

QƏLƏVİ METALLARIN BİR SIRA DUZLARININ VƏ HİDROKSİDLƏRİNİN SULU MƏHLULLARININ STRUKTUR TEMPERATURU

E.Ə. MƏSİMOV, B.G. PAŞAYEV, H.Ş. HƏSƏNOV

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika fakültəsi,

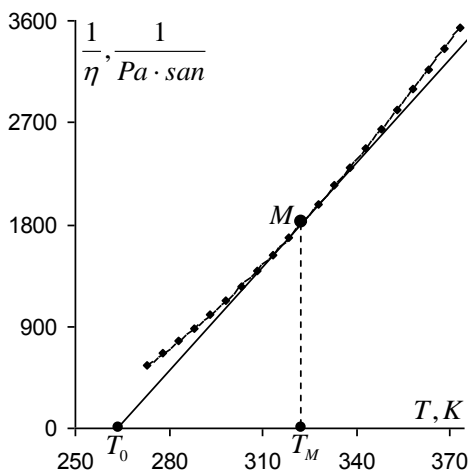
Z. Xəlilov küç., 23, AZ1148

E-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

İşdə struktur temperaturunun təyini ilə bağlı yeni yanaşma təklif olunmuşdur. Normal atmosfer təzyiqində 283.15-333.15 K temperatur intervalında qələvi metalların bir sıra duzlarının (LiCl, LiBr, LiI, NaCl, NaI, KF, KCl, KBr, KI, Li₂SO₄, K₂SO₄) və hidrksidlərinin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlullarının müxtəlif konsentrasiyalarda struktur temperaturunun qiymətləri hesablanmışdır. Bu maddələrin suyun strukturuna təsiri onların sulu məhlullarının struktur temperaturlarının konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi əsasında araşdırılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, verilmiş temperaturda suda həllolan maddənin konsentrasiyasının artması ilə baxılan sistemin struktur temperaturunun qiyməti artırsa, onda bu maddə suya strukturlaşdırıcı, baxılan sistemin struktur temperaturunun qiyməti azalırsa, onda bu maddə suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir. Aparılmış tədqiqatlara əsasən deyə bilərik ki, yeni mənada təklif olunmuş struktur temperaturu bilavasitə mayədə mövcud olan qarşılıqlı təsirləri özündə əks etdirən inteqral bir parametrdir və sulu məhlullarda bu parametrin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılı olaraq qiymətinin dəyişməsi həllolan maddənin suyun strukturuna təsirini müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Açar sözlər: Su, sulu məhlul, mayelərin özlülüyü, suyun strukturu, struktur temperaturu
UOT: 541.8

«Struktur temperaturu» termini elmə ilk dəfə 1934-cü ildə Bernal və Fauler tərəfindən müxtəlif maddələrin suyun strukturuna təsirini xarakterizə etmək üçün daxil edilmişdir [1]. Daha sonra bu anlayış 1980-ci ildə eyni məqsədlə, lakin tamamilə başqa mənada Ueberreyter tərəfindən işlədilmişdir [2]. Ueberreyter, suyun, həmçinin bir sıra üzvi maddələrin, o cümlədən, bəzi polimerlərin sulu məhlullarının struktur temperaturlarını hesablamışdır [2-5]. Apardığımız tədqiqatlar göstərir ki, Ueberreyter mənasında struktur temperaturunu hesablayarkən bəzi mayelər (metil spirti, etil spirti və s.) üçün onun qiyməti mütləq temperatur şkalasında mənfi olur. Bu isə həqiqətə uyğun deyil. Bundan başqa, Ueberreyter mənasında struktur temperaturu temperaturdan asılı deyil. Fikrimizcə, mayelərin strukturu temperaturdan asılı olaraq dəyişdiyindən, strukturu müəyyən edən struktur temperaturu parametri də temperaturdan asılı olmalıdır. Odur ki, biz struktur temperaturunun təyini ilə bağlı yeni yanaşma təklif edirik.



Şəkil 1. Su üçün $1/\eta$ -nin temperaturdan asılılığı.

Təklif etdiyimiz halda məhlulun struktur temperaturu $1/\eta$ -nin T -dən asılılıq qrafikində hər bir nöqtəyə çəkil-

miş toxunanı absis oxuna doğru uzatmaqla tapılır. Verilmiş temperaturda toxunanın uzantısının absis oxu ilə kəsişdiyi nöqtəni T_0 -la işarə edəcəyik və həmin temperatura uyğun məhlulun struktur temperaturu adlandıracağıq. Qəbul edəcəyik ki, T_0 temperaturunda maye tam strukturlaşmış hala keçir.

İndi yeni mənada təklif olunan struktur temperaturunun təyini ilə tanış olaq. Nümunə olaraq normal atmosfer təzyiqində suyun özlülüyünün temperaturdan asılılığını [6] götürək. Şəkil 1-də su üçün $1/\eta$ -nin T -dən asılılıq qrafiki verilmişdir.

Bu asılılığın qrafikini kifayət qədər yaxşı təsvir edən tənliyi

$$\frac{1}{\eta} = f(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (1)$$

kimi seçə bilərik. Burada a_0 , a_1 , a_2 və a_3 temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlər olub, riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir. Qeyd edək ki, normal atmosfer təzyiqində və 273.15-373.15 K temperatur intervalında su üçün ədədi qiymətcə $a_0 = 10271,07$, $a_1 = -110,621$, $a_2 = 0,347567$, $a_3 = -0,00026645$ olur. $1/\eta$ -nin T -dən asılılıq qrafiki üzərində ixtiyari M nöqtəsi götürək və bu nöqtədən keçən toxunanın tənliyi

$$\frac{1}{\eta} = f(T_M) + f'(T_M)(T - T_M) \quad (2)$$

kimi olar. (1) ifadəsindən T -yə görə törəmə alsaq,

$$f'(T) = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 \quad (3)$$

alarlıq. (1) və (3) ifadələrini $T = T_M$ nöqtəsi üçün yazsaq:

$$f(T_M) = a_0 + a_1T_M + a_2T_M^2 + a_3T_M^3,$$

$$f'(T_M) = a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2$$

Bu ifadələri (2)-də nəzərə alsaq,

$$\frac{1}{\eta} = a_0 + a_1T_M + a_2T_M^2 + a_3T_M^3 + (a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2)(T - T_M) \quad (4)$$

alarlıq. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, toxunanın uzantısı absis oxunu T_0 nöqtəsində kəsir. Aydındır ki, bu nöqtədə

$\frac{1}{\eta} = 0$, yəni $\eta = \infty$ olur. Bu nöqtəyə uyğun temperaturu T_0 -la işarə etsək (4) ifadəsinə görə

$$a_0 + a_1T_M + a_2T_M^2 + a_3T_M^3 + (a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2)(T_0 - T_M) = 0$$

olar. Buradan

$$T_0 = \frac{2a_3T_M^3 + a_2T_M^2 - a_0}{a_1 + 2a_2T_M + 3a_3T_M^2} \quad (5)$$

ifadəsini alarıq. Burada T_0 kəmiyyəti T_M temperaturuna uyğun mayenin (məhlulun) *struktur temperaturu* adlanır. M nöqtəsini ixtiyari seçməklə (5) ifadəsinə əsasən müxtəlif temperaturalara uyğun struktur temperaturunu hesabmaq olar. Onda (5) ifadəsinə analogi olaraq, struktur temperaturunun (T_0) temperaturdan asılılığını

$$T_0 = \frac{2a_3T^3 + a_2T^2 - a_0}{a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2} \quad (6)$$

ifadəsi ilə təyin edə bilərik.

İşdə qələvi metalların bir sıra duzlarının (LiCl, LiBr, LiI, NaCl, NaI, KF, KCl, KB, KI, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄) və hidrokislərinin (LiOH, NaOH, KOH) sulu məhlullarının müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda struktur temperaturları təyin edilmişdir. Tədqiq olunan qeyri-üzvi maddələrin suyun strukturuna təsirini müqayisəli araşdırmaq və həmçinin sadəlik üçün bu maddələr qruplara bölünmüşdür: 1) qələvi metalların xlorid duzları (LiCl, NaCl, KCl); 2) qələvi metalların yodid duzları (LiI, NaI, KI); 3) qələvi metalların hidrokisləri (LiOH, NaOH, KOH); 4) qələvi metalların sulfat duzları (Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄); 5) Litiumun (Li) hallogenid duzları (LiCl, LiBr, LiI), 6) Kaliumun (K) hallogenid duzları (KF, KCl, KBr, KI). Bu maddələrin sulu məhlullarının 293.15 K temperaturda struktur temperaturlarının konsentrasiyadan asılılıqları uyğun olaraq 2-7 sayılı şəkillərdə verilmişdir. Aparığımız tədqiqatlar göstərir ki, tədqiq olunan məhlulların baxılan digər temperaturalarda da struktur temperaturlarının konsentrasiyadan asılılıqları 293.15 K temperaturla analogi dəyişirlər.

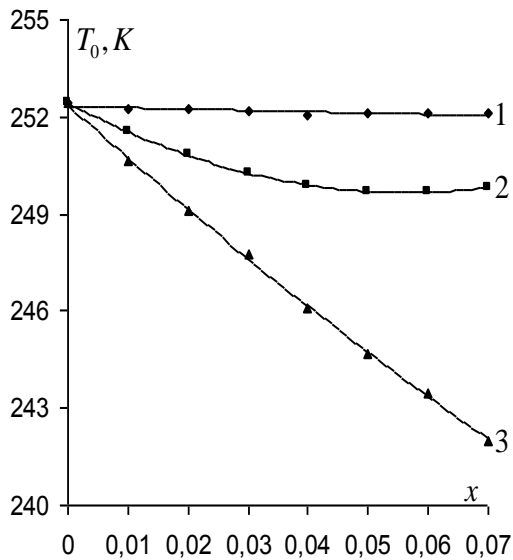
Məlumdur ki, hər bir sistemin (o cümlədən mayenin) ixtiyari götürülmüş temperatura onun yeganə halı uyğun gəlir və hər bir hal özünəməxsus müəyyən struktura malikdir. Bu baxımdan deyə bilərik ki, sistemin hər bir halını xarakterizə edən struktur temperaturu olmalıdır. (6) ifadəsilə təyin olunan struktur temperaturu parametri də temperaturdan asılı olur. Verilmiş temperaturda məhlulun struktur temperaturunun qiymətinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi həllolan maddənin təsiri ilə məhlulda yaranan struktur xüsusiyyətləri haqqında fikir söyləməyə imkan verir. Fərz edək ki, verilmiş temperaturda məhlulun

struktur temperaturu konsentrasiyanın artması ilə artır. Bu onu göstərir ki, konsentrasiya artdıqca baxılan haldan (T temperaturuna uyğun) maye öz tam strukturlaşmış halına nisbətən “daha tez” gəlir. Yəni konsentrasiya artdıqca baxılan haldan mayeni öz tam strukturlaşmış halına gətirmək üçün sistemdən daha az enerji ayrılır. Yuxarıda qeyd olunan mülahizələri ümumiləşdirərək deyə bilərik ki, sulu məhlullarda verilmiş temperaturda 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 strukturunu dağıdır. Deməli, verilmiş temperaturda suda həllolan maddənin konsentrasiyasının artması ilə baxılan sistemin struktur temperaturunun qiyməti artırsa bu maddə suya strukturlaşdırıcı, baxılan sistemin struktur temperaturunun qiyməti azalırsa bu maddə suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir.

Alınan nəticələri izah etmək üçün ionlarla su molekulları arasında mövcud olan elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabına yaranan hidratlaşma prosesinə əsaslanacağıq. Qeyd edək ki, hidratlaşma prosesi müxtəlif ionların suyun strukturuna strukturlaşdırıcı və dağıdıcı təsirlərinin ümumi fiziki mənzərəsini aydınlaşdırmağa imkan verir [1, 7-15]. Belə ki, güclü hidratlaşan ionların yaxın ətrafında su molekullarının hərəkətinin intensivliyi azaldığından [7] bu ionların suyu strukturlaşdırdığını, zəif hidratlaşan ionlar isə yaxın ətrafında su molekullarının hərəkətinin intensivliyi artdığından [7] bu ionların suyun strukturunu dağıtdığını qəbul etmək olar. Lakin ionların suyun strukturuna təsirini araşdıranda ionun güclü və zəif hidratlaşmaya malik olması ilə yanaşı ionun effektiv radiusuna da diqqət yetirmək lazımdır. Belə ki, ionun effektiv radiusunun böyük və ya kiçik olması bilavasitə hidratlaşma ədədi ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, ionun effektiv radiusu ion elektrik keçiriciliyinin qiymətində özünü biruzə verir. Belə ki, verilmiş temperaturda eyni yükə malik effektiv radiusu böyük olan ionun məhlulda elektrik keçiriciliyi kiçik, effektiv radiusu kiçik olan ionun isə məhlulda elektrik keçiriciliyi böyük olur [16].

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, konsentrasiyanın artması ilə LiCl-id duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti demək olar ki, dəyişmir, NaCl və KCl-id duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun qiymətləri isə azalır. Lakin NaCl-iddə müqayisədə KCl-id duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti konsentrasiyanın artması ilə daha sürətlə azalır. Bu isə onu göstərir ki, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna LiCl-id duzu demək olar ki, təsir etmir, NaCl və KCl-id duzları isə dağıdıcı təsir edirlər. Lakin

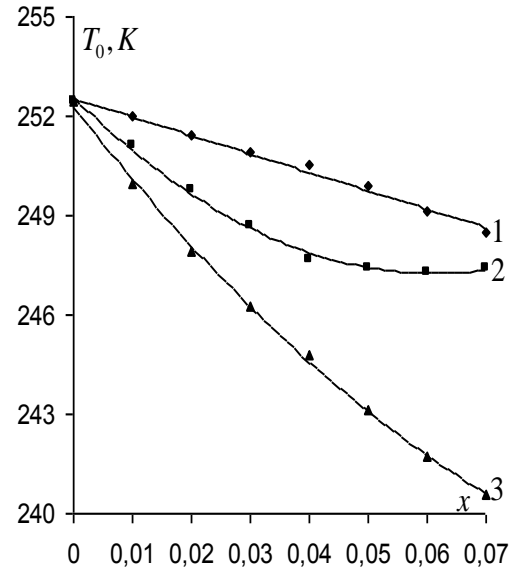
NaCl-idlə müqayisədə KCl-id duzu suyun strukturuna daha güclü dağıdıcı təsir edir. Li^+ və Na^+ ionları güclü hidratlaşmaya [8, 9, 10] malik olduqlarından bu ionlar suya strukturlaşdırıcı, K^+ və Cl^- ionları isə zəif hidratlaşmaya [8, 9, 10] malik olduqlarından bu ionlar suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərilir. Görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna Li^+ ionunun strukturlaşdırıcı təsirini Cl^- ionunun dağıdıcı təsiri kompensasiya edir. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında LiCl-id duzu demək olar ki, suyun strukturuna təsir etmir. Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10], görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna Cl^- ionunun dağıdıcı təsiri Na^+ ionunun strukturlaşdırıcı təsirinə nisbətən üstünlük təşkil edir. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında NaCl-id duzu suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir. Nəhayət, həm K^+ ionunun, həm də Cl^- ionunun suyun strukturuna dağıdıcı təsir etdiyini qəbul edərək ehtimal etmək olar ki, məhz bu səbəbdən baxılan konsentrasiya intervalında KCl-id duzu suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir.



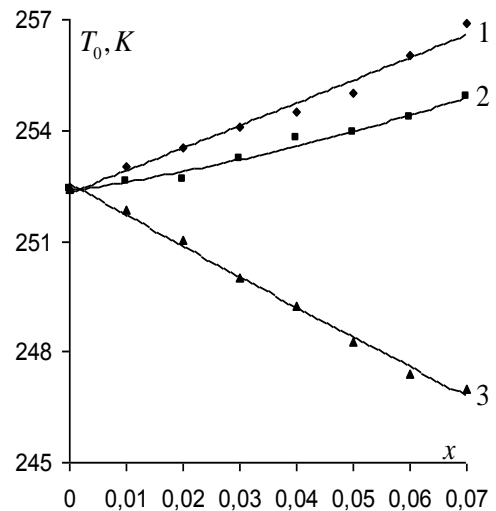
Şəkil 2. LiCl, NaCl və KCl duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15\text{ K}$). 1-LiCl, 2-NaCl, 3-KCl

Konsentrasiyanın artması ilə LiI, NaI və KI duzlarının sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti azalır (şəkil 3). Lakin LiI-idlə müqayisədə NaI-id duzunun, NaI-idlə müqayisədə isə KI-id duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti konsentrasiyanın artması ilə daha sürətlə azalır. Bu isə onu göstərir ki, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna LiI, NaI və KI-id duzları dağıdıcı təsir edirlər. Lakin LiI-idlə müqayisədə NaI-id duzu, NaI-idlə müqayisədə isə KI-id duzu suyun strukturuna daha güclü dağıdıcı təsir edir. Li^+ və Na^+ ionları güclü hidratlaşmaya malik olduqlarından bu ionlar suya strukturlaşdırıcı, K^+ və I^- ionları isə zəif hidratlaşmaya malik olduqlarından bu ionlar suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərilir. Görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna I^- ionunun dağıdıcı təsiri Li^+ və Na^+ ionlarının strukturlaşdırıcı təsirinə nisbətən üstünlük təşkil edir. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında LiI-id və NaI-id duzları suyun

strukturuna dağıdıcı təsir edirlər. Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10], görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna NaI-id duzu LiI-id duzuna nisbətən daha çox dağıdıcı təsir edir. Nəhayət, həm K^+ ionunun, həm də I^- ionunun suyun strukturuna dağıdıcı təsir etdiyini qəbul edərək ehtimal etmək olar ki, məhz bu səbəbdən, baxılan konsentrasiya intervalında KI-id duzu suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir.



Şəkil 3. LiI, NaI və KI duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15\text{ K}$). 1-LiI, 2-NaI, 3-KI

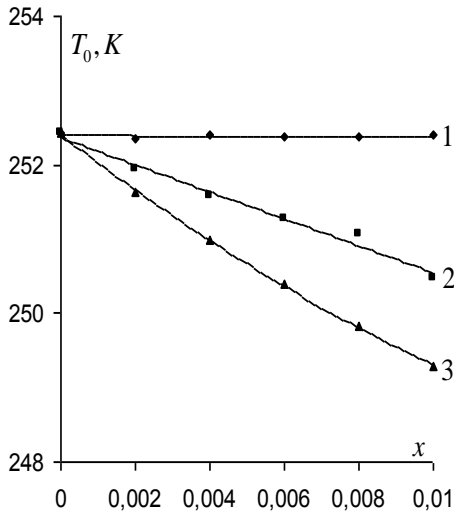


Şəkil 4. LiOH, NaOH və KOH əsaslarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15\text{ K}$). 1-LiOH, 2-NaOH, 3-KOH.

Konsentrasiyanın artması ilə LiOH və NaOH-ın sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti artır, KOH-ın sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti isə azalır (şəkil 4). Lakin NaOH-la müqayisədə LiOH-ın sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti konsentrasiyanın artması ilə daha sürətlə artır. Bu isə onu göstərir ki, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna

LiOH və NaOH strukturlaşdırıcı, KOH isə dağıdıcı təsir edir. Lakin NaOH-la müqayisədə LiOH suyun strukturuna daha güclü strukturlaşdırıcı təsir edir. Li^+ və Na^+ ionları güclü hidratlaşmaya malik olduqlarından [8, 9, 10] bu ionlar suya strukturlaşdırıcı, K^+ ionu isə zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10] bu ion suyun strukturunu dağıdıcı təsir göstərir. Suda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiyməti Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionları üçün 20°C -də uyğun olaraq $34,51 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $44,79 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $66,63 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$ və $4180,39 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$ -a bərabərdir [11].

Bu qiymətlərin müqayisəsi göstərir ki, OH^- ionu üçün bu kəmiyyətin qiyməti çox böyükdür. Bu isə ehtimal etməyə imkan verir ki, OH^- ionunun ətrafında demək olar ki, hidrat təbəqəsi yaranmır, yəni OH^- ionu suyun strukturuna təsir etmir. Li^+ və Na^+ ionlarının suyu strukturlaşdırdığını qəbul edərək ehtimal etmək olar ki, məhz bu səbəbdən baxılan konsentrasiya intervalında LiOH və NaOH suya strukturlaşdırıcı təsir edir. Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10], baxılan konsentrasiya intervalında NaOH-ın LiOH-a nisbətən suyun strukturuna göstərdiyi strukturlaşdırıcı təsiri müəyyən qədər zəifləyir. Görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna K^+ ionu dağıdıcı təsiri göstərdiyindən baxılan konsentrasiya intervalında KOH suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir.

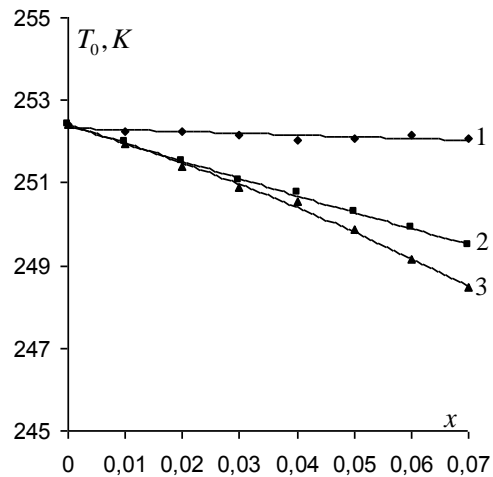


Şəkil 5. Li_2SO_4 , Na_2SO_4 və K_2SO_4 duzlarının məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15 \text{ K}$). 1- Li_2SO_4 , 2- Na_2SO_4 , 3- K_2SO_4

Konsentrasiyanın artması ilə Li_2SO_4 duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti demək olar ki, dəyişmir, Na_2SO_4 və K_2SO_4 duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun qiymətləri isə azalır (şəkil 5). Lakin Na_2SO_4 -lə müqayisədə K_2SO_4 duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti konsentrasiyanın artması ilə daha sürətlə azalır. Bu isə onu göstərir ki, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna Li_2SO_4 duzu demək olar ki, təsir etmir, Na_2SO_4 və K_2SO_4 duzları isə dağıdıcı təsir edirlər. Lakin Na_2SO_4 -lə müqayisədə K_2SO_4 duzu suyun strukturuna daha güclü dağıdıcı təsir edir. Ədəbiyyatda SO_4^{2-} ionu, Li^+ və Na^+ ionu kimi,

güclü hidratlaşmaya malik ionlar sırasına daxil edilmişdir [8, 9, 10]. Lakin $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ionunun suda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiyməti (20°C -də $71,48 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$) zəif hidratlaşmaya malik K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ionlarının suda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərinə (20°C -də uyğun olaraq $66,63 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $70,79 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $70,42 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $68,62 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $70,48 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $69,47 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$, $64,87 \frac{\text{sm}^2}{\text{Om} \cdot \text{mol}}$) çox yaxındır [11]. Bu fakta əsasən deyə

bilərik ki, SO_4^{2-} ionu da zəif hidratlaşan ionlar kimi suyun strukturuna dağıdıcı təsir etməlidir. Suyun strukturuna anionun təsiri kationun təsirindən güclü olduğundan SO_4^{2-} ionunun dağıdıcı təsiri Li^+ və Na^+ ionlarının strukturlaşdırıcı təsirinə nisbətən üstünlük təşkil edəcəkdir. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında Li_2SO_4 və Na_2SO_4 duzları suyun strukturuna dağıdıcı təsir edirlər. Nəhayət, həm K^+ ionunun, həm də SO_4^{2-} ionunun suyun strukturuna dağıdıcı təsir etdiyini qəbul edərək ehtimal etmək olar ki, məhz bu səbəbdən baxılan konsentrasiya intervalında K_2SO_4 duzu suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir. Li^+ ionu ilə müqayisədə Na^+ ionu, Na^+ ionu ilə müqayisədə isə K^+ ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10], baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna Na_2SO_4 duzu Li_2SO_4 duzuna, K_2SO_4 duzu isə Na_2SO_4 duzuna nisbətən daha çox dağıdıcı təsir edir.



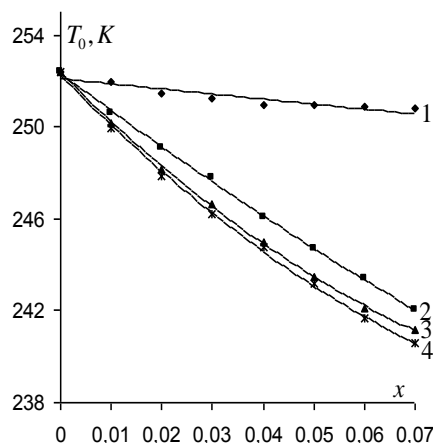
Şəkil 6. LiCl , LiBr və LiI duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15 \text{ K}$). 1- LiCl , 2- LiBr , 3- LiI

Konsentrasiyanın artması ilə LiCl -id duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti demək olar ki, dəyişmir, LiBr və LiI -id duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun qiymətləri isə azalır (şəkil 6). Lakin LiBr -idlə müqayisədə LiI -id duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti konsentrasiyanın

artması ilə daha sürətlə azalır. Bu isə onu göstərir ki, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna LiCl-id duzu demək olar ki, təsir etmir, LiBr və LiI-id duzları isə dağıdıcı təsir edirlər. Lakin LiBr-iddə müqayisədə LiI-id duzu suyun strukturuna daha güclü dağıdıcı təsir edir. Li^+ ionu güclü hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10] bu ion suya strukturlaşdırıcı, Cl^- , Br^- və I^- ionları isə zəif hidratlaşmaya malik olduqlarından [8, 9, 10] bu ionlar suyun strukturunu dağıdıcı təsir göstərir. Görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna Li^+ ionunun strukturlaşdırıcı təsirini Cl^- ionunun dağıdıcı təsiri kompensasiya edir. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında LiCl-id duzu, demək olar ki, suyun strukturuna təsir etmir. Cl^- ionu ilə müqayisədə Br^- ionu, Br^- ionu ilə müqayisədə isə I^- ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10], baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna Cl^- , Br^- və I^- ionlarının dağıdıcı təsirləri Li^+ ionunun strukturlaşdırıcı təsirinə nisbətən uyğun ardıcılıqla üstünlük təşkil edirlər. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna LiBr-id duzu LiI-id duzuna nisbətən daha çox dağıdıcı təsir edir.

Şəkil 7-dən görüldüyü kimi, konsentrasiyanın artması ilə hər dörd duzun (KF, KCl, KBr və KI) sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti azalır. Lakin KF-iddə müqayisədə KCl-id duzunun, KCl-iddə müqayisədə isə KBr-id duzunun, KBr-iddə müqayisədə isə KI-id duzunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun qiyməti konsentrasiyanın artması ilə daha sürətlə azalır. Bu isə onu göstərir ki, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna KF, KCl, KBr və KI-id duzları dağıdıcı təsir edirlər. Lakin KF-iddə müqayisədə KCl-id duzu, KCl-iddə müqayisədə KBr-id duzu, KBr-iddə müqayisədə isə KI-id duzu suyun strukturuna daha güclü dağıdıcı təsir edir. F^- ionu güclü hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10] bu ion suya strukturlaşdırıcı, K^+ , Cl^- , Br^- və I^- ionları isə zəif hidratlaşmaya malik olduqlarından [8, 9, 10] bu ionlar suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir. Görünür,

baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna K^+ ionunun dağıdıcı təsiri F^- ionunun strukturlaşdırıcı təsirinə nisbətən üstünlük təşkil edir. Buna görə də baxılan konsentrasiya intervalında KF duzu suyun strukturuna dağıdıcı təsir edir. Cl^- ionu ilə müqayisədə Br^- ionu, Br^- ionu ilə müqayisədə isə I^- ionu nisbətən zəif hidratlaşmaya malik olduğundan [8, 9, 10], görünür, baxılan konsentrasiya intervalında suyun strukturuna KCl-id duzu KF-id duzuna, KBr-id duzu KCl-id duzuna, KI-id duzu isə KBr-id duzuna nisbətən daha çox dağıdıcı təsir edir.



Şəkil 7. KF, KCl, KBr və KI duzlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı ($T=293,15$ K). 1-KF, 2-KCl, 3-KBr, 4-KI.

Alınan nəticələr onu deməyə əsas verir ki, struktur temperaturu bilavasitə mayədə mövcud olan qarşılıqlı təsirləri özündə əks etdirən inteqral bir parametrdir. Sulu məhlullarda bu parametrin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılı olaraq qiymətinin dəyişməsi həllolan maddənin suyun strukturuna təsirini müəyyənləşdirməyə imkan verir.

- [1] Дж. Бернал, Р. Фаулер. Усп. физ. наук, 1934, т.14, с. 586-644.
- [2] K. Ueberreiter. Change of water structure by polyalcohols. Density and viscosity measurements. Water/Aliphatic alcohol solutions. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1. Science. 1980, p.139-142.
- [3] K. Ueberreiter. Change of water structure by polyalcohols. Density and viscosity measurements. Water/Polyalcohol solutions. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1. Science. 1980, p.143-147.
- [4] K. Ueberreiter. Change of water structure by solvents and polymers. Colloid & Polymer Science. 1982, v.260, №1, p.37-45.
- [5] K. Ueberreiter, D. Ziegler. Colloid & Polymer Science. 1987, v.265, №10, p.908-910.
- [6] Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Ленинград 1983. с. 111.
- [7] Вода в полимерах: Пер. с англ. Под ред. с Роуланда. М.:Мир, 1984. с. 50-78.
- [8] M. Chaplin. Water Structure and Behavior. <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>. South Bank University, London 2008, 576 p.
- [9] О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., АН СССР, т.1957, с.76-182.
- [10] В.А. Куреев. Краткий курс физической химии. Москва, изд. «Химия» 1978, с.380-382.
- [11] Е.Ә. Мәсимов, Н.Ş. Нәсанов, В.Г. Раşаев. Ма-ye məhlulların elektrik keçiriciliyi. Monoqrafiya, Bakı 2011, 84 s.
- [12] K.D.Collins, M.W. Washabaugh. Quart. Rev. Biophys., 1985, v.18, p.323-422.
- [13] W.A.P. Luck, D. Klein, K. Rangsrivananon. J. Mol. Struct., 1997, v.416, p.287-296.
- [14] W.A.P. Luck. Verlag Chemie Physik Verlag, Weinheim, 1974, p. 222-248.
- [15] W.A.P. Luck. J. Mol. Struct., 1998, v. 448, p. 131-142.
- [16] David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2005, p.5.1-5.127.

E.A. Masimov, B.G. Pashayev, H.Sh. Hasanov

STRUCTURAL TEMPERATURE OF WATER SOLUTIONS FOR A NUMBER OF SALTS AND HYDROXIDES OF ALKALI METALS

In this paper we propose a new approach of defining the structural temperature. The values of structural temperature are calculated for a number of salts (LiCl, LiBr, LiI, NaCl, NaI, KF, KCl, KBr, KI, Li₂SO₄, K₂SO₄) and hydroxides (LiOH, NaOH, KOH) of the water solutions of alkali metals at different concentrations in the temperature range 283.15-333.15 K and at atmospheric pressure. The effect of these substances on the structure of water is analyzed based on concentration dependence of structural temperature of water solutions of these substances. It is found that with increasing concentration of dissolved substance if the structural temperature increases then the substance induces structuring of water, and if the structural temperature of the system decreases then the substance induces destructuring of water. The obtained data on the structural temperature show that this parameter is an integral parameter and associated with the intermolecular interactions of the particles that make up the system.

Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов

СТРУКТУРНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ РЯДА СОЛЕЙ И ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе предложен новый подход определения структурной температуры. Вычислены значения структурной температуры для ряда солей (LiCl, LiBr, LiI, NaCl, NaI, KF, KCl, KBr, KI, Li₂SO₄, K₂SO₄) и гидроксидов (LiOH, NaOH, KOH) водных растворов щелочных металлов при разных концентрациях в интервале температур 283.15-333.15 К и при нормальном атмосферном давлении. Влияние этих веществ на структуру воды проанализировано на основе концентрационной зависимости структурной температуры водных растворов этих веществ. Установлено, что если при увеличении концентрации растворяемого вещества значение структурной температуры системы возрастет, то вещество структурирует воду, а при уменьшении значения структурной температуры системы, вещество деструктурирует воду. Полученные данные о структурной температуре показывают, что этот параметр является интегральным параметром и связан с межмолекулярными взаимодействиями частиц, составляющих систему.

Qəbul olunma tarixi: 16.02.2015