

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZIRLIYI
Azərbaycan Respublikasının Təhsil Problemləri İnstitutu

**Məsimov E.Ə.,
Həsənov A.Ə., Həsənova X.T.**

SUYUN STRUKTURU
və onun struktur temperaturu
metodu ilə tədqiqi

metodik vəsait

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazir-
liyi Elmi-Metodik Şurası «Fizika» bölmə-
sinin 03.03.09-cu il tarixli iclasının qərarı
ilə (protokol №01) təsdiq edilmişdir.*

Bakı - 2009

Elmi redaktoru: **f.-r.e.n., dos. Bağırov T.O.**

Rəy verən: **k.e.d., prof. Mahmudov A.U.**

532
+ M54

242094

**Məsimov E.Ə., Həsənov A.Ə., Həsənova X.T. Suyun
strukturu və onun struktur temperaturu metodu ilə
tədqiqi (metodik vəsait) – «Ləman NP» MMC, Bakı, 2009,
86 səh.**

I Fəsil

SUYUN STRUKTURU VƏ XASSƏLƏRİ

§1. Təbiətdə suyun yayılması

Su təbiətdə ən çox yayılmış qeyri-adi maddədir. Planetimizin geoloji tarixində, mühitdə canlılar aləminin əmələ gəlməsində və iqlim şəraitinin formalaşmasında həyat mənbəyi kimi çox böyük rolu olan bu maddə hələ antik dövrlərdə öz möcüzəli xassələrinə görə alimlərin nəzər diqqətini cəlb etmişdir. Əksər alimlərin fikrincə su, Yer planetinin qabığı ilə eyni zamanda, 3-3,5 milyard il bundan əvvəl yaranmışdır. Bu planetin ən dərin qatlarında mineralların tərkibində çoxlu miqdarda suyun olması onu göstərir ki, su hələ soyumamış yerin formalaşması zamanı əmələ gəlmişdir. Geoloqlar belə hesab edirlər ki, su əvvəlcə oksigen və hidrogen atomlarından ibarət buxar şəklində əmələ gəlmiş və Yer kürəsi soyuduqca kondensə olunaraq maye və bərk hala keçmişdir. Soyuma zamanı Yer planeti sıxlaşmış və deformasiya etmişdir. Bu zaman çökəkliklər və yüksəkliklər əmələ gəlmişdir ki, onların bir hissəsində dənizlər və okeanlar, digər hissələrində isə quru yerlər yaranmışdır.

Su təbiətdə ən qəribə maddədir. K.E.Siolkovski demişdir ki, Əgər Yer bəşəriyyətin beşiyidirsə, dünya okeanı da yerdə həyatın beşiyidir. Zirvəsi İnsan olan canlı həyatın uzun sürən və mürəkkəb inkişafı okeanda başlamışdır. Günəş enerjisinin suda həll olmuş qazları və müxtəlif maddələri müxtəlif çevrilmələrə məruz qoyması canlı həyatın yaranmasının başlanğıcı olmuşdur. Belə fərz olunur ki, başlanğıcda bir hüceyrəli orqanizmlər əmələ gəlmiş, sonralar isə bioloji təkamül yolu ilə onlardan təşkil olunmuş ali sistemlər, o cümlədən İnsan əmələ gəlmişdir.

Beləliklə, ilk həyatın, heyvanların və bitkilərin əmələ

gəlməsi okeanla bağlıdır. Həyat və mövcudluğumuza görə, ümumdünya materiyası olan və bədənimizdə gəzdirdiyimiz suya borcluyuq. Özündə külli miqdarda müxtəlif maddələr həll etmiş qanımızın qeyri-üzvi tərkibi dəniz suyunun tərkibinə o qədər yaxındır ki, ona sadəcə su demək çətindir. Məlumdur ki, tərkibində 70% su olan insan bədəninin bütün üzv və toxumalarının tərkibində su vardır, məsələn, skeletin sümükləri 25%, canlı toxumalar 30%, dişin mina qatı 0,3%, qara ciyər, beyin, dəri, ürək, ağciyər və s. 75-80%, mədə şirəsi və sidik 95-99%, qan 83% sudan ibarətdir.

Canlı orqanizmin həyat fəaliyyətində suyun xüsusi rolu onun hüceyrə və toxumaların yalnız tərkib hissəsi olmasından deyil, eyni zamanda bütün biokimyəvi proseslərin getməsi üçün əlverişli mühit olmasından da ibarətdir. Digər mayelərlə müqayisədə suyun demək olar ki, bütün xassələri qeyri-adidir, yəni anomaldır. Müəyyən edilmişdir ki, anomallığına görə su ilə yalnız helium rəqabətdə ola bilər. Lakin maye heliumun qeyri-adi xassələri, məsələn, ifrataxıcılıq özünü mütləq sifra yaxın çox aşağı temperaturalarda ($T=4,2\text{ K}$) biruzə verir və bu xassə spesifik kvant qanunları ilə izah olunur. Maye helium ekzotik maddə adlandırıla bilər.

Suyun xassələrindəki qeyri-adilik onun canlı orqanizmə bir sıra funksiyaları yerinə yetirməsinə kömək edir.

Su, mühit kimi, orqanizmdə osmos və diffuziya vasitəsi ilə maddələrin daşınması, hüceyrə və orqanların qorunması (məsələn, beyin xarici mexaniki təsirlərdən kəllə sümüyü ilə yanaşı, kəllə-beyin mayesi vasitəsilə də qorunur), çox böyük istilik tutumuna və buxarlanma istiliyinə malik olması hesabına orqanizmin soyuqdan və istidən qorunması kimi çox vacib funksiyaları yerinə yetirir. Su böyük enerjili şüalanmanı udma qabiliyyətinə malikdir və canlı orqanizmlərdə enerjinin ötürülməsində böyük rol oynayır. Məsələ burasındadır ki, suyun qeyri-adi olmayan hər hansı bir xassəsini tapmaq

mümkün deyildir. Başqa sözlə, temperaturdan, təzyiqdən və digər amillərdən asılı olaraq suyun müəyyən xassəsinin dəyişməsi üzvi mayelərin, ərimiş metalların, mayələşmiş təsirsiz qazların və s. xassələrinin həmin amillərdən asılı olaraq dəyişməsindən fərqlənir. Sudan başqa digər mayələrdə bu dəyişmələr bir-birinə bənzəyirlər və ümumi fiziki mülahizələr əsasında izah oluna bilərlər.

Demək olar ki, bioloji funksiyalar əsasən suyun strukturunun nizamlanmasına, ya da dağılmasına yönəlmişdir. Belə hesab etmək olar ki, həyatın öyrənilməsi sadələşdirilmiş olsa da, elə müxtəlif struktur səviyyələrində suyun öyrənilməsi deməkdir.

§2. Suyun fiziki xassələri

Suyu digər adi mayələrdən fərqləndirən əsas fiziki-kimyəvi xassələr aşağıdakılardır:

1. Su 1 atm. təzyiqdə qeyri-adi yüksək ərimə (0°C) və qaynama (100°C) temperaturuna malikdir. Təzyiq artdıqca bərk suyun ərimə temperaturu azalır.

2. Suyun səthi gərilmə əmsalı və özlülüyü anomal yüksəkdir.

3. Suyun sıxlığının temperaturdan asılılığında maksimum müşahidə olunur ($3,984^{\circ}\text{C}$) və təzyiq artdıqca maksimal sıxlığa uyğun temperatur azalır.

4. Suyun buxarlanma istiliyinin qiyməti digər mayələrdə olduğundan çox böyükdür.

5. D_2O və T_2O molyar kütlələrinin H_2O -dan fərqləri hesabına fiziki xassələrinə görə sudan gözlənildiyindən daha çox fərqlənir. Məsələn, onların maksimal sıxlığa uyğun temperaturları artır (uyğun olaraq $11,85^{\circ}\text{C}$ və $13,4^{\circ}\text{C}$).

6. Temperatur azaldıqda suyun özlülüyü qeyri-adi olaraq artır, təzyiq artdıqda isə azalır.

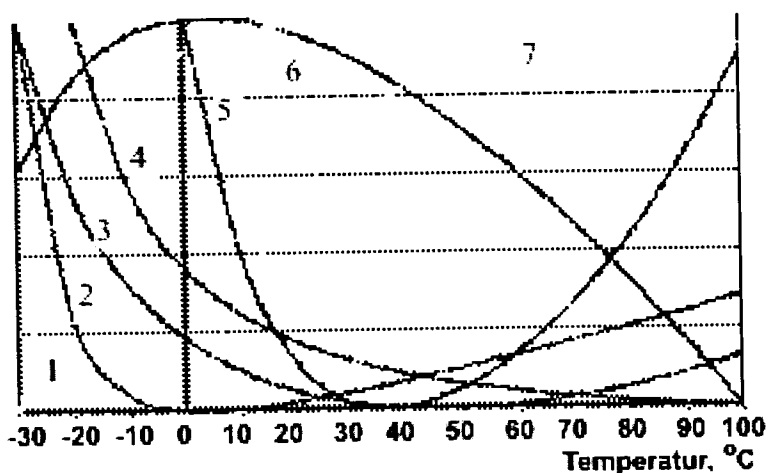
7. Suyun istidən genişlənmə əmsalı kiçikdir.

8. Suyun istilik tutumu anomal yüksəkdir və onun temperaturdan asılılığında minimum (36°C) müşahidə olunur.

9. Su qeyri-adi kiçik sıxılmaya malikdir və bu sıxılmanın temperaturdan asılılığının minimumu ($46,5^{\circ}\text{C}$) vardır.

10. Suda səsin sürətinin temperaturdan asılılığında maksimum (73°C) müşahidə olunur.

Suyun bəzi termodinamik parametrlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. 1-özlülüyün təzyiq görə dəyişməsi; 2- istidən genişlənmə; 3-sıxılma; 4-özlülük; 5-xüsusi istilik tutumu(C_p); 6-sıxlıq; 7-səsin sürəti

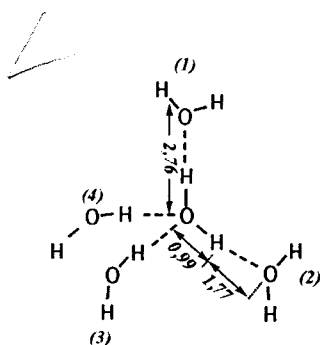
Əvvəlcə onu qeyd edək ki, suyun ərimə və qaynama temperaturlarının və buxarlanma istiliyinin digər mayelərə nisbətən çox böyük olması onun molekulları arasında güclü cazibə qüvvələrinin olduğunu göstərir. Müqayisə məqsədilə su və başqa mayelər üçün bu parametrlərin qiymətləri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Maye suyun strukturunun öyrənilməsində sabit təzyiqdə

buzun strukturuna istinad etmək olar. Buzda su molekulları bir-birilə hidrogen rabitəsi ilə birləşərək tetraedr əmələ gətirirlər (şəkil 2).

Cədvəl 1

Maye	$t_{\text{er}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{qay}}, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{kcal/q}$
Su	0	100	540
Metil spirti	-98	65	263
Etil spirti	-117	78	204
Propil spirti	-127	97	164
Aseton	-95	56	125
Heksan	-98	69	101
Benzol	6	80	94
Xloroform	-63	61	59



Şəkil 6.2. Suyun tam koordinatlaşdırılmış tetraedrik strukturu: (1) və (2) molekulları, həmçinin mərkəzi H_2O molekulu kağız müstəvisi üzərində yerləşir. (3) molekulu müstəvinin üstündə, (4) molekulu isə altında yerləşirlər. Beləliklə, (1), (2), (3) və (4) molekulları tetraedr bucaqlarında yerləşirlər. Məsafələr anqstremlə verilmişdir.

Belə ki, buz əridikdən sonra sıxlıq artaraq 4°C -də maksimumdan keçir (şəkil 1, 6 əyrisi) və temperaturun sonrakı artması zamanı azalır. Adi mayelərdə isə temperatur artdıqda sıxlıq həmişə azalır. Doğrudan da, bu belə olmalıdır: temperatur artdıqda molekulların istilik hərəkətlərinin sürəti böyük olur, onlar bir-birini itələyərək daha çox aralanırlar və bu da sıxlığın azalmasına gətirib çıxarır. Aydındır ki, temperatur artdıqda su molekullarının da istilik hərəkətinin

sürəti artır, lakin nədənsə bu proses yalnız yüksək temperaturlarda sıxlığın azalmasına səbəb olur.

Suyun sıxlığı ilə əlaqədar olan ikinci anomallıq ondan ibarətdir ki, suyun sıxlığı buzun sıxlığından böyükdür. Qeyd edək ki, suyun bu xassəsi hesabına buz suyun səthində üzür, su isə qışda sututarın dibinə qədər donmur. Adətən isə maddənin maye halda sıxlığı kristalın sıxlığından kiçik olur. Bunun sadə fiziki izahı vardır. Molekullar kristallarda nizamlı düzülüşə malik olub, sıx qablaşmış olurlar. Kristal əridikdən sonra molekulların düzülüşündəki nizamlılıq pozulur, qablaşma sıx olmur və bu da sıxlığın azalması ilə nəticələnir. Sıxlığın bu növ azalması kiçik olur. Məsələn, metallar əridikdə onların sıxlığı 2÷4%-ə qədər azalır. Lakin buz əridikdən sonra sıxlıq nisbətən 10% artır. Beləliklə, buz əridikdə onun sıxlığının sıçrayışla dəyişməsi həm işarəsinə, həm də qiymətinə görə anomaldır.

Suyun sıxılması, yəni təzyiq artdıqda həcmnin azalması da temperaturdan qeyri-adi asılılıqdır (şəkil 1, 3 əyrisi).

Adətən, temperatur artdıqca mayelərin sıxılması artır. Yuxarı temperaturlarda mayelərin sıxlığı az olur və onları sıxmaq asan olur. Suyun sıxılmasının temperaturdan bu cür normal asılılığı yalnız yüksək temperaturlarda müşahidə olunur. Aşağı temperaturlarda isə suyun sıxılması anomal olur: temperatur artdıqca sıxılma azalır və 45°C-də minimumdan keçir. Bu iki misaldan görünür ki, suyun qeyri-adi xassələri ekstremal xarakter daşıyır. Məsələn, sıxlığın temperaturdan asılılığında maksimum, sıxılmanın temperaturdan asılılığında isə minimum müşahidə olunur. Belə ekstremal asılılıqlar göstərir ki, suda bir-birinin əksinə olan iki proses baş verir. Bu proseslərdən biri temperatur artdıqca artan və istənilən mayenin, o cümlədən suyun, quruluşunu daha nizamsız edən adi istilik hərəkəti, digəri isə yalnız suya məxsus olan qeyri-adi prosesdir ki, onun baş verməsi nəticəsində aşağı temperaturlarda suyun quruluşu daha böyük nizama malik olur.

Suyun müxtəlif xassələri bu iki prosesə müxtəlif cür həssasdırlar və ona görə də hər bir xassənin temperaturdan asılılığında ekstremumun vəziyyəti müxtəlif temperaturlara uyğun gəlir.

İndi isə suyun istilik tutumunun temperaturdan asılılığından müşahidə olunan ən böyük anomallığa baxaq (şəkil 1, 5 əyrisi). Əksər hallarda kristal əridikdən sonra maddə-nin istilik tutumu çox az ($\sim 10\%$) dəyişir. Buz əridikdə isə istilik tutumu 9 kal/mol -dan 18 kal/mol qiymətinə qədər, yəni iki dəfə artır. Heç bir maddənin ərimə prosesində istilik tutumu belə böyük sıçrayışla dəyişmir. Buzu qızdırmaq üçün ona verilən istilik miqdarı əsasən molekulların istilik hərəkətlərinin sürətlərinin artmasına sərf olunur. Buz əridikdən sonra istilik tutumunun sıçrayışla artması suda yeni enerji sərfi böyük olan proseslərin baş verməsini göstərir. Verilən istilik miqdarı yeni proseslərin baş verməsinə sərf olunur və bu da istilik tutumunun artmasına səbəb olur.

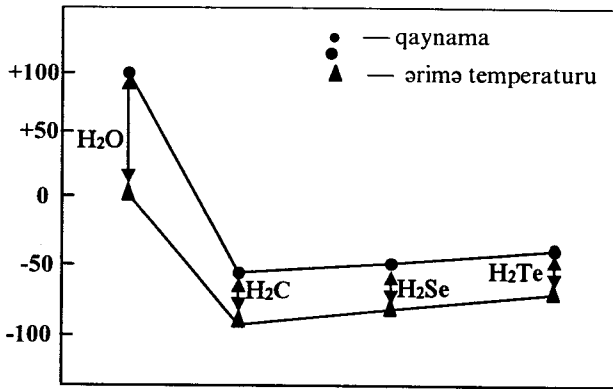
§3. Hidrogen rabitəsi

İstənilən maddənin quruluşu yəni onu təşkil edən hissəciklərin yerləşməsi qaydası molekullararası qarşılıqlı təsirlərin xarakteri ilə müəyyən olunur.

Suyun quruluşunun spesifik xüsusiyyətləri də məhz onun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin təbiəti ilə əlaqədardır. Əgər suya yaxın mayələrin, yəni Mendeleyev cədvəlindəki VI qrup elementlərinin hidridlərinin ən sadə xassələrini suyun xassələri ilə müqayisə etsək (şəkil 3) görərik ki, onun ərimə və qaynama temperaturuna uyğun gələn nöqtələr səlis əyridən kənarda qalır.

Əgər ümumi qanunauyğunluqlar onun üçün ödənsə idi, onda su $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -də donar, $-76 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -də isə qaynayırdı. Bu nəticələr onu göstərir ki, su molekulları arasında başqa

hidridlərin molekulları arasında olmayan xüsusi növ rabitələr yaranır ki, bunları da *hidrogen rabitələri* adlandırmaq qəbul



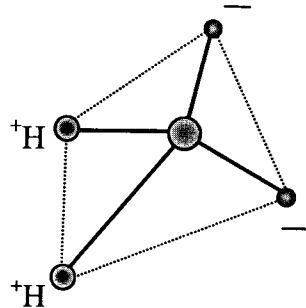
Şəkil 3. Suyun və onun analoqlarının ərimə və qaynama temperaturları

edilmişdir.

Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsi onlarda elektron sıxlığının özünəməxsus paylanması nəticəsində meydana çıxır. Su molekullarının bir-birini güclü cəzb etməsi hər bir su molekulunun quruluşu ilə bağlıdır (şəkil 4).

Su molekulunun həndəsi quruluşu geniş tədqiq olunmuşdur və çox sadədir. Molekulun həndəsi quruluşu dedikdə onu əmələ gətirən atomlar arasındakı rabitələrin uzunluğu və valent bucaqları nəzərdə tutulur. Su molekulunu əmələ gəlməkən iki hidrogen atomunun

hər birinin 1s elektron buludu ilə oksigen atomunun 2p_y və 2p_z atom orbitlərinin hibridləşməsindən alınan elektron

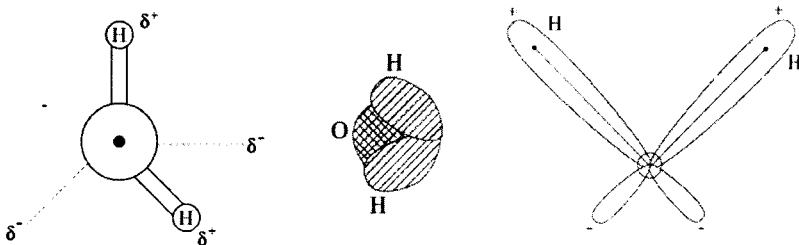


Şəkil 4. Su molekulunda yüklərin paylanması.

buludlarının bir-birini örtməsi nəticəsində O—H rabitələri yaranır. Bu rabitələr V-formalı quruluş əmələ gətirirlər.

Su molekulundakı oksigen atomunun bölünməz elektron cütü olduğundan V-formalı quruluşun təpəsində mənfi effektiv yük toplanır (şəkil 5). Elektromənfiyyəti daha çox olan oksigen atomu hidrogen atomlarının elektronlarını özünə cəzb edir və ona görə də hidrogen atomları müsbət effektiv yükə malik olur, yəni hidrogen atomları protonlaşırlar.

Su molekulunun bütövlükdə elektroneytral olmasına baxmayaraq müsbət və mənfi yüklərin mərkəzləri fəzada bir-birinə nisbətən sürüşmüş olurlar və bu da molekulda sabit dipol momentinin yaranmasına səbəb olur. Su molekulunda O—H rabitəsinin uzunluğu 0,1 nm, hidrogen atomlarının nüvələri arasındakı məsafə isə 0,15nm-dir. Oksigen atomunda atom orbitallarının hibridləşməsi nəticəsində $\angle\text{HOH}$ valent bucağı $104,5^\circ$ olub tetraedrik ($109^\circ 28'$) bucağa yaxındır. Qeyd olunduğu kimi, OH rabitələrini əmələ gətirən elektronlar oksigen atomuna doğru sürüşmüşlər və nəticədə hidrogen atomları müsbət effektiv yükə malik olurlar (şəkil 5).



Şəkil 5. S molekulunun fəza quruluşu

Su molekulunda yüklərin yuxarıda qeyd olunan sürüşməsi və dipol momentinin yaranması nəticəsində bir molekulun oksigen atomunda cəmlənən mənfi yüklə digər su mo-

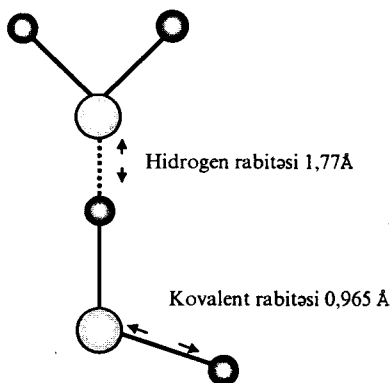
lekulunun hidrogen atomunda yaranmış müsbət yük arasında cazibə nəticəsində hidrogen rabitəsi yaranır (şəkil 6).

Oksigen atomunun ətrafında elektron buludunun paylanması tetraedrik quruluşa malik olduğundan hər bir su molekulu prinsipcə maksimum dörd dənə digər su molekulu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilər.

Su molekulunda hidrogen atomu oksigen atomu ilə kovalent rabitə əmələ gətirir və

bu rabitənin enerjisi $\sim 470 \text{ kkal/mol}$ tərtibindədir. Lakin həmin hidrogen atomu, digər qonşu su molekulunun oksigen atomu ilə də qarşılıqlı təsirdə olur. Bu rabitənin bir hissəsi, $\sim 90\%$ -i elektrostatik, digər hissəsi ($\sim 10\%$ -i) isə kovalent olur. Hidrogen rabitəsinin enerjisi fiziki qarşılıqlı təsirlərin (Van-der-Vaals, dispersiya və s.) enerjisindən bir tərtib böyük, kimyəvi qarşılıqlı təsirlərin enerjisindən isə $1\div 2$ tərtib kiçik olub, $5\div 10 \text{ kkal/mol}$ intervalında də-yişir. Su molekulaları kəsilməz xaotik istilik hərəkətində olduqlarından hidrogen rabitələri daim qırılır və yenidən yaranırlar. Hidrogen rabitəsinin yaranma müddəti $1\div 20 \text{ psan}$, qırılmış rabitənin yaşama müddəti isə $\sim 0,1 \text{ psan}$ olur. Bunun hesabına su çox böyük özlülüyə malik olmayıb, müəyyən axıcılığa malikdir. Qeyd edək ki, kristal suda-buzda hidrogen rabitələrinin yönəlməsi fəzada fiksə olunur (şəkil 7).

Sudan fərqli olaraq benzol, heksan və s. kimi qeyri-polyar mayələrin molekulaları arasında cazibə qüvvəsi zəif olur və ona görə də onları bir-birindən aralamaq üçün o qədər də böyük miqdarda enerji tələb olunmur.

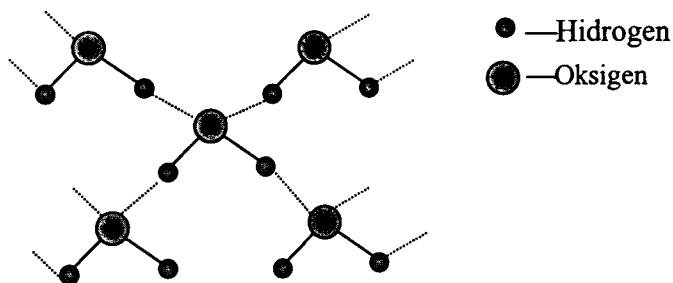


Şəkil 6.6. Hidrogen rabitəsinin yaranması

Hidrogen rabitəsinin enerjisi, yəni bir rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerji ($4\div5 \text{ kkal/mol}$) kovalent OH rabitəsinin enerjisindən çox kiçikdir, lakin hidrogen rabitələrinin çox sayda olması suyun dayanıqlı quruluşa malik olmasını təmin edir. Maksimal elektrostatik cazibə enerjisinə uyğun olan oriyentasiya zamanı sistem maksimal möhkəmliyə malik olur. Yəni, hidrogen rabitəsi müəyyən istiqamətlənmə ilə xarakterizə olunur. Buna misal olaraq güclü və zəif olan iki cür oriyentasiyalanmış (yönlənmiş) hidrogen rabitələrini göstərmək olar.

Hidrogen rabitəsinin yuxarıda qeyd olunan xassəsi onun vasitəsi ilə birləşmiş molekulaları və ya qrupları müəyyən oriyentasiya vəziyyətində saxlamağa imkan verir. Hidrogen rabitələrinin məhz bu xassəsi çoxlu sayda hidrogen rabitələrinə malik olan zülal və nuklein turşularının molekulalarına xas olan fəza quruluşlarının sabilliyini təmin edir.

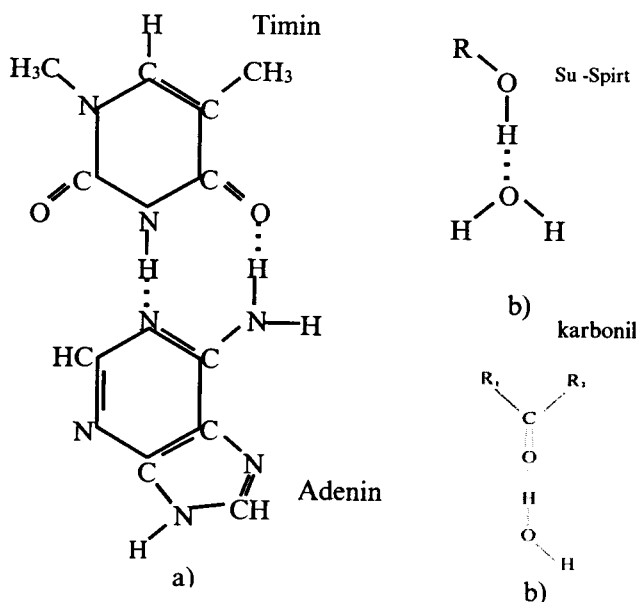
Hidrogen rabitəsinin daha bir özünəməxsus xüsusiyyətini



Şəkil. 7. Suyun tetraedrik quruluşun sxemi

qeyd etmək vacibdir. Hidrogen rabitələri kooperativ xarakter daşıyır, yəni əgər bir molekul digər bir molekul ilə hidrogen rabitəsində iştirak edirsə, həmin molekulun başqa molekul ilə hidrogen rabitəsi yaratması daha asan olur. Dörd hidrogen rabitəsi ilə dörd digər molekul ilə əhatə olunan su molekuluları bir yerə toplaşaraq statistik və energetik nöqtəyi-nəzərdən

mümkün olan klasterlər yaradırlar. Hidrogen rabitələri zənciri kooperativ xarakterə malik olduğundan, birinci rabitənin qırılması çətin olur, yəni onu qırmaq üçün çox enerji tələb olunur. Əgər rabitənin biri qırılsa, digərləri, uyğun olaraq, ardıcılıqla zəifləyir. Belə kooperativlik maye suyun fundamental xassələrindəndir. Klasterdə hidrogen rabitəsinin enerjisi digər molekulyar sistemdə tək bir hidrogen rabitəsinin enerjisindən 2,5 dəfə böyükdür. Hidrogen rabitələrinin kooperativ təbiəti, su molekulunun akseptorluq funksiyasının donorluq funksiyasına nisbətən daha güclü olmasına səbəb olur. Qeyd edək ki, suyun strukturu haqqındakı anlayışlar həm “həndəsi”, həm də “qüvvə” xarakterlidir. Əgər “həndəsi” quruluş hissəciklərin fəza yerləşməsini, koordinasiya ədədini



Şəkil 8. Bioloji sistemlərdə hidrogen rabitəsinin yaranması

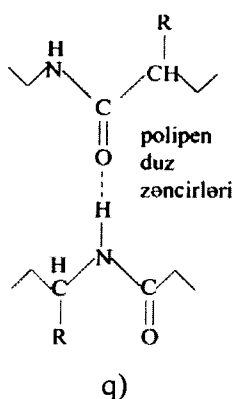
və rabitələr arası bucaqların qiymətini xarakterizə edirsə, “qüvvə” quruluşu molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin və

sistemdəki müxtəlif hissəciklərin enerjisini xarakterizə edir.

Qeyd edək ki, hidrogen rabitələri yalnız su üçün xarakterik olmayıb, istənilən elektromənfi atomla (məs., oksigen və azotla) eyni bir və ya başqa molekulda di-gər elektromənfi atomla kovalent birləşmiş hidrogen atomu arasında da yarana bilər. Şəkil 8-də göstərilən misallarda hidrogen rabitəsi yaranan zaman hidrogen atomu iki elektromənfi atom arasında qeyrisimmetrik yerləşir. Hidrogen atomu ilə kovalent rabitə yaradan atom bu hidrogen atomunun donoru, digər molekulun elektromənfi atomu isə onun akseptoru rolunu oynayır. Elektromənfiliyi böyük olan atomlarla kovalent rabitədə olan hidrogen atomu həmişə müsbət effektiv yük daşıyaraq hidrogen rabitəsi yaratmaq qabiliyyətinə malik olduqları halda, karbon atomları ilə kovalent rabitədə olan hidrogen atomları hidrogen rabitəsi yaratmaq qabiliyyətinə malik deyillər.

Hidrogen atomlarından biri oksigen atomu ilə kovalent rabitədə olduğundan butil spirtinin bir molekulunu (C_4H_9OH)

onun digər molekulunu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilər, lakin bütün hidrogen atomları karbonla birləşmiş butan molekulunu (C_4H_{10}) bir-biri ilə hidrogen rabitəsi yarada bilmirlər. Məhz bu səbəbdən butil spirti yüksək ($+117\text{ }^{\circ}C$), butan isə nisbətən çox aşağı ($-0,5\text{ }^{\circ}C$) qaynama temperaturuna malikdir.



Şəkil 9. Polipen duz zəncirlərində hidrogen rabitəsi.

vacib hidrogen rabitələri şəkil 9-da göstərilmişdir.

Hidrogen rabitələri bioloji sistemlərdə də geniş yayılmışdır və çox mühüm rol oynayırlar. Bir sıra bioloji

§4. Suyun struktur modelləri

Suyun quruluşunun öyrənilməsi və xassələrinin araşdırılması üçün müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən bir çox modellər verilmişdir. Bu modellərin təsnifatı belə bir nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, suyun quruluşunun yaranmasına əsas səbəb molekullarası hidrogen rabitələrinin olmasıdır.

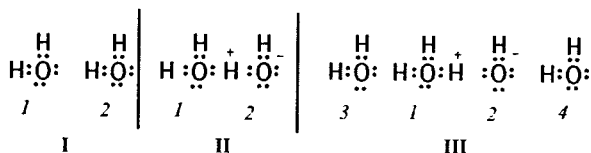
Suyun strukturu haqqında müasir təsəvvürlərin əsası maye suyun iki strukturlu modelini irəli sürmüş Bernal və Faulerin işlərində qeyd olunmuş və sonralar isə çoxlu tədqiqatçılar tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Bernal və Faulərə görə suda bir-biri ilə hidrogen rabitələri vasitəsilə birləşmiş çoxlu sayda molekullardan ibarət assosiatlar və nisbətən sərbəst molekullar mövcuddur. Temperatur azaldıqca suda klasterlərin ölçüləri böyüyür və sərbəst su molekullarının miqdarı azalır.

Suyu müxtəlif metodlarla tədqiq etmiş Polinq tərəfindən verilən model hidrat modeli adlanır. Burada su molekulları, hər bir üzü beşbucaqlıdan ibarət olan on iki üzlünün təpələrində yerləşir. Hidratların strukturlarında karkas, qeyri-polyar molekullarla dola bilən kifayət qədər böyük boşluqlar əmələ gətirir. Bu halda strukturlardan biri yaratdığı hidrogen rabitələrindən budaqlanmış tor şəklindən ibarət karkasdan, digəri isə karkasın boşluqlarını dolduran sərbəst su molekullarından ibarətdir. Malenkov Polinq modelini bir qədər dəyişərək dodekaedrin təpələrində üç deyil, dörd hidrogen rabitəsində iştirak edən su molekulunu yerləşdirməyi təklif etmişdir. Bu da rabitələr arasındakı bucağın bir qədər azalmasına gətirir və onları tetraedrik quruluşa yaxınlaşdırır.

Samoylov da, Bernal və Fauler kimi, suyun hidrogen rabitələri ilə birləşmiş molekulların əmələ gətirdiyi klasterlərdən və sərbəst su molekullarından ibarət olması ideyasına üstünlük verir. Bu ideyaya görə, maye fazada 0°C -də sərbəst su molekulları su molekullarının ümumi sayının 10%-ni təşkil

edir. Samoylova görə su buzabənzər qəfəs əmələ gətirir. Lakin buzdan fərqli olaraq mayedə molekulaların çox hissəsi qəfəsin düyünlərində deyil, düyünlərarası oblastda yerləşirlər. Bu da buzla müqayisədə suyun sıxlığının artmasına səbəb olur. Bu model suyun bir çox anomali-yalarını izah etməyə imkan vermişdir.

Maye suyun strukturu haqqında məlumatlar XX əsrin 70-ci illərində Frenkin işlərində öz əksini tapmışdır. Frenkə görə soyuq su əsasən hidrogen rabitələri hesabına stabilləşən struktur elementlərindən ibarətdir və bu struktur elementlərinin aralıq boşluğunu ayrı-ayrı su molekulları doldurur. Struktur elementlərində qəfəsin həndəsəsi dəqiq məlum deyil. Lakin hesab etmək olar ki, aşağı temperaturlarda bu struktur müntəzəmdir, suyun temperaturunun artması ilə bu



Şəkil 10. Hidrogen rabitələri ilə birləşmiş su molekulları arasında rezonans.

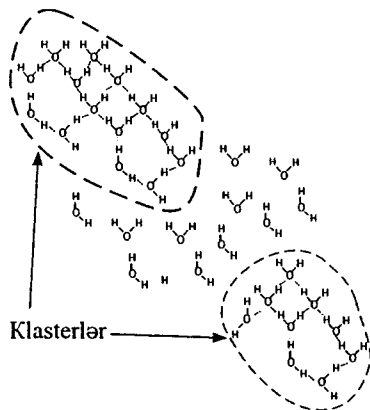
müntəzəmlik itir. Şəkil 10-da Frenk və Venin təklif etdikləri model verilmişdir.

Frenkə görə (1 və 2) su molekulları (oblast I) arasındakı hidrogen rabitəsinin yaranması yüklərin qismən ayrılmasına səbəb olur (oblast II). Bu isə öz növbəsində 1 və 2 molekullarının qonşu molekullarla (oblast III) əlavə hidrogen rabitəsi yaratmağa imkan verir. Beləliklə, bu modelə görə suda arası kəsilmədən hidrogen rabitələrinin yaranması və dağılması prosesləri baş verir. Bu proses qısa yaşama müddətli

molekullar qrupu çərçivəsində kooperativ xarakterə malikdir. Belə qrupları Frenk və Ven "yığılıb-dağılan klasterlər" adlandırmışlar. Suyun strukturu haqqında "yığılıb-dağılan klasterlər" təsəvvürləri suyun strukturunun yüksək dərəcədə mütəhərrikliyini və onun kiçik özlülüyə malik olmasını başa düşməyə imkan verir.

Klasterlərdə su molekulları arasında mövcud olan hidrogen rabitəsi ilə yanaşı, klasterlərarası oblastda su molekulları arasında dipol-dipol və london dispersiya qarşılıqlı təsirləri də xatırlatmaq lazımdır. Klasterlərdə və klasterlərarası oblastlarda su molekullarının vəziyyəti haqda Nemeti və Şeraqanın təklif etdikləri sxem şəkil 11-də verilmişdir.

Təcrübə göstərir ki, klasterlərin halı dinamik xarakterə malikdir. Bir sıra fiziki metodlarla alınan nəticələr əsasında demək olar ki, klasterlərin orta yaşama müddəti $10^{-10} \div 10^{-11}$ san tərtibindədir. Klasterlərin dinamik halı mayədə enerjinin lokal fluktuasiyasının nəticəsidir. Su molekullarının öz aralarında yaratdıqları hidrogen rabitələrinin sayı tetraedr bucağının qiyməti ilə məhduddur. Hidrogen



Şəkil 11. İki klasterlərarası oblast rabitədə olmayan su molekulları ilə doldurulmuşdur

rabitələrinin sayı o qədər ola bilər ki, tetraedr bucağı $109^\circ 28'$ qiymətindən kəskin kənara çıxmasın. Dimerlər və digər kiçik aqreqatlar, həmçinin məhdud xətti zəncirlər əlverişli deyillər.

Nemeti və Şeraqanın hesablamalarına görə bir klasterə təqribən 57 su molekulu daxil olur. Hesablamaların nəticəsi

göstərir ki, bütün molekulların 70%-i bu cür təşkil olunmuş klasterlərdə, qalan 30%-i isə ondan kənarda “azad” şəkildə olur. Klasterdə yerləşən molekullar tez-tez sərbəst molekullarla birləşərək yeni klasterlər yaradırlar. Bu modeldə əsas müddəa hidrogen körpücüklerinin birgə (kooperativ) yaranmasıdır, yəni bir dənə rabitə vasitəsilə yaranmış birləşmə digər rabitələrin yaranması üçün başlanğıc olur.

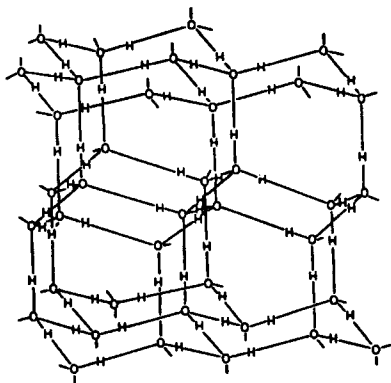
Samoylov da suyun hidrogen rabitələri ilə birləşmiş molekulların əmələ gətirdiyi klasterlərdən və sərbəst su molekullarından ibarət olması ideyasına üstünlük verir. Samoylova görə su buzabənzər qəfəs əmələ gətirir, lakin buzdan fərqli olaraq mayədə molekulların çox hissəsi qəfəsin düyünlərində deyil, düyünlərarası oblastda yerləşirlər. Bu da buzla müqayisədə suyun sıxlığının artmasına səbəb olur. Bu model suyun bir çox anomaliyalarını izah etməyə imkan vermişdir.

Heyger və başqaları maye suyun strukturu haqqındakı mövcud təsəvvürlərdən istifadə edərək, belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, otaq temperaturunda maye suda hidrogen rabitələrinin fluktuasiya edən fəza toru mövcuddur. Bu torda tetraedrik strukturla təsvir edilən lokal oblastlar müşahidə olunur, lakin buraya həmçinin gərilmiş, əyilmiş və dağılmış rabitələrin böyük fraksiyaları daxildir. Bu tədqiqatçılar belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, maye suyun strukturu bütövlükdə rabitələrin vahid torunu təşkil edir. Maye suyun strukturu haqqındakı bu təsəvvürlər onun spektrinin infraqırmızı və Raman oblastında müşahidə olunması ilə yaxşı uyğun gəlir.

Naberuxin bu modeli təkmilləşdirərək göstərdi ki, suyun strukturu, bütün fəzanı dolduran, fasiləsiz, dörd koordinasiyalı nizamlı olmayan hidrogen rabitələri qəfəsindən ibarətdir.

§5. Buzun strukturu

Hər bir su molekulunun ətrafındakı hidrogen rabitələrinin əvvəlki paraqrafda təsvir olunan daha əlverişli konfigurasiyası məhz buz kristallarında yaranır (realizə olunur). Rentgen şüalarının və neytronların difraksiyası təcrübələrinə əsasən buzun dəqiq məlum olan quruluşu sxematik olaraq şəkil 12-də göstərilmişdir. Bu quruluş hidrogen rabitələri torundan ibarətdir. Bu torun düyünlərində su molekulaları yerləşir, bu torun özü isə hidrogen rabitələrindən təşkil olunur. Torun hər bir düyünündə dörd hidrogen rabitəsi birləşir. Buna görə də həmin toru dördkoordinasiyalı tor adlandırmaq olar. Tordakı rabitələr arasındakı bucaqlar tetraedrik bucağa bərabərdir. Bu səbəbdən də həmin tor tetraedrik tor adlanır. Eyni zamanda şəkildən göründüyü kimi, fəza toru tərəfləri əyilmiş altıbucaqlılardan təşkil olunduğu üçün o hekzaqonal tor (1h buz) adlanır.

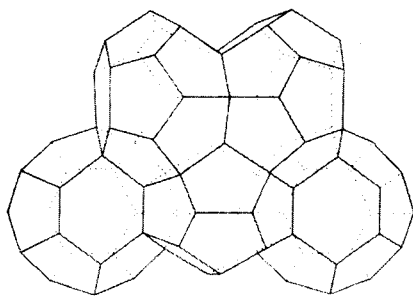


Şəkil 12. Buz-I-in strukturu

Molekulların qablaşması buzun quruluşunun xarakterik xüsusiyyətidir. Əgər su molekullarını kürə şəklində təsəvvür etsək, onda onların sıx qablaşması zamanı hər kürənin ətrafında on iki qonşu kürə yerləşərdi. Buzun hər bir molekulunun ətrafında isə cəmi dörd su molekulu yerləşmişdir. Əgər buzda su molekulları qablaşmış olsaydılar onun sıxlığı təcrübədən tapılan $0,92 \text{ q/sm}^3$ əvəzinə $2,0 \text{ q/sm}^3$ olardı. İlk baxışdan molekulların seyrək qablaşması, başqa sözlə torda

molekullar olmayan böyük həcmərin mövcudluğu belə quruluşun dayanıqsız olmasına gətirməlidir. Məsələn, buzu xarici təzyiqlə sıxdıqda hidrogen rabitələri torunun dağılmasını, quruluşun boş həcmlərinin tordan qopan molekullarla dolmasını gözləmək olardı. Əslində isə hidrogen rabitələrinin toru dağılmır (qırılmır), yalnız yenidən qurulur və təzyiq artdıqda adi heksoqonal buz (1h) öz quruluşunu dəyişir.

Hal-hazırda buzun yüksək təzyiqlərdə on dayanıqlı quruluşu məlumdur. Onların hamısında dörd koordinasiyalı hidrogen rabitələri toru vardır, yəni hər bir molekul özünün dörd hidrogen rabitəsini saxlayır. Bu buz formalarında sıxlığın adi buzun (1h) sıxlığından böyük olması fəza torunun dağılması ilə yox, torun deformasiyası və rabitələr arasındakı bucaqların optimal tetraedrik θ_T qiymətindən kənara çıxması hesabına olur. Şəkil 13-də Buz-III adlanan buzun bir struktur fragmenti göstərilmişdir. Onu atmosfer təzyiqi altında olan adi buzdan fərqləndirən cəhət çoxlu sayda beşbucaqlı həlqələrin olmasıdır. Beşbucaqlı tsikldə tərəflər (hidrogen rabitələri) arasındakı bucaqlar tetraedrik bucağa ($109^{\circ}28'$) bərabər olurlar. Buna görə də bu buz-III-də hidrogen rabitələri toru tetraedrik ola bilməz. Qonşu hidrogen rabitələri arasındakı bucaqlar tetraedrik bucağa bərabər olan adi buz (1h) dördqat koordinasiya olunmuş torlar üçün mümkün



Şəkil 13. Buz-III-ün strukturu

olan minimal sıxlıq və maksimal boşluqla xarakterizə olunur. Belə tor deformasiya etdikdə sıxlıq artır, məsələn, buz-III üçün $1,15 \text{ q/sm}^3$ qiymətini alır.

Beləliklə, xarici təsir altında (yüksək təzyiqlərdə) buzda

hidrogen rabitələri toru dağılmır, yenidən qurulur və bu zaman özünün dördqat koordinasiyasını saxlayır. Başqa sözlə, torda müəyyən sayda hidrogen rabitələrini qırmaq yox, toru tam saxlayıb, onu deformasiya etdirmək və rabitələr arasındakı bucaqları müəyyən qədər dəyişmək enerji baxımından daha da əlverişlidir. Bu cür qərribə quruluş da-yanıqlığı suyun molekul-ları arasındakı hidrogen rabitələri torunun vacib xassəsidir.

İndi buzun əriməsi prosesində onun quruluşunun necə dəyişdiyini asanlıqla təsəvvür etmək olar. Buz əridikdə hidrogen rabitələri toru dağılmır, lakin sistemdə kristallik nizam pozulur. Bu, o deməkdir ki, maye halında hər bir molekul özünün dörd hidrogen rabitəsini saxlayır. Lakin onların arasındakı bucaq θ_T tetraedrik bucaqdan fərqlənir və bu isə öz növbəsində sıxlığın, buzun ($1h$) sıxlığından böyük olmasına səbəb olur. Maye suda hidrogen rabitələri toru müxtəlif formalı buzlardakı analoji torlardan fəza periodikliyinə olmaması ilə fərqlənir. Buzdan fərqli olaraq su torunun müxtəlif yerlərində elə iki oblast tapmaq mümkün deyil ki, həmin oblastlarda quruluşlar eyni (identik) olsunlar. Suda hidrogen rabitələri toru təsadüfi xarakter daşıyır. Bu torda rabitələrarası bucaqlar θ_T tetraedrik bucaqdan kristallarda olduğu kimi müəyyən qanunauyğunluqla yox, təsadüfi qaydada fərqlənirlər. Kristalda (buzda) hər bir molekulun ətrafındakı qonşu molekul eyni qaydada düzüldükləri halda, suda hər bir molekulun əhatəsində molekular təsadüfi qaydada düzülmüşlər. Bu səbəbdən də təsadüfi torun quruluşunu rentgen quruluş analizi vasitəsilə müəyyənləşdirmək olmur. Deməli, suyun quruluşunu, yəni bütün molekulaların vəziyyətini təcrübi olaraq təyin etmək mümkün deyil. Ona görə də hal-hazırda tədqiqatçılar suyun quruluşunu müəyyənləşdirmək üçün digər metodlardan və hər şeydən əvvəl, modelləşdirmə metodlarından istifadə edirlər.

§ 6. Suyun strukturu və xassələrindəki anomallıqlar

Beləliklə, əvvəlki paraqraflarda gördük ki, suyun quruluşunun real mənzərəsi təsadüfi dörd koordinasiyalı hidrogen rabitələri torundan ibarətdir. Xarici təsirlər nəticəsində torun dəyişməsi iki cür ola bilər:

- 1) quruluş dəyişmədən rabitələrin uzunluqları dəyişir.
- 2) quruluş dəyişir, lakin rabitələrin uzunluqları sabit qalır.

Temperatur artdıqda hidrogen rabitələrinin uzunluqlarının artması birinci növ dəyişmə hesab olunur və bütün maddələrə, o cümlədən suya xas olan cəhətdir. Lakin suda ikinci növ dəyişmə daha böyük rol oynayır. Aşağı temperaturlarda suyun quruluşu daha nizamlıdır, yəni fəza torunda hidrogen rabitələri arasında qalan bucaqlar θ_T tetraedrik bucaqdan az fərqlənilir. Buna görə də tor daha naxışlı olub, kiçik sıxlığa malikdir və onu deformasiya etdirmək çətindir. Temperatur artdıqca su öz quruluşunu dəyişərək yenidən qurulur. Bu zaman rabitələr arasındakı bucaqların dəyişməsi ilə yanaşı torun düyünlərinin (molekulların) bir-biri ilə bağlılıq xarakteri də dəyişir. Buna misal olaraq buz (I h)-dan buz-III-ə keçən zaman müxtəlif növlü həlqələrin saylarının dəyişməsinə göstərmək olar. Aşağı temperaturlarda buzun müxtəlif modifikasiyalarının quruluşu müəyyən sonlu temperatur intervalında sabit qalır, sonra isə bir diskret quruluştan digərinə keçdikdə torun yenidən qurulmasına baxmayaraq, suda hidrogen rabitələri torunun quruluşu temperatur dəyişdikcə kəsilməz olaraq dəyişir.

İndi yuxarıda qeyd olunanları nəzərə almaqla suyun anomallıqlarını izah edək. Əvvəla, buz əridikdə sıxlığın kəskin artması hidrogen rabitələri torunun təhrif olunması ilə əlaqədardır. Başqa sözlə, su torunda rabitələr arasındakı bucaqların qiyməti optimal tetraedrik qiymətlərdən fərqlənir və nəticədə su molekulları arasındakı boş fəzanın həcmi kiçilir. 4°C-dən aşağı temperaturlarda tor daha naxışlı olaraq sıxlığını azaldır. Yüksək temperaturlarda fəza toru tetraedrik konfiqurasiyadan çox fərqləndiyindən onun yenidən qurulması

sıxlığa çox az təsir göstərir. Bu halda suyu qızdırdıqda bütün maddələr üçün eyni olan proses baş verir, yəni hissəciklər arasındakı məsafələr artır. Qeyd edək ki, suyu ifrat soyutduqda onun sıxlığının buzun sıxlığına yaxınlaşması buzla suyun quruluşlarının eyniləşməsi demək deyil. Bu zaman hidrogen rabitələri arasındakı bucaqların tetraedrik bucaqlara yaxınlaşmasına baxmayaraq, aşağı temperaturlarda su torunun təsadüfi naxışlı quruluşunun (1h) buzun nizamlı quruluşu ilə heç bir əlaqəsi yoxdur.

Analoji olaraq suyun başqa anomallıqlarını da, məsələn, sıxılmanın temperaturdan asılılığındakı anomallığı izah etmək olar. Belə anomallığın ümumi səbəbi ondan ibarətdir ki, aşağı temperaturlarda hidrogen rabitələri toru tetraedrik quruluştan o qədər də çox fərqlənmir və temperatur dəyişdikdə əsas rol quruluşun yenidən qurulması prosesi oynayır. Bu isə öz növbəsində suyun müşahidə olunan anomallığına gətirib çıxarır. Yüksək temperaturlarda isə, hidrogen rabitələri toru kəskin deformasiya etmiş olur və onun yenidən qurulması prosesi suyun müşahidə olunan xassələrinə az təsir edir və su özünü adi mayelər kimi aparır. Temperatur dəyişdikdə hidrogen rabitələri torunun deformasiya etməsi üçün, yəni torun quruluşunun dəyişməsi (yenidən qurulması) üçün müəyyən miqdarda enerji tələb olunur. Suyun çox böyük istilik tutumunun olmasını məhz bununla izah etmək olar.

Torun quruluşunun dəyişməsi onun konfigurasiyasının dəyişməsi olduğundan quruluş dəyişməsinin suyun istilik tutumuna verdiyi anomallıq payını konfigurasiya istilik tutumu adlandırmaq olar. İstilik tutumuna verilən anomal pay adi təzyiqlərdə 100°C -ə qədər saxlanır. Bu isə suda hidrogen rabitələri torunun mayenin mövcud olduğu bütün temperatur intervalında ərimə temperaturundan qaynama temperaturuna qədər mövcud olduğunu göstərir. Temperatur artdıqca hidrogen rabitələri qırılmayaraq özünün konfigurasiyasını tədricən dəyişir.

§ 7. Klaster növlü hidratlar

Hidrogen rabitələri torunun müxtəlif quruluş imkanları daha çoxdur və yalnız buzun on müxtəlif quruluş formaları və suyun təsadüfi kvazitetraedrik toru ilə kifayətlənmək olmaz. Şəkildə suyun fəza torunun düzgün dodekaedrik formasında hipotetik elementi göstərilmişdir. Beşbucaqlının tərəfləri arasındakı bucaq 108° olub θ_T tetraedrik bucaqdan az fərqlənir. Bu halda hidrogen rabitələrinin konfigurasiyası belə kiçik fraqmentdə çox əlverişli olmalıdır. Lakin kompüter modellərində nə buzun müxtəlif quruluşlarında, nə də suyun təsadüfi torunda hidrogen rabitələrinin dodekaedr formasında konfigurasiyası müşahidə olunmur. Dodekaedr konfigurasiyasının daxilindəki boş həcm çox böyük olduğundan bu konfigurasiya bütövlükdə fəza torunun quruluşu üçün əlverişli deyil. Lakin bu çatışmamazlığı dodekaedrik boşluqları uyğun ölçülü özgə hissəciklərlə, məsələn, ksenonla və ya metanla doldurmaqla aradan qaldırmaq olar. Qeyd edək ki, doğrudan da belə birləşmələr təbiətdə möv-cuddur. Belə birləşmələr daxil edilmiş və ya klaster hidratlar adlanırlar. Belə klaster quruluşları kifayət qədər yuxarı temperaturalarda əriyən kristallar əmələ gətirirlər.

Lakin düzgün dodekaedrləri elə qablaşdırmaq mümkün deyil ki, onlar bütün fəzanı doldurmuş olsunlar. Ona görə də klaster kristallarda dodekaedrik boşluqlarla on dörd üzlü formalı boşluqların kombinasiyası götürülür. Belə sistemdə on iki beşbucaqlı izlərlə yanaşı iki dənə altıbucaqlı üz də olacaqdır. Onlar bir yerdə bütün boşluqları özgə molekullarla dolmuş hidrogen rabitələri toru yaradırlar.

Metanın klaster hidratı adi təzyiqlərdə çox kiçik temperaturalarda əriyir. Təzyiqin 25 atmosferdən böyük qiymətlərində belə kristalların ərimə temperaturu müsbət olur. Beləliklə, əgər belə kristallar 250 m su layının təzyiqi altında olarsa real halda onlar kifayət qədər dayanıqlı olarlar.

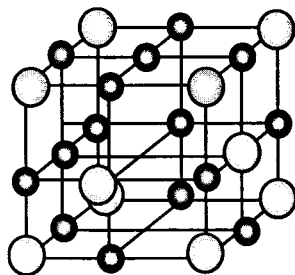
Doğrudan da Qara dəniz dibində və okeanların daxilində külli miqdarda ($10^{16} m^3$) metan klatrat hidratları ehtiyatı müəyyən edilmişdir.

Klatrat hidratlarının stabil kristallarının olması göstərir ki, suyun hidrogen rabitələri toru özünün bütövlüyünü itirməyərək özgə molekulardan ibarət “maneələri” əhatə edə bilər. Belə “maneələr” metandan çox-çox böyük molekulalar və onların müxtəlif fraqmentləri də ola bilər. Belə molekulalar artıq ayrıca götürülmüş kiçik boşluqlara yerləşə bilmədiklərindən bir neçə qonşu boşluqlarda yerləşərək tamamilə başqa quruluşlu kristallar əmələ gətirirlər. Bunun üçün özgə molekulalar su molekulları ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olub, onları tordan qoparmamalıdırlar. Belə xassələr qeyri-polyar alifatik (metan, etan və s.), aromatik (benzol) və qeyri-polyar qrupları olan üzvi molekulalara xasdır.

§8. Su qeyri-adi həlledicidir

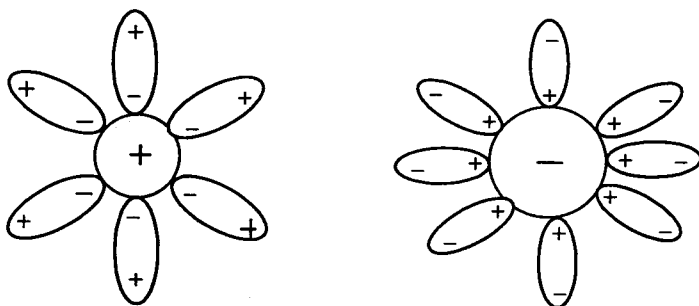
Su, xassələrinə görə məlum mayelərdən çox fərqlənən bir həlledicidir. Əksər kristallik duzlar, məsələn, xörək duzu ($NaCl$) suda çox yaxşı həll olduqları halda, qeyri-polyar mayelərdə, məsələn, benzolda və xloroformda həll olmurlar. Bu, su molekullarının bipolyar xarakteri ilə əlaqədardır. Xörək duzunun ($NaCl$) kristallik qəfəsi bir-birini əvəz edən müsbət natrium (Na^+) və mənfi xlor (Cl^-) ionlarının qarşılıqlı cazibə qüvvələrinin hesabına stabil halda olur (şəkil 14).

$NaCl$ kristalı suya daxil olduqda



Şəkil 14. $NaCl$ kristalının strukturu

suyun bipolyar molekulları Na^+ və Cl^- ionlarını özlərinə cəzb

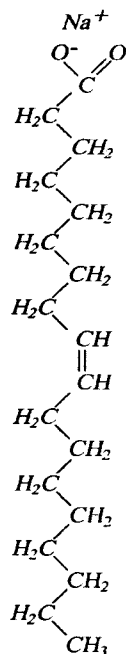


Şəkil 15. İonların hidratlaşması

edərək onları qəfəsdən qoparırlar. Nəticədə bu ionlar hidratlaşmış halda tədricən məhlula keçirlər (şəkil 15).

Tərkibində su ilə qarşılıqlı təsirə girərək ionlaşa bilən karboksil və amin turşuları olan su eyni zamanda bir çox sadə üzvi birləşmələri özündə həll edir. Suda yaxşı həll olan digər sinif maddələr sırasına polyar qrupları olan şəkərlər, spirtlər, aldehidlər və ketonlar kimi üzvi birləşmələr daxildirlər. Bu maddələrin suda həll olması su molekullarının şəkərlərin və spirtlərin hidrosil, aldehidlərin və ketonların karboksil qrupları ilə hidrogen rabitələri yaratması ilə əlaqədardır.

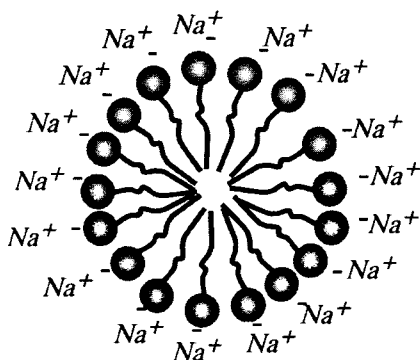
Suda dispersiyaya uğrayan tərkibinə həm hidrofob, həm də hidrofilyar qruplar daxil olan maddələr hesab olunur.



Şəkil 16.
Natrium-oleat

Hidrofillik və hidrofobluq, ümumiyyətlə, maddələrin və onların səthlərinin dispers mühit olan su ilə molekulyar qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyini xarakterizə edir. Hidrofillik verilmiş maddənin səthinin su ilə sərbəst rabitə enerjisinin qiymətilə təyin olunur. Bütün maddələrin hamısının cüzi də olsa hidrofillikləri olduğundan hidrofob maddələrə çox kiçik hidrofilliyə malik olan maddələr kimi baxmaq lazımdır. Doğrudan da, karbohidrogenlərdən hətta parafinin ən çox hidrofobluğa malik olan səthi az da olsa, su molekullarını adsorbsiya edir. Hidrofobluq və hidrofillik anlayışları yalnız fazalara yox, eyni zamanda ayrı-ayrı molekullara, atomlara, ionlara və s. hissəciklərə də aid oluna bilər. Molekulların yüklənmiş qrupları hidrofildirlər. Tərkibində hidrofob fraqmentlər olan molekulların suda həll olmasını məhz belə qruplar təmin edirlər. Molekullarda olan hidrofob qruplar, məsələn, karbohidrogenlər onların suda həll olmasını azaldırlar. Nəticədə, hidrofil və hidrofob qrupların su molekulları ilə qarşılıqlı təsirlərinin balansı maddənin suda həllolma qabiliyyətini müəyyənləşdirir. Həm hidrofob, həm də hidrofil qrupları daxil olan maddələr amfopatik birləşmələr adlanırlar. Belə birləşmələrə misal olaraq uzun zəncirli olein turşusunun natrium duzunu göstərmək olar (şəkil 16).

Uzun karbohidrogen zənciri hidrofob olduğundan və suda həll olmadığından natrium-oleat suya keçərək praktiki olaraq həqiqi molekulyar məhlul əmələ gətirə bilmir. Lakin natrium-oleat suda asanlıqla dispersiyaya uğrayır. Bu zaman su ilə kontaktda olub, onunla qarşılıqlı təsirdə olan mənfə yüklənmiş hidrofil karboksil qrupları və sudan



Şəkil 17. Mitselin əmələ gəlməsi

aralanan (gizlənən) hidrofob, qeyri-polyar karbohidrogen zənciri daxil olan aqreqatlar əmələ gəlir (şəkil 17).

Mitsellər adlanan bu növ aqreqatlar mənfi yükləndiklərindən və bir-birini itələdiklərindən suda asılmış halda bərabər paylanırlar. Belə aqreqatlarda (mitsellərdə) qeyri-polyar hidrofob qrupların xarakterik yerləşməsi onları əhatə edən su molekullarının bir-biri və həllolan maddənin hidrofil karboksil qrupları ilə hidro-gen rabitələri yaradaraq karbohidrogen zəncirlərini mitsellərin daxilinə itələməsi, yəni yerdəyişməyə məcbur etməsi ilə əlaqədardır. Su mühitində qeyri-polyar molekulların və ya qrupların bu cür itələnməsi hidrofob effekt adlanır. Su molekulları digər su molekullarına və onlarla hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilən qruplara, məsələn, natrium-oleatda karboksil qruplarına hərisdirlər, qeyri-polyar karbohidrogen zəncirinə isə həris deyillər. Amfipatik molekulların hidrofob fraqmentlərinin belə aqreqatların daxilində çox yaxınlaşması və birləşməsi prosesində həmin qruplar bir-birləri ilə hidrofob qarşılıqlı təsir adlanan qarşılıqlı təsire girirlər. Əslində bu hidrofob qarşılıqlı təsirlər adi fiziki Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirlərdir və su molekullarının bir-biri və polyar qruplarla mümkün qədər çox hidrogen rabitələri yaratmaq istəmək meylini xarakterizə edir. Məhz su molekullarının bu xassəsi mitsellərin əmələ gəlməsinin və stabilliyinin əsas səbəbidir. Hüceyrələrin bir çox komponentləri, məsələn, fosfolipidlər, zülallar və nuklein turşuları amfipatik xassələrə malikdirlər və su məhlullarında onların qeyri-polyar hidrofob hissələri sudan izolə olunmuş quruluşlar yaratmağa çalışırlar. Amfipatik lipid molekullarının mitsel formalı quruluşunun yaranması bioloji membranların əsasını təşkil edir.

Qeyri-polyar maddələrin məsələn, karbohidrogenlərin suda pis həll olması bu növ maddələrin su mühitinə çox kiçik hərisliyə malik olması ilə əlaqədardır. Karbohidrogenlərin suda müşahidə olunan çox böyük mənfi həllolma entropiyası

($\Delta S < 0$) göstərir ki, karbohidrogen molekulunu suya daxil etdikdə su bu molekulun yaxın ətrafında strukturlaşır, başqa sözlə sistemdə tarazlıq entropiyası kiçik olan buzaoxşar quruluşa yaxınlaşır. Bunu asanlıqla başa düşmək olar. Doğurdan da, buzabənzər quruluş nisbətən çox seyrək və kiçik koordinasiya ədədinə malik olduğundan karbohidrogen molekulunu onun quruluşundakı boşluqlara molekulaları arasında hidrogen rabitələri olmayan maye suyun quruluşuna nisbətən daha asanlıqla daxil olur. Bu zaman karbohidrogen molekuluna qonşu olan su molekulalarının koordinasiya ədədi artır və su molekulunu–su molekulunu rabitələri saxlanılmaqla zəif karbohidrogen molekulunu–karbohidrogen molekulunu rabitəsi qırılır. Sonra isə güclü karbohidrogen molekulunu–su molekulunu rabitəsi yaranır. Bu isə karbohidrogen–su rabitəsinin enerjisi qədər enerji qazanılmasına və entropiyanın azalmasına gətirib çıxarır. Eyni zamanda qeyd edək ki, suyun sıx quruluşa malik oblastında karbohidrogen molekulunun yerləşdirilməsi yeni enerjetik əlverişli kontaktın yaranması ilə nəticələnir.

Bu zaman böyük enerjili su–su kontaktı enerjetik cəhətdən əlverişli olan karbohidrogen rabitəsi ilə əvəz olunur. Ona görə də karbohidrogenlər suya daxil edildikdə onlar suyun daha strukturlaşmış oblastlarında həll olaraq sistemin entropiyasını azaldırlar. Yuxarıda qeyd olunan mülahizələr hidrofob effekt və hidrofob qarşılıqlı təsirlər adlanan proseslərin nəzəri əsasını təşkil edirlər.

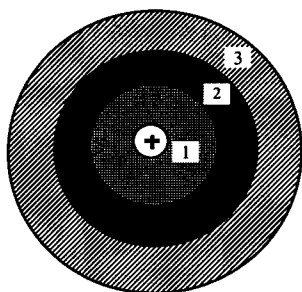
Həllolan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün solvatasiya (həlledici su olduqda hidratasiya) adlanan kəmiyyətdən istifadə olunur. Elektrostatik qüvvələrin uzaq məsafələrə təsir xassəsinə görə ion qrupları olmayan maddələrin hidrotasiyası proseslərindən fərqli olaraq ion hidratlaşması prosesi müstəsna hal təşkil edir. Maddənin molekulunda ionun olması nəticəsində yaranan bu qarşılıqlı təsirlər digər qarşılıqlı təsirləri istisna etməyərək sadəcə

onlara əlavə olunur.

Elektrolit məhlullarında su molekullarının protonlarının kimyəvi sürüşməsinin tədqiqi göstərir ki, yük iondan onu əhatə edən su molekullarına, yəni hidrat örtüyünə köçürülərək yenidən paylanır. İonun su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı suda hidrogen rabitələri qırılır, mühit polyarlaşır və su molekullarının oksigeni ilə ion arasında elektrostatik və elektrostatik olmayan qarşılıqlı təsirlər baş verir. İonların hidratlaşması nəzəriyyəsi bir sıra tədqiqatçılar (Frenk, Samoylov və s.) tərəfindən yaradılmış və inkişaf etdirilmişdir.

Samoylov məhlulda ionun ətrafında müəyyən oblastı götürmüş və onun quruluşunun dəyişməsinə zamandan asılı olaraq izləmişdir. O, göstərmişdir ki, hidratasiya zamanı sistemdə: 1) ionların ola biləcəyi həcm azalması, 2) ionun ətrafındakı bir və ya bir neçə örtük layının yüklüklərinin azalması, 3) ionun elektrik sahəsinin təsiri ilə suyun polyarlaşması hesabına sistemin entropiyası azalır.

İonun suyun quruluşunu təhrif etməsi isə bu effekti, yəni entropiyanın azalmasını tarazlaşdırır. Elektrolitdə ionun ətrafında üç örtüyün olduğu qəbul olunur: 1) rabitə əmələ gətirən bağlı su, 2) strukturu təhrif olunmuş su, 3) ionun təsiri ilə cüzi olaraq polyarlaşmış normal su (şəkil 18).



Şəkil 18. İonun hidratlaşma təbəqələri

İonun dağıdıcı təsiri 1 və 2 örtüklərinin bir-birinə nisbətən vəziyyətindən asılıdır. Aydınır ki, ionun strukturlaşdırıcı və ya destrukturlaşdırıcı olması keyfiyyət xarakteri daşıyır. Müəyyən olunmuşdur ki, radiusu K^+ ionunun radiusundan böyük olan kationlar, həmçinin Flüor (F^-) və hidrosil (OH^-) ionlarından başqa bütün anionlar

suyu destrukturlaşdırırlar. Su molekulunun ionunun yanında yaşama müddətini τ ilə, iki su molekulunun bir yerdə olma müddətini isə $\tau_0 (\approx 2 \cdot 10^{-10})$ işarə edərək Samoylov hesab etmişdir ki, əgər $\tau/\tau_0 > 1$ olarsa ion strukturlaşdırıcı, $\tau/\tau_0 < 1$ olduqda isə o destrukturlaşdırıcı xassəsinə malikdir.

Samoylov strukturlaşdırıcı ionun hidratlaşmasını müsbət, destrukturlaşdırıcı ionun hidratlaşmasını isə mənfi hidratlaşma adlandırmışdır.

Tutaq ki, τ/τ_0 nisbəti eksponensial xarakter daşıyır:

$$\frac{\tau}{\tau_0} \approx \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

Burada ΔE -su molekullarının mübadilə aktivləşmə enerjisi, T -mütləq temperatur, k -Boltsman sabitidir. Nəzəri olaraq τ/τ_0 0-dan ∞ -a qədər dəyişə bilər. Əgər $\tau/\tau_0 \rightarrow \infty$ -a bərabər olarsa, onda su ionla sərt bağlı olur. Təmiz su üçün $\Delta E = 4,5 \text{ kkal}$ olur. Temperatur artdıqca τ/τ_0 nisbəti azalır, ionun öz ətrafında saxladığı su molekullarının sayı azalır. Cədvəl 2-də ion radiusları və τ/τ_0 nisbəti verilmişdir.

Cədvəl 2

İon	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	F^-
İon radiusu, Å	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65	1,81	1,90	2,20
$\frac{\tau}{\tau_0}$	1,33	1,13	0,86	0,80	0,78	0,93	0,90	0,90

Ümumiyyətlə ionlar daxil edilmiş maddənin molekulunun E_{tam} enerjisini iki enerjinin cəmi kimi göstərmək olar :

$$E_{tam} = E_0 + E_C \quad (2)$$

Burada E_0 - izolə edilmiş molekulun enerjisi, E_C - solvatlaşma və ya hidratlaşma enerjisidir. Solvatlaşma enerjisi öz növbəsində həllolan və həlledici molekulaları arasındakı elektrostatik E_{el} qarşılıqlı təsir enerjisinin, onların arasındakı E_{vdv} Van-der-Vaals enerjisinin və həlledicidə həllolan maddənin molekulalarını yerləşdirmək üçün lazım olan boşluğu əmələ gətirmək üçün lazım olan E_δ -enerjisinin cəmi kimi göstərilə bilər:

$$E_C = E_{el} + E_{vdv} + E_\delta \quad (3)$$

Qeyd etmək lazımdır ki, E_C -enerjisinin təcrübədən tapılması mümkün olmadığından onu yalnız məlum modellər çərçivəsində müəyyən klassik və kvant yaxınlaşmaları əsasında hesablamaq olar. Bununla əlaqədar maddələrin su ilə qarşılıqlı təsirlərini təcrübədə qiymətləndirmək üçün bərk halda olan bu maddələrin suya, sudan qaz fazasına, su mühitindən üzvi həlledici mühitinə və müəyyən strukturlu su mühitindən digər strukturlu su mühitinə keçməsi zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi tədqiq olunur. Bu keçid proseslərinin tədqiqi zamanı belə bir fikir formalaşmışdır ki, qeyri-polyar həlledicilərdə yüksək, suda isə çox kiçik həllolma qabiliyyətinə malik olan maddələri hidrofob, qeyri-polyar həlledicilərdə çox kiçik, suda isə yüksək həllolma qabiliyyətinə malik olan maddələri hidrofil maddələr adlandırmaq olar. Xüsusi halda tenford hidrofobluğun ölçüsü kimi maddənin sudan qeyri-polyar həllediciyə keçməsi üçün lazım olan sərbəst enerjinin qiymətini qəbul etmişdir. Bu enerjinin işarəsi tədqiq olunan maddənin hidrofobluğunu və ya hidrofilliyini təyin edir.

§9. Bioloji sistemlərdə suyun halı və yürüklüyü

Suyun və su məhlullarının strukturunu tam təsvir etmək olduqca çətinidir. Suyun bioloji sistemlərdəki halının tədqiqi

onu xarakterizə edən parametrlərin təmiz suyu xarakterizə edən parametrlə müqayisəsi əsasında qurulmuşdur. Məsələn, bir sıra tədqiqatçılar tərəfindən belə parametr kimi su molekulunun buzun quruluşunda kvazitarazlıq halında orta yaşama müddəti (τ) və təmiz suda τ_{su} yaşama müddətləri götürülür. Qeyd edək ki, $\tau_g \sim 10^{-5} san$, τ_{su} isə $10^{-11} san$ tərtibindədir.

Suyun strukturunun və ya halının ani şəklini çəkmək üçün ən yüksəksürətli hesab olunan infraqırmızı və Raman spektroskopiyası metodlarından istifadə olunur, bu metodların köməyi ilə suda olan hidrogen rabitələrinin uzunluğu və valent bucaqları haqqında məlumatlar əldə olunur. Lakin NMR, EPR, dielektrik relaksasiya və termodinamik metodlar vasitəsi ilə su molekulları və su molekulları ilə suda həll olmuş maddənin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərin orta qiymətləri haqqında məlumatlar almaq olur. Müxtəlif bioloji sistemlərdə suyun halının və kinetik xarakteristikalarının orta qiymətlərinin bir sıra metodlarla (NMP, EPR, İQ və s.) tədqiqi suyun bu cür sistemlərdə yürüklüyünün təmiz suya nisbətən azaldığını göstərir.

Bioloji sistemlərdə (hüceyrələrdə, toxuma mayelərində, limfada və s.) suyun halının tədqiqindən alınan nəticələri izah etmək üçün əsasən üç modeldən istifadə olunur. Məsələn, nüvə maqnit rezonansı metodu vasitəsi ilə alınan nəticələri izah etmək üçün belə qəbul olunmuşdur ki, hüceyrədaxili suyun makromolekullara yapışmış çox kiçik hissəsinin (3%-dən az hissəsi) yürüklüyü azalmışdır və suyun bir hissəsi üçün $\tau_{bag} \sim 10^{-5} san$ tərtibində olur. Suyun yerdə qalan hissəsi isə özünü təmiz, həcmi su kimi aparır ($\tau_{su} \sim 10^{-11} san$). Su molekullarının bu iki hal arasındakı sürətli mübadiləsi nəticəsində protonların yaşama müddətinin orta qiymətinin kiçilməsi müşahidə olunur. Bu modeldə suyun müşahidə olunan relaksasiya müddəti

$$\frac{1}{T_2} = \frac{X}{T_{2b}} + \frac{1-X}{T_{2a}} \quad (4)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada T_2 -məhlulda suyun protonlarının spin-spin relaksasiya müddəti, X -makromolekula yapışmış su molekullarının miqdarı $(1-X)$ -sərbəst halda olan su molekullarının miqdarı, T_{2b} -bağlı, T_{2a} isə sərbəst su molekullarının spin-spin relaksasiya müddətidir. (4) tənliyində bir ölçülən kəmiyyət (T_2) və üç naməlum kəmiyyət (T_{2b} , T_{2a} , X) vardır. Bu modeldə X və $(1-X)$ kəmiyyətlərinin qiymətlərini tapmaq üçün T_{2b} və T_{2a} -nın qiymətlərini buz və təmiz su üçün məlum olan qiymətlərinə bərabər götürülməsi qəbul olunmuşdur. Bir sıra hallarda bu model özünü doğrultmuşdur.

(4) ifadəsində T_{2b} -ni tapmaq üçün X -in qiymətinin müstəqil olaraq müəyyən edilməsi tələb olunur.

Bir sıra tədqiqatçılar bioloji sistemlərdə yürüklüyü azalmış suyun miqdarını -15°C - də donmayan və bağlı su adlanan suyun miqdarına ($9\div 30\%$) bərabər götürməyi təklif etmişlər. Bu mülahizə bioloji sistemlərdə suyun kifayət qədər böyük hissəsinin yürüklüyünün azalması sayəsində xarakteristik τ zamanının $10^{-7}\div 10^{-8}$ san olduğunu qəbul edən ikinci modelə əsaslanır. Bu zaman suyun dipollarının bir-biri ilə və digər iondaşıyıcı qruplarla assosiasiya etməsi nəticəsində su molekullarının ümumi yürüklüyü azalır və sistemdə su molekullarının mövcud kvazitarazlıq vəziyyətində yaşama müddətləri artır.

Nəhayət, bioloji sistemlərdə suyun halını xarakterizə etmək üçün qəbul olunmuş və kontinual (kəsilməz) adlanan modelə görə hüceyrədaxili su, fiziki xarakteristikaları ilə bir-birindən fərqlənən çoxlu sayda hallara malikdir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, hal-hazırda suyun və su molekullarının fizikası kifayət qədər inkişaf etmədiyindən modellərin hər hansı biri təcrübədən alınan bütün nəticələri izah edə bilmir.

Beləliklə, bioloji sistemlərdə suyun fiziki xarakteristi-

kalarının tədqiqi göstərir ki;

a) hüceyrədəki su öz xassələrinə görə duru məhlullardakı sudan fərqlənir;

b) normal funksiya daşıyan hüceyrələrdə buzabənzər kvazikristallik su yoxdur;

c) bioloji sistemlərdə suyun az hissəsinin bağlı və çox hissəsinin sərbəst olması və bu hallar arasında su molekullarının mübadilə olunmasına əsaslanan modellər bir sıra parametrləri qiymətləndirmək üçün yaramırlar;

ç) bioloji sistemlərdəki suyun halı haqqında adekvat təsəvvürlər bir çox təqribi nəticələri izah etməyə imkan verən müxtəlif termodinamik hallar toplusunun olmasını qəbul edən kontinual modelə əsaslanır.

§ 10. Canlı orqanizmlərdə “bağlı” su və narkoz

Müasir elm inkişaf etdikcə tədricən suyun planetar rolu meydana çıxdı. Məlum oldu ki, su universal həlledici olmaqla yanaşı, canlı və cansız təbiətin çoxsaylı obyektlərinin ən vacib komponentlərindən biri rolunu oynayır. Maddələrin quruluşu haqqında molekulyar təsəvvürlərin inkişafı nəticəsində suyun praktiki olaraq bütün maddələrin hissəcikləri ilə rəbitə yarada bilməsinin, qarşılıqlı təsirdə ola bilməsinin səbəbləri izah olundu. Sonralar “bağlı” suyun möv-cudluğu kəşf olundu və bu suyun həm canlı orqanizmlərdə, həm də hidratlaşmış maddələrin – gilini, gipsin, sement daşının və bəzi seqneto-elektriklərin vacib fiziki xassələrinin meydana gəlməsində rolu müəyyən olundu.

Su canlı hüceyrələrdə həm yekun məhlul kimi, həm də substrakt kimi energetik metabolism proseslərində prinsipial rol oynayır. Bir sözlə su elə bir səhnədir ki, bu səhnədə bütün həyat fəaliyyəti oynanılır. Orqanizmdə olan suyun bir hissəsi onda həll olan maddələrlə və biopolimer makromolekullarının

səthi ilə həm hidrogen rabitələri, həm də ion-dipol qarşılıqlı təsirlər olması nəticəsində qismən “bağlı” halda olur. Bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində canlı orqanizmdə olan hissəciklərin konfiqurasiyaları, effektiv ölçüləri və çəkirləri dəyişir. Bu dəyişmələr onların xassələrinə və yerinə yetirdikləri tibbi-bioloji funksiyalara təsir göstərir. Məsələn, diametri $2,66 \text{ \AA}$ olan kalium ionları sinir sistemi hüceyrələrinin diametri $5 \text{ \AA}$ olan natrium kanalından keçə bilmir. Əslində isə su ilə qarşılıqlı təsirdə olan K^+ ionları hidratlaşır və onun effektiv ölçüsü böyüyür. K^+ ionunun diametrinin üzərinə su molekulunun diametrinin qiymətini ($2,8 \text{ \AA}$) əlavə etsək $[K^+ \cdot H_2O]^+$ kompleksinin diametri $5,46 \text{ \AA}$ olar. Hidratlaşmış natrium ionunun diametri isə $4,7 \text{ \AA}$ olduğundan hüceyrənin kanallarından sərbəst diffuziya edə bilər.

Canlı orqanizmin yerinə yetirdiyi funksiyaların fundamental əsası ilə əlaqədar olan narkoz və anesteziya ilə—yəni həssaslığın, o cümlədən ağrıya həssaslığın müvəqqəti yox olması ilə narkotik maddələrin hidratlarının kristallaşması arasındakı əlaqənin olmasının kəşfi (Polinq, 1961) göstərdi ki, hüceyrələrin bioloji molekullarına «bağlı» su bioloji proseslərin (biokimyəvi reaksiyaların) idarə olunmasında bu və ya digər şəkildə aktiv iştirak edir. Narkotik maddələrin təsiri ilə sanki sehrli çubuğun hərəkəti ilə həyat çayının axını—canlı hüceyrənin işi dayanır, sonradan isə tam bərpa olunur. Bu növ proseslərdə çoxhüceyrəli canlı orqanizmin hüceyrələrinin və ya onların ansanbllarının (sinir sisteminin, əzələ sisteminin, somatik sistemlərin) fəaliyyətinin bir-biri ilə ciddi korrelyasiya olunmuş şəkildə dayandırılması və qoşulması baş verir. Hüceyrənin aktiv fəaliyyətinin dayandırılması və qoşulması hər şeydən əvvəl kristallaşma prosesi, maddənin aqreqat

halının dəyişməsi, başqa sözlə, faza keçidi ilə əlaqədar olduğundan fiziki proses hesab oluna bilər. Narkoz hadisəsində «bağlı» suyun strukturunun dəyişməsinin fiziki proses olması həm də onunla təsdiqlənir ki, narkotik maddələr sırasında kimyəvi cəhətdən tam neytral olan təsirsiz qazlar da vardır (neon, argon, kripton, ksenon). Molekulyar fizika nöqtəyindən baxdıqda suyun bütün birləşmələr aləmi (hidratlar, məhlullar və onların çevrilmələri) hidrogen rabitələri və su molekulları ilə digər maddələrin hissəcikləri arasındakı ion-dipol qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə idarə olunur. Bu nisbətən zəif qarşılıqlı təsir qüvvələri və onların dəyişmələri su molekullarının külli miqdarda maddələrin hissəcikləri ilə müxtəlif birləşmələr əmələ gətirməsini və faza keçidlərinin baş verməsini təmin edirlər. Məsələn, su məhlullarında molekulların düzülüşündəki yaxın nizamın pozulması hesabına mayədə fazalara ayrılma – faza keçidləri baş verir. Bu zaman müəyyən şəraitdə maye hər biri müxtəlif komponentlərlə zəngin iki fazaya ayrılır. Çox güman ki, orqanizmdə belə fazalara ayrılma, komponentlərin müxtəlif fazalarda cəmlənməsi prosesi kəsilməz olaraq gedir. Belə fazalara ayrılan sistemlərdən aminlərin, fosfatların, efirlərin və s. bioloji aktiv maddələrin sulu məhlullarını göstərmək olar.

Hidrat komplekslərin strukturlarında baş verən dəyişikliklər və onlarda su molekullarının rabitə növü orqanizmdə gedən bütün biokimyəvi proseslərə öz güclü təsirini göstərir.

Qeyd olunduğu kimi Polinqə görə anestetiklərin təsiri ilə hidrat komplekslərinin xassələrinin dəyişməsi narkoz hadisəsinə gətirib çıxarır. Anestetiklərin, əzələ və sinirlərə iflic təsir göstərən zəhərlərin, narkotiklərin və qalyusino-genlərin təsirlərinin əsas qanuna uyğunluqlarının təhlili göstərir ki, bütün hallarda hüceyrələrin aktiv fəaliyyətinin dayandırılması və qoşulmasının əsas universal mexanizmi sistemin fazalara ayrılması reaksiyası ilə əlaqədardır.

Bir çox maddələr: oksigen, azot, hidrogen, təsirsiz qazlar

və o cümlədən müxtəlif anestetiklər, analgetiklər, antidepressantlar və s. canlı orqanizmdə təqribən eyni fizioloji reaksiyalar yaradırlar. Bu maddələrin əksəriyyəti inert maddələr olmayıb insan orqanizmindəki bioloji molekullarla qarşılıqlı təsirdə olaraq müxtəlif rabitələr yaradırlar. Lakin qeyd olunduğu kimi təsirsiz qazlar heç vəchlə kimyəvi reaksiyaya girmirlər. Belə halda, maddələrin narkotik təsirinin mexanizminin əsasında başlanğıc olaraq nəyin, bu maddələrin özlərinin, yoxsa onların təsiri ilə orqanizmdə olan digər maddənin müəyyən reaksiyalarda iştirakının durduğu sualı meydana çıxır. Bu problemi həll etmək üçün olunan cəhdlər 100 ildən çox davam etmişdir.

Məlumdur ki, anestetiklərin funksiyası yalnız sinir sisteminə olan təsirlə bitmir, onlar orqanizmin bütün elementlərinə təsir göstərərək onları müvəqqəti olaraq sıradan çıxarırlar. Ona görə də anestetiklərin təsirinin mexanizmi onların və bioloji molekulların hər hansı ümumi xassələrinə əsaslandığını gözləmək olar.

Maddələrin orqanizmdə narkotik təsinə aid ilk nəzəriyyə XX əsrin əvvəllərində Mayer və Overton tərəfindən verilmişdir. Bu nəzəriyyədə inert qazların narkotik təsiri onların hüceyrə membranında həllolma qabiliyyəti ilə əlaqələndirilir. Hüceyrə membranlarının fəaliyyətində lipidlərin çoxlu sayda funksiyalarından biri hüceyrənin daxili mühiti ilə hüceyrəxarici məhlullar arasında dielektrik izolyasiyası yaratmaqdır. Qalvaninin təcrübələrinin nəticələrinin təhlili göstərdi ki, sinir (əsəb) impulsları xalis elektrik təbiətlidir və onların çox uzun hüceyrə olan aksonlar boyu yayılması müəyyən mənada elektrik siqnallarının cərəyan xəttləri ilə yayılmasına bənzəyir. Lakin sinir xüsusi növ xəttidir, bu xəttin həm daxili, həm də xarici hissəsi elektrolitlə (sulu məhlulla) doldurulmuşdur. Ötürülən siqnalın itkisinin az olması üçün sinir lifləri lipid örtükləri ilə əhatə olunmuşdur. Mayer və Overton hesab etmişlər ki, narkotiklərin, məsələn, ksenonun bu

örtüklərdə həll olması nəticəsində onların dielektrik xassələrini pisləşdirir. Nəticədə impuls hüceyrələrarası mühitdə səpilir: ya tamamilə itir, ya da mərkəzi sinir sisteminə digər aksonlar boyu yayılan müxtəlif fazalarda gəlir. Bu iş mərkəzi sinir sistemi ilə orqanizmin periferik hissələri arasındakı əlaqənin itməsinə, yəni anesteziya halının yaranmasına səbəb olur. Qeyd edək ki, hal-hazırda da anesteziyanın lipid nəzəriyyəsi narkoloji tədqiqatların əsaslarından biri kimi qalmaqdadır. Məsələn, məşhur toksikoloq və narkoloq Lazarev (1936) belə nəticəyə gəlmişdir ki, maddələrin narkotik təsiri ilə onların molekullarının polyarlığı arasında tərs mütənəsiblik möv-cuddur. Bu nəticə inert qazların narkotik təsirinin kəşfini qabaqlamışdır. Fransız alimi Ferqyusson özünün narkozun termodinamik nəzəriyyəsinə inert qazları fiziki anestetiklər adlandırmışdır.

Deyilənlərin fonunda iki dəfə Nobel mükafatı laureatı Laynus Polinqin (1961) narkozun lipid nəzəriyyəsini tənqid etməsi çox gözlənilməz olmuşdur.

Polinq öz nəzəriyyəsində lipidlərin elektrik izolyasiya xassələrinin onlarda həll olan təsirsiz (inert) qazların təsiri nəticəsində praktiki olaraq dəyişmədiyi təcrübi faktlara əsaslanmışdır. Daha sonra, inert qazların təsiri ilə lipidlərdə hər hansı yeni fazanın əmələ gəlməsi haqqında təcrübi nəticələrin olmaması Polinqin bu fikrini daha da möhkəmlətdi. O, hesab edirdi ki, anesteziyada membranın izolyasiya xassələrinin radikal dəyişməsinə yalnız lipidlərdə baş verə biləcək faza çevrilmələri ilə izah etmək olar.

Sonralar anesteziyanın lipid nəzəriyyəsinin müxtəlif variantları irəli sürülmüşdür. Məsələn, irəli sürülən hipotezlərdən birinə görə anestetiklər membranın ikiqat lipid layının qalınlığını ($\sim 50 \text{ \AA}$) dəyişir və bu da yuxarıda qeyd olunan mexanizmlə narkoza gətirib çıxarır. Əvvəllər bu ideyanı təcrübi olaraq yoxlamaq mümkün olmamışdır, lakin

sonralar nüvə maqnit rezonansı (HMR) vasitəsilə göstərilmişdir ki, anestetiklərin təsiri ilə membranın qalınlığı praktiki olaraq dəyişmir. Əgər anestetiklərin təsiri ilə lipidlər öz xassələrini köklü dəyişmirlərsə, onda hüceyrənin hansı elementin təsiri ilə öz xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdirir?

Polinq hesab etmişdir ki, hüceyrənin bu elementi sudur. Hüceyrələrdən mərkəzi sinir sisteminə ötürülən siqnalların ünvana çatmamasına və ya digər hüceyrələrdən gələn siqnallarla sinfaz olmamasına səbəb olan hüceyrə elementi sudur. Qeyd edək ki, suyun anesteziyadakı aktiv rolu haqqında fikirlər əvvəllər də olmuşdur, lakin kifayət qədər təcrübi faktların olmaması bu ideyaların ikinci plana keçməsinə səbəb olmuşdur. Bunlardan ən önəmlilərindən məşhur Sovet fizioloqu D.N.Nasonovun ideyalarını misal göstərmək olar. Orqanizmin xarici təsirlərə reaksiya verməsinin (əzələ aktivliyi, sinir aktivliyi, narkoz və s.) səbəblərini izah etmək üçün Nasonovun verdiyi postulat ondan ibarətdir ki, hüceyrədaxili suyun hamısı və ya praktiki olaraq hamısı “bağlı” və ya “strukturlaşmış” şəkildədir. Odur ki digər maddələrin belə suda həllolma qabiliyyəti hüceyrədaxili bəzi faktorların təsiri ilə azala bilər. Hüceyrənin «qida» maddələrinə ehtiyacı olduqda, yəni «ac» olduqda (belə demək mümkün olarsa), “bağlı” suyun spesifik strukturu hesabına maddələrin yüksək həllolma qabiliyyəti təmin olunur. Bu modeldə hüceyrələrdə baş verən ən sadə reaksiyalar – qida maddələrinin udulması (qəbul edilməsi) və lazımsız maddələrin (şlakların) orqanizmdən uzaqlaşdırılması onların hüceyrədaxili suda həllolma qabiliyyətlərinin bu suyun strukturundan hipotetik asılılığı ilə əlaqələndirilir. Bu hipotezin düzgünlüyünün yoxlanılması naməlum parametrlərin çox olması nəticəsində mümkün olmamışdır. Hətta XX əsrin 60-cı illərində yeni membran nəzəriyyəsi formalaşmışdır. Bu nəzəriyyədə hüceyrədaxili suyun strukturu haqqında yuxarıda

qeyd olunan fikirlərin əksinə olan təsəvvürlər inkişaf etdirilmiş və təcrübi əsaslandırılmışdır. Məsələn, hesab olunmuşdur ki, hüceyrədaxili protoplazmadakı suyun xassələri adi suyun xassələri ilə eynidir və maddələrin membrandan keçməsi xüsusi membran nasosları vasitəsilə baş verir.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, Polinqin (1961) anestetiklərin su ilə qarşılıqlı təsirinin spesifik xüsusiyyətlərinə əsaslanan ümumi anesteziya nəzəriyyəsi o zamanlar müəyyən qədər qeyri-adi səslənmişdir.

Bu nəzəriyyənin əsasında anestetiklər ilə su molekullarının klatrat qarşılıqlı təsirlər adlanan xüsusi qarşılıqlı təsirlər haqqında təsəvvürlər durur. Bu təsəvvürlərin düzgünlüyünü təcrübi olaraq qaz hidratlarının kristallaşması prosesində yoxlamaq mümkün olmuşdur. Bu sinif maddələrdən biri olan xlorun $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tərkibili qaz hidratı, hələ çox əvvəl Devi tərəfindən (1803) alınmışdır. Qeyd edək ki, qaz şəklində olan bütün anestetiklər o cümlədən, oksigen, azot, ksenon, arqon və s. qaz hidratlar üçün xarakterik olan bu növ kristallar əmələ gətirirlər. İlk dəfə inert qazların su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsindən onlara kristal hidratlarının əmələ gəlməsini 1896-cə ildə fransız fiziki Viyon müşahidə etmişdir. Lakin inert qazların su ilə qarşılıqlı təsirə girməsi nəticəsində prinsipcə yeni özünəməxsus xassələrə malik olan maddələrin əmələ gəlməsi faktı anesteziyanı izah etmək üçün kifayət deyil. Əslində ən maraqlısı Polinqin müəyyən etdiyi qanunauyğunluqdur: Heyvanlarda (siçanlarda) müəyyən dərəcədə anesteziya yaratmaq üçün lazım olan parsial təzyiq anestetik kimi istifadə olunan maddənin hidratının 0°C -dəki kristallaşma təzyiqi ilə düz mütənasibdir.

Müəyyən olunan bu empirik qanunauyğunluğun bir sıra suallara cavab verməsinə baxmayaraq orqanizmin daxilində anestetiklə suyun qarşılıqlı təsirinin anesteziya hadisəsinə necə gətirib çıxarmasının səbəbələrini izah edə bilmir. Buna görə özünün anesteziya nəzəriyyəsini qurmaq üçün Polinq əlavə bir

hipoteza irəli sürməyə məcbur olmuşdur. Bu hipotezə görə, bioloji aktiv molekullar «hidrat mikrokristal» adlanan su layı (təbəqəsi) ilə əhatə olunmuşdur və anestetikin təsir effekti bütövlükdə onun bu təbəqənin xassəsinə təsirlə əlaqədardır.

Polinqin nəzəriyyəsindən oksigen hidratının 0°C -də kristallşma təzyiqi hesablanmış və göstərilmişdir ki, bu təzyiq $P \geq 12$ atm. olmalıdır (adı su 0°C -də təzyiq 1 atm. olduqda kristallaşır). Digər tərəfdən məlumdur ki, narkoz hadisəsi təqribən bir tərtib aşağı təzyiqdə (1,7 atm.) baş verir. Eyni zamanda insan bədəninin temperaturunun 0°C yox, 36°C olduğunu da nəzərə almaq lazımdır. Bu temperaturda (36°C) isə kristall hidrat ya əmələ gəlmir, ya da onun əmələ gəlməsi üçün 100 atmosferdən çox təzyiq tələb olunur. Ona görə də orqanizmdə qaz hidratlarının fərdi kristallarını müşahidə etmək ehtimalı yoxdur. Anesteziya problemini klatrat hidratları ilə bağlayan Polinq bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün çox vacib bir təcrübi fakta müraciət edir. Təcrübədən məlum olduğu kimi bir sıra qaz qarışıqları hidratlarının dağılması təmiz maddələrin kristall hidratların dağılma temperaturundan daha böyük temperaturlarda baş verir. Qaz hidratlarının dağılma temperaturunun belə artması effekti «köməkçi» qaz effekti adlandırılmışdır. Bir qaz digər qazın hidratının ümumi dayanıqlığına kömək edir. Məsələn, xloroformun hidratının dağılma temperaturu ksenonun təsirlə $15-20^{\circ}\text{C}$ artır (təmiz ksenonun hidratının dağılma temperaturu 0°C tərtibindədir). Bu əlavə təcrübi fakta əsaslanaraq aşağıdakı daha bir hipotez irəli sürülmüşdür: narkoz hadisəsi çox güman ki, anestetik maddələrin molekullarının kəllə (beyin) daxili mayədə həll olmuş amin turşularının və digər maddələrin hidrat təbəqələrinə göstərdikləri stabilləşdirici təsirlə əlaqədardır.

Bu stabilləşdirici təsir özünü uyğun hidrat təbəqələrinin dağılma temperaturlarının artmasında, yəni «möhkəmliliklərinin» artmasında biruzə verir. Bu zaman bu strukturlar

«sementlənilər», nəticədə hidratlaşmış amin turşularının, zülalların və s. orqanizmdə müəyyən funksiyaları yerinə yetirmək üçün lazım olan sterik şərait o dərəcədə təhrif olunur ki, fermentativ biokimyəvi reaksiyalar ya yavaşyırlar, ya da tamamilə dayanırlar. Bu isə hüceyrənin fəaliyyətinin dayanmasına gətirib çıxarır.

Ksenon kimi maddələrin təsiri ilə klatrat strukturların stabilləşməsi qaz hidratlarının yumşaq və onlarda çoxlu sayda boşluqların olması ilə izah olunur. «Köməkçi» qazın (ksenonun, kriptonun) molekulaları həmin boşluqları doldururlar və strukturun stabilləşməsinə səbəb olurlar. Aydındır ki, klatrat tipli hidrat örtükləri amin turşularının və kiçikmolekullu birləşmələrin ətrafında əmələ gəlirlər. Belə örtüklər eyni zamanda zülalların hidrofob amin turşuları qalıqları ətrafında yaranırlar. Belə qruplardan lizində alkilammoniy, asparaqində və qlütamində alkilkarboksil qruplarını və s. göstərmək olar. Polinqə görə bu vacib funksional qrupların yaranmış klatrat tipli hidrat örtüklərinin dağılması 25°C ətrafında baş verməlidir. Bu nöqteyi-nəzərdən anestetik maddələrin təsirlə bu örtüklərin stabilliyinin artması temperaturun azalmasına analogidir. Orqanizmin narkoz halının beyinin temperaturunun 27°C -ə qədər soyutduqda baş verməsinə Polinq anesteziyanın hidrat nəzəriyyəsinin dolayı yolla olsa da təsdiqi kimi baxmışdır. Polinq hesab etmişdir ki, həyat fəaliyyəti üçün çox vacib olan hidrat mikrokristallarını müşahidə etmək üçün bioloji vacib maddələrin məhlulda molekulyar kütlələrini ultrasentrifuqa metodundan istifadə etməklə təyin etmək lazımdır. Bu metodun tətbiqi nəticəsində müəyyən olmuşdur ki, DNT-nin hər bir elementar monomeri özü ilə 50 su molekulunu birləşdirir və nəticədə DNT-nin su təbəqəsi (hidrat mikrokristalı) makromolekulun effektiv diametrini

$20 \text{ \AA}$ -dən (su olmadıqda) sulu məhlulda $29 \text{ \AA}$ -ə qədər böyüdü.

DNT-nin hidrat örtüyünün birbaşa tədqiqi nüvə maqnit

rezonansı (NMR) metodu ilə həyata keçirilmişdir (1965). Nəmliyi 100 q quru DNT-ya 30-50 q su düşən nümunənin tədqiqi göstərmişdir ki, DNT ilə bağlı olan su-yun spektri kristalhidratların spektrinə, spektral sabitlərin qiymətləri isə bəzi kristallik bərk cisimlərə xas olan diffuziya tipli intensiv molekulyar hərəkətlərə uyğun gəlir.

Nüvə maqnit rezonansı metodu fırlanan cisimlərin, məsələn, fırıfırının fırlanma oxunun istiqamətini dəyişməz saxlamaq xassəsindən istifadə edir. Belə fırlanan «cisimlərə» misal olaraq məxsusi fırlanma momentinə, spin momentinə malik olan hidrogen, karbon, azot, fosfor və s. atomlarının nüvələrini göstərmək olar. Məşhur Larmor teoreminə görə xarici ağırlıq qüvvələrinin təsiri ilə fırıfıra bu qüvvələrin istiqamətləri ətrafında presessiya edir və presessiyanın tezliyi təsir edən qüvvə ilə düz mütənasib olur.

Presessiya edən atom nüvələri üçün ən çox hiss olunan xarici qüvvə rolunu maqnit sahələri oynayırlar. NMR metodunda əsas ideya xarici bircinsli sabit maqnit sahəsində yerləşdirilmiş nümunənin istənilən yerində presessiyanın tezliyini çox dəqiqliklə ölçməkdir (təyin etməkdir). Nümunədəki maqnit sahəsi yalnız sabit maqnitin yaratdığı xarici sahədən ibarət olmur. Xarici sahədən başqa lokal sahələr adlanan daxili sahələr mövcuddur. Bu sahələri atom nüvələrinin maqnit momentləri yaradır. Lokal sahələrin qiymətləri bir sıra faktorlardan, o cümlədən, maddənin aqreqat halından asılıdır. Maddənin maye fazasında (məsələn, suda) molekullar xaotik olaraq fırlanırlar. Bu fırlanma nəticəsində onların yaratdıqları lokal maqnit sahələri də xaotik olaraq fluktuasiya edirlər. Nüvələrin maqnit momentlərinin qarşılıqlı təsirləri tamamilə bir-birlərini kompensə edirlər, başqa sözlə, fiksə olunmuş nüvənin olduğu yerdəki lokal maqnit sahələrinin orta qiyməti sıfıra bərabər olur. Maddənin bərk halında (məsələn, buzda) molekullar bir-birlərinə nəzərən fiksə olunmuş olurlar və onlar fırlanma və irəliləmə hərəkətində

olmadığından lokal sahələrin orta qiyməti sıfıra bərabər olmur. Beləliklə, bərk cisimlərdə nüvələr xarici maqnit sahəsi ilə yanaşı lokal sahələrin də təsiri altında olurlar. Belə halda nümunə mürəkkəb bir maqnit «relyefilə» xarakterizə olunacaqdır. Relyefin «qabarıq» hissəsində yekun maqnit sahəsi xarici maqnit sahəsindən böyük (lokal sahə ilə xarici sahə eyni istiqamətdə olduqda), «çökəklik» hissəsində isə yekun sahə xarici maqnit sahəsindən kiçik (lokal sahə ilə xarici sahə eyni istiqamətdə olmadıqda) olacaqdır. Lakin «relyefin» orta səviyyəsi böyük dəqiqliklə xarici maqnit sahəsinin qiymətinə bərabər olacaqdır. Nüvə maqnit rezonansı spektrlərinin tədqiqi maye halda qeyd olunan yeganə presessiya tezliyi əvəzinə bərk halda spinlərin bütün presessiya tezlikləri toplusunu fiksə etməyə imkan verir. Maye və bərk halda nüvə maqnit rezonansı spektrlərinin o qədər fərqlənilirlər ki, (1000 dəfələrlə) maddənin kristallaşmasını və əriməsini fiksə edən etibarlı paramtr kimi götürülə bilər.

Maraqlıdır ki, su molekullarında maqnit momentinə yalnız protonlar malikdirlər, oksigen atomunun həm kütlə ədədi, həm də sıra nömrəsi cüt ədəd olduğundan onun nüvəsinin spin momenti və maqnit momenti yoxdur. Bir protonun digər proton olduğu yerdə yaratdığı ən böyük lokal maqnit sahəsi 10 ersted tərtibində olur. Beləliklə, intensivliyi 10000 *ersted* olan xarici maqnit sahəsinə gətirilən buz maqnit sahələrinin mürəkkəb daxili paylanması ilə xarakterizə olunacaqdır. Maqnit sahəsi 10000 ± 10 *ersted* intervalında, mərkəzi 10000 *ersted* olan xəttin eni isə təxminən 20 *ersted* intervalında dəyişəcəkdir. Əgər NMR-in işçi tezliyi (rezonans tezliyi) sahənin ($H_{or}=10000$ *ersted*) qiymətinə uyğundursa,

yəni $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \gamma H_0 = 42,6 \text{ MHz}$ olarsa (burada γ protonun

hiromaqnit nisbətidir), onda xarici sahəni kiçik sürətlə udma signalından keçməklə bütün tezlik intervalında radiotezlikli

enerjisinin udulmasını müşahidə etmək olar. Bu udulma nüvələrin spin enerji səviyyələri arasında baş verən keçidlərlə əlaqədardır. Doğrudan da, polikristallik buzun və ksenonun hidratlarının kristallarının NMR tədqiqi göstərir ki, rezonans udulma – 20 *ersteddə* +20 *ersted* arasında bütöv zolaq şəklində müşahidə olunur. Kristallar əriyəndə NMR xətlərinin eni kəskin azalır. Bu fakt molekulların fırlanma diffuziyasının təsiri nəticəsində lokal sahələrin orta qiymətlərinin azalmasını göstərir. Monokristallik hidratların kristallarının nüvə maqnit rezonansı spektri iki diskret xətdən ibarət olur. Bu, protonların kristalın daxili relyefinin müəyyən fiksə olunmuş yerlərdə nizamlı düzülüşə malik olduqlarını göstərir. Kristalı müəyyən bucaq qədər fırlatdıqda bu xətlər arasındakı məsafə dəyişir ki, bu da lokal maqnit sahəsinin dəyişdiyini əks etdirir. Qeyd edək ki, bu xətlər arasındakı ən böyük məsafə 20 *ersteddən* artıq olmur.

İndi isə hər hansı bir zülalın tərkibində olan suyun NMR spektrini izləyək. Aydındır ki, nümunə nativ olmalıdır, yəni heç bir xarici təsir nəticəsində dəyişikliyə məruz qalmamalıdır. Tədqiqat üçün ən əlverişli zülal olan kollageni götürək. Bu zülala bir tərəfdən çox təmiz halda rast gəlmək olur, digər tərəfdən onun kütləsi orqanizmdə olan zülalların kütləsinin yarısını təşkil edir və nəhayət biopolimer kimi yüksək kristallaşma dərəcəsi ilə (30%-ə qədər) xarakterizə olunur. Bu zülalın digər zülallardan üstünlüyü ondan ibarətdir ki, o özündə çoxlu miqdarda su saxlayır (hər 100 *q* quru polimer özündə 180 *q*-a qədər su saxlayır.). NMR metodu ilə insanın, müxtəlif heyvanların və quşların nativ kollagenləri tədqiq olunmuşdur. Tədqiq olunan nümunələrin NMR spektrlərində fərdi xüsusiyyətlər müşahidə olunmamışdır. Bütün hallarda otaq temperaturunda alınan NMR spektrləri mayələrin deyil, hidrat kristallarının NMR spektrlərini xatırladır. Hidratların kristallarının NMR spektrində olduğu kimi kollagendə olan suyun NMR spektri aralarındakı məsafə nümunənin

oriyentasiyasından asılı olan iki diskret xəttədən ibarət olur. Nümunə 10°C -dən başlayaraq qızdırıldıqda diskret xətlər arasındakı məsafə tədricən azalır və $20-25^{\circ}\text{C}$ ətrafında (müxtəlif nümunələr üçün) spektrdə parçalanma aradan qalxır və spektr sinqlet xəttə çevrilərək mayenin spektrinə identik olur. Bu, o deməkdir ki, kollagenin hidratının əriməsi fiksə olunmuş bir temperaturda yox, müəyyən temperatur intervalında baş verir ($10-25^{\circ}\text{C}$). Temperatur artıqca nümunənin belə tədricən «yumşalması» (əriməsi) amorf maddələr üçün xarakterikdir. Doğrudan da, kollagenin üçdə ikisinin (70%) amorf olduğunu nəzərə alsaq, alınan nəticələrin doğru olduğuna şübhə qalmır.

Beləliklə, görürük ki, kollagen hidrat kristalı tipli birləşmədir və onun ərimə temperaturu buzun ərimə temperaturundan böyükdür. Nümunə tədricən quruduqda ərimə temperaturu əvvəl 5°C qədər artır, sonrakı qurudulmada isə maksimuma çatdıqdan sonra 0°C -yə qədər azalır. Ərimənin temperaturdan bu növ asılılığı komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsir müsbət olan birləşmələr üçün xarakterikdir (məsələn, su və zülal üçün).

Polinqin anesteziya nəzəriyyəsi üçün zülalların hidrat mikrokristallarının mövcudluğu böyük əhəmiyyət kəsb edir. Lakin narkoz halının yaranmasında «bağlı» suyun rolunu təsdiq etmək üçün anestetiklərin təsiri ilə mikrokristalların ərimə temperaturunun artması effektini tədqiq etmək lazımdır. Bu effekti müşahidə etmək məqsədilə tətbiq olunan qurğuda nümunə üzərində təzyiqin 10 atm. tərtibində dəyişməsi təmin edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ksenon, oksigen və azot mikrokristallarının ərimə temperaturları artmır. Hətta hidratların ərimə ayrılıqlarının aşağı temperauralar istiqamətində az da olsa ($2-3^{\circ}\text{C}$) sürüşməsi kimi gözlənilməz effekt müşahidə olunmuşdur. Bu növ effektin mümkünlüyünü yoxlamaq üçün etanol kimi geniş yayılmış anestetikin təsiri ilə

kollagenin hidratının əriməsi tədqiq edilmişdir. Daha sonra ərimə əyrisini xarakterizə edən temperaturun ümumi azalması, belə ki, həm hidratın "yumşalması", həm də tam əriməsi müşahidə edilmişdir. Etanolun konsentrasiyası 15% olduqda temperaturun azalması 10°C -dən çox olmuşdur.

Digər tərəfdən qeyd etmək maraqlıdır ki, orqanizmdə B konformasiyasında olan adi DNT-dən alınmış A konformasiyası nümunəsinin tədqiqi göstərmişdir ki, etanolun və başqa qeyri-elektrolitlərin təsiri ilə B-DNT-nin hidrat mikrokristalları otaq temperaturundan böyük temperaturlarda, A-DNT-nin hidratlarının mikrokristalları isə $+10^{\circ}\text{C}$ -də əriyir. Beləliklə, anestetikin təsir effekti bütün hallarda gözlənilən effektin əksinə olur və bu hidrat mikrokristallarının əriməsinin narkoz hadisəsindəki rolu haqqında olan konsepsiyanı daha dərinlən araşdırmağa məcbur edir. Narkoz probleminə sözsüz ki, əsas məsələ onun xarici təsirlərə –təzyiq və temperatura həssaslığıdır. Ona görə də narkoz halına keçidin analoqu axtarırlarkən xarici təsirlərə həssaslığı yaxşı məlum olan hidrat kristallarının əriməsi təsəvvürləri meydana gəlir.

Digər tərəfdən ərimə, faza keçidi olaraq yalnız makroskopik kristallik maddələr üçün ciddi məna kəsb edir. Lakin Polinq hesab etmişdir ki, hidrat mikrokristallarını (onların ölçüləri molekulyar səviyyədədir) nə makroskopik obyektlər sırasına (onlarda uzaq nizam yoxdur), nə də kristallik maddələr sırasına aid etmək mümkün deyildir. Bu növ yüksək dispers amorf sistemlər üçün təsəvvür etdiyimiz ərimə prosesindən çox fərqli xüsusiyyətlər xarakterikdir. Bu növ maddələrdə faza keçidi nöqtəsi təsəvvürü yoxdur, faza keçidi geniş temperatur intervalına yayılır və onlarda ifrat soyumağa və ifrat qızmağa meyllilik mövcuddur. Bütün bu xüsusiyyətlərin yuxarıda qeyd olunan kollagen misalında müşahidə olunduğunu görürük. Ona görə hidrat mikrokristallarının əriməsi həssaslığın və şüurun dayandırılması-qoşulması prosesində idarəedici rolu bir o qədər də aşkar görünür. Belə

şübhələr nəinki ümumi təsəvvürlərdən, eyni zamanda hidrat təbəqəsinin tormozlayıcı rolunun təhlilində də əmələ gələ bilər. Hidrat kristallarında molekulların diffuziyasının çox böyük olduğunu nəzərə alsaq, bioloji makromolekulun konformasiyasının dəyişməsinə hansısa faktorun mane ola biləcəyini başa düşmək çox çətindir. Əlavə olaraq, qeyd etmək lazımdır ki, kristallar üçün xarakterik olan uzaq nizam bioloji sistemlərdə heç bir vaxt müşahidə olunmamışdır. Uzaq nizam və onunla bağlı effektlər olmadıqda isə temperaturun azalması və təzyiqin artması və ya anestetikin hesabına hidrat təbəqəsinin möhkəmlənməsi zamanı biokimyəvi reaksiyaların sürətinin kəskin dəyişməsi baş verə bilməz.

Bioloji makromolekulların səthlərində klatrata oxşar hidrat təbəqələrinin (laylarının) mövcudluğu haqqındakı hipotezin çətinlikləri ilə bağlı klatratların əmələ gəlməsinin fiziki-kimyəvi aspektlərinin tədqiqi çox böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir. Xüsusi halda, klatratların və aşağı kritik fazalara ayrılma temperaturunun (AKFT) yaranması arasında korrelyasiyanın mövcudluğu müəyyən olunmuşdur.

Məlumdur ki, suda zəif həll olan bir sıra az saylı qeyri-elektrolitlərin (aminlər, fosfinlər, fosfatlar, efirlər və s.) suda həllolma qabiliyyətlərinin temperaturdan asılılığı anomal xarakter daşıyır. Belə maddələrin sulu məhlullarını qızdırdıqda müəyyən temperaturda həllolan maddə suda asılmış damcılar şəklində ayrılır. Bu halda hesab edilir ki, sistem iki nisbətən təmiz fazalara – su və daha aşağı temperaturda suda həll olan maddə fazasına ayrılmışdır. Həll olan maddənin konsentrasiyasının müəyyən qiymətində fazalara ayrılma temperaturu ən kiçik qiymət alır. Bu temperatur aşağı kritik fazalara ayrılma temperaturu (AKFT) adlanır.

Maraqlıdır ki, AKFT ilə fazalara ayrılmanın baş verdiyi konsentrasiya intervalında temperaturu azaltdıqda klatrat təbiətli hidratların kristallaşması müşahidə olunur. Bununla əlaqədar N.N.Yakovlev aşağıdakı hipotezi irəli sürmüşdür:

Sulu məhlullarının AKTF-si olan maddələrin klatratabənzər hidratları əridikdə uzaq nizam pozulur, yaxın nizam saxlanılır. Başqa sözlə, boşluqlarına qeyri-elektrolitlərin molekulları daxil olan su klasterlərinin klatratlarına xas olan qəfəs strukturu saxlanılır.

Bu tip klasterlər Polinq mikrokristallarına tam analogi olan strukturdurlar. Lakin klasterlərin (klatrat strukturun qəlpələri) Polinq mikrokristallarından fərqi ondan ibarətdir ki, klatrat klasterlərinin yaşama oblastı klatratın ərimə temperaturundan (parçalanma temperaturundan, dağılma temperaturundan) yuxarıda yerləşir. Beləliklə, hətta əgər klatrat hidratının kristalı 0°C yaxınlığında əriyirsə (klatrat hidratı adətən bu temperaturda əriyir), onun "qəlpələri"— klasterlər yuxarı temperaturlarda da — fazalara ayrılma temperaturuna qədər yaşaya bilirlər (bu temperatur ərimə temperaturundan onlarla dərəcə yuxarı ola bilər)!

İlk baxışda deyilənlər "mikrokristal" sözünü «klaster», «ərimə» sözünü isə «fazalara ayrılma» sözləri əvəz etməklə hidrat mikrokristallar nəzəriyyəsinin dəqiqləşdirilməsinə bənzəyir. Əslində isə iki maye qarışığının fazalara ayrılma faza keçidi maye-maye keçididir. Bu keçiddə prinsipcə yalnız yaxın nizam dəyişir: klatratlarda su molekulları ilə hidratlaşan hissəciklər arasındakı klatratlara xas olan düzülüş dağılır, fazalara ayrılmadan sonra iki maye fazanın molekulyar strukturu adi suyun strukturuna və sudan aralanan komponentin strukturu isə maye aminlərin, fosfinlərin və s. strukturlarına identik olur. Ərimə isə bərk cisim–maye faza keçididir və bu keçiddə yalnız uzaq nizam dağılır.

Maye-maye faza keçidləri Van-der-Vaals nəzəriyyəsi ilə təsvir olunur. Bu nəzəriyyənin xüsusi halı qaz-maye faza keçidini əhatə edən real qazlara aiddir. Van-der-Vaals nəzəriyyəsinə faza keçidinin parametrləri qonşu molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakterindən və intensivliyindən asılıdır.

Maye-maye faza keçidlərinin bəzi qanunauyğunluqlarını

bir sıra effektlərdə görmək olar. Məsələn, su-efir sistemində efir molekullarının hidrofiliyi artdıqda (su molekullarının cazibə qüvvələri) fazalara ayrılma temperaturu artır, efir molekullarının hidrofobluğu artdıqda isə fazalara ayrılma temperaturu azalır. Aydınır ki, aminin sulu məhlulunda inert qaz aşqarının olması molekulun hidrofob fraqmentinin ölçülərinin artmasına ekvivalentdir. Ümumiyyətlə üç komponentli sistemlərdə hal diaqramının tədqiqi göstərir ki, üçüncü komponent (su və amindən başqa) fazalara ayrılma əyrilərini temperaturə görə sürüşdürür. Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi hallarda binar sistemin üçüncü komponentə həssaslığı o qədər böyük olur ki, sistemdə temperatur anomallıqları müşahidə olunur.

Beləliklə, anesteziyanın Polinq nəzəriyyəsi müasir təcrübələrə əsaslanan dəqiqləşdirmələrlə öz gücündə qalır: 1) nəzəriyyədə söhbət klatrat hidratlarının qəlpələri olan klasterlərin dağılması (əriməsi) nəticəsində baş verən fazalara ayrılma reaksiyasından getməlidir; 2) inert əlavələr adətən fazalara ayrılma temperaturunu və klasterlərin (əslində hidrat mikrokristalların) dayanıqlılığını azaldır.

Fazalara ayrılma hadisələri haqqında mövcud olan təsəvvürlər çərçivəsində demək olar ki, fazalara ayrılma, yəni məhluldan hər hansı komponentin ayrılması (məhluldan kənara çıxması) bu komponentin (amin, fosfin, efir və s.) iştirakı ilə gedən biokimyəvi reaksiyaların dayanması deməkdir. Digər tərəfdən, canlı həyat və onun təzahürü su mühitində gedən fermentativ kimyəvi reaksiyalardan ibarət olduğuna görə müəyyən siqnalların kimyəvi ötürülməsi ilə əlaqədar reaksiyaların dayanması, sözsüz ki, həssaslığın itirilməsi, ağrının hiss olunmaması, narkoz kimi qəbul olunmalıdır.

Təsvir olunan mexanizm su molekullarına «qonaq» olan hissəciklərlə bağlı (əlaqədar) klasterlərin iştirakı ilə gedən bütün proseslər üçün ümumidir. Çox güman ki, anestetiklərin, narkotiklərin və zəhərlərin orqanizmə təsiri də bu mexanizm üzrə baş verə bilər.

§11. Suyun dissosiasiyası

Suyun molekulları çox zəif və dönən ionlaşma qabiliyyətinə malikdir və ionlaşma prosesində su molekulu hidrogen (H^+) və hidroksil (OH) ionlarına parçalanır. Suyun dissosiasiyası prosesində su molekulları ilə ionlar arasında tarazlıq yaranır.



Suyun dönən ionlaşması onun canlı hüceyrələrdə rolunu və xassələrini başa düşmək üçün çox vacib olduğundan ionlaşma dərəcəsinin kəmiyyətcə xarakterizə edilməsi lazımdır. Dönən reaksiyaların bəzi ümumi xassələrinə nəzər yetirək. Tutaq ki, A və B maddələri arasında kimyəvi reaksiya nəticəsində C və D maddələri yaranır və reaksiya dönəndir:



İstənilən kimyəvi reaksiya tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunur. A maddəsinin və B maddəsinin və ya hər ikisinin konsentrasiyası artdıqda (12) reaksiyası soldan sağa gedəcəkdir və bu proses yeni bir tarazlıq yaranana qədər davam edəcəkdir. Əksinə C və D maddələrinin konsentrasiyaları artdıqda isə reaksiya sağdan sola gedəcəkdir və yeni tarazlıq halı yaranana kimi davam edəcəkdir. Düz istiqamətdə (soldan sağa) gedən reaksiyanın v -sürəti reaksiyaya girən A və B maddələrinin $[A]$ və $[B]$ molyar konsentrasiyalarının hasililə düz mütənasibdir

$$v_1 = K_1[A][B] \quad (7)$$

Burada K_1 -mütənasiblik əmsalıdır. Tərs reaksiyanın (sağdan sola) v_2 -sürəti isə

$$v_2 = K_2[C][D] \quad (8)$$

olacaqdır. Tarazlıq halında düz və tərs reaksiyaların sürətləri bərabər olacaqdır.

$$v_1=v_2 \quad (9)$$

və ya

$$K_1[A][B] = K_2[C][D] \quad (10)$$

Buradan

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (11)$$

alırıq. (11) ifadəsində $\frac{K_1}{K_2} = K_{tar}$ sabiti ilə əvəz etsək (11)

ifadəsi

$$K_{tar} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (12)$$

şəklinə düşər. Tarazlıq sabiti verilmiş temperaturda gedən istənilən kimyəvi reaksiyanı kəmiyyətcə xarakterizə edir.

İndi isə ümumi mülahizələr əsasında suyun ionlaşmasına baxaq. Qeyd olunduğu kimi, suyun dönmə ionlaşması zamanı hidrogen və hidroksil qrupları əmələ gəlir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, suda hidrogen ionu (H^+) çıpaq olmur, yəni sərbəst protonlar olmur və onlar həmişə hidratlaşmış olurlar. Hidrogen ionunun hidratlaşmış forması hidronium və ya hidroksonium adlanır. Bu ion (H_3O^+) kimi işarə olunmasına baxmayaraq əslində hər bir ion bir neçə su molekulu ilə əhatə olunmuş olur.

Məlumdur ki, aşağı temperaturlarda su çox zəif dissosiasiya edir. $t = 25^\circ C$ -də təmiz suyun verilmiş anda hər on milyon molekulundan biri ionlaşmış olur. Suyun belə zəif ionlaşmasına baxmayaraq əmələ gələn H^+ və OH ionları bioloji proseslərdə mühüm rol oynayır. Bu proses üçün tarazlıq sabitini yazsaq

$$K_{tar} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (13)$$

alırıq. Sistemdə dissosiasiya olunmamış su molekullarının konsentrasiyası çox böyük olduğundan 1000q suyun onun molyar kütləsinə nisbəti $1000/18=55,5 \text{ mol}$ olur. Suda hidrogen və hidroksil qruplarının çox kiçik konsentrasiyalarında ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$) bu kəmiyyət praktik olaraq sabit götürülə bilər. Onda (13) ifadəsini

$$K_{tar} = \frac{[H^+][OH^-]}{55,5} \quad (14)$$

və ya

$$55,5K_{tar} = [H^+][OH^-] \quad (15)$$

kimi yaza bilərik. K_{tar} -kəmiyyətinin ədədi qiyməti təmiz suyun elektrikkeçiriciliyinin ölçülməsindən alınan qiymətlərə əsaslanaraq tapılmış və $t = 25^\circ\text{C}$ -də $K_{tar}=1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$ olmuşdur. Tarazlıq sabitinin bu qiymətini (15)-də yerinə yazsaq

$$55,5(1,8 \cdot 10^{-16}) = 99,9 \cdot 10^{-16} \approx 1 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (16)$$

alırıq. Burada $55,5K_{tar} = K_w$ -əvəzlənməsini etsək

$$K_w \approx 1 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (17)$$

yaza bilərik. Burada K_w -kəmiyyəti suyun ion hasili adlanır. Hidrogen və hidroksil ionlarının miqdarı təmiz suda olduğu kimi bir-birinə bərabər olan sulu məhlullar neytral məhlullar adlanır. İon hasilinin ədədi qiymətini bilməklə təmiz suda H^+ və OH^- ionlarının konsentrasiyasını hesablamaq olar. Təmiz su üçün $[H^+]=[OH^-]$ olduğundan

$$K_w=[H^+][OH]=[H^+]^2 \quad (18)$$

Buradan

$$[H^+]=\sqrt{K_w}=\sqrt{1\cdot 10^{-14}}=10^{-7}mol \quad (19)$$

Təmiz su üçün $[H^+]=[OH]=10^{-7}mol$ olar. Beləliklə təmiz suda və neytral sulu məhlullarda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları bir-birinə bərabər götürülür.

Suyun ion hasili sabit olduğundan hidrogen ionunun konsentrasiyası $[H^+]>1\cdot 10^{-7}mol$ olarsa, onda $[OH]<1\cdot 10^{-7}mol$ olar və əksinə.

Məsələn, sulfat turşusunun (H_2SO_4) suda məhlulunda hidrogen ionlarının konsentrasiyası çox böyük olduğundan hidroksil qruplarının konsentrasiyası çox kiçik, natrium hidroksidin ($NaOH$) suda məhlulunun isə əksinə, hidroksil qruplarının konsentrasiyası çox böyük olduğundan hidrogen ionlarının konsentrasiyası çox kiçik olur. Beləliklə, məhlulun H^+ və OH^- ionlarından birinin konsentrasiyasını bilməklə digərinin konsentrasiyasını hesablamaq olar.

§ 12. Suda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları pH şkalası

İstənilən su məhlulunda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyalarını ifadə etmək üçün ən əlverişli üsul

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg [H^+] \quad (20)$$

kimi təyin olunan *pH*-şkalasıdır. Qeyd edildiyi kimi, neytral məhlulda H^+ ionlarının konsentrasiyası $t=25^\circ C$ -də $1\cdot 10^{-7}mol$ olduğundan

$$pH = \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{-7}} = \lg (1 \cdot 10^7) = 7 \quad (21)$$

olur. Turşuluğu (pH) 7-dən böyük olan məhlullarda hidroksil ionlarının konsentrasiyası hidrogen ionlarının konsentrasiyasından böyük olur və məhlul qələvi xassəsi göstərir və əksinə, $pH < 7$ olduqda məhlulda hidroksil ionlarının konsentrasiyası az olur və məhlul turşu xassəsi göstərir.

Cədvəl 3

$[H^+]_m$	pH	$[OH^-]_m$	pOH
1,0	0	10^{-14}	14
0,1	1	10^{-13}	13
0,01	2	10^{-12}	12
0,001	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	0,001	3
10^{-12}	12	0,01	2
10^{-13}	13	0,1	1
10^{-14}	14	1,0	0

Qeyd edək ki, koka-kolada ($pH=3$) və qırmızı şərabda ($pH \approx 3,7$) hidrogen ionlarının konsentrasiyası onların qandakı konsentrasiyasından 10000 dəfə çoxdur. Bəzi hallarda məhlulun əsaslığı

$$pOH = \lg \frac{1}{[OH^-]} = -\lg [OH^-] \quad (22)$$

kimi də göstərilir. Asanlıqla görmək olar ki, pH və pOH bir-birilə sadə

$$pH + pOH = 14 \quad (23)$$

ifadəsilə əlaqədardırlar (cədvəl 3).

Su məhlullarında pH -ı qiymətləndirmək üçün müxtəlif indikatorlardan (lakmus, fenolftalein və s.) istifadə olunur. Lakin məhlulun turşuluğunu dəqiq tapmaq üçün kimyəvi və klinik laboratoriyalarda hidrogen ionlarına həssas, Na^+ və K^+ ionlarına isə həssas olmayan xüsusi şüşə elektrodlardan isti-

II Fəsil

SU VƏ SULU MƏHLULLARIN STRUKTUR TEMPERATURU

§ 13. Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturu

Suya əlavə olunan maddə suyun strukturunu dəyişdirir və bunun da nəticəsində suda gedən proseslərdə suyun müdaxilə və iştirak etmə dərəcəsi dəyişir. Qeyd edək ki, suyun strukturunu su molekullarının orta kinetik enerjisi (temperaturu), molekullararası hidrogen rabitələrinin enerjisi, bu rabitələrin sıxlığı, uzunluğu, paylanma konfigurasiyası və s. bu kimi bir çox molekulyar tərtibli parametrlərin toplusu ilə təyin olunur. Maddənin suyun strukturuna təsirini xarakterizə edən parametrlərdən biri “struktur temperaturu”dur. Su məhlullarının xassələrini xarakterizə edən bu parametr XX əsrin birinci yarısında Bernal və Fauler tərəfindən daxil edilmiş və istifadə olunmuşdur. Bernal və Fauler struktur temperaturu anlayışını aşağıdakı kimi müəyyən etmişlər.

a) Suyu daxil edilən istənilən maddə suyun strukturunu dəyişdirir və bunun da nəticəsində suyun hər hansı fiziki və ya fiziki-kimyəvi xassəsi (məsələn, sındırma əmsalı, özlülük, sıxlıq və s.) dəyişir.

b) Digər tərəfdən, suyun həmin xassəsi temperaturun dəyişməsi ilə də dəyişə bilər. Əgər bu dəyişmə kiçikdirsə, suyun temperaturunun artırılması və ya azaldılması yolu ilə suyu xarakterizə edən hər hansı parametri istənilən kimi dəyişmək olar.

c) Yuxarıdakı iki müddədən belə nəticə alınır ki, hər hansı c_1 -konsentrasiyalı sulu məhlul üçün elə bir T_1 -temperaturu vardır ki, həmin temperaturda təmiz suyun götürülən fiziki

xassəsi c_1 -konsentrasiyalı sulu məhlulun otaq temperaturundakı həmin fiziki xassəsi ilə eyni olsun. Bernal və Fauler T_f -temperaturunu, c_1 -konsentrasiyalı məhlulun struktur temperaturu adlandırmışlar.

Məsələn, tutaq ki, otaq temperaturunda ($t=20^\circ\text{C}$) etanolun 10%-li sulu məhlulunun özlülüyü 1,538 mPa·s-dir. Təmiz suyun özlülüyünün 1,538 mPa·s olduğu temperatur $\approx 2^\circ\text{C}$ -dir. Ona görə də, belə demək olar ki, etanolun 20°C -də 10%-li sulu məhlulu üçün struktur temperaturu $\approx 2^\circ\text{C}$ -dir.

İlk baxışdan sadə və anlaşılan görünməsinə baxmayaraq, Bernal və Faulerin müəyyən etdikləri mənada struktur temperaturu anlayışının bir neçə çatışmayan cəhətləri vardır.

Əvvəla, Bernal və Faulerin mənasında suyun struktur temperaturunun fiziki mənası o qədər də aydın olmur. Daha sonra, fizika baxımından, məhlulun hər hansı xassəsinin suya daxil edilən maddə tərəfindənmi, yoxsa temperaturun dəyişməsi nəticəsindəmi dəyişilməsi mexanizmləri müxtəlif ola bilər. Belə ki, həlledici daxilinə həllolan maddə daxil etdikdə, məhlulda həlledici və həllolan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir və həllolan maddənin molekulunun ölçüsü ilə müəyyən olunan yeni struktur yaranır. Temperaturun (molekulların orta kinetik enerjisinin) dəyişməsi ilə həlledici molekulları arasındakı əlaqələrin dəyişməsi nəticəsində yeni struktur yaranır. Hər iki halda yaranan yeni strukturlar, eyni makroxüsusiyyətlər kəsb etdikləri halda belə, bir-birinə adekvat olmaya bilərlər.

Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturu həm də otaq temperaturu kimi məhz hansı temperaturun seçilməsindən asılıdır ki, bu da daha bir qeyri-müəyyənliyə gətirib çıxarır. Məsələn, yuxarıda nümunə kimi göstərilən hala uyğun olaraq, 10%-li etanol-su qarışığının 20°C -də özlülüyü 1,538 mPa·s, 30°C -də isə 1,160 mPa·s-dir. Təmiz suyun özlülüyünün 1,538 mPa·s olduğu $\approx 2^\circ\text{C}$ -temperaturu adlandırıldığına uyğun

olaraq, suyun özlülüyünün $1,160 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ olduğu $\approx 14^\circ\text{C}$ temperatur da həmin məhlulun 30°C -də struktur temperaturu olacaqdır. Yəni, məhlulun hər bir temperatura uyğun müəyyən struktur temperaturu vardır.

Nəhayət, yuxarıda deyilən mənada struktur temperaturu heç də həmişə təyin edilə bilmir. Məsələn, 20°C -də 30%-li etanol-su sisteminin özlülüyü $2,71 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ olduğu halda, həlledicinin (təmiz suyun) özlülüyü heç bir temperaturda belə yüksək qiymət ala bilmir və belə çıxır ki, 30%-li etanol-su məhlulunun struktur temperaturu yoxdur. Bu da Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturunu mənasız edir. Bütün bu və bir sıra başqa səbəblərə görə Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturu anlayışı öz inkişafını tapmadı və demək olar ki, unuduldu.

§14. Uberreyter mənasında struktur temperaturu

Struktur temperaturu anlayışı yenidən XX əsrin 70-ci illərində Uberreyter tərəfindən işlədilmişdir. O, mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı üçün məlum olan çox saylı empirik düsturlardan biri olan

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (24)$$

Vogel düsturundan istifadə edərək, təmiz suyun, bir sıra polimerlərin və molyar kütləsi kiçik olan üzvi birləşmələrin sulu məhlulları üçün T_0 - parametrini hesablamışdır. Burada $\eta(T)$ - mayenin T temperaturunda özlülüyü, A və B isə fiziki mənalı bir qədər sonra açıqlanan sabitlərdir. Vogel düsturundan göründüyü kimi, T_0 -elə temperaturdur ki, həmin temperaturda mayenin özlülüyü sonsuz böyük olur. Uberreyter məhz bu baxımdan T_0 -ı strukturlaşma və ya struktur

temperaturu adlandırmış və struktur temperatur anlayışına yeni məna vermişdir.

Qeyd edək ki, Vogel düsturu mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı üçün nəzəri mülahizələrin köməyi ilə alınmış

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (25)$$

Frenkel-Eyrinq düsturuna çox oxşayır. Burada, ΔG -maye molekullarının özlü axınının sərbəst enerjisi, R -universal qaz sabiti, η_0 - sonsuz böyük temperaturlarda (əslində böhran temperaturunda) özlülükdür və qiyməti qazların özlülüyü, yəni $10^{-4} \div 10^{-5} Pa \cdot s$ tərtibindədir. (24) və (25) düsturlarının müqayisəsi göstərir ki, Vogel düsturundakı A sabiti elə η_0 -a bərabərdir. B - isə bir qədər sonra görəcəyimiz kimi özlü axının aktivləşmə enerjisi ΔG - ilə müəyyən əlaqəsi olan bir kəmiyyətdir.

Təcrübələr göstərir ki, temperaturun kiçik dəyişmələri zamanı suyun özlülüyü Frenkel düsturu ilə hesablanan qiymətlərlə çox yaxşı uyğunlaşır. Belə ki, bu zaman təcrübi nöqtələrdən keçən aproksimasiya əyrisinin (eksponentin) etibarlılıq dərəcəsi, başqa sözlə desək, xəttin korelyasiya əmsalı kifayət qədər yüksəkdir və demək olar ki, vahidə bərabərdir. Lakin, temperaturun nisbətən böyük dəyişmələri zamanı mayenin özlülüyü Frenkel düsturu ilə hesablanan qiymətlərdən get-gedə daha çox fərqlənməyə başlayır və buna müvafiq olaraq təcrübi nöqtələrdən keçən eksponentin korelyasiya əmsalı da azalır. Yuxarıda qeyd olunanlar cədvəl IX.1-də öz əksini tapmışdır. Bu cədvəldə çox geniş temperatur intervalından ($5-100^\circ C$) götürülmüş 20 müxtəlif temperatur üçün bidistillə olunmuş suyun özlülükləri verilmişdir.

Əgər cədvəldən götürülmüş ilk beş temperatura uyğun təcrübi nöqtələrdən Frenkel-Eyrinq düsturuna müvafiq əyri (eksponent) aproksimasiya edilərsə, korelyasiya əmsalı

$R^2=0,9993$ olar ki, bu da kifayət qədər yüksək hesab edilə bilər. İlk on nöqtə üçün $R^2=0,9978$, ilk 15 nöqtə üçün $R^2=0,9964$, nöqtələrin hamısı nəzərə alındıqda isə $R^2=0,9954$ olur ki, bu da yuxarıda deyilən fikri təsdiq edir. Qeyd edək ki, əslində aproksimasiya düzgün seçildiyi halda əks proses müşahidə olunmalıdır, yəni təcrübi nöqtələrin sayı çoxaldıqca korelyasiya əmsalı artaraq 1-ə yaxınlaşmalıdır.

Cədvəl 4

$t, ^\circ\text{C}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	1,519	1,37	1,338	1,002	0,89	0,793	0,719	0,653	0,596	0,547
$t, ^\circ\text{C}$	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	0,504	0,467	0,434	0,405	0,379	0,355	0,334	0,315	0,298	0,282

Temperaturun böyük dəyişmələri zamanı suyun özlülüyünün Frenkel düsturu ilə hesablanan qiymətlərdən fərqlənməyə başlamasının əsl fiziki səbəbi ondan ibarətdir ki, özlü axının aktivləşmə sərbəst enerjisinin temperaturdan asılılığı heç də təkcə

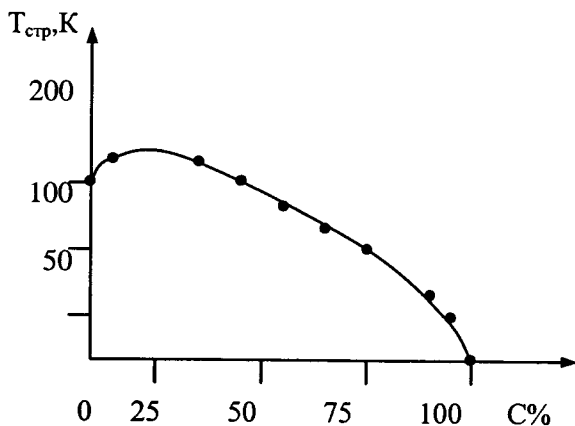
$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (26)$$

şəklində olmayıb, həm də ΔH və ΔS -in temperaturdan asılı olmaları hesabına çox mürəkkəb şəkildə ola bilər:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (27)$$

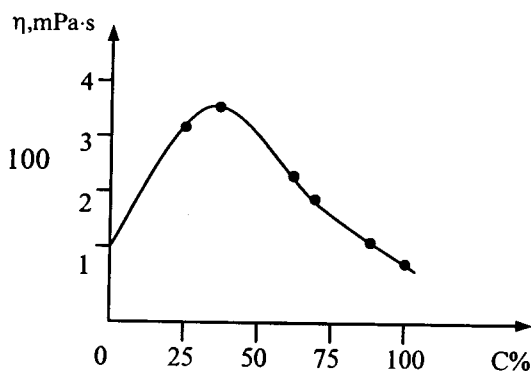
Temperaturdan bu cür asılılıq müxtəlif təbiətli və eyni zamanda strukturlaşmağa gətirə biləcək bəzi qarşılıqlı təsirlərin Frenkel-Eyrinq nəzəriyyəsində nəzərə alınmaması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır. Bütün bu qarşılıqlı təsirlərin hamısını birlikdə nəzərə alaraq (26) düsturunda eksponentüstü kəsrin məxrəcinə T əvəzinə $(T - T_{\text{str}})$ yazmaqla təcrübi nöqtələri Frenkel düsturu ilə ifadə olunan əyrinin üzərinə (və ya əksinə) gətirmək olar. Əlavə edilən bu yeni T_{str} həddi məhz struktur temperaturu adlandırılır. Daxil edilmə formasına və bir az sonra görəcəyimiz kimi, ədədi qiymətinə (təmiz su üçün $T_{\text{str}} \sim 145\text{K}$) görə aydındır ki, struktur temperaturu fiktiv parametrdir. Lakin, elmdə fiktiv parametrlərin də bir sıra məsələlərin həllində mühüm rol oynadıqları yaxşı məlumdur. Bu mənada, məsələ heç də mayenin struktur temperaturunun dəqiq hesablanmasında olmayıb, mayeyə əlavə edilən maddənin təsirlə struktur temperaturunun hansı istiqamətdə və nə qədər dəyişməsinə bilməkdən ibarətdir. Əgər hər hansı maddənin təsiri ilə mayenin struktur temperaturu artmışdırsa, deməli, həmin mayeni soyudarkən özlülüyün sonsuz böyük olduğu temperatur daha tez gələcəkdir, yəni maye daha tez strukturlaşmış olacaqdır. Bu nöqtəyi-nəzərdən demək olar ki, həll olan hər hansı maddənin və başqa fiziki parametrlərin təsiri

ilə mayenin struktur temperaturunun artması bu təsirin nəticəsində təmiz mayeyə nisbətən onun strukturlaşması deməkdir. Eynilə belə demək olar ki, struktur temperaturunun azalması mayenin strukturunun dağılmasına ekvivalentdir. Qeyd edək ki, struktur temperaturu sıfır bərabər olan, yəni özlülüyünün temperaturdan asılılığı Frenkel-Eyrinq düsturu ilə kifayət qədər yaxşı ifadə oluna bilən mayələrə sərbəst mayələr və əksinə, müəyyən daxili struktura, deməli, sıfırdan fərqli struktur temperaturuna malik olan mayələrə isə sərbəst olmayan mayələr deyilir.



Şəkil 19. Etanolun sulu məhlulunun struktur temperaturunun spirtin konsentrasiyasından asılılığı.

Überreyter belə bir məlum faktdan istifadə etmişdir ki, spirtlərin az miqdarda daxil edilməsi suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Doğrudan da, etanolun sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığından (şəkil 19) göründüyü kimi, suda etanolun konsentrasiyası $\sim 20\div 30\%$ -ə qədər artdıqda T_{str} artır, konsentrasiyanın sonrakı artımı isə məhlulun struktur temperaturunu $0K$ -ə qədər monoton azaldır.



Şəkil 20. Etanolun sulu məhlulunun özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığı.

Etanolun konsentrasiyası ilə bağlı eyni cür dəyişmə etanol-su sistemlərinin özlülüklərinin konsentrasiyadan asılılığında da müşahidə olunur (şəkil 20)

Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, struktur temperaturu ilə özlülük heç də həmişə konsentrasiyadan asılı olaraq eyni cür dəyişmirlər. Başqa sözlə desək, məhlulun özlülüyünün artması və azalması hələ struktur dəyişikliyi haqqında birqiymətli müəyyən fikir söyləməyə imkan vermir.

15. Struktur temperaturunun hesablanması

Überreyter məhlulların struktur temperaturunu hesablama yolu ilə (25) Vogel tənliyindən tapmışdır. Doğrudan da, hər hansı T_1 temperaturunda özlülük η_1 , T_2 temperaturunda isə η_2 -olarsa:

$$\eta_1 = \eta_0 e^{\frac{B}{T_1 - T_{str}}} \quad (28)$$

$$\eta_2 = \eta_0 e^{\frac{B}{T_2 - T_{str}}} \quad (29)$$

yaza bilərik. Bu düsturlardan B -ni tapıb alınan tənliyi T_{str} -a nəzərən həll etsək,

$$T_{str} = \frac{T_2 \ln \frac{\eta_2}{\eta_0} - T_1 \ln \frac{\eta_1}{\eta_0}}{\ln \eta_2 - \ln \eta_1} \quad (30)$$

alırıq. Əslində T_{str} -un qiymətini hər hansı iki nöqtənin köməyi ilə hesablamaq o qədər də düzgün deyildir. Çünki, T_{str} -un bu cür hesablanan qiyməti T_1 və T_2 -nin seçilməsindən asılı olur. Ona görə də

$$y = T \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (31)$$

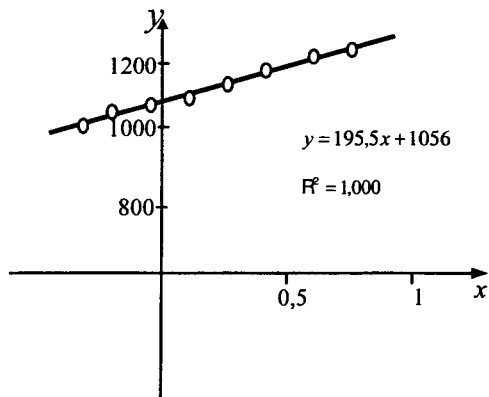
$$x = \ln \eta \quad (32)$$

işarə etməklə (IX.7) tənliyini

$$T_{str} = \frac{d \left(T \ln \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{d \ln \eta} = \frac{dy}{dx} \quad (33)$$

şəklində yazaraq, T_{str} -un hesablanması üçün bütün nöqtələrin iştirak edə bildiyi daha dəqiq ifadə ala bilərik. Göründüyü kimi, T_{str} -un hesablanması üçün η_0 -ı bilmək lazımdır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, η_0 -çox böyük temperaturlardakı özlülükdür və qiyməti qazların və ya plazmanın özlülüüyü, yəni $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ mPa}\cdot\text{s}$ tərtibindədir. η_0 -ın qiymətini elə seçmək olar ki, $y(x)$ asılılığı düz xəttə maksimum dərəcədə yaxın olsun. Bu şərt daxilində su üçün

$\eta_0 = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ seçilmişdir və buna müvafiq olaraq $T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$ asılılığı 21-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 21

Bu şəkildən göründüyü kimi, bu üsulla suyun struktur temperaturu üçün $T_{str} \approx 145^\circ \text{K}$ alınmışdır. η_0 -ın seçilmiş və T_{str} -un qrafikdən tapılmış qiymətlərini (24) Vogel düsturunda yazmaqla özlü axının aktivləşmə enerjisi ilə əlaqədar olan B - parametrlərini də hesablamaq olar. η_0 -ın qiyməti əvvəlcədən verildikdə struktur temperaturunu özlülüyün temperaturdan asılılığına əsasən tapmaq üçün (30) tənliyini daha iki T_3 və T_4 temperaturları üçün yazaq.

$$T_{str} = \frac{T_4 \ln \frac{\eta_4}{\eta_0} - T_3 \ln \frac{\eta_3}{\eta_0}}{\ln \eta_4 - \ln \eta_3} \quad (34)$$

(30) və (34) ifadələrinin hər birindən η_0 -ı tapıb, alınan

ifadələri bir-birinə bərabər etsək və sadəlik naminə tətbiq edilən $T_4 - T_3 = T_2 - T_1$ köməkçi şərti daxilində T_{str} -a nəzərən həll etsək

$$T_{str} = \frac{(T_4 \ln \eta_4 - T_3 \ln \eta_3) - (T_2 \ln \eta_2 - T_1 \ln \eta_1)}{(\ln \eta_4 - \ln \eta_0) - (\ln \eta_2 - \ln \eta_1)} \quad (35)$$

alırıq. Bu üsulun çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, T_{str} -un tapılmış qiyməti T_1, T_2, T_3 və T_4 -ün seçilməsindən az da olsa ümumiyyətlə asılıdır və həm də çoxlu hesablamalar tələb olunur. Müxtəlif $(T_{1i}, T_{2i}, T_{3i}, T_{4i})$ temperatur dördlüyünün seçilməsindən asılı olaraq suyun struktur temperaturunun qiymətlərinin bir-birindən fərqli olduğu 5 cədvəldən aydın görünür.

Cədvəl 5

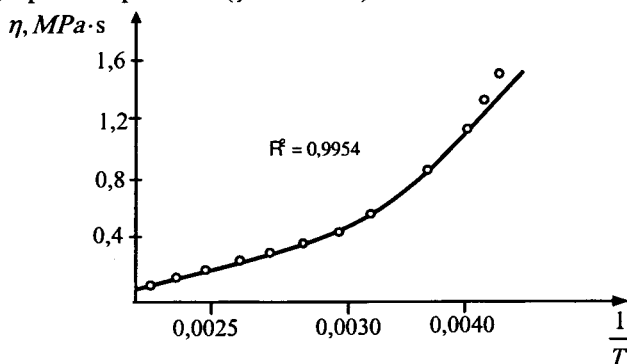
$T_{1i}, ^\circ\text{C}$	$T_{2i}, ^\circ\text{C}$	$T_{3i}, ^\circ\text{C}$	$T_{4i}, ^\circ\text{C}$	T_{str}, K
5	35	65	95	146
10	20	70	40	155
5	25	45	65	153
10	30	60	80	148
15	40	75	100	142

Bu səbəbdən də mayelərin struktur temperaturunu təyin edərkən bir neçə temperatur dördlüyündən istifadə etmək və alınan nəticələrin orta qiymətini götürmək lazımdır. Daha sonra T_{str} -un qiymətini yuxarıdakı düsturlarda nəzərə almaqla η_0 və B -ni hesablamaq olar.

Çox təəsüf ki, Ueberreyter η_0 və B -nin dəyişməsinə nəzərə almamışdır. Halbuki, özlü axının aktivləşmə enerjisi ilə əlaqədar olan B - kəmiyyəti məhlulun strukturunun energetik cəhətdən qiymətləndirilməsi və struktur dəyişikliyinə enerji ekvivalentinin aşkar edilməsi baxımından mühüm rol oynaya bilərdi.

16. Struktur temperaturunun optimallaşma metodu ilə hesablanması

Mayelərin struktur temperaturunun və aktivləşmə parametrlərinin təyin olunmasında meydana çıxan və yuxarıda qeyd olunan qatışmazlıq bu parametrləri optimallaşma üsulu ilə təyin etdikdə aradan qalxır. Bunun üçün əvvəlcə (25) Frenkel-Eyrinq düsturuna uyğun olaraq mayenin özlülüyünün $\frac{1}{T}$ -dən asılılığı qrafiki qurulur (şəkil IX.4).



Şəkil 22

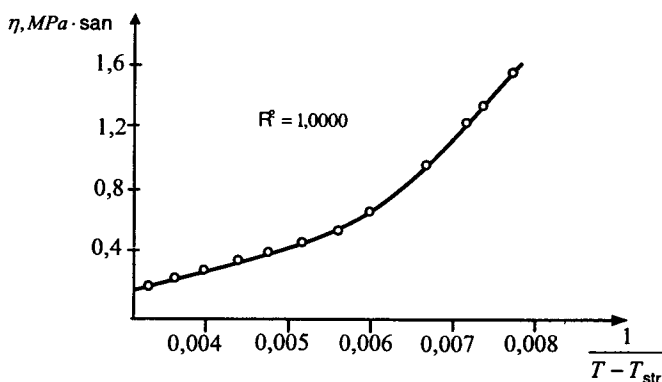
Qrafikdən göründüyü kimi, təcrübi nöqtələrin heç də hamısı Frenkel-Eyrinq düsturu ilə ifadə olunan əyriyə yaxşı uyğun gəlmirlər və bu əyri üçün R^2 korrelyasiya əmsalı 0,9954 qiymətini alır.

Əgər təcrübi nöqtələr eksponensial əyrinin hər yerində və hər iki tərəfində eyni tərzdə paylanmış olsaydılar, bunu təcrübənin təbii xətası kimi qəbul etmək olardı. Lakin şəkildən göründüyü kimi, təcrübi nöqtələrin əyridən yayınması sistematik xarakterə malikdir. Bu səbəbdən də təcrübi nöqtələrdən keçən əyriyə uyğun aproksimasiya funksiyasının

nisbətən dəyişdirilməsi tələbatı yaranır. Doğrudan da, əgər Frenkel-Eyrinq düsturunda eksponentüstü kəsrin məxrəcinə T əvəzinə $(T - T_{str})$ yazsaq və buna müvafiq də özlülüyn $\frac{1}{T}$ -dən

deyil, $\frac{1}{T - T_{str}}$ -dən əyrisi təcrübi nöqtələrdən daha yüksək

etibarlılıq dərəcəsi ilə keçir (şəkil 23). Kompüter vasitəsilə elə T_{str} axtarılır ki, R^2 maksimal olsun, yəni optimallaşma korelyasiya əmsalına görə aparılır. Təmiz su üçün bu o vaxt olur ki, $T_{str}=146K$ olsun. Optimallaşma üsulu vastəsilə təcrübi nöqtələrdən keçən əyrinin analitik şəkli bir başa müəyyənləşməklə yanaşı həm də T_{str} -un qiyməti və (24) düsturundakı η_0 və B kəmiyyətləri dərhal təyin oluna bilər.



Şəkil 23

Korelyasiya əmsalının qiymətinə görə optimallaşma aparmağa T_{str} temperaturunun tapılması üsulu əvvəlki paraqrafda qeyd olunan digər üsullardan, yəni $T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$

asililiğine və dörd nöqtəyə görə T_{str} kəmiyyətinin hesablanması üçün mövcud olan digər üsullardan daha üstündür. Çünki, burada bütün təcrübi nöqtələr eyni zamanda T_{str} -un tapılmasında iştirak edirlər ki, bu da struktur temperaturunun daha böyük dəqiqliklə tapılmasına səbəb olur.

Düzdür, T_{str} -un $T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$ asılılığına görə tapılmasında da

təcrübi nöqtələrin hamısı iştirak edirlər və burada η_0 düz xəttin korelyasiya əmsalının maksimal olması şərti ilə seçilir. Əslində bu da elə optimallaşma üsulunun nisbətən başqa variantda tətbiq olunması deməkdir.

Optimallaşma üsulunun ikinci üstünlüyü ondan ibarətdir ki, optimallaşma zamanı η_0 -parametrinin qiyməti daha tez müəyyən olunur və heç bir hesablama əməliyyatına ehtiyac qalmır.

Onu da qeyd edək ki, bu üsulla tapılan η_0 -bütün mayələr üçün sabit olmayıb, mayenin növündən və hətta məhlulun konsentrasiyasından da asılı olan kəmiyyətdir. Əslində məhz bu nəticə Frenkel–Eyrinq nəzəriyyəsi ilə daha çox uyğunlaşır. Çünki, bu nəzəriyyəyə görə η_0 -ın aşkar ifadəsinə mayeyə aid olan parametrlər də daxildir.

§17. Sərbəst mayələr üçün energetik parametrlərin təyini

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, böyük temperatur dəyişmələrində mayələrin özlülüynün temperaturdan asılılığı Frenkel–Eyrinq qanunundan kənara çıxır.

Əgər bu kənara çıxmalar nəzərə alınmazsa, yeni fərz olunsun ki, $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ asılılığı düz xətdir, onda bu belə bir fakta ekvivalent olardı ki, özlü axının aktivləşməsinin sərbəst

enerjisi (ΔG) ilə (26) kimi termodinamik münasibətdə olan aktivləşmə entalpiyası (ΔH) və aktivləşmə entropiyası (ΔS) temperaturdan asılı deyil:

$$\Delta H \neq f(T) \quad \text{və} \quad \Delta S \neq \phi(T) \quad (36)$$

Aydınır ki, bu zaman $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ düz xəttinin bucaq əmsalı

ΔH , onun ordinat oxundan kəsdiyi parça isə ΔS olacaqdır.

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (37)$$

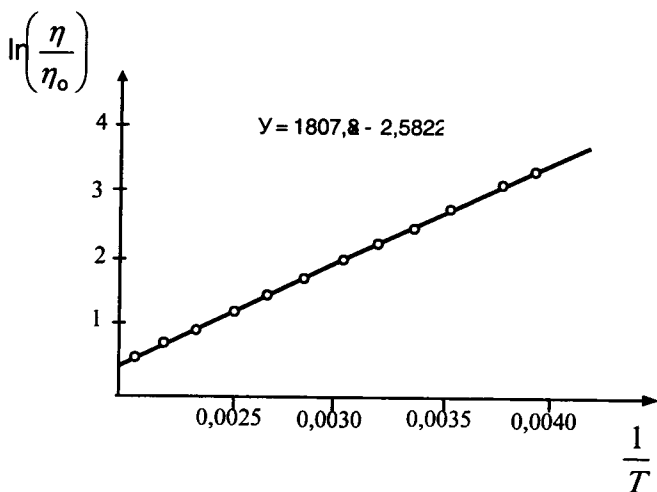
Asanlıqla görünür ki, Frenkel-Eyrinq düsturundakı η_0 -vuruğunun qiymətinin seçilməsi ΔH -a heç bir təsir etmir. Lakin ΔS -in və (26) ifadəsi ilə müəyyənləşən ΔG -nin qiyməti isə η_0 -ın qiymətinin seçilməsindən asılıdır.

Bir sıra tədqiqatçılar belə hesab etmişlər ki, η_0 - bütün maddələr üçün eyni olub $10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ -yə bərabərdir. Onlar bu nəticəyə ona görə gəlmişlər ki, mayelərin hamısının özlülükləri onların qaynama temperaturuna yaxın temperaturlarda $10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ tərtibindədir.

Lakin qeyd edək ki, əvvəla bütün mayelər üçün η_0 -ın ədədi qiymətinin eyni götürülməsi düzgün deyil. Çünki, müxtəlif mayelər (məhlullar) üçün $\eta - \frac{1}{T}$ diaqramında təcrübi nöqtələr istər Frenkel-Eyrinq, istərsə də Vogel tənliyinə aproksimasiya edildikdə vurğu üçün müxtəlif qiymətlər alınır. Məsələn, təmiz su üçün Frenkel tənliyinə uyğun aproksimasiya nəticəsində $(\eta_0)_{\text{su}} = 0,00211 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, Vogel tənliyinə uyğun aproksimasiya nəticəsində isə $(\eta_0)_{\text{su}} = 0,028 \text{ m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ alınır. Etanolun 20%-li sulu məhlulu üçün bu qiymətlər, uyğun olaraq $(\eta_0)^{\text{Fr}} = 0,00017 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ və $(\eta_0)^{\text{Voge}} = 0,036 \text{ m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$, 40%-li sulu

məhlul üçün isə $(\eta_0)^{Fr}=0,00011 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ və $(\eta_0)^{Vog}=0,021 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ -dir. Burada diqqəti cəlb edən cəhət odur ki, η_0 -ın Frenkel tənliyi ilə aproksimasiyadan alınan qiymətləri Taqerin təklif və istifadə etdiyi $0,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ qiymətindən xeyli kiçikdir, η_0 -ın Vogel tənliyi ilə aproksimasiyadan alınmış qiymətləri isə təxminən $0,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ tərtibindədir və ondan bir az kiçikdirlər. Biz məhz Vogel tənliyinə uyğun aproksimasiyadan alınmış qiymətlərdən istifadə edirik. İkincisi: $\eta - \frac{1}{T}$ əyrisinin

(eksponentin) ordinat oxuna tərəf uzantısının η -oxundan kəsdiyi parça η_0 -dır və bu parçanın nə dərəcədə düzgün tapılması aproksimasiya əyrisinin təcrübi nöqtələrdən nə dərəcədə düzgün keçirilməsindən, başqa sözlə desək, aproksimasiyanın etibarlılıq dərəcəsiindən asılıdır. Vogel tənliyinə uyğun aproksimasiya daha etibarlı olduğundan η_0 -ın qiyməti üçün məhz η_0^{Vogel} götürülməlidir.



Şəkil 24

Beləliklə, $\Delta H=f(T)$, $\Delta S=f(T)$ və η_0 -əddi qiymətinin məlum olması şərti ilə özlülüyün temperaturdan asılılığından ΔH -ı və ΔS -i və daha sonra termodinamik münasibətini köməyi ilə ΔG -ni hesablamaq çox sadə məsələyə çevrilir. Qeyd edək ki, ΔG -ni birbaşa Frenkel-Eyrinq tənliyindən də

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (38)$$

kimi hesablamaq olar.

Yuxarıda deyilənləri təmiz su üçün tətbiq edək. Şəkildə təmiz su üçün verilmiş $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - 1/T$ asılılığından məlum olur ki,

$$\Delta H = 1807 \cdot K \cdot 8,31 \frac{C}{molK} = 15023 \frac{C}{mol} \approx 15 \frac{C}{mol} \quad (39)$$

$$\eta_0 = 0,028 mPa \cdot s \text{ götürüldükdə } \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T} \text{ qrafikinin ordinat}$$

oxundan kəsdiyi parçanın 2,5822 olduğunu bilərək

$$\Delta S = 2,5822 \cdot 8,31 \frac{C}{molK} = 21,46 \frac{C}{molK} \quad (40)$$

tapırıq. Hər bir temperaturda aktivləşmənin sərbəst enerjisini hesablamaq üçün (38) və ya (39) ifadələrini tətbiq etmək olar (hər iki halda eyni nəticə alınır). Bir neçə müxtəlif temperatur üçün hesablanmış ΔG , ΔH , ΔS -in qiymətləri 6-cı cədvəldə verilmişdir. Bu cədvəldə həm də indiyədək istifadə edilmiş $\eta_0 = 0,1 \text{ mPa} \cdot s$ qiymətinə və Frenkel tənliyinə uyğun aproksimasiyadan alınan η_0 -a müvafiq ΔG , ΔH , və ΔS -də verilmişdir.

Qeyd edək ki, özlü axının aktivləşmə parametrləri məhlulun nə dərəcədə strukturlu olmasına olduqca həssasdırlar. Məsələn, ΔH -məhlulun strukturunun möhkəmliyi, ΔS -isə bu strukturun nə dərəcədə nizamlı olması haqqında informasiya daşıyırlar. Ona görə də mayelərin özlülüklərinin

temperaturdan asılılıqlarını öyrənərkən aktivləşmə parametrlərini müəyyən etməklə və onların dəyişmələrini bilərək bir çox aspektləri açmaq olar.

Cədvəl 6

η_0 , mPa·s	TK	293	313	333	353	373
Vogelə görə 0,028	ΔG , C/mol	8725	8202	7802	7466	7175
	ΔH , C/mol	~15000				
	ΔS , C/mol·K	21,46				
Taqerə görə 0,1	ΔG , C/mol	5614	4879	4267	3719	3216
	ΔH , C/mol	~15000				
	ΔS , C/mol·K	32,07				
Frenkelə görə 0,00211	ΔG , C/mol	15014	14920	14945	15042	15181
	ΔH , C/mol	~15000				
	ΔS , C/mol·K	0,2				

Cədvəldə verilmiş nəticələrə əsasən belə bir mülahizə irəli sürmək olar ki, su qızdırılan zaman onun strkturu nə möhkəmlilik, nə də nizamlılıq cəhətdən heç bir dəyişikliyə məruz qalmır. Bu öz-özlüyündə doğru olmasa da yada salaq ki, biz suyun sərbəst maye, yəni struktursuz maye olduğunu fərz etmişdik. Ona görə də aydındır ki, strukturu olmayan mayenin hər hansı bir struktur dəyişikliyindən danışmaq olmaz.

Beləliklə, sərbəst mayelər üçün, yəni struktur temperaturu sıfıra bərabər olan və özlülüklərinin temperaturdan asılılığı Frenkel-Eyrinq düsturu ilə xarakterizə olunan mayelər üçün aktivləşmə parametrlərini təyin etmək olar. Xüsusi halda, biz yuxarıda suyu sərbəst maye kimi qəbul edərək onun üçün aktivləşmə parametrlərini, yəni ΔH , ΔS və ΔG -ni təyin etdik. Əslində isə, məlum olduğu kimi, su müəyyən struktura malikdir və bu struktur ilk növbədə su molekulları arasında mövcud olan hidrogen rabitələri ilə əlaqədardır. Hidrogen rabitəsinin enerjisi molekulların istilik hərəkətinin enerjisi kT ilə müqayisə oluna bildiyindən temperaturun artması ilə əlaqədar olaraq struktur dəyişikliyinə baş verməsi labüddür və bu da öz əksini energetik parametrlərin dəyişməsində tapacaqdır.

§ 18. Sərbəst olmayan mayelər üçün aktivləşmə parametrlərinin təyini

Yenidən suyun özlülüynün temperaturdan asılılığını nəzərdən keçirək. Göründüyü kimi, bu asılılıq düz xətdə nə qədər yaxın olsa da əslində düz xətdə deyil və bu xəttin bucaq əmsalı nöqtədən-nöqtəyə keçdikdə dəyişir. Təcrübi nöqtələrin düzlüşü parabolanın bir hissəsini xatırlatdığından aproksimasiya funksiyasını iki dərəcəli çox hədlili şəklində axtaraq və bunun üçün ən kiçik kvadratlar metodunu tətbiq edək. Qeyd edək ki, əslində, bizim məqsədimiz hər bir nöqtədə əyriyə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalını tapmaq olduğundan aproksimasiya funksiyasının hansı şəkildə axtarılmasının heç bir əhəmiyyəti yoxdur.

Kompüter vasitəsi ilə asanlıqla tapmaq olar ki, bu təcrübi nöqtələrdən keçən əyriyə uyğun olan funksiya

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = 490000 \left(\frac{1}{T} \right)^2 - 1253 \frac{1}{T} + 0,8854 \quad (41)$$

kimidir.

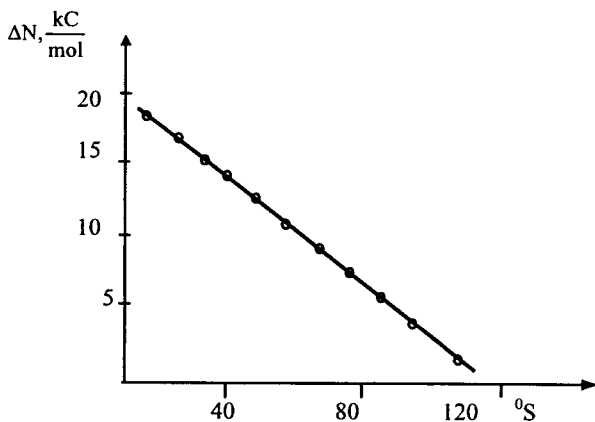
Burada korrelyasiya əmsalı $R^2=0,9999$ -dur. Birinci yaxınlaşmada özlü axının aktivləşmə entalpiyasını (ΔH) universal sabit R dəqiqliyi ilə bu əyriyə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalına bərabər götürsək;

$$\Delta H(T) = \frac{d \left(\ln \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} R = \left(980000 \frac{1}{1} - 1253 \right) R \quad (42)$$

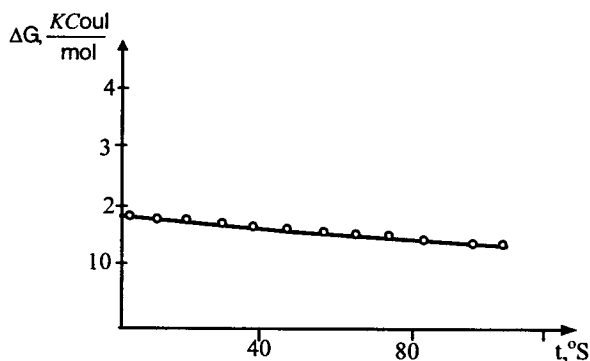
olduğunu bildirir. Bu ifadənin köməyi ilə hər hansı temperaturda ΔH -ı hesablamaq olar. Alınmış nəticələr 25-ci şəkildə öz əksini tapmışdır.

Göründüyü kimi, sərbəst mayelərdən fərqli olaraq strukturlu mayelərdə ΔH sabit qalmır və temperaturun artması ilə azalır. Bundan əvvəlki paragrafda qeyd etdiyimiz kimi, burada da η_0 -ın ədədi qiymətinin seçilməsi ΔH -a təsir etmir. ΔS və ΔG -nin qiyməti isə η_0 -ın seçilməsindən asılıdır.

Sərbəst mayelərdəki kimi, burada da η_0 -ın seçilməsi ancaq ΔS və ΔG -nin ədədi qiymətinə təsir edir, lakin onların temperaturdan asılı olaraq dəyişmə xarakterinə təsir etmir. Ona görə də, ΔS və ΔG -nin temperaturdan 24 və 25-ci şəkillərdə göstərilən asılılıqları η_0 -ın struktur temperaturunu nəzərə almaqla müəyyən olunmuş $\eta_0=0,028 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ qiymətinə uyğun tapılmışdır. 7 cədvəlində isə bir neçə müxtəlif temperatur üçün aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri verilmişdir.



Şəkil 25



Şəkil 26

ΔG (38) düsturunun köməyi ilə ΔS isə ΔG və ΔH -in məlum qiymətlərinə görə $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ düsturuna görə hesablanmışdır.

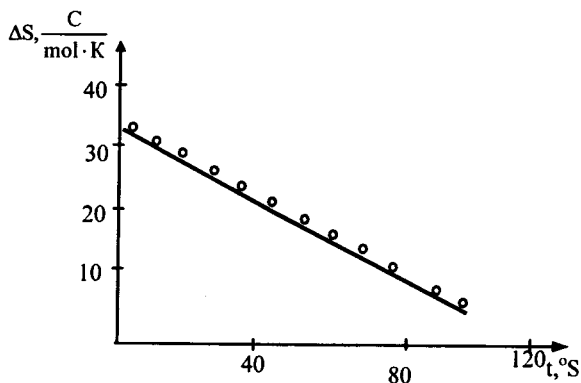
Qrafiklərdən görüldüyü kimi, həm ΔS , həm də ΔH temperaturun artması ilə azalır. Aktivləşmə sərbəst enerjisi də

temperaturun artması ilə azalır, lakin onun azalması ΔH və ΔS -in azalmaları ilə müqayisədə zəifdir. Belə ki, temperaturun 0°C -dən 100°C -yə qədər artımı zamanı ΔH -40%, ΔS -67% azaldığı halda ΔG - təxminən 20% azalır.

Cədvəl 7

η_0 , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	TK	293	313	333	353	373
0,028	ΔG , C/mol	8800	8200	7800	7500	7200
	ΔH , C/mol	17400	1560 0	1400 0	1260 0	1140 0
	ΔS , $\text{C/mol}\cdot\text{K}$	8600	7400	6200	5100	4200

Temperaturun artması ilə aktivləşmə istiliyinin və aktivləşmə entropiyasının azalması, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, müvafiq sürətdə, maye strukturunun möhkəmliyinin və nizamının dəyişmə sürətinin azalmasını göstərir.



Şəkil 27

Beləliklə, ilk yaxınlaşmada belə nəticəyə gəlmək olar ki,

müəyyən daxili struktura malik olan mayelərin müxtəlif temperaturalarda aktivləşmə parametrlərini təyin etmək olar və bu asılılıqların xarakteri belədir ki, ΔH və ΔS temperaturun artması ilə azalır. ΔG isə entalpiya və entropiya təsirlərinin kompensasiyası nəticəsində zəif dəyişir və ya heç dəyişmir.

§19. Özlü axının aktivləşmə parametrləri və onların arasında əlaqə

Suya və ya başqa strukturlu mayeyə hər hansı maddə əlavə etdikdə və ya xarici təzyiqi artırıqda onun özlülüyünün temperaturdan asılılığını ifadə edən Frenkel-Eyrinq (25) tənliyindəki ΔG dəyişir ki, bunun da səbəbi həll olan maddənin və ya təzyiqin təsiri ilə mayenin strukturunda baş verən dəyişikliklərdir. (25) tənliyi özlülüyn temperaturdan asılılığını Vogel tənliyinə nisbətən daha az dəqiqliklə ifadə etsə də, (25) tənliyindəki eksponentüstü kəsrin sürəti ΔG və ya ΔH , (26) tənliyindəki eksponentdəki kəsrin sürəti B-yə nisbətən daha aşkar fiziki mənaya malikdir.

Hesablamalar göstərir ki, təmiz su üçün ΔH və B-nin qiymətləri bir-birindən çox fərqli ($\Delta H=1800K$ və $B=520K$) olmaqdan başqa, onlar arasında əsas fərq həm də ondan ibarətdir ki, hər hansı maddənin suya daxil edilməsi nəticəsində bu kəmiyyətlərin dəyişməsi eyni xarakteri daşıyır. Məsələn, etanolun sulu məhlullarında etanolun konsentrasiyası artdıqda ΔH və T_{str} artır, B-isə azalır (cədvəl 8).

Ümumiyyətlə, bütün hallarda $T_{str}-C$ və $B-C$ asılılıqları bir-birinə əks xarakterli, yəni absis oxuna paralel müəyyən bir oxa nəzərən güzgü simmetriyasına malik olurlar.

9-cu cədvəldə aqaroza su sistemi üçün ΔH_{orta} , T_{str} və B kəmiyyətlərinin aqarozanın konsentrasiyasından asılılığı göstərilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, T_{str} və ΔH_{orta}

kəmiyyətlərinin dəyişmə xarakteri eyni olsa da nisbətən yuxarı temperaturlarda ΔH azalır.

Bir sıra qeyri-üzvi duzların, məsələn, yod sırası duzlarının suyun struktur temperaturuna təsirinin tədqiqi göstərir ki, baxılan bütün temperaturlarda duzun konsentrasiyasından asılı olaraq T_{str} və ΔH_{orta} kəmiyyətlərindən biri artdıqda digəri azalır.

Cədvəl 8

$C_1\%$	T_{str}, K	B, K	$\Delta H_{orta}, C/mol$	$T_1=283$ $\Delta H(T_1)$	$T_2=923$ $\Delta H(T_2)$	$T_3=363$ $\Delta H(T_3)$
0	145	520	15000	18243	14284	12027
10	176	430	20000	25070	17289	13487
20	181	460	23200	29494	19799	15221
30	178	515	24900	31395	21409	16594
40	164	640	24800	30072	21956	17722
50	148	760	23800	27857	21589	18061
60	132	875	22500	25628	20856	18002
70	110	1040	21000	23190	149915	17820
80	84	1210	19200	20452	18459	17101
90	47	1470	17000	17530	16704	16100
100	0	1700	14000	14113	14113	14113

Cədvəl 9

$C_1\%$	T_{str}, K	B, K	$\Delta H_{orta}, C/mol$	$T_1=293$ $\Delta H(T_1)$	$T_2=323$ $\Delta H(T_2)$	$T_3=353$ $\Delta H(T_3)$
0	145	520	15000	17000	14280	12490
0,01	140	598	15500	18200	15480	13650
0,03	160	450	15300	18150	15680	12510
0,07	220	180	16500	24100	14710	10540
0,10	253	71	17500	31660	12560	7350
0,12	268	37	20000	42230	10600	5300

Deməli, belə nəticəyə gəlmək olur ki, Vogel düsturundakı B parametri ilə T_{str} kəmiyyətinin dəyişməsi həmişə əks xarakterli T_{str} və ΔH kəmiyyətlərinin dəyişməsi xarakteri isə müxtəlif ola bilər.

B parametrinin hər hansı fiziki kəmiyyətlə (kəmiyyətlərlə) əlaqəsini Frenkel-Eyrinq tənliyindən alınmış (26) ifadəsində, sağ tərəfdəki törəmənin Vogel tənliyindən hesablanması ilə müəyyənləşdirmək olar: Doğrudan da, Vogel tənliyindən

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{B}{T - T_{str}} \quad (43)$$

olduğunu taparaq, $\frac{1}{T}$ -yə görə törəmə alsaq;

$$\Delta H = R \cdot \frac{d\left(\ln \frac{\eta}{\eta_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{BRT^2}{(T - T_{str})^2} \quad (44)$$

və ya

$$B = \gamma^2 \frac{\Delta H}{R} \quad (45)$$

alırıq. Burada

$$\gamma = \gamma(T_{str}) = 1 - \frac{T_{str}}{T} \quad (46)$$

temperaturdan və verilmiş mayenin struktur temperaturundan asılı olan vuruğudur. (46)-dən göründüyü kimi, $T_{str}=0$ olduqda, yəni sərbəst mayelər üçün $\gamma=1$ olur və bu halda B elə R vuruğu dəqiqliyi ilə ΔH -a bərabər olur. Müəyyən struktura malik olan mayelər üçün struktur temperaturuna yaxın temperaturlarda ($T \approx T_{str}$) isə $\gamma \approx 0$ olur ki, bu da $\Delta H \rightarrow \infty$, yəni sonsuz möhkəm strukturun yaranması deməkdir.

(44) düsturuna əsasən strukturlu mayenin aktivləşmə istiliyini və daha sonra digər aktivləşmə parametrlərini də

hesablamaq olar. Cədvəl 10-da (44) düsturu ilə hesablanmış (ΔH_{hes}) və müqayisə üçün cədvəl 9-dan götürülmüş (ΔH_{qraf}) aktivləşmə istilikləri verilmişdir.

Cədvəl 10

T, K	293	313	333	353	373
$\Delta H_{\text{hes}}, \text{C/mol}$	17500	15500	13900	12800	11800
$\Delta H_{\text{qraf}}, \text{C/mol}$	17400	15600	14000	12600	11400

Bu cədvəldən göründüyü kimi, hər iki üsulla demək olar ki, eyni nəticə alınmışdır.

Analoji üsulla özlü axının aktivləşmə sərbəst enerjisini (ΔG) də hesablamaq olar.

Doğrudan da, sərbəst enerjini hesablamaq üçün indiyədək istifadə etdiyimiz (IX.15) düsturunda $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$ ifadəsi üçün Vogel

tənliyindən $\frac{B}{T - T_{\text{str}}}$ olduğunu nəzərə alsaq, həmin düsturu

$$\Delta G = \frac{RBT}{T - T_{\text{str}}} \quad (47)$$

və ya

$$B = \gamma \frac{\Delta G}{R} \quad (48)$$

kimi də yazıb, hesablama aparmaq olar. ΔH üçün olduğu kimi, burada da hər iki üsulla hesablanmış qiymətlər eyni olur.

(45) və (48) düsturlarının müqayisəsindən

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta H \quad (49)$$

yazmaq olar. Bunu $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ düsturunda yerinə yazsaq

$$T_{\text{str}} = T \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (50)$$

ala bilərik. Bu düsturdan göründüyü kimi, mayenin (məhlulun) struktur temperaturu sistemin entropiya ilə (struktur)la bağlı

enerji dəyişməsinin ($T\Delta S$), aktivləşmə enerjisinin (istiliyinin) hansı hissəsini təşkil etməsi ilə müəyyənləşir və $\Delta S=0$ olduqda $T_{\text{str}}=0$ olur. Bu da o, deməkdir ki, heç bir “struktur olmayan” mayenin özlü axınının aktivləşmə enerjisi yalnız sərbəst enerjiden ibarətdir, yəni molekulun aktivləşməsi üçün mayenin strukturlaşması zamanı strukturla bağlı əlavə enerji sərf olunmur.

Beləliklə, gördük ki, mayenin struktur temperaturu özlü axının aktivləşmə parametrləri ilə müəyyən əlaqəsi olan kəmiyyətdir. Bununla yanaşı struktur temperaturu ilə aktivləşmə parametrləri arasında müəyyən fərq də vardır, yəni əlavə strukturlaşmanı müxtəlif aspektlərdə xarakterizə edirlər. Belə ki, struktur temperaturu temperaturdan asılı olmayıb, verilmiş konsentrasiyalı məhlulu (və ya verilmiş mayeni) xarakterizə edir. Aktivləşmə parametrləri isə məhlulun konsentrasiyasından (və mayedən) asılı olmaqla yanaşı, həm də, yuxarıda gördüyümüz kimi, temperaturdan asılıdır. Aydındır ki, mayelərin strukturu temperaturun artması ilə dəyişir və bu baxımdan ΔH -ın və ya ΔG -nin temperaturdan asılı olmasının normal, T_{str} -un isə temperaturdan asılı olmasının qeyri-adi görünməsi üçün yada salmaq ki, fiktiv kəmiyyət olan T_{str} verilmiş temperaturdakı strukturu xarakterizə edən kəmiyyət olmayıb, verilmiş tərkibə malik olan sistemin struktur göstəricisidir. Hər hansı maddə tərəfindən bu göstəricinin artması və ya azalması həmin maddənin mayenin strukturunun necə dəyişməsi haqqında informasiya ola bilər.

Qeyd etmək ki, suda həll olan maddənin təbiətindən asılı olaraq müxtəlif hallarda məhlulun özlülüyü və ya özlü axının aktivləşmə enerjisi T_{str} -la eyni və ya əks xarakterdə dəyişə bilər. Aparılan tədqiqatlar belə bir nəticəyə gəlməyə əsas verir ki, bu 3 kəmiyyətdən, məhz struktur temperaturu mayenin (məhlulun) daxili strukturlaşmasını düzgün əks etdirir.

MÜNDƏRİCAT

I Fəsil. SUYUN STRUKTURU VƏ XASSƏLƏRİ

✓ §1. Təbiətdə suyun yayılması	3
✓ §2. Suyun fiziki xassələri	5
§3. Hidrogen rabitəsi	9
✓ §4. Suyun struktur modelləri	16
§5. Buzun struktur	20
✓ §6. Suyun struktur və xassələrindəki anomallıqlar	23
§7. Klaster növlü hidratlar	25
§8. Su qeyri-adi həlledicidir	26
§9. Bioloji sistemlərdə suyun halı və yürüklüyü	33
§10. Canlı orqanizmlərdə "bağlı" su və narkoz	36
§11. Suyun dissosiasiyası	53
§12. Suda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları pH şkalası	56

II Fəsil. SU VƏ SULU MƏHLULLARIN STRUKTUR TEMPERATURU

§13. Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturu	59
§14. Ueberreyter mənasında struktur temperaturu	61
§15. Struktur temperaturunun hesablanması	67
§16. Struktur temperaturunun optimallaşma metodu ilə hesablanması	71
§17. Sərbəst mayelər üçün energetik parametrlərin təyini	73
§18. Sərbəst olmayan mayelər üçün aktivləşmə parametrlərinin təyini	78
§19. Özlü axının aktivləşmə parametrləri və onların arasında əlaqə	82

Məsimov E.Ə., Həsənov A.Ə., Həsənova X.T.

**Suyun strukturu və onun struktur
temperaturu metodu ilə tədqiqi**
(metodik vəsait)

«Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya » MMC-də çap edilmişdir

*Yığılmağa verilib: 12.09.2008. Çapa imzalanıb: 21.12.2008.
Formatı: 60×84 $\frac{1}{16}$. Əla növ kağız. Rizoqraf çap üsulu. Şərti
çap vərəqi 5,4. Tirajı 100 nüsxə. Sifariş № 18*