digər hala keçmək üçün lazım olan enerji əldə edərək aktiv hala keçirlər. Sonra bu aqreqlər qazandığı enerjini kinetik enerji şəklində sərf edərək digər yerdə bağlanırlar. Beləliklə, hesab etmək olar ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ aktiv aqreqlərin bir haldan digər hala keçməsinə sərf olunan kinetik enerjidir:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \frac{m\nu^2}{2} \quad (9)$$

Burada m aktiv aqreqlərin kütləsi, ν isə onun istilik hərəkətinin sürətidir. Maye xarici qüvvənin təsiri ilə axırsa, aktiv aqreqlərin bir “oturaq” vəziyyətindən digərinə sıçraması, əsasən, ona təsir edən xarici qüvvə istiqamətində olur. Bu səbəbdən də ν aktiv aqreqlərin istilik hərəkətinin sürətidir.

Temperaturun artması ilə aktiv aqreqlərin kütləsi azalır (çünki, aktiv aqreqlərin təşkil edən molekullar onu tərk edirlər), istilik hərəkətinin sürəti isə artır. Görünür nisbətən aşağı temperaturalarda $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -yə m -in azalmasının verdiyi pay ν -nin artmasının verdiyi paya nisbətən üstünlük təşkil edir. Buna görə də

temperaturun artması ilə ΔG_{η}^{\neq} azalır. Sözsüz ki, bu azalma müəyyən temperatūra qədər baş verə bilər və müəyyən temperaturdan sonra ΔG_{η}^{\neq} -yə ν -nin artmasının verdiyi pay m -in azalmasının verdiyi paya nisbətən üstünlük təşkil edəcək və temperaturun artması ilə ΔG_{η}^{\neq} artacaq. Sonuncu hal [7] işində müşahidə edilmişdir: nisbətən yüksək temperaturlarda su üçün ΔG_{η}^{\neq} parametri temperaturun artması ilə artır.

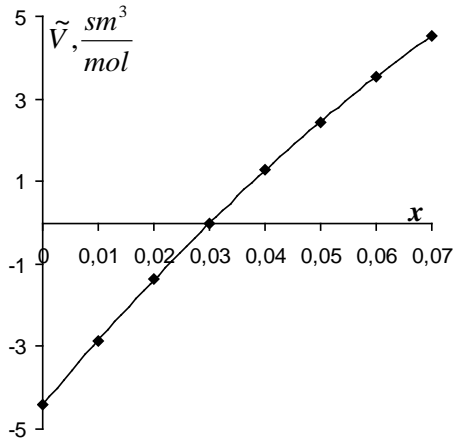
Qeyd olunan təsəvvürlər əsasında verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə ΔG_{η}^{\neq} -nin artmasını aktiv aqreqatın kütləsinin böyüməsi ilə izah etmək olar. Doğrudur, aktiv aqreqatın kütləsinin böyüməsi onun istilik hərəkətinin sürətinin azalmasına səbəb ola bilər, lakin m -in artmasının verdiyi pay ν -nin azalmasının verdiyi paya nisbətən üstünlük təşkil etdiyindən ΔG_{η}^{\neq} konsentrasiyanın artması ilə artır.

Qeyd edək ki, ΔH_{η}^{\neq} məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, ΔS_{η}^{\neq} isə struktur baxımından xarakterizə edir. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə ΔH_{η}^{\neq} -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını, ΔS_{η}^{\neq} -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir. Məlumdur ki, temperaturun artması məhlulda mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirləri zəiflədir, bu da məhlulun ümumi enerjisinin azalmasına və strukturun dağılmasına səbəb olur. Buna görə də ΔH_{η}^{\neq} və ΔS_{η}^{\neq} parametrləri temperaturun artması ilə azalırlar. Məhlulda $LiOH$ -in konsentrasiyasının artması ilə ΔH_{η}^{\neq} parametrinin zəif artması konsentrasiyasının artması ilə baxılan sistemin enerjisinin artmasını göstərir. Çox güman ki, buna səbəb Li^+ və OH^- ionlarının nisbətən böyük hidratlaşma enerjisinə malik olmasıdır. Qeyd edək ki, $25^{\circ}C$ temperaturda Li^+ və OH^- ionlarının hidratlaşma enerjiləri uyğun olaraq $-531.36 kC/mol$, $-510.5 kC/mol$ -dur [8]. Məhlulun konsentrasiyasının artması ilə ΔS_{η}^{\neq} parametrinin zəif azalması isə onu göstərir ki, konsentrasiyasının artması ilə baxılan sistemin strukturu zəif də olsa dağılır.

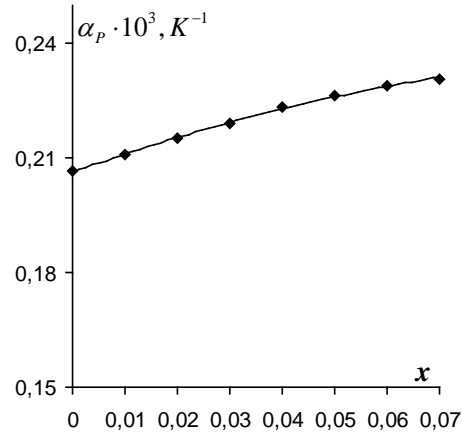
Məlumdur ki, məhlulun strukturu onun komponentlərinin həm öz aralarında, həm də bir-biriləri arasında baş verən qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Bernal və Faulerə [9] görə struktur temperaturu məhlulda mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirləri özündə cəmləşdirən və məhlulun strukturunun dəyişməsi haqqında birqiymətli informasiya verən parametr ola bilər. Qeyd edək ki, sulu məhlullarda məhlulun struktur temperaturu ($T_0(m)$) suyun struktur temperaturundan ($T_0(su)$) böyükdürsə, yəni $T_0(m) > T_0(su)$ olarsa, həllolan maddə suyu strukturlaşdırır, əksinə $T_0(m) < T_0(su)$ olarsa, həllolan maddə suyun strukturu

runu dağdır. Qeyd edək ki, təmiz suyun struktur temperaturu $T_0(su) = 146 K$ - dir [4]. Şəkil 4-dən görüldüyü kimi, su- $LiOH$ sistemində konsentrasiyanın artması ilə struktur temperaturunun qiyməti zəif azalır. Bu isə məhlulda konsentrasiyanın artması ilə baxılan sistemin strukturunun zəif də olsa dağılmasını göstərir.

Su- $LiOH$ sistemində Li^+ və OH^- ionlarının hidratlaşma prosesi baş verir ki, bu da suya nisbətən məhlulun həcmi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Məhlulun həcmi xassələri komponentlərin parsial molyar həcmi və istidən həcm genişlənmə əmsalı ilə xarakterizə olunur. Su- $LiOH$ sistemində $293.15 K$ temperaturda məhlulda $LiOH$ -ın parsial molyar həcmi (\tilde{V}) və məhlulun istidən həcm genişlənmə əmsalının (α_p) konsentrasiyadan (x) asılılığı şəkil 5 və 6-da göstərilmişdir. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, \tilde{V} və α_p parametrləri baxılan konsentrasiyalarda temperaturdan asılı olaraq artırlar və verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla ($293.15 K$ temperatúra analoji) dəyişirlər.



Şəkil 5. Su- $LiOH$ sistemində $LiOH$ -ın parsial molyar həcmi konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15 K$).



Şəkil 6. Su- $LiOH$ sisteminin istidən genişlənmə əmsalının konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15 K$).

Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, məhlulda $LiOH$ -ın parsial molyar həcmi konsentrasiyasının artması ilə artır. Məlumdur ki, i -ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən $1 mol$ əlavə etdikdə həcm dəyişməsinə bərabərdir. Görüldüyü kimi, konsentrasiyanın $x \approx 0.03$ qiymətinə kimi məhlulda $LiOH$ -ın parsial molyar həcmi mənfi qiymət alır. Doğrudur, heç bir maddə mənfi həcm tuta bilməz, lakin parsial molyar həcm mənfi qiymətinə həqiqətən də rast gəlinir. Termodinamik baxımdan bəzi maddələrin duru sulu məhlulunda parsial molyar həcm mənfi olması

maraq kəsb etmir, həlledicinin və məhlulun sıxlığının dəqiq ölçülməsi bu faktın doğruluğunu təsdiq edir və hesablamada ölçülən qiymətlərdən istifadə etmək olar. Lakin molekulyar səviyyədə hansı proseslərin baş verdiyini bilmək lazımdır. Həm Li^+ , həm də OH^- ionları birvalentli ionlardır. Li^+ ionu çox kiçik ölçüyə malikdir və suda bu ionun ətrafında güclü elektrik sahəsi yaranır və sahənin intensivliyi məsafənin artması ilə kəskin azalır. Belə güclü və qeyri-bircins sahədə su molekulları ionun ətrafında oriyentləşirlər. Nəticədə, ionun ətrafında su molekullarının tutduğu həcm su fazasında onların tutduğu həcmdən çox-çox kiçik olur. Elektriksiya adlanan bu sıxlaşma effekti o qədər böyük olur ki, ionların özlərinin hesabına həcmnin artmasını artıqlaması ilə kompensasiya edir. Bütün ionlar sulu məhlullarda elektriksiya yaradırlar, lakin əksər hallarda ionların özlərinin hesabına həcmnin artması elektriksiya hesabına həcmnin kiçilməsindən böyük olur. Odur ki, $LiOH$ -ın duru məhlulları kimi bir sıra nadir hallar müstəsna olmaqla, parsial molyar həcm müsbət olur.

Şəkil 6-dan görüldüyü kimi, su- $LiOH$ sistemində məhlulun istidən həcmnin genişlənmə əmsalı konsentrasiyasının artması ilə artır. Qeyd edək ki, istidən həcmnin genişlənmə əmsalının artma sürəti temperatur və konsentrasiya artdıqca azalır. Məlumdur ki, istidən həcmnin genişlənmə əmsalı (α_p) temperaturu izobar olaraq $1K$ artırdıqda həcmnin nisbi dəyişməsinə bərabərdir. Bu baxımdan deyə bilərik ki, həcmnin genişlənmə əmsalı, temperatur artdıqca istidən genişlənmə hesabına artır, həcmnin artması hesabına isə bu artım zəifləyir. Buna görə də istidən həcmnin genişlənmə əmsalının artma sürəti temperatur artdıqca azalır. Konsentrasiyasının artması ilə məhlulda α_p -nin artma sürətinin zəif azalmasını məhlulun strukturunun zəif dağılması ilə izah etmək olar. Ehtimal etmək olar ki, $LiOH$ suda həll olduqda Li^+ və OH^- ionları sərbəst su molekulları ilə yanaşı bağlı su molekulları ilə də hidrat təbəqəsi əmələ gətirir ki, bu da məhlulda $LiOH$ -ın konsentrasiyasının artması ilə \tilde{V} -nin artmasına, α_p -nin isə artma sürətinin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, su- $LiOH$ sisteminin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili onu deməyə imkan verir ki, məhlulda $LiOH$ -ın konsentrasiyası artdıqca, məhlulun strukturu zəif dağılır.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G., Həsənov N.H. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.
2. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Иностран. лит., 1948. 600 с.
3. Ueberreiter K. Colloid & Polymer Science. 1982, 260, №1, p.37.
4. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş. Bir sıra mayelərin struktur temperaturu, karbamid və asetat turşusunun suyun strukturuna təsiri. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2001, №1, s.64-69.

5. E.Ə.Məsimov, Həsənov H.Ş. Bioloji sistemlərin termodinamikası, Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007, 411 s.
6. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с.221-235.
7. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş. Suyun özlü axımının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və təzyiqdən asılılığı. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, № 3, s.109-116.
8. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н. Физическая химия. Высшая школа, 1982, с.672.
9. Вода в полимерах: Пер. с англ. (Под ред. с Роуланда). М.: Мир, 1984, с. 50-78.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ ВОДА-LiOH

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, Г.Ш.ГАСАНОВ, С.И.МУСАЕВА

РЕЗЮМЕ

В работе измерены динамическая вязкость и плотность системы вода-LiOH в интервале температур 293,15-323,15 К и мольной доли LiOH 0.01-0.07. Вычислены активационные параметры вязкого течения, структурная температура, парциальный молярный объем LiOH и коэффициент теплового расширения раствора. Установлено, что LiOH оказывает слабый деструктурирующее действие в системе вода-LiOH.

Ключевые слова: LiOH, параметры активации вязкого течения, структурная температура, парциальный молярный объем, коэффициент теплового расширения.

THE STRUCTURAL FEATURES OF THE WATER-LiOH SYSTEM

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV, H.Sh.HASANOV, S.I.MUSAYEVA

SUMMARY

The density and dynamic viscosity of the water-LiOH system have been measured in the temperature range between 293.15 K-323.15 K and for LiOH concentrations in the range of 0.01-0.07 (mol.part). Activation parameters of viscous flow, structural temperature, partial molar volumes of LiOH and the coefficient of the thermal expansion of the solution have been calculated on the base of experimental data. It has been established that LiOH has little destructuring effect on water-LiOH systems.

Key words: LiOH, activation parametrs of viscous flow, the structural temperature, partial molar volumes, coefficient of thermal expansion.

Redaksiyaya daxil oldu: 20.06.2013-cü il.

Çapa imzalandı: 17.10.2013-cü il.