

UOT 541.8, 539.199

**LiOH, NaOH və KOH-in SULU MƏHLULLARINDA
STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV

Bakı Dövlət Universiteti

p.g.bakhtiyor@gmail.com

İşdə $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarının 283,15-333,15 K temperatur və 0-0,07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübə nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in parsial molyar hacmləri hesablanmış və bu parametrlərin konsentrasiyadan asılılıqları təhlil edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, hər üç əsas konsentrasiyanın artması ilə mövcud struktura dağıdıcı təsir edir. Belə ki, KOH $NaOH$ -a, $NaOH$ isə $LiOH$ -a nisbətən mövcud struktura daha çox dağıdıcı təsir edir.

Açar sözlər: $LiOH$, $NaOH$, KOH , özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm.

Məlumdur ki, qeyri-üzvi maddələri suda həll etdikdə dissosiasiya nəticəsində onlar ionlara parçalanır. Buna səbəb suyun böyük dielektrik nüfuzluğuna malik olmasıdır. İonlar yüksək hissəciklər və su molekülləri dipol quruluşuna malik olduğundan məhlulda hidratlaşma prosesi gedir. Buna görə də tərkibində ionlar olan məhlulun strukturu suyun strukturundan fərqlənir. Bioloji sistemlərdə su mühüm rol oynadığından sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi müasir fiziki-kimyada, biofizikada böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Canlı orqanizmdə Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionları mövcuddur və bu ionlar burada gedən bioloji proseslərdə mühüm rol oynayırlar. $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in geniş tətbiq sahəsinin olmasına baxmayaraq onların sulu məhlullarının özlü axın və həcmi xassələri az araşdırılmışdır. Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarında struktur xüsusiyyətlərinin araşdırılmasına və bu əsasların suyun strukturuna təsirinin öyrənilməsinə ehtiyac var.

İşdə $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarının 283,15-333,15 K temperatur və 0-0,07 molyar hissə konsentrasiyası intervalında struktur xüsusiyyətləri viskozimetriya və piknometriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

Baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında sulu məhlulların dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrubi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan məhlulların özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisini (ΔG_{η}^*), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının (ΔH_{η}^*), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının (ΔS_{η}^*) və məhlulda $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in parsial molyar həcmərinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Təcrubi hissə

Tədqiqat obyekti və metodları. Tədqiqat obyekti olaraq müxtəlif konsentrasiyalı $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlulları götürülmüşdür. İstifadə olunmuş $LiOH$, $NaOH$ və KOH kimyəvi saf maddələrdir. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İsdə özlülük kapılıyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrə ölçülmüşdür.

Mayelərin özlü axınının Frenkel və Eyrinq nəzəriyyələrinə [1,2,3] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi (ΔG_{η}^*)

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

İfadəsilə təyin olunur. Eyrinq nəzəriyyəsinə [1,2] görə

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2)$$

olur. Burada R -universal qaz sabiti, N_A -Avogadro ədədi, h -Plank sabitidir. M -məhlulun molyar kütləsi olub

$$M = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (3)$$

İfadəsilə təyin olunur [1]. x_i və M_i uyğun olaraq i -ci komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir. T mütləq temperaturunda mayenin dinamik özlülüyü (η) və sıxlığı (ρ) təcrübədə təyin olunur.

(1) ifadəsini termodinamikadan məlum olan [1]

$$\Delta G_{\eta}^* = \Delta H_{\eta}^* - T \Delta S_{\eta}^* \quad (4)$$

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

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_{\eta}^*}{T} - \Delta S_{\eta}^* \quad (5)$$

(5) ifadəsindən görünür ki, özlü axının aktivləşmə entalpiyası (ΔH_{η}^*)

$$\Delta H_{\eta}^* = R \frac{\partial \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (6)$$

olur [1]. (1) ifadəsindən ΔG_{η}^* və (6) ifadəsindən ΔH_{η}^* təyin edildikdən sonra (4) ifadəsilə özlü axının aktivləşmə entropiyası (ΔS_{η}^*) hesablanır.

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

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (7)$$

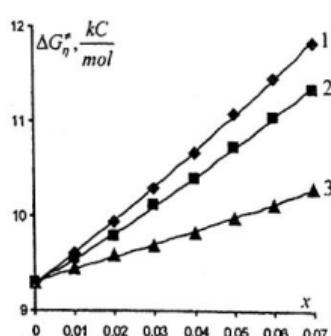
düsturu ilə təyin olunur [1]. Burada V_m -məhlulun molyar həcmi olub,

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

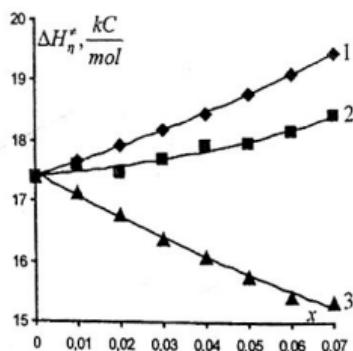
düsturu ilə hesablanır.

Alınmış nəticələrin müzakirəsi

$LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarının $293,15^0K$ temperaturda özlü axının aktivləşmə parametrlərinin (ΔG_{η}^* , ΔH_{η}^* , ΔS_{η}^*) və məhlulda $LiOH$, $NaOH$, KOH -in parsial molyar həcmələrinin (\tilde{V}) konsentrasiyadan (x) asılılıqları 1-4 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir.

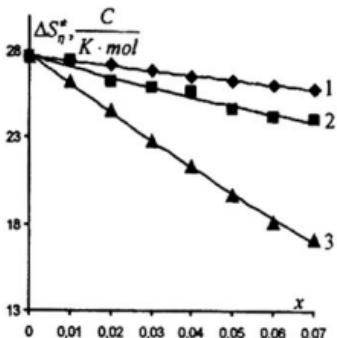


Şək. 1. $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarının özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15 K$).



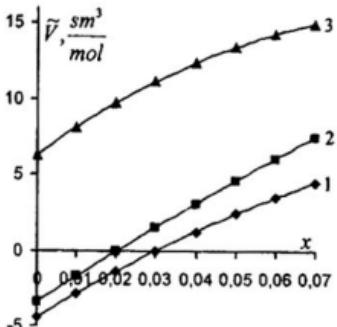
Şək. 2. $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarının özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15 K$).

1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH



Şək. 3. $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarının özlülük aktivlişmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15\text{ K}$).

1- $LiOH$, 2- $NaOH$, 3- KOH



Şək. 4. $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in sulu məhlullarında $LiOH$, $NaOH$ və KOH -in parsial molar hacmlərinin konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15\text{ K}$).

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç əsasın ($LiOH$, $NaOH$, KOH) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə ΔG_{η}^* artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiyada $\Delta G_{\eta}^*(LiOH) > \Delta G_{\eta}^*(NaOH) > \Delta G_{\eta}^*(KOH)$ olur. Frenkel və Eyring nəzəriyyələrinə görə ΔG_{η}^* 1 mol sayıda molekulun bağlı haldan aktiv hala keçməsinə sərf olunan enerjidir [1, 2, 3]. Qeyd edək ki, 20°C temperaturda suda molar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiyməti Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionları üçün uyğun olaraq $34,51 \frac{sm^2}{Om \cdot mol}$, $44,79 \frac{sm^2}{Om \cdot mol}$, $66,63 \frac{sm^2}{Om \cdot mol}$ və $180,39 \frac{sm^2}{Om \cdot mol}$ -a bərabərdir [11]. Bu qiymətlərin müqayisəsi göstərir ki,

OH^- ion üçün bu kəmiyyətin qiyməti çox böyükdür. Bu isə ehtimal etməyə imkan verir ki, OH^- ionunun ətrafında, demək olar ki, hidrat təbəqəsi yaranır. Aydırıñ ki, tədqiq etdiyimiz məhlullarada özlülük axın prosesində su molekülləri ilə yanaşı hidratlaşmış Li^+ , Na^+ və K^+ ionları da aktiv hala keçəcəklər. Təbiidir ki, su moleküllərinə nisbətən hidratlaşmış ionların aktiv hala keçməsinə daha çox enerji sərf olunacaq. Konsentrasiyanın artması ilə ΔG_{η}^* -nin artmasını aktiv hala keçən hidratlaşmış ionların sayının su molekülləri 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 $-338,58\text{ kC/mol}$ [4]) fərqli olduğundan bu hidratlaşmış ionların ölçüləri və kütlələri də fərqli olacaq. Həm suda molar ion elektrik keçiriciliyinin limit

qiymətlərinə, həm də ionların hidratlaşma enerjilərinə əsasən deyə bilərik ki, verilmiş temperaturda hidratlaşmış Li^+ ionunun kütləsi hidratlaşmış Na^+ ionunun kütləsindən, hidratlaşmış Na^+ ionunun kütləsi isə hidratlaşmış K^+ ionunun kütləsindən böyük olur. Buna görə də verilmiş temperatur və konsektivitəsində $\Delta G_\eta^*(LiOH) > \Delta G_\eta^*(NaOH) > \Delta G_\eta^*(KOH)$ olur.

Şəkil 2-dən göründüyü kimi, baxılan konsektivitəs intervalında götürülmüş temperaturda ΔH_η^* konsektivitəsinin artması ilə $LiOH$ və $NaOH$ məhlulu üçün artır, KOH məhlulu üçün isə azalır, həmçinin verilmiş temperatur və konsektivitə üçün $\Delta H_\eta^*(LiOH) > \Delta H_\eta^*(NaOH) > \Delta H_\eta^*(KOH)$ olur. ΔH_η^* məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından xarakterizə edir [1,5]. Belə ki, konsektivitəsinin artması ilə ΔH_η^* -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasına göstərir və əksinə. Qeyd edək ki, güclü hidratlaşan ionların yaxın ətrafında su molekullarının hərəkatının intensivliyi azalır, zəif hidratlaşan ionların isə yaxın ətrafında su molekullarının hərəkatının intensivliyi artır [7]. Güman edirik ki, Li^+ və Na^+ güclü, K^+ isə zəif hidratlaşan ionlar olduqlarından [8, 9, 10] götürülmüş temperaturda ΔH_η^* konsektivitəsinin artması ilə $LiOH$ və $NaOH$ məhlulu üçün artır, KOH məhlulu üçün isə azalır. Hesab edirik ki, $\Delta H_\eta^*(LiOH) > \Delta H_\eta^*(NaOH) > \Delta H_\eta^*(KOH)$ olması isə Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının hidratlaşma enerjilərinin qiymətləri ilə əlaqədardır.

Elektrolitlərin sulu məhlullarında ionlarının hidratlaşma prosesi baş verir ki, bu da suya nisbətən məhlulu fərqli strukturunun yaranmasına səbəb olur. Məhlulda yaranan struktur dəyişmələri ΔS_η^* parametri ilə xarakterizə edilir. Belə ki, konsektivitəsinin artması ilə ΔS_η^* -in artması sistemin daha strukturlaşmış hala, azalması isə nisbətən strukturda dağılmış hala keçməsini göstərir [1,6-10]. Şəkil 3-dən göründüyü kimi, baxılan konsektivitəs intervalında hər üç əsasın ($LiOH$, $NaOH$, KOH) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsektivitəsinin artması ilə ΔS_η^* azalır. Lakin $LiOH$ -la müqayisədə $NaOH$ -ın, $NaOH$ -la müqayisədə isə KOH -ın sulu məhlulu üçün konsektivitəsinin artması ilə ΔS_η^* daha sürətlə azalır. Belə ki, verilmiş temperatur və konsektivitə üçün $\Delta S_\eta^*(LiOH) > \Delta S_\eta^*(NaOH) > \Delta S_\eta^*(KOH)$ olur. Konsektivitəsinin artması ilə hər üç əsasın sulu məhlulu üçün ΔS_η^* -in azalması bu əsasların məhlulun strukturunu dağıtmamasını göstərir. $\Delta S_\eta^*(LiOH) > \Delta S_\eta^*(NaOH) > \Delta S_\eta^*(KOH)$ olması isə onu göstərir ki, KOH $NaOH$ -a, $NaOH$ isə $LiOH$ -a nisbətən mövcud struktura daha çox dağıdıcı təsir edir. Güman edirik ki, bu da Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının hidratlaşma enerjiləri ilə əlaqədardır. Bir çox tədqiqatlarda göstərilir ki, ionlar suyun strukturuna Hofmeysterin litotrop sırasına uyğun ardıcılıqla

təsir edirlər [1,11-14]. Göründüyü kimi, aldığımız nəticə Hofmeysterin liotrop sırasına uyğundur.

Həll olan maddələri suda həll etdikdə məhlulun yeni strukturu yaranır ki, bu da suya nisbətən məhlulun həcmi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Məhlulun həcmi xassələrinə xarakterizə edən parametrlərdən biri də komponentlərin parsial molyar həcməridir. Məlumudur ki, *i*-ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcmnin dəyişməsinə bərabərdir [1,15,16]. Şəkil 4-dən göründüyü kimi, baxılan konsentrasiya intervalında hər üç əsasın (LiOH , NaOH , KOH) sulu məhlulu üçün götürülmüş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə \tilde{V} artır, həmçinin verilmiş temperatur və konsentrasiya üçün $\tilde{V}(\text{LiOH}) < \tilde{V}(\text{NaOH}) < \tilde{V}(\text{KOH})$ olur. Konsentrasiyasının artması ilə məhlulda əsasların parsial molyar həcmimin artmasını məhlulun nisbətən strukturu dağınık hala keçməsi ilə izah etmək olar. Suda olan hər bir ionun ətrafında elektrik sahəsi yaranır və bu sahənin intensivliyi məsafənin artması ilə kəskin azalır. Belə qeyri-bircins sahədə su molekülləri ionun ətrafında oriyentləşirlər. Nəticədə, ionun ətrafında su moleküllerinin tutduğu həcm su fazasında onların tutduğu həcmdən kiçik olur. Bu sıxlışma effekti elektriksiya adlanır və bütün ionlar sulu məhlullarda elektrostriksiya yaradırlar. Aydındır ki, elektrostriksiya effekti ionun səthi yüksək sıxlıqından asılıdır. Belə ki, böyük səthi yüksək sıxlığına malik kiçik ionların yaratdıqları elektrostriksiya effekti, kiçik səthi yüksək sıxlığına malik böyük ionların yaratdıqları elektrostriksiya effektinə nisbətən daha güclü olacaq. Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının səthi yüksək sıxlıqları uyğun ardıcılıqla azaldığından, bu ionların yaxın ətrafında yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi və məhlulda yaratdıqları elektriksiya effektləri də uyğun ardıcılıqla azalır. Li^+ , Na^+ və K^+ ionlarının uyğun ardıcılıqla həm ölçüləri artlığı, həm də yaratdıqları elektriksiya effektləri azaldığı üçün məhlulda LiOH -in parsial molyar həcmi NaOH -a, NaOH -in parsial molyar həcmi isə KOH -a nisbətən kiçik olur.

Şəkil 4-dən görünür ki, $293,15\text{ K}$ temperaturda məhlulda, konsentrasiyanın $x = 0,03$ qiymətinə kimi LiOH -in, $x = 0,02$ qiymətinə kimi isə NaOH -in parsial molyar həcmi mənfi olur. Doğrudur, heç bir maddə mənfi həcm tuta bilməz, lakin parsial molyar həcmi mənfi qiymətinə həqiqətən də rast gəlinir. Termodynamik baxımdan bəzi maddələrin duru sulu məhlulunda parsial molyar həcmi mənfi olması maraq kəsb etmir, həlli edicinin 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^+ və Na^+ , həm də OH^- ionları birvalentli ionlardır. Li^+ və Na^+ ionları çox kiçik ölçülü malikdirlər və suda bu ionların ətrafında güclü elektrik sahəsi yaranır. Odur ki, bu ionların yaratdıqları elektriksiya effekti də güclü olur. Nəticədə, bu ionların ətrafında su molekulalarının tutduğu həcm su fazasında onların tutduğu həcmdən çox-çox kiçik olur.

Güman edirik ki, Li^+ və Na^+ ionlarının yaratdıqları elektriksiya effekti o qədər böyük olur ki, kiçik konsentrasiyalarda ionların özlərinin hesabına həcm artmasını artıqlaması ilə kompensasiya edir. Qeyd edək ki, əksər hallarda ionların özlərinin hesabına həcmi artması elektriksiya hesabına həcmi kiçilməsindən böyük olur. Odur ki, $LiOH$ və $NaOH$ -in duru məhlulları kimi bir sırada nadir hallar müstəsna olmaqla, parsial molar həcm müsbət olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G. Mayelərin özülülüyü. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2016, 285 s.
2. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Иностр. лит., 1948, 600 с.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1975, с.221-235.
4. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978, с.380-382.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
6. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. Журнал физ. химии, 2013, т. 87, № 6, с. 969–972.
7. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. // Журнал физ. химии, 2015, т. 89, № 7, с. 1133-1137
8. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. // Журнал физ. химии, 2017, т. 91, № 4, с. 644-647
9. Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю. // Журнал физ. химии, 1998, т.72, №4, с.662-666.
10. Дакар Г.М. // Журнал физ. химии, 2001, т.75, №4, с.656-660.
11. Водородная связь. Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981, с.287.
12. Benoit M., Bemasconi M., Parrinello M. New High-Pressure Phase of Ice. Phys. Rev. Lett., 1996, v.16, p.2934-2936.
13. Collins K.D., Washabaugh M.W. The Hofmeister Effect and the Behaviour of Water at Interfaces. Quart. Rev. Biophys., 1985, v.18, p.323-422.
14. Luck W.A.P., Klein D., Rangswiwananon K. Anti-Cooperativity of the Two Water OH Groups. J. Mol. Struct., 1997, v.416, p.287-296.
15. E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007, 418 s.
16. Atkins P., De Paula J. Physical Chemistry. Oxford University Press. 2006, 1067 p.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $LiOH$, $NaOH$ и KOH

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ

РЕЗЮМЕ

В работе измерены динамическая вязкость и плотность водных растворов $LiOH$, $NaOH$ и KOH в интервале температур 283,15-333,15 K и мольной доли 0-0,07. Вычислены активационные параметры вязкого течения (энергия Гиббса, энталпия и энтропия) и парциальный молярный объем $LiOH$, $NaOH$ и KOH в растворе. Установлено, что эти вещества оказывают деструктурирующее действие на структуру воды. Так что деструктурирующее действие KOH больше, чем $NaOH$, $NaOH$ больше чем $LiOH$.

Ключевые слова: $LiOH$, $NaOH$, KOH , параметры активации вязкого течения, парциальный молярный объем.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF LiOH, NaOH and KOH WATER SOLUTIONS

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV

SUMMARY

The density and dynamic viscosity of *LiOH*, *NaOH* and *KOH* water solutions have been measured in the temperature range between 283,15-333,15 K and for concentrations varied in the range of 0-0,07 (mol.part). Activation parameters of viscous flow (Gibbs energy, enthalpy and entropy) and partial molar volumes of *LiOH*, *NaOH* and *KOH* in water solutions have been calculated on the basis of experimental data. It is established that these substances have a destructuring effect on the water structure. So the destructuring effect of *KOH* is greater than that of *NaOH*, whereas the destructuring effect of *NaOH* is greater than that of *LiOH*.

Key words: *LiOH*, *NaOH*, *KOH*, activation parameters of viscous flow, partial molar volumes.

Redaksiyaya daxil oldu: 18.09.2018-ci il

Çapa imzalandı: 08.10.2018-ci il