

FİZİKA**UOT 541.8****LiCl, NaCl və KCl-un SULU MƏHLULLARININ STRUKTUR
XÜSUSİYYƏTLƏRİ****E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, H.Ş.HƏSƏNOV***Bakı Dövlət Universiteti**p.g.bakhtiyar@gmail.com*

İşdə LiCl, NaCl və KCl duzlarının sulu məhlullarının 10-60⁰C temperatur və duzların 0.01-0.07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüş, baxılan sistemin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında struktur xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Bu məqsədlə məhlulun özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin, özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının və məhlulda duzların parsial molyar həcmələrinin konsentrasiyadan asılılıqları təhlil olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, hər üç duz konsentrasiyanın artması ilə mövcud struktura dağıdıcı təsir edir. Belə ki, KCl duzu NaCl-ə, NaCl duzu isə LiCl-ə nisbətən mövcud struktura daha çox dağıdıcı təsir edir.

Açar sözlər: *LiCl, NaCl, KCl, özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm.*

Başqa mayelərlə müqayisədə suyun termodinamik xassələri anomaldır [1]. 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 3-5⁰C temperaturda daha effektiv olur. Məhz bu temperaturda (~4⁰C) su ən böyük sıxlığa və ən kiçik molyar həcmə malikdir. Suda hidrogen rabitələri hesabına dinamik molekulyarüstlü strukturlar-klasterlər yaranır. Klasterlərin yaşama müddəti 10⁻¹¹ – 10⁻¹⁰ san tərtibindədir. 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 mühüm rol oynayır. Canlı orqanizmlərdə bütün proseslər su mühitində baş verdiyindən xarici faktorların, o cümlədən həllolan maddələrin, suyun strukturuna təsirinin öyrənilməsi olduqca vacibdir. Suda

həllolan istənilən maddə suyun strukturunu dəyişdirir və bu dəyişmə öz növbəsində suda baş verən proseslərə köklü təsirini göstərir.

Canlı orqanizmdə Li^+ , Na^+ , K^+ və Cl^- ionlarının mövcud olduğunu və bu ionların burada gedən bioloji proseslərdə mühüm rol oynadığını nəzərə alaraq, təqdim olunan işdə onların duzlarının ($LiCl$, $NaCl$, KCl) sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətlərinə baxılmışdır. $LiCl$, $NaCl$ və KCl duzları suda çox yaxşı həll olurlar. Bu duzlar qüvvətli əsas və turşulardan əmələ gəldiyindən suda dissosiasiyaya uğrayaraq ionlara ayrılırlar. İşdə $LiCl$, $NaCl$ və KCl duzlarının sulu məhlullarının 10-60⁰C temperatur və duzların 0.01-0.07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüü və sıxlığı ölçülmüş, baxılan sistemin özlü axın və həcmi xassələrinin təhlili əsasında struktur xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Bu məqsədlə məhlulun özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin (ΔG_{η}^{\neq}), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının (ΔH_{η}^{\neq}), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının (ΔS_{η}^{\neq}) və məhlulda duzların parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Təcrübi hissə

Tədqiqat obyektı və hesablama metodları. Tədqiqat obyektı olaraq müxtəlif konsentrasiyalı $LiCl$, $NaCl$ və KCl -in sulu məhlulu götürülmüşdür. İstifadə olunmuş $LiCl$, $NaCl$ və KCl kimyəvi saf maddələrdir. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Özlü axının aktivləşmə parametrləri (ΔG_{η}^{\neq} , ΔH_{η}^{\neq} , ΔS_{η}^{\neq}) aşağıdakı ifadələrlə hesablanmışdır [2].

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

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

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

(1) və (2) ifadələrinə daxil olan η_0 parametri Eyriinq nəzəriyyəsinə görə [3]

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

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

Məhlulda duzların parsial molyar həcmələri (\tilde{V}) [4]

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

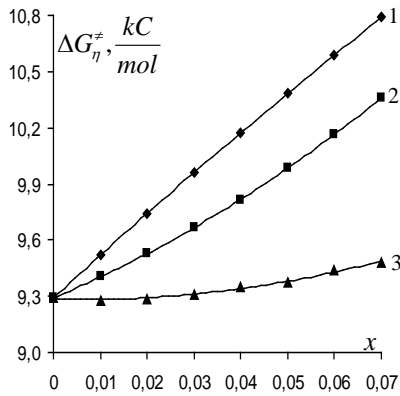
düsturu ilə təyin olunur. Burada V_m -məhlulun molyar həcmi olub,

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (6)$$

düsturu ilə hesablanır.

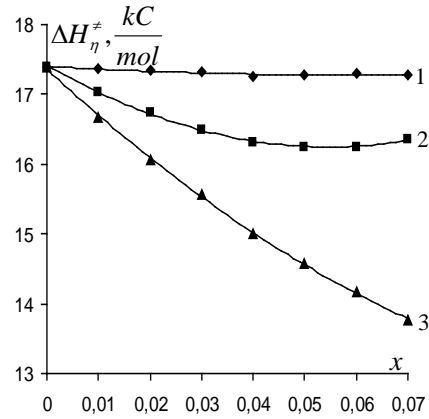
Alınmış nəticələrin müzakirəsi

$LiCl$, $NaCl$ və KCl duzlarının sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger) $20^\circ C$ temperaturda konsentrasiyadan (x) asılılıqları 1-3 sayılı şəkillərdə, məhlulda duzların parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan (x) asılılığı isə şəkil 4-də göstərilmişdir. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, hər dörd parametrin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla ($20^\circ C$ temperatūra analogi) dəyişir.

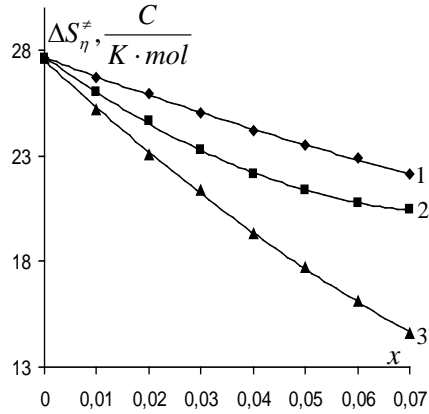


Şəkil 1. $LiCl$, $NaCl$ və KCl duzlarının sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı ($t=20^\circ C$).

1- $LiCl$, 2- $NaCl$, 3- KCl

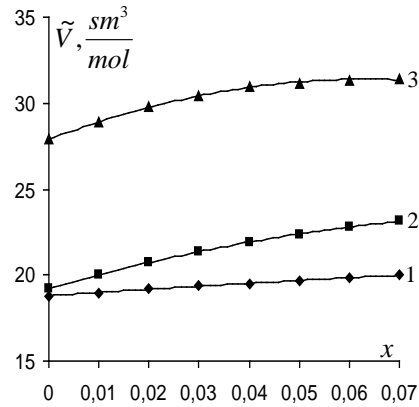


Şəkil 2. $LiCl$, $NaCl$ və KCl duzlarının sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı ($t=20^\circ C$).



Şəh. 3. *LiCl*, *NaCl* və *KCl* duzlarının sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı ($t=20^{\circ}\text{C}$).

1-*LiCl*, 2-*NaCl*, 3-*KCl*



Şəh. 4. *LiCl*, *NaCl* və *KCl* duzlarının sulu məhlullarında duzların parsial molyar həcm-lərinin konsentrasiyadan asılılığı ($t=20^{\circ}\text{C}$).

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında hər üç duzun (*LiCl*, *NaCl*, *KCl*) sulu məhlulu üçün konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\#}$ artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta G_{\eta}^{\#}(\text{LiCl}) > \Delta G_{\eta}^{\#}(\text{NaCl}) > \Delta G_{\eta}^{\#}(\text{KCl})$ olur. Frenkel və Eyriq nəzəriyyələrinə [3, 5] görə $\Delta G_{\eta}^{\#}$ 1 mol molekulun potensial çəpəri keçməsinə sərf olunan enerjidir. Aydındır ki, tədqiq etdiyimiz məhlullarda su molekulları ilə yanaşı hidratlaşmış Li^+ , Na^+ və K^+ ionları da aktiv hala keçəcəklər. Təbiidir ki, su molekullarına nisbətən hidratlaşmış ionların aktiv hala keçməsinə daha çox enerji sərf olunmalıdır. Verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\#}$ -nin artmasını aktiv hala keçən hidratların sayının su molekulları ilə müqayisədə tədricən çoxalması ilə izah etmək olar. Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının hidratlaşma enerjiləri (uyğun olaraq $-531,36 \text{ kC/mol}$, $-422,18 \text{ kC/mol}$ və $-338,58 \text{ kC/mol}$ [6]) fərqli olduğundan onların əmələ gətirdikləri hidratların ölçüləri və kütlələri də fərqli olacaq. Belə ki, hidratlaşma enerjilərinə uyğun olaraq, demək olar ki, Li^+ ionunun əmələ gətirdiyi hidratın kütləsi Na^+ -a, Na^+ ionunun əmələ gətirdiyi hidratın kütləsi isə K^+ ionuna nisbətən böyük olur. Buna görə də verilmiş temperatur və konsentrasiyada $\Delta G_{\eta}^{\#}(\text{LiCl}) > \Delta G_{\eta}^{\#}(\text{NaCl}) > \Delta G_{\eta}^{\#}(\text{KCl})$ olur.

Baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında $\Delta H_{\eta}^{\#}$ parametrinin qiyməti konsentrasiyanın artması ilə *LiCl* duzunun sulu məhlulu üçün, demək olar ki, dəyişmir, *NaCl* duzunun sulu məhlulu üçün konsentrasiyanın $x \approx 0,04$

qiymətinədək azalır, sonra, demək olar ki, dəyişmir, *KCl* duzunun sulu məhlulu üçün isə azalır (şəkil 2). Həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(LiCl) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(NaCl) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(KCl)$ olur. Qeyd edək ki, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından xarakterizə edir [7].

Baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında hər üç duzun (*LiCl*, *NaCl*, *KCl*) sulu məhlulu üçün konsentrasiyanın artması ilə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ azalır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(LiCl) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(NaCl) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(KCl)$ olur (şəkil 3). Qeyd edək ki, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ məhlulda yaranan dəyişmələri struktur baxımından xarakterizə edir. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması sistemin daha strukturlaşmış hala, azalması isə nisbətən strukturu dağılmış hala keçməsinə göstərir [7]. Konsentrasiyanın artması ilə hər üç duzun sulu məhlulu üçün $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in azalması bu duzların məhlulun strukturunu dağıtmasını göstərir.

Ədəbiyyat mənbələrinə görə [8] Li^{+} və Na^{+} ionları müsbət hidratlaşmaya, K^{+} və Cl^{-} ionları isə mənfi hidratlaşmaya malikdir. Müsbət hidratlaşan ionlar suyu strukturlaşdırır, yəni su molekullarının əksəriyyəti həm öz aralarında, həm də ionun ətrafında toplanaraq hidrogen rabitəsində olurlar. Mənfi hidratlaşan ionlar isə su molekulları arasında mövcud olan hidrogen rabitələrini qıraraq suyun mövcud strukturunu dağıdırlar. Suyun strukturuna anionların təsiri kationlara nisbətən daha qüvvətli olduğundan, yekunda bu duzlar suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərilir.

Şəkil 4-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında hər üç duzun (*LiCl*, *NaCl*, *KCl*) sulu məhlulu üçün konsentrasiyanın artması ilə \tilde{V} artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\tilde{V}(LiCl) < \tilde{V}(NaCl) < \tilde{V}(KCl)$ olur. Konsentrasiyanın artması ilə məhlulda duzların parsial molyar həcmnin artmasını məhlulun nisbətən strukturu dağılmış hala keçməsilə izah etmək olar. Li^{+} , Na^{+} və K^{+} ionlarının yaxın ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi uyğun olaraq azalır. Bu ionların məhlulda yaratdıqları elektriksiya effektləri də uyğun ardıcılıqla azalır. Odur ki, məhlulda *LiCl* duzunun parsial molyar həcmi *NaCl*-a, *NaCl* duzunun parsial molyar həcmi isə *KCl*-a nisbətən kiçik olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Chaplin M. Water Structure and Behavior. <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>. South Bank University, London, 2008, 576 p.
2. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. Изменение структуры воды в водных растворах уксусной кислоты в зависимости от концентрации и температуры по данным денситометрии, вискозиметрии и ИК_спектроскопии. Журнал физической химии, 2013, т. 87, № 6, с. 969–972.
3. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Иностран. лит., 1948, 600 с.

4. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş.. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007, 418 s.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука (Ленинградское отделение), 1975, с.221-235.
6. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978, с.380-382.
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. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, т.1957, с.76-182.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ LiCl, NaCl и KCl

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, Г.Ш.ГАСАНОВ

РЕЗЮМЕ

В работе измерены динамическая вязкость и плотность водных растворов LiCl, NaCl и KCl в интервале температур $10-60^{\circ}\text{C}$ и мольной доли 0.01-0.07. Вычислены активационные параметры вязкого течения (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) и парциальный молярный объем LiCl, NaCl и KCl в растворе. Установлено, что эти соли оказывают деструктурирующее действие на структуру воды. Так что деструктурирующее действие соли KCl больше, чем NaCl, соли NaCl больше чем LiCl.

Ключевые слова: LiCl, NaCl, KCl, параметры активации вязкого течения, парциальный молярный объем.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF LiCl, NaCl and KCl WATER SOLUTIONS

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

SUMMARY

The density and dynamic viscosity of LiCl, NaCl and KCl water solutions have been measured in the temperature range between $10-60^{\circ}\text{C}$ and for concentrations varied in the range of 0.01-0.07 (mol.part). Activation parameters of viscous flow (Gibbs energy, enthalpy and entropy) and partial molar volumes of LiCl, NaCl and KCl in water solutions have been calculated on the basis of experimental data.

Key words: LiCl, NaCl, KCl, activation parameters of viscous flow, partial molar volume.

Redaksiyaya daxil oldu: 20.02.2014-cü il
Çapa imzalandı: 04.04.2014-cü il.