

E.Ə.MƏSİMOV, H.Ş.HƏSƏNOV

BİOLOJİ SİSTEMLƏRİN TERMODİNAMİKASI

*Azərbaycan Respublikasının təhsil nazirliyinin 24.04.2007-
ci il 349 sayılı əmri ilə dərs vəsaiti kimi təsdiq edilmişdir*

~~523~~ 1K
~~4184~~ ~~257-266~~
~~19141~~ 288 - 302
~~229-232~~

BAKİ - 2007

Rəy verənlər:

Eyvazov E.Ə. – fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Əhmədov F.A. – fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Babanlı M.B. – kimya elmləri doktoru, professor

+ 536
M54

E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov. Bioloji sistemlərin termodinamikası, Bakı, 2007, 411 s.

Oxuculara təqdim olunan bu kitabda məqsəd bəzi bioloji proseslərin termodinamik baxımdan təhlilini şərh etməkdir. Bütün canlı aləmdə gedən proseslər praktiki olaraq sabit təzyiq və temperaturda baş verdiyini nəzərə alaraq Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsinin öyrənilməsinə daha çox yer verilmişdir. Bundan əlavə, kitabda müxtəlif bio-kimyəvi reaksiyaları öyrənərkən alınan təcrübi nəticələr təhlil edilmişdir.

Kitab Universitetlərin fizika, kimya və biologiya fakültələrinin yuxarı kurs bakalavriatları, magistrantları və aspirantları üçün nəzərdə tutulmuşdur. Eyni zamanda kitabın bəzi fəsilləri elmi işçilər üçün də faydalı ola bilər.

Bakı Dövlət Universiteti
ELMI KİTABXANA

M 1805000000 – 35 © «Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya», 2007
2007

24
5/6

ÖN SÖZ

Canlı orqanizmlərin ən vacib xassəsi ondan ibarətdir ki, onlar xaricdən enerjini alır, çevirir, enerji ehtiyatı toplayır və sonra isə bu enerjini müxtəlif biosintez proseslərdə istifadə edir. Bu sadalanan funksiyaları yerinə yetirən canlı aləmin fəaliyyəti onları idarə edən qanunlara – bioloji termodinamikanın qanunlarına əsaslanır.

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bioloji termodinamikanın məqsədi yalnız canlı orqanizmlərdə gedən proseslərin fizikanın qanunlarına tabe olduğunu göstərmək olmayıb, eyni zamanda konkret bioloji sistemin necə işlədiyini araşdırmaq və bu və ya digər hipotezin düzgünlüyünü yoxlamaq üçün məntiqi təcrübələrin qoyulmasını təmin etməkdir.

Bioloji sistemlərdə enerji çevrilmələrinin mexanizminin öyrənilməsi XX əsrin ən böyük elmi nailiyyətlərindən hesab oluna bilər. Bu mexanizmlərin tədqiqində müvəffəqiyyətlər yalnız termodinamikanın ideyalarının və metodlarının biologiyaya nüfuz etməsi nəticəsində mümkün olmuşdur. Biokimyəçilər dərk etdilər ki, bioenergetikanın mahiyyətini başa düşmək üçün kalorimetrdə entalpiyanın ölçülməsi kifayət deyil və baş verən biokimyəvi prosesləri tam xarakterizə edə bilmək üçün eyni zamanda sərbəst enerjinin dəyişməsinin miqdarını da bilmək lazımdır.

Termodinamika baş verən biokimyəvi proseslərin mahiyyətini rəasional izah etməyə imkan verir. Termodinamikanın II qanununun dərk olunması ATF və onun analoglarının enerjisinin biokimyəvi çevrilmələrində mərkəzi rol oynaması konsepsiyasının yaranmasına gətirib çıxardır.

Təqdim olunan bu kitabda termodinamikanın əsas prinsipləri və onların bioloji sistemlərə tətbiqinin oxuçulara çatdırılmasına cəhd göstərilmişdir.

Kitabın yazılması və nəşrə hazırlanması zamanı öz qeydləri və faydalı məsləhətləri ilə onun səviyyəsinin yüksəlməsinə kömək etmiş AMEA-nın akademiki

B.M.Əsgərova dərin minnətdarlığımızı bildiririk. Dərslinin tərtib prosesində bir çox məsələlərin müzakirəsində fəal iştiraklarına görə aparıcı elmi işçi, f.-r.e.n. A.R. İmaməliyevə, aparıcı elmi işçi, f.-r.e.n. H.F.Abbasova, dos. T.O.Bağirova təşəkkür edirik. Eyni zamanda, kitabın işıq üzü görməsində əməyi olan "Bioloji sistemlər fizikası" ETL- in əməkdaşlarına, o cümlədən kitabın əlyazmasının çapa hazırlanmasında, kömpüter dizaynı işlərinin yerinə yetirilməsində əvəzsiz əməyi olmuş S.Z.İmaməliyevaya təşəkkür edirik. Kitabın korrekte edilməsində böyük əmək sərf etmiş M.R.Həsənovaya öz təşəkkürümüzü bildiririk.

Bütün nəşrlərdə olduğu kimi, bu kitab da nöqsansız deyil. Müəlliflər oxucular tərəfindən göstərilən iradları və edilən təklifləri böyük razılıq və minnətdarlıqla qəbul etməyə hazırdılar.

Müəlliflər ümid edirlər ki, bu kitab öz layiqli oxucu auditoriyasını tapacaqdır.

E.Ə.Məsimov, H.Ş.Həsənov

Termodinamika bir neçə qanunlar və münasibətlər üzərində qurulmuşdur. Bu qanunlar və münasibətlər təcrübələr, müşahidələr və sağlam düşüncələrin mühakimələri əsasında yaranmışdır. Odur ki, adətən qəbul olunur ki, termodinamikanın qanunları və münasibətləri doğrudur. Bu qanunlar və münasibətlərdən elmin müxtəlif sahələrində, o cümlədən fizika, geofizika, geologiya, astronomiya, kimya, biologiya və s. geniş istifadə olunur.

Termodinamikanın ilkin tarixi kalorimetriyanın inkişafı ilə sıx əlaqədardır. Kimyəvi və bioloji proseslərin tədqiqində optik ölçülərə nəzərən əvvəlcə istilik ölçüləri aparılmışdır. Hələ XVIII əsrdə bir sıra maddələrin istilik tutumunun və digər fiziki sabitlərin ölçülməsində termometriya sahəsində müəyyən nailiyyətlər əldə olunmuşdur. Kalorimetrik ölçülər müxtəlif bioloji obyektlərdə—məməlilərdə, hüceyrələrdə və s.-də aparılmışdır. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatların kalorimetriyanın inkişaf tarixində böyük rolu olmuşdur. Müasir biokimyəvi laboratoriyalarda spektroskopik ölçülər ən geniş tətbiq olunan analitik metoddur.

Biokimya və biofizikanın qarşısında duran əsas məsələ canlı orqanizmlərdə enerji ehtiyatlarının yaranması və istifadə olunması məsələsidir. Canlı orqanizmdə yaranan kimyəvi enerji sonra mexaniki enerjiyə çevrilir. Buna misal olaraq əzələ sıxılmasını göstərmək olar. Əzələ sıxılması kimyəvi enerjinin mexaniki enerjiyə çevrilməsi nəticəsində baş verir. Belə proseslərin başa düşülməsində termodinamik münasibətlərin əhəmiyyətli rolu vardır. Orqanizmdə kimyəvi proseslər olduqca yavaş baş verdiyindən hər bir hala tarazlıq halı kimi baxmaq olar. Odur ki, termodinamik yolla prosesin sürətini təyin etmək mümkün olmur.

Orqanizmdə baş verən proseslər haqqında əsas informasiyanı kimyəvi tarazlığın parametrlərini ölçməklə almaq mümkündür. Kimyəvi tarazlıq haqqında əsas təsəvvürlər isə müxtəlif proseslərdə udulan və ya ayrılan istilik miqdarının

dəqiq kalorimetrik ölçüləri ilə əlaqədardır.

Tarixən kalorimetriyanın inkişafı Djozef Bleyk və fransız kimyaçısı Lavuazyenin (1743-1797) işləri ilə bağlıdır. Biokimyəvi kalorimetriya oblastında ilkin tədqiqatlarla 1784-cü ildə Lavuazyə və Laplas başlamışlar. Onlar kiçik məməliləri qlükoza ilə yemlədikdən sonra ayrılan istilik miqdarını ölçmüşlər və göstərmişlər ki, bu istilik miqdarı kalorimetrdə qlükozanın yanması zamanı ayrılan istilik miqdarına bərabərdir.

Termodinamika elminin yaranması istilik maşınının kəşfi ilə əlaqədardır. XVIII-ci əsrin başlanğıcında Tomas Saveri, Denis Papin və Tomas Nyukomanın istilik maşını şaxtadan suyu çıxarmaq üçün istifadə olunmuşdur. 1824-cü ildə fransız mühəndisi və fiziki Sadi Karno (1796-1832) ideal istilik maşınının faydalı iş əmsalını hesablamışdır. Karno tsikli P - V diaqramında iki izotermik və iki adiabatik proseslərdən ibarətdir. İşçi maddə temperaturu T_1 olan qızdırıcıdan Q_1 istilik miqdarı alaraq A işi görür və istiliyin Q_2 hissəsi temperaturu T_2 olan soyuducuya verilir. Bu halda maşının maksimal faydalı iş əmsalı

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

düsturu ilə təyin olunur. Maksimal görülməli iş alınan və verilən istiliklərin fərqinə, yəni $A_{max} = Q_1 - Q_2$ -yə bərabərdir. Karnonun işlərindən bilavasitə çıxır ki, mexaniki işi tamamilə istiliyə çevirmək mümkün olduğu halda, istiliyi tamamilə mexaniki işə çevirmək olmaz. Sadi Karnonun vaxtında enerjinin saxlanması qanunu məlum deyildir. Onun ölümündən sonra (O, xolera epidemiyasından 1832-ci ildə 36 yaşında vəfat etmişdir) məlum olmuşdur ki, Karno enerjinin saxlanması qanunu üzərində işləyirmiş.

XIX əsrin 40-cı illərində istilik enerjinin forması kimi təsəvvürlər tam təsdiq olunmuşdur. Həmin illərdə artıq məlum idi ki, enerjinin bir formadan digərinə keçməsi dəqiq kəmiyyət münasibəti ilə əlaqədardır.

Enerjinin saxlanması ideyası alman fiziki Yulius Robert Mayere (1814-1878) məxsusdur. Mayer müəyyən etmişdir ki, 1 kalori istilik 4,184 C enerjiyə bərabərdir. 1kal=4,184 C münasibəti bir çox hallarda termodinamikanın I qanunu kimi də qəbul olunur. Alman fiziki, riyaziyyatçısı, fizioloqu və psixoloqu Herman Ludviq Ferdinand Helmholtz (1821-1894) Mayerin ideyalarının doğruluğunu dərk etmiş və 1847-ci ildə enerjinin saxlanması qanununu ardıcılıqla əsaslandırılmışdır. Gənc yaşlarında hərbi cərrah olan Helmholtz fizika elminə bir sıra yeniliklər gətirmişdir. O, fiziologiya sahəsində də bir sıra işlər görmüşdür. Sinir impulsunun yayılma sürətini ilk dəfə Helmholtz təyin etmişdir.

1850-ci illərdən başlayaraq enerjinin çevrilmə mexanizmi biofizikada əsas tədqiqat mövzusu olmuşdur. 1850-ci ildə ingilis fiziki Uilyams Tomson (lord Kelvin) (1824-1907) mütləq temperatur şkalası daxil etmişdir və göstərmişdir ki, ideal maşının maksimal faydalı iş əmsalı

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

düsturu ilə təyin olunur. Kelvin və alman fiziki Rudolf Yulius Emanuel Klauzius (1822-1888) elmə 1865-ci ildə entropiya (yunanca "transformasiya" deməkdir) anlayışını daxil etmişlər və bu istiqamətdəki təsəvvürləri inkişaf etdirmişlər. Enerjidən fərqli olaraq entropiya zamana görə dəyişir. Ətraf mühitlə maddə mübadiləsində olmayan sistemdə, yeni qapalı sistemdə ixtiyari proses entropiyanın artması istiqamətində baş verir. Entropiya prosesin dönməzlik ölçüsüdür.

Bioloji proseslərin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, enerjinin bir formadan başqa formaya keçməsi sabit temperaturda və ya cüzi temperatur fərqi baş verir, yeni proses izotermikdir. XIX əsrin axırlarında məlum olmuşdur ki, əgər əzələyə istilik maşını kimi baxsaq, maksimal temperatur fərqi onların effektiv fəaliyyətinə uyğun gəlmir. Əzələ enerjisinin mövcudluğunun mexanizmi hələlik tam aydın deyildir.

XIX əsrin axırlarında kimyəvi termodinamikanın əsasını qoyanlardan biri də amerikan fiziki Djozayya Uillard Gibbs (1839-1903) olmuşdur. O, ixtiyari sayda kimyəvi komponentdən və fazadan təşkil olunmuş sistem üçün tənlik almışdır. Bu tənlik sistemin tarazlıq halının temperaturdan, təzyiqdən və kimyəvi tərkibdən asılılığını ifadə edir. O, yeni termodinamik funksiya –entalpiya (istilik funksiyası) və Gibbs enerjisi (kimyaçılar Gibbs enerjisini sərbəst enerji adlandırırlar) daxil etmişdir. Gibbs lokanik və riyazi dildə yazmışdır. Odur ki, onun dövründə kimyaçıların əksəriyyəti onu başa düşə bilmirdilər. Lakin Gibbsin işləri Niderland kimyaçısı Yakob Hendrik Vant-Hoff (1852-1911), İsveç fiziki və kimyaçısı, Nobel mükafatı laureatı Svante Avqust Arrenius (1859-1927) və alman fiziki və kimyaçısı, Vilhelm Fridrix Ostvald (1853-1932) kimi alimlərin işinə böyük təkan vermişdir. Bu alimlər 1885-ci ildən başlayaraq məhlulların fiziki kimyasını yaratmışlar və elektrolitik dissosiasiya təsəvvürlərini daxil etmişlər.

Termodinamikanın inkişafında polyak fiziki və kimyaçısı, Nobel mükafatı laureatı Valter Fridrix German Nernstin (1864-1941) «istilik teoremi» həlledici rolu olmuşdur. Bu teorem termodinamikanın üçüncü qanununu ifadə edir. Bu teoremin əsasında istilik ölçülərinin nəticələrindən istifadə edərək bir çox sistemlərin kimyəvi tarazlıq halının parametrlərini hesablamaq mümkün olmuşdur. Belə ki, bu teoremdən istifadə edərək istilik tutumunun və faza keçidləri zamanı ayrılan və ya udulan istilik miqdarının qiymətini hesablamaq mümkündür. XIX əsrin axırı XX əsrin əvvəllərindən başlayaraq biologiyada enerji çevrilmələri ilə məşğul olan alimlər iki qrupa bölünürlər. Bir qrup alimlər bu enerjinin yaranması (fotosintez, oksidləşdirici və s. proseslər), digər qrup bu enerjinin biosintez, əzələ sıxılması, transport proseslərdə və informasiyanın verilməsində necə istifadə olunması ilə maraqlanmağa başladılar. Bio-energetiklərin əsas tədqiqat predmeti oksidləşdirici fosforensensiyanın və fotosintez proseslərinin mexanizmini öyrənmək olmuşdur.

Məlum olmuşdur ki, oksidləşdirici fosforensensiya və fotosintez prosesləri zamanı ATF (adenozin trifosfat) yaranır. ATF-nin vəzifəsi enerji toplamaq və bu enerjini orqanizmin digər üzvlərinin fəaliyyətinə sərf etməkdir. ATF-nin enerji toplamaq və enerji vermək onun fiziki-kimyəvi xassəsi, xüsusən də onun fosfat efir əlaqəsi ilə əlaqədardır.

Aktiv sinir və əzələ liflərində enerjinin ayrılmasına həsr olunan ingilis fizioloqu A. V. Xillanın klassik tədqiqatları 1912-ci ildən başlayaraq 60 il davam etmişdir. Xillan və onun əməkdaşları göstərmişlər ki, nerv və əzələ liflərində stimulyasiyadan sonra 50 msn müddətində temperaturun dəyişməsi 50 mK-ə bərabərdir. Bu bir daha təsdiq edir ki, canlı orqanizmdə proseslər demək olar ki, sabit temperaturda baş verir.

Əzələ sıxılması prosesində kimyəvi dəyişikləri müşahidə etməyə imkan verən müasir spektroskopik metodlar, həmçinin əzələ sıxılması və ilkin vəziyyətə qayıtma prosesində kimyəvi çevrilmələrdən alınan dəqiq kalorimetrik məlumatlar əzələ aktivliyi mexanizminin və biotermodinamika haqqında təsəvvürlərin inkişafında həlledici rol oynamışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, mürəkkəb sistemlərin tədqiqində istilik ölçülərinin universallığı yeni hadisələrin açılmasına imkan verir. Əgər sistemdə udulan və ya ayrılan istilik miqdarı nəzərdə tutulan prosesin getməsi zamanı istilik dəyişmələrinin cəminə bərabər deyilsə, bu onu göstərir ki, sistemdə əvvəlcədən nəzərə alınmayan əlavə reaksiya da baş verir. Bu hal əzələ sıxılması zamanı müşahidə olunmuşdur.

XX əsrin ortalarında əsas tədqiqatlar zülalın biosintezi prosesinin getməsinə sərf olunan enerjinin ölçülməsinə yönəlmişdir, çünki o vaxt elə hesab edirdilər ki, yalnız zülal makromolekulu genetik və kimyəvi spesifikliyə malikdir. Artıq kalorimetrik və digər məlumatlar əsasında amin turşularının, peptidlərin və zülalların termodinamik parametrlərini hesablamaq mümkün olmuşdur.

Bioloji nöqteyi-nəzərdən tarazlıq halında müşahidə oluna bilən aşağıdakı proseslər maraq kəsb edir:

- 1.Osmotik təzyiq
- 2.Həllolma
- 3.Elektrod potensialları
- 4.Oksidləşdirici-reduksiyaedici potensiallar
- 5.Protonların və digər ionların yaranması ilə baş verən ionizasiya
- 6.Substrat molekullarının makromolekullara birləşməsi
- 7.Zülal-zülal qarşılıqlı təsiri
- 8.Kimyəvi tarazlıq

Biokimyayın və fiziologiyanın fiziki kimyası ilə maraqlanan tədqiqatçılar nəinki bu istiqamətdəki işləri stimullaşdırmışdılar, hətta sulu sistemlərdə elektrolitlərin özlərini necə aparmaları, ionlaşmış qrupların xassələri, qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirin energetik xarakteristikaları haqqında təsəvvürlərin inkişafına böyük təkan vermişdilər. Biokimyada kimyəvi və fiziki proseslərin tədqiqi termodinamikanın qanunlarına və onlardan çıxan nəticələrə əsaslanmışdır.

Tarazlıq termodinamikası və kalorimetriya makromolekulların yaranması və onların konformasiya dəyişikləri proseslərinin, həmçinin katalitik və molekulların iştirakı ilə liqandaların birləşməsi proseslərinin entalpiyasını, entropiyasını, Helmholtz və Gibbs enerjilərini hesablamağa imkan verir.

I FƏSİL

Termodinamik anlayışlar. Temperatur

§1.1. Sistemlər və effektivlik

Termodinamikada "sistem" anlayışı dəqiq təyin olunmalıdır. Sistem, geniş mənada, hər hansı yolla ayrılmış Kainatın bir hissəsidir. Sistem hündəsi sərhədə malikdir və onun bir çox xassələri bu sərhədin xassələri ilə təyin olunur.

İstilik və maddə üçün keçilməz sərhədə malik olan sistemlər *izolə edilmiş sistem* adlanır. İzolə edilmiş sistemlərdə istənilən proses adiabatik baş verir. Ətraf mühitlə heç bir əlaqə olmadan izolə edilmiş sistemdə ölçülər aparmaq, ciddi desək, mümkün deyil. Lakin müəyyən kənara çıxmaları nəzərə almaqla izolə edilmiş sistem kimi Düar qabından praktiki məqsədlər üçün istifadə etmək olar.

İstilik də daxil olmaqla bütün növ şüalanmalar üçün keçilən, lakin maddə üçün keçilməz sərhədə malik olan sistemlər *qapalı sistem* adlanır. Məhlullarda reaksiyaların öyrənilməsində, bioloji proseslərində termodinamik xassələrinin tədqiqində və s. ən çox qapalı sistem anlayışından istifadə olunur.

Ətraf mühitlə həm istilik və həm də maddələr mübadiləsində olan sistemlər *açıq sistem* adlanır. Açıq sistemlərə adətən canlı orqanizmlərdə daha çox rast gəlmək olar. Doğrudur, bu halda baxılan həcmənin sərhədi həllolan müxtəlif maddələr üçün eyni olmaya da bilər. Bioloji obyektlərin tədqiqində sərhədin xassələri ilə yanaşı təzyiqlin, temperaturun, həcmənin və s. sabitlik şərtini də nəzərə almaq lazımdır.

Termodinamikada effektivlik adətən müəyyən faydalı iş əmsalına malik olan buxar maşınının və ya yüklənməsi istilik itkisi ilə müşayiət olunan qalvanik element misalında öyrənilir. Lakin hər hansı bioloji sistemdə gedən prosesin effektivliyini müəyyənləşdirdikdə bu sistemlərin spesifik xüsu-

siyyetlərini nəzərə almaq lazımdır. Təbiidir ki, canlı orqanizmin funksiyaları və xassələri insan əli ilə yaradılmış maşının xassələrindən kəskin fərqlənir. Məsələn, iki amin-turşuları arasında peptid əlaqəsinin yaranması üçün lazım olan minimum enerji bir çox hallarda dəqiq ölçülmüşdür. Lakin zülallarda peptid zəncirinin sintezi mürəkkəb mərhələlərdən ibarətdir və bu prosesin getməsi üçün bir peptid əlaqəsinin yaranmasına sərf olunan enerjiden 10-20 dəfə çox enerji tələb olunur. İlk baxımdan belə görünə bilər ki, təbiət zülalların sintezi üçün enerjinin xərclənməsi nöqtəyindən nəzərdən olduqca ifratçı olan metod hazırlamışdır. Lakin sərf olunan enerjinin hesabına orqanizm özünün əsas ehtiyaclarından birini təmin etmiş olur. Orqanizmin böyük enerji sərf etməsi onun spesifik xüsusiyyətlərinin yaranmasına yönəlmişdir. Zülalın müəyyən funksiyaları yerinə yetirməyə imkan verən bu spesifik xüsusiyyətlər olmadan, məsələn, amin-turşularının mövcud ardıcılığı yarana bilməzdi. Termodinamik təsəvvürlər baxımından demək olar ki, orqanizm öz enerjisini bütün spesifik məhsulların entropiyalarını azaltmağa sərf edir. Məlumdur ki, entropiyanın kiçik qiyməti nizamlılığın artmasına, böyük qiyməti isə xaotikliyin artmasına uyğundur.

§1. 2. Müxtəlif enerji formalarının qarşılıqlı çevrilmələri

Bioloji sistemlər mexaniki, elektrik, kimyəvi, işıq və maqnit sahəsinin enerjilərinin bir-birinə çevirmə qabiliyyətinə malikdirlər. Özlərinin hissedici və rəqulyar funksiyalarına görə bu sistemlərə olduqca həssas cihaz kimi baxmaq olar. Bioloji sistemlərdə enerjinin ehtiyatının saxlanması ilə informasiyanın verilməsi arasında da əlaqə mövcuddur. Enerjinin saxlanması məsələsi müzakirə olunduqda yadda saxlamaq lazımdır ki, söhbət bütün enerji formalarının (mexaniki, istilik, elektrik və s.) cəminin sabitliyindən gedir.

İş və enerji kəmiyyətləri sistemdə təsir edən müxtəlif qüvvələrin təbiəti haqqında məlumat almağa imkan verir. Bununla əlaqədar olaraq bir sıra fiziki kəmiyyətlərini nəzərdən keçirək. Hər hansı F qüvvəsinin təsiri altında zərəcik $r_2 - r_1 = l$ məsafəsi qədər yerini dəyişdikdə görülən iş

$$A = \int_{r_1}^{r_2} F dr \quad (1.1)$$

düsturu ilə təyin olunur. BS sistemində işin vahidi Couldur (C). $1C = 1N$ qüvvənin $1m$ yolda gördüyü işdir, yəni $1C = 1N \cdot m$. Təbiidir ki, enerji də coullarla ölçülür, bu kinetik enerjinin

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1.2)$$

ifadəsindən də görünür.

Cismə təsir edən təzyiqli vahid səthə normal istiqamətdə təsir edən qüvvənin ədədi qiyməti ilə təyin olunur:

$$P = \frac{F}{S} \quad (1.3)$$

Təzyiqli, temperatur və həcm arasında münasibət

$$\frac{PV}{T} = R \quad (1.4)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Bu tənlikdə V -bir mol qazın həcmi, R -universal qaz sabitidir. Universal qaz sabiti $C/mol \cdot K$ vahidi ilə ölçülür.

Bir çox bioloji proseslərin enerji balansını mayələrin özlülüyündən (η) də asılıdır. Özlü mayədə həm stasionar, həm turbulenti axın baş verə bilər. Stasionar axında təbəqələrin bir-birinə nisbətən yerdəyişməsi baş verir. Belə axından fərqli olaraq turbulenti axın qeyri-requlyardır və onu analiz etmək çətindir. Özlü mühitdə təbəqələrin bir-birinə nəzərən yerdəyişməsi üçün qüvvə tətbiq etmək lazımdır.

Bu qüvvə təbəqənin səthinin sahəsi (S) və sürətin qradiyenti ($\Delta v / \Delta l$) ilə düz mütənasibdir:

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{\Delta l} f, \quad \eta = \frac{F/S}{\Delta v / \Delta l} \quad (1.5)$$

Özlülyün vahidi

$$\eta = \frac{N/m^2}{m/san/m} = Pa \cdot san$$

Ölçü vahidi baxımından enerji ilə özlülük arasındakı əlaqəni aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\text{enerji (C)} = \text{özlülük (Pa} \cdot \text{san)} m^3 \cdot \text{san}^{-1}$$

Bu əlaqəni aşağıdakı kimi izah etmək olar:

$$\text{özlülük} = \frac{\text{axını təmin etmək üçün lazım olan enerji}}{\text{mayenin həcmi/axma müddəti}}$$

Özlülük sistemdən kənar vahidlə (puaz) verilir:

$$1 \text{ puaz} = 0,1 Pa \cdot san$$

Verilmiş işin görülmə müddətini xarakterizə edən güc vahid zamanda görülən işdir:

$$P_{\text{güc}} = \frac{A}{t} \quad (1.6)$$

BS sistemində gücün vahidi $C/san = Vt$ (vatt). Elektrik cərəyanının gücü-cərəyan şiddəti (I) ilə gərginliyin (U) hasilinə bərabər olan kəmiyyət kimi təyin olunur:

$$P_{\text{güc}} = I \cdot U \quad (1.7)$$

BS sistemində cərəyan şiddətinin vahidi –amper (A), gərginliyin vahidi –Volt (V), elektrik yükünün vahidi –Kulon (Kl) olduğundan $1A = 1Kl \cdot san^{-1}$, $1V = 1C \cdot Kl^{-1}$ olar. Ölçü vahidlərinin analizindən alınır ki, $1Vt (C \cdot san^{-1}) =$

$=1A \cdot V$, yəni $1Vt$ elə cərəyanın gücünə deyilir ki, naqilin uclarında gərginlik $1V$ olduqda ondan $1A$ cərəyan keçsin. Əgər elektrik enerjisi tamamilə istilik enerjisinə çevrilərsə, onda $1C$ enerji $25^\circ C$ -də 1 qram suyun temperaturunu $0,238K$ qaldırır ($Q = cm\Delta T$, $c = 4200C/(kq \cdot K)$, $m = 10^{-3}kq$, $Q = 1C$).

Bu münasibət elektrik cərəyanının köməyi ilə kalorimetrik cihazların kalibrovkası üçün istifadə olunur. Müəyyən miqdar maddəni qızdırmaq üçün tələb olunan güc həmin maddənin xüsusi istilik tutumundan asılıdır. Bununla əlaqədar olaraq qeyd edək ki, elektrik naqilində ayrılan istilik miqdarını bilavasitə bu naqilin müqavimətinin qiymətinə və tətbiq olunan gərginliyin qiymətinə görə hesablamaq olar. BS sistemində naqilin müqavimətinin vahidi omdur (Om): sabit cərəyan dövrəsi üçün $1Om = 1V/1A$. (1.7) düsturuna əsasən $1Vt = 1Om \cdot (1A)^2$. Xüsusi müqaviməti ρ olan naqilin müqaviməti onun uzunluğu (l) ilə düz, en kəsiyinin sahəsi (S) ilə tərs mütənasibdir:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1.8)$$

(1.8) düsturuna görə xüsusi müqavimət ($Om \cdot m$)⁻¹ vahididir.

İstiliyin mexaniki ekvivalenti ($1kal = 4,184C$) aşağıdakı kimi təyin olunur. Tutaq ki, $1N$ qüvvəyə qarşı cismin $1m$ yerdəyişməsinə $1C$ enerji sərf olunmuşdur. Digər tərəfdən, dəniz səviyyəsindən ($g = 9,8m/san^2$) kütləsi $1kq$ olan cismi $1m$ hündürlüyə qaldırmaq üçün $9,81N$ qüvvəyə qarşı $9,81C$ enerji sərf etmək lazımdır. Yuxarıda göstərdik ki, $1C$ enerji $1q$ suyun temperaturunu $0,238K$ qədər artırır. Onda $9,81C$ enerji $1q$ suyun temperaturunu $2,34K$ qədər artıracaqdır. $1q$ suyu $1^\circ C$ qızdırmaq üçün lazım olan enerjinin 1 kalori olduğunu nəzərə alsaq, BS sistemində $1kcal$ istiliyin enerjinin $4,184kC$ işə ekvivalent olduğunu tapırıq.

Aydındır ki, 1 kkal (4, 184 kC) 1 kq suyun temperaturunu 1 K qədər artıracaqdır.

Bioloji proseslərdə müxtəlif enerji formalarının rolunu müzakirə etdikdə elektromaqnit şüalanmasının enerjisini də nəzərə almaq lazımdır. Fotosintetik və görmə sistemlərində fotoreseptorlar tərəfindən şüalanmanın udulmasında, bəzi orqanizmlərin şüasaçmasında, müxtəlif enerji formalarının bir-birinə keçməsi proseslərində enerji balansını termodinamik analiz etmək lazımdır. Elektromaqnit şüalanmasının enerjisi Eynşteyn vahidi ilə ifadə olunur. 1 Eynşteyn vahidi 1 mol fotonun enerjisinə deyilir. Bir fotonun (kvantın) enerjisi

$$E = hv = hc/\lambda \quad (1.9)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ C} \cdot \text{san} \cdot \text{Plank sabiti}$, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{san}^{-1}$ - işığın vakuumda sürəti, v - tezlik, λ - dalğa uzunluğudur ($v = c/\lambda$). Dalğa uzunluğunun görünən oblastında (məsələn, $\lambda = 600 \text{ nm}$) bir Eynşteynə, yeni bir mol fotonun ($6,03 \cdot 10^{23}$) şüalanmasına uyğun gələn enerji

$$\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \cdot 6,03 \cdot 10^{23}}{600 \cdot 10^{-9}} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ C}$$

kimi təyin olunur. Bu tənlikdən istifadə edərək işığın udulması zamanı istiliyə çevrilən enerjinin qiymətini hesabmaq olar.

Biokimyada istifadə olunan enerji vahidlərindən biri də elektron-voltdur (eV). $1eV$ - 1 elektronun elektrik sahəsinin potensialları fərqi $1V$ olan 2 nöqtəsi arasındakı hərəkəti zamanı qazandığı enerjidir. Onda

$$1eV = 6,03 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96,4 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1} = 23 \text{ kkal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları, əksər hallarda, qeyd olunan enerji vahidləri ilə xarakterizə olunur. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının potensialının daha müsbət olması bu proseslərdə elektrona hərİsliyin böyük olmasına uyğundur.

Bioloji sistemlərdə sərf olunan enerjinin istilik ekvivalentini tapaq. Sadə hesablamalar göstərir ki, əgər insanın bir gündə qəbul etdiyi qıdanın enerjisi 2400 kkal olarsa, bu enerji gücü 100 Vt olan elektrik lampasında ayrılan enerjiyə (istiliyə) ekvivalentdir.

Doğrudan da $2400 \text{ kkal} \approx 10^4 \text{ kC}$, 1 gün $\approx 86400 \text{ san} \approx 10^5 \text{ san}$ oldubunu nəzərə alsaq, insanın 1 saniyədə istifadə ediyi enerji $10^4/10^5 = 0,1 \text{ kC} \cdot \text{san}^{-1}$ və ya $100 \text{ C} \cdot \text{san}^{-1}$ olar. $100 \text{ Vt} = 100 \text{ C} \cdot \text{san}^{-1}$ olduğundan, alınır ki, insanın «gücü» təxminən 100 Vt -lıq elektrik lampasının gücünə bərabərdir.

Bioloji sistemlərdə enerji çevrilmələrindən ən maraqlılarından biri əzələ sıxılması zamanı baş verən enerji çevrilməsidir. Məsələn, əzələ sıxılmasında enerji mənbəyi olan ATF-nin miozinlə reaksiya maksimum $50 \text{ C} \cdot q^{-1}$ enerji almaq olar. Bu göstərir ki, ideal əzələ sistemi (yəni faydalı iş əmsalı 100% olan) 1 kq yükü 5 m hündürlüyə qaldırmaq üçün $2 \cdot 10^{-3}$ mol ATF sərf etməlidir. Həqiqətdə isə, əzələnin faydalı iş əmsalı təxminən 30% -ə bərabərdir, enerjinin qalan hissəsi istilik şəklində ayrılır.

Bundan başqa, ideal fiziki sistemlərdə yükü verilmiş hündürlükdə saxlamaq üçün iş görülməsi tələb olunmur. Bu ideal ifratkeçirici elektromaqnit halına da aiddir. Lakin real elektromaqnit və əzələ hallarında yükü müəyyən hündürlükdə saxlamaq üçün iş görülməlidir.

Termodinamik sistemlərdə "faza" və "komponent" anlayışlarını təyin edək. *Sistemin başqa hissələrindən kəskin sərhədi ilə ayrılan, fiziki bircins və makroskopik hissələr faza* adlanır. Faza yalnız bir komponentdən və çox komponentdən təşkil oluna bilər. Məsələn, təmiz su maye halında bir fazalı, suda və buz parçaları qarışığından ibarət olan sistem isə ikifazlı misal ola bilər. Belə sistemdə bütün buz parçalarının hamısı ölçülərindən asılı olmayaraq eyni tərkibə və struktura malik olduqlarından bir faza təşkil edirlər. Qazlar bir-birinə sərbəst diffuziya etdiklərindən istənilən qaz sisteminə yalnız bir faza mövcud olur. Kiçik yağ damcılarının suda emulsiyasına ikifazlı sistem kimi baxmaq lazımdır; belə sistem dayanıqlı olmur: yağ damlaları birləşərək suyun səthində yağ təbəqəsi yaradırlar, nəticədə sistemin ikifazlı olması tam aydın görünür. Bəzən yağın suda uzun müddət dayanıqlı olan emulsiyasını düzəltmək mümkündür: bu halda yağ və su fazalarını ayıran səth olduqca böyük olur və səth enerjisi sistemin ümumi enerjisinə nəzərə çarpacaq dərəcədə pay verir. Biz bu hala baxmayacağıq. Sistemdə fazaların yalnız təzyiq, temperatur, həcm və tərkiblə müəyyən olduğunu qəbul edəcəyik. Bu halda səth enerjisi sistemin ümumi enerjisinə nisbətən çox-çox kiçik olduğundan onu nəzərə almamaq olar.

Sistemin təşkil edən maddələr onun komponenti adlanır. Sisteminin tərkibini düzgün ifadə etmək üçün lazım olan minimal ədəd bu sistemin komponentlərinin sayı adlanır. Maye suda H_2O molekulları ilə yanaşı H^+ və OH^- ionlarının da mövcud olmasına baxmayaraq, təmiz su birkomponentli sistemdir. Verilmiş şəraitdə bu ionların konsentrasiyası fiksə olunubdur, odur ki, «su» komponenti ionlar və molekullar qarışığının tərkibini birqiymətli təyin edir. Sistemdəki komponentlərin sayı və sistemin kimyəvi tərkibi bir-birindən fərqli anlayışlardır. Məsələn, $NaCl$ və $MgSO_4$ duzlarının birlikdə sulu məhlulu üçkomponentli sistemdir. Bu məhlul-

da dörd növ ion var, lakin onlar iki komponentə uyğundur, çünki $[Na^+] = [Cl^-]$ və $[Mg^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ (kvadrat mötərizə ilə ionların konsentrasiyası işarə olunmuşdur). Bir növ ion komponent sayıla bilməz, çünki onu digər ionun iştirakı olmadan nə sistmə daxil etmək, nə də sistemdən çıxarmaq olar. Əgər komponentə ayrılıqda baxılırsa, onda o elektroneytral olmalıdır. Təmiz zülalın natrium duzunun sulu məhlulu üçkomponentli sistemdir. Bu sistemin sudan, neytral zülaldan və müəyyən miqdar $NaOH$ maddəsindən təşkil olunduğunu qəbul etmək olar. Bu halda $NaOH$ maddəsinin miqdarı elə götürülür ki, həmin miqdar $NaOH$ zülal məhlulunu tələb olunan pH -a çatdırmaq üçün kifayət olsun. Bu baxımdan $NaOH$ maddəsinin tələb olunan miqdarı əvəzinə pH -a üçüncü dəyişən kimi baxmaq olar. Bu halda pH sistemin komponentlərindən birinə ekvivalent olur. Lakin pH -a komponent kimi baxdıqda sistemin tərkibinin təyini tam dəqiq olmur.

§1.4. Ekstensiv və intensiv parametrlər

Verilmiş təzyiq və temperaturda n komponentdən ibarət olan sistmə baxaq. Əgər bizi sistemin ölçüsü yox, yalnız onun kimyəvi tərkibi maraqlandırırırsa, onda onu $n-1$ dəyişənin köməyi ilə təyin etmək olar. Bir komponent müqayisə üçün istifadə olunur: digər komponentlərin miqdarı ona nəzərən təyin olunur. Su sistemlərində müqayisə komponenti olaraq əsasən su seçilir: həllolan maddənin miqdarı onun mollarının sayının bir kiloqram suya olan nisbəti kimi və ya digər əlverişli vahidlərlə ifadə olunur.

Beləliklə, ekstensiv və intensiv parametrlər arasında kəskin fərqi varlığı aydın olur. Verilmiş tərkibli sistemdə sistemin ölçüləri ilə düz mütənasib olan parametrlər *ekstensiv parametrlər* adlanır. Həcm, daxili enerji, entalpiya, Gibbs enerjisi və hər bir komponentin kütləsi ekstensiv parametrlərdir. Təzyiq və temperatur kimi intensiv xassələr

sistemin ölçüsündən asılı deyillər. Həmçinin *i*-ci komponentin mollarının sayının 1 komponentinin (müqayisə komponenti) mollarının sayına olan nisbəti də sistemin ölçüsündən asılı deyildir. Beləliklə, sistemin ölçüsündən asılı olmayan parametrlər *intensiv parametrlər* adlanır. Eyni təzyiq və temperaturda yerləşən qazın iki həcmi arakəsməni götürməklə birləşdirsək, onda təzyiq və temperatur əvvəlki kimi qalacaqlar, entropiya, entalpiya və digər ekstensiv parametrlər isə additiv toplanacaqlar.

5.6.

§1.5. Temperatur və termodinamik tarazlıq

Temperatur cismin qızma dərəcəsinə təyin edən parametrdir. Temperatur anlayışı bizim hiss üzvlərimizin vasitəsilə yaranmışdır. Hiss üzvlərimiz qızmanın dərəcəsinə keyfiyyətcə müəyyən etməyə imkan verir: isti, soyuq, qaynar və s. Lakin hiss üzvləri subyektivdir, cismin qızmasını birmənalı təyin edə bilməz. Temperaturun kəmiyyətcə təyini hiss üzvlərimizdən asılı olmayan fiziki proseslərə əsaslanmalıdır. Temperatur anlayışına müxtəlif baxımdan yaxınlaşmaq olar. İstilik haqqında fenomenoloji təlimdə temperatur istilik və ya istilik tarazlıq anlayışı vasitəsilə daxil edilir. Daha ümumi anlayış termodinamik tarazlıq anlayışıdır. Termodinamik tarazlıq anlayışı təcrübi faktların ümumiləşməsi nəticəsində yaranmışdır.

Əgər bizim hiss üzvlərimizin təyin etdiyinə görə temperaturları müxtəlif olan iki cismi kontakta gətirsək (məsələn, közərmiş metalla soyuq suyu), onda təcrübə göstərir ki, bu cisimlərdən birinin qızması və digərinin soyuması o vaxta kimi davam edir ki, sistemdə termodinamik tarazlıq yaranmışdır. Termodinamik tarazlıq halında hər iki cisim eyni temperatura malik olurlar. Təcrübə göstərir ki, termodinamik tarazlıq yalnız iki cismə aid olmayıb, istənilən sayda cisimlərin kontaktı zamanı da yaranır. Əgər kontaktda olan cisimlər arasında kimyəvi reaksiya baş verərsə, onda reak-

siyanın enerjisindən asılı olaraq, əlavə qızma və ya soyuma müşahidə oluna bilər. Lakin kimyəvi reaksiyalar qurtardıqdan sonra yekunda yenə də termodinamik tarazlıq yaranır. Termodinamik tarazlıq halında sistemdə heç bir makroskopik proses baş vermir. Kontaktda olan cisimlər sistemində termodinamik tarazlıq yaranması üçün onların ətraf mühitlə əlaqəsi olmamalıdır, yəni proseslər izolə edilmiş sistemdə baş verməlidir.

İzolə olunmuş sistemi təşkil edən cisimlərin başlanğıc halının necə olmasından asılı olmayaraq yekunda termodinamik tarazlıq halı yaranır və sistemdə bütün makroskopik proseslər dayanır. Bu müddəa termodinamikanın ümumi başlanğıc postulatı və ya termodinamikanın sıfırıncı qanunu kimi qəbul olunur.

Termodinamik tarazlığın yaranmasına aid bir neçə misallara baxaq. Fərz edək ki, istilik keçirməyən örtük özü istilik keçirməyən arakəsmə ilə iki yerə bölünmüşdür. Arakəsmənin bir tərəfində maye yerləşir, digər tərəfində vakuum yaradılmışdır. Arakəsməni sürətlə götürsək, maye qaynayacaq. Örtüklə məhdudlanan fəzada mayenin və onun buxarının hərəkətləri mürəkkəbləşir. Lakin son halda mürəkkəb hərəkət və mayenin buxarlanması dayanacaqdır. Yekunda sistem ya yalnız buxardan (əgər maye azdırsa), ya da mayedən və onun doymuş buxarından ibarət olacaqdır. Hər iki halda son hal termodinamik tarazlıq halıdır. Bununla belə, sistem iki fazadan (maye və onun doymuş buxarı) ibarət olduqda termodinamik tarazlıq halı heç də mütləq sükunət halı deyildir. Molekulyar baxımından bu hal maye və buxar arasında arasıkəsilmədən intensiv molekullar mübadiləsi ilə xarakterizə olunur. Bu onu göstərir ki, arasıkəsilmədən mayenin buxarlanması və buxarın mayeyə kondensasiya olunma prosesi baş verir. Termodinamik tarazlıq halında bu proseslər bir-birini kompensasiya edirlər: vahid zamanda buxarlanan molekulların sayı kondensasiya olunan molekulların sayına bərabər olur. Beləliklə, termodinamik tarazlıq dinamik xarakter daşıyır. Dinamik tarazlıqda molekulyar

miqyasda intensiv proseslər gedə bilər, lakin bütün makroskopik proseslər dayanır. Dinamik tarazlıq istənilən termodinamik tarazlığa aiddir. Əgər qabdakı suya bir parça qənd atsaq, onda qənd mayədə əriməyə başlayacaqdır və sistemin başlanğıc halı termodinamik tarazlıqda olmayacaqdır. Lakin müəyyən zamandan sonra qəndin ərimə prosesi dayanacaqdır və termodinamik tarazlıq yaranacaqdır. Termodinamik tarazlıq halında ya bircinsli məhlul, ya da qənd parçasından və doymuş məhluldan ibarət olan qeyri-bircins sistem yaranacaqdır. Axırncı halda tarazlığın dinamik xarakteri onunla xarakterizə olunur ki, molekulyar baxımından qəndin əriməsi heç vaxt dayanmayacaqdır. Lakin tarazlıq halında qəndin ərimə prosesi onun əksi olan proseslə, yəni məhluldan qəndin kristallaşması prosesi ilə müşayiət olunacaqdır.

Sistemin özbaşına termodinamik tarazlıq halına gəlməsi prosesi *relaksasiya*, buna sərf olunan zaman müddəti isə *relaksasiya müddəti* adlanır. Relaksasiya müddəti dəqiq təyin oluna bilməyən anlayışlara aiddir. Onun ölçülməsində sistemin tam termodinamik tarazlıq hala gəlməsi gözlənilmir. Odur ki, relaksasiya müddətinin təyini təxminidir. Termodinamik tarazlıq halında kontaktda olan cisimlər öz aralarında mexaniki və kimyəvi tarazlıqda olurlar. Bu isə o vaxt mümkündür ki, hər iki cismin təzyiqi və temperaturu eyni olsun və kontakt zamanı onlar kimyəvi təsirə məruz qalmasınlar. Əgər kontakt zamanı tarazlıq yaranmırsa və tarazlığın yaranması üçün müəyyən vaxt lazımdırsa, bu onu göstərir ki, kontakta kimi cisimlərin temperaturları fərqli imiş. Temperaturun belə təyini onu subyektivlikdən azad edir. Qeyd edək ki, temperatur cismin yalnız daxili halından asılı olan makroskopik parametrdir. Bu anlayışın bir və ya az sayda atomlardan və molekulardan təşkil edilmiş sistem üçün mənası yoxdur. Doğrudur, temperatur anlayışı termodinamik tarazlıqda olan sistemlərə tətbiq olunur, lakin ondan sistem termodinamik tarazlıqda olmayan hallarda da istifadə olunur. Məsələn, qızdırılmış cismin ayrı-ayrı hissələri müxtəlif temperatura malik ola bilər. Bu ona görə mümkündür.

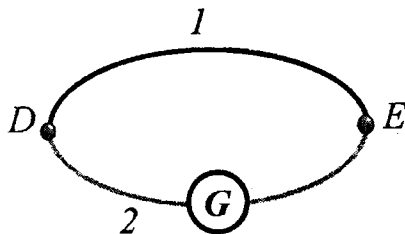
dür ki, sistemin ölçüləri azaldıqca relaksasiya müddəti də azalır. Tarazlıqda olmayan sistemi xəyalən kifayət qədər kiçik makroskopik hissələrə ayıraq. Hissələrin relaksasiya müddəti kiçik olduğundan onların hər biri termodinamik tarazlıq halına gələcəkdir. Bu onu göstərir ki, bu hissələrdən birini ani adiabatik örtüklə əhatə etsək, onun halı praktiki olaraq tarazlıqda olacaqdır və zaman keçdikcə dəyişməyəcəkdir. Ona görə belə kiçik hissənin temperaturundan danışmaq olar. Sistem bu halda bütövlükdə tarazlıqda olmur, lakin zaman keçdikcə onun ayrı-ayrı hissələrinin temperaturları bərabərləşir. Lakin elə güclü qeyri-tarazlıq hal ola bilər ki, sistemi ani tarazlığa gələn hissələrə ayırmaq mümkün olmasın. Belə hala temperatur anlayışı tətbiq olunmur.

§ 1.6. Termoskop və temperatur nöqtələri

A və B cisimlərinin eyni və ya müxtəlif temperaturlara malik olduqlarını yoxlamaq üçün onları kontakta gətirməyə ehtiyac yoxdur. Bu məqsədlə üçüncü C cismindən istifadə olunur. C cismi ardıcıl olaraq A və B cisimləri ilə kontakta gətirilir. C sınaq cisminin ölçüsü elə seçilir ki, onun A və B cisimlərinin temperaturuna təsirini nəzərə almamaq mümkün olsun, lakin bu halda C cisminin özünün temperaturu kəskin dəyişə bilər. Əvvəlcə C cismini A cismi ilə kontakta gətirək və istilik tarazlıq halı yaranana kimi gözləyək. Bu halda C cismi A cisminin temperaturunu alır, A cisminin temperaturu isə praktiki olaraq dəyişməz qalır. Sonra C cismini B cismi ilə kontakta gətirək. Əgər bu halda C cisminin temperaturu dəyişmirsə, onda deyirlər ki, A və B cisimləri eyni temperatura malikdirlər, əks halda onların temperaturları fərqlidir.

İki və daha çox cisimlərin eyni və ya müxtəlif temperatura malik olmalarını müəyyən etmək üçün istifadə olunan C „sınaq cismi“ *termoskop* adlanır.

Termoskopun özünün temperaturu onun fiziki xassələ-rini xarakterizə edən kəmiyyətlərin dəyişməsinə görə təyin olunur. Təcrübə göstərir ki, onun bütün fiziki xassələri temperaturdan asılı olaraq dəyişir. Məsələn, temperaturun artması ilə əksər cisimlərin həcmi artır. Temperaturun artması ilə metalların elektrik müqaviməti artır, yarımkeçiricilərin müqaviməti azalır. Müxtəlif metallardan olan iki naqilin uclarını qaynaq edib, şəkil 1-də göstəriləndiyi kimi qalvanometrə birləşdirək. Əgər D və E birləşmə nöqtələrində naqillərin temperaturu eynidirsə, onda qalvanometr elektrik cərəyanı göstərmir. Əgər birləşmə nöqtələrindən birini qızdır-saq və ya soyutsaq, onda dövredə elektrik cərəyanı yaranır. Bu cərəyan termoelektrik cərəyanı adlanır. Müxtəlif növ naqillərin uclarının qaynaq edilməsi ilə alınan sistemə *termo-elektrik cütü* və ya *termocüt* deyilir. Bütün bu növ fiziki ha-disələr termoskopun hazırlanmasında istifadə olunur.



Şəkil 1.1. Termocüt

Termoskopun köməyiylə bir sıra temperatur nöqtələrini təyin etmək mümkündür. Temperatur nöqtələri temperatur şkalalarının qurulmasında istifadə olunur. Bu nöqtələrdən mühümlərini müəyyən edək.

Əgər eyni maddədən ibarət olan bərk cisim və maye kontakta gətirilərsə, onda onların temperaturundan asılı olaraq ya bərk cisim əriyəcəkdir, ya da maye donacaqdır. Bu halda qəbul olunur ki, sistemdə təzyiqlik sabit qalır. Təcrübə göstərir ki, yalnız müəyyən temperaturda hər iki proses – ərimə və qaynama – bir-birini kompensasiya edirlər. Bu hal-

da maye və bərk cisim faza tarazlıqda olurlar. Eyni bir maddənin bərk və maye fazalarının normal atmosfer təzyiqində (101325 H/m^2) tarazlıqda olduqları temperatur həmin maddənin normal ərimə temperaturu adlanır (NƏT).

Qaynama və sublimasiya temperaturlarının təyini də həmin qayda ilə aparılır (sublimasiya–bərk fazanın aralıq maye fazaya keçmədən qaz fazaya keçməsinə deyilir). Normal atmosfer təzyiqdə mayenin öz doymuş buxarı ilə tarazlıqda olduğu temperatura normal qaynama temperaturu deyilir (NQT). Eyni qayda ilə normal sublimasiya temperaturu (NST) təyin olunur. Sublimasiya prosesinə misal olaraq bərk karbon turşusunu göstərmək olar. Bərk karbon turşusu normal atmosfer təzyiqdə ərimədən buxar halına keçir.

Nəhayət, eyni bir maddənin üç fazası –bərk, maye və buxar – tarazlıqda ola bilərlər. Lakin bu hal temperaturun dəqiq müəyyən qiyməti ilə yanaşı təzyiqin də dəqiq müəyyən qiymətinə uyğun gəlir. Su üçün, məsələn, təzyiq $4,58 \text{ mm}$ -dir. Maddənin bərk, maye və qaz fazalarının tarazlıqda olduğu temperatur onun *üçlük nöqtəsi* adlanır.

✓ §1.7. Empirik temperatur şkalası

İndi temperaturun kəmiyyətə təyininə baxaq. Bu məsələnin həlli temperatur şkalasının yaradılması ilə əlaqədardır. Temperatur şkalasını istənilən termoskopun köməyi ilə yaratmaq olar. Müəyyən qayda ilə dərəcələnməmiş termoskop termometr rolu oynayacaqdır. Termometr temperaturu kəmiyyətə təyin etmək üçün istifadə olunan cihazdır. Termometrə qoyulan əsas tələb onun həssaslığı, ölçü dəqiqliyi, yenidən onun bərpa olunması və temperaturu ölçülən cisimlə sürətlə istilik tarazlıq halına gəlməsidir.

Əksər termometrlərin əsas hissəsi termometrik cisimdir. Termometrik cisim temperaturu ölçülən cisimlə kontaktda olur. Temperaturun indikator rolunu oynayan fiziki kəmiyyət *termometrik kəmiyyət* adlanır. Maye termometrlərdə

termometrik cisim termometrin rezervuarında olan maye (məsələn, cive), termometrik kəmiyyət isə həcmidir. Müqavimət termometrlərində termometrik cisim metallik naqillər və ya yarımkəçiricilərdir, termometrik kəmiyyətlər – onların elektrik müqavimətidir. Termocüt termometrlərdə termometrik cisim termocütdür, termometrik kəmiyyət isə termocütdə yaranan elektrik hərəkət qüvvəsidir.

İxtiyari termometr götürək və termometrik kəmiyyəti (mayenin həcmi, elektrik müqaviməti, elektrik hərəkət qüvvəsi və s.) a hərfi ilə işarə edək. a kəmiyyəti temperaturla monoton dəyişməlidir. Əks təqdirdə a ilə temperatur T arasında birqiymətli uyğunluq yaranmaz. Məsələn, suyun həcmi termometrik kəmiyyət kimi götürülə bilməz, çünki onun həcmi 4°C -də minimumdan keçir. Beləliklə, a ilə T arasında aşağıdakı $T = f(a)$ funksional asılılıq olmalıdır.

Lakin bu və ya digər temperatur şkalası seçilmədən $f(a)$ funksiyasının formasını təyin etmək olmaz. Temperatur şkalası isə öz növbəsində $f(a)$ funksiyasının seçilməsi ilə əlaqədardır. Burada ən sadə üsul $f(a)$ funksiyasını xətti bir-cinsli funksiya kimi götürməkdir:

$$T = A \cdot a \quad (1.8)$$

A sabitini ixtiyari seçmək mümkün olsaydı temperaturun vahidi olan dərəcə birqiymətli təyin olunardı. Lakin A -nı (1.8) düsturu əsasən hesablamaq üçün müəyyən temperatur fərqiə malik olan iki temperatur nöqtələrindən istifadə olunur. Belə temperatur nöqtələri *reper nöqtələri* adlanır. 1954-cü ilə kimi temperatur şkalası iki reper nöqtələrinə – suyun normal qaynama temperaturu T_q və buzun normal ərimə temperaturu $T_{\text{ər}}$ –görə qurulurdu. Qəbul edilmişdir ki, $T_q - T_{\text{ər}} = 100^{\circ}$. Onda (1.8) düsturuna görə

$$A = \frac{T_q - T_{\text{ər}}}{a_q - a_{\text{ər}}} = \frac{100}{a_q - a_{\text{ər}}}, \quad (1.9)$$

Burada a_q və a_{or} uyğun reper nöqtələrində a termometrik parametrinin qiymətləridir.

Lakin sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, suyun üçlük nöqtəsi ($T_{üç}$) buzun normal ərimə və suyun qaynama nöqtələrinin təyin olunmasından daha dəqiqdir. Odur ki, temperatur şkalasına beynəlxalq razılığa görə bir reper nöqtəsinə –suyun üçlük nöqtəsinə görə qurulması qərara alınmışdır. Bu şkala *mütləq temperatur* və ya *Kelvin şkalası* adlanır. Mütləq temperatur şkalasına görə suyun üçlük nöqtəsinin dəqiq temperaturu 273,16 dərəcəyə bərabərdir. Bu şkalaya görə A sabiti aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$A = \frac{T_{üç}}{a_{üç}} = \frac{273,16}{a_{üç}} \quad (1.10)$$

Suyun normal qaynama temperaturu ilə buzun normal ərimə temperaturu arasındakı fərq mümkün ola biləcək dəqiqliklə 100 dərəcə olması üçün üçlük nöqtəsinin temperaturunun ədədi qiyməti 273,16 dərəcə götürülmüşdür. Təcrübələr göstərir ki, temperatur şkalasında buzun normal ərimə və suyun normal qaynama temperatur nöqtələri uyğun olaraq 273,15 və 373,15 dərəcəyə bərabərdir.

Temperatur şkalasının qurulma qaydası və temperaturun ədədi qiymətinin təyini, temperatur indikatoru olaraq hansı a kəmiyyətinin seçilməsindən asılıdır. Müxtəlif a kəmiyyətləri üçün qurulan temperatur şkalaları yalnız reper nöqtəsində üst-üstə düşürlər, qalan nöqtələrdə onların göstərişləri fərqli olacaqdır. Bu onu göstərir ki, müxtəlif termometrlər, məsələn, civə və spirt, dəmir və mis naqillərdən hazırlanmış müqavimət termometrləri eyni cismin temperaturunu təyin etdikdə müxtəlif qiymətlər verəcəkdir. Yaranan müxtəlifliyi aradan qaldırmaq üçün şərti olaraq termometrlərdən birini əsas götürmək olar və qalan termometrləri ona görə dərəcələmək lazımdır. Lakin hansı termometri əsas götürmək daha əlverişli olar?

✓ §1.8. İdeal qaz temperatur şkalası

Kifayət qədər seyrəlmiş qazlara ideal qazlar kimi baxmaq olar. İdeal qazlar böyük dəqiqliklə Boyle-Mariott qanununa tabe olurlar: *verilmiş kütləli qazın V həcmi ilə onun P təzyiqinin hasilı yalnız temperaturdan asılıdır*. Bu hasil termometrik kəmiyyət, qazın özünü isə termometrik cisim kimi götürmək olar. Bu yolla ideal qaz temperatur şkalası alınır. İdeal qaz şkalasına görə götürülmüş temperaturu T ilə işarə edək. Bu halda (1.8) düsturu aşağıdakı kimi ifadə olunacaqdır:

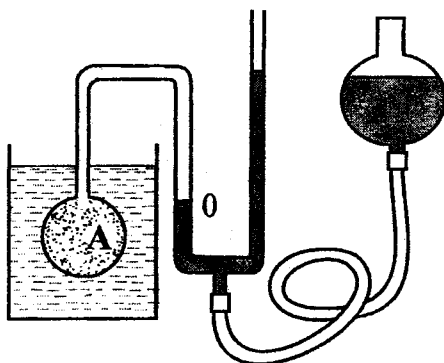
$$PV = CT \quad (1.11)$$

Burada C qazın kütləsindən və kimyəvi təbiətindən asılı olan sabitdir.

Təcrübələr göstərir ki, (1.11) düsturu ilə təyin olunan T -nin qiyməti qazın kimyəvi təbiətindən olduqca zəif asılıdır. Ona görə də eyni bir cismin temperaturunun təyini etdikdə müxtəlif qaz termometrlerinin göstərişləri arasındakı fərq çox kiçik olur. Odur ki, adətən, temperaturun T ilə işarə olunan qiyməti ideal qaz temperatur şkalasının köməyi ilə ölçülmüş qiyməti qəbul olunur. Praktiki olaraq qaz termometrini iki üsulla reallaşdırmaq olar. Birinci üsulda qazın V həcmi sabit saxlanılır, temperaturun indikatoru kimi P təzyiqi götürülür. İkinci üsulda isə qazın P təzyiqi sabit saxlanılır, temperatur V həcmindən dəyişməsinə görə təyin olunur. Prinsipcə hər iki üsul eyni hüquqludur. Lakin birinci üsul daha əlverişli olduğundan praktikada əksər hallarda bu üsuldan istifadə olunur.

Qaz termometrləri olduqca mürəkkəb qurğudurlar və aparılan ölçülər çox böyük dəqiqlik tələb edir. Qaz termometrin prinsiplial sxemi şəkil 1.2-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, qaz termometrində içərisi qazla doldurulmuş sabit həcmli A balonu kapillyar vasitəsilə manometrə birləşdirilir. Ölçü zamanı balonda qazın həcmi sabit saxlamaq üçün manometrə təzyiqi ehtiva edən dəyişdiricilər ki, onun

sol dirseyində civənin səviyyəsi həmişə eyni səviyyədə (şəkildə bu səviyyə O hərfi ilə işarə edilmişdir) qalsın.



Şəkil 1.2. Qaz termometrinin sxemi

Termometrik qaz olaraq helium və azot qazından istifadə olunur (azot qazı əsasən aşağı temperaturlarda istifadə olunur, çünki aşağı temperaturlarda helium balonun divarından keçə bildiyindən ondan istifadə etmək olmaz). Təzyiq standart temperaturda yerləşdirilən manometr vasitəsilə ölçülür. Temperatur təzyiğin dəyişməsinə görə hesablanır. (1.11) tənliyində $T=0$ olduqda $PV=0$ olur. $V \neq 0$ olduğundan $T=0$ temperaturda qazın təzyiqi $P=0$ olur.

$T=0$ temperaturu mümkün ola biləcək ən aşağı temperatur hesab edilir və bu temperatur *mütləq sıfır temperaturu* adlanır. Mütləq sıfır temperaturunun dəqiq isbatı termodinamikanın ikinci qanununa əsaslanır.

Klassik fizikaya görə mütləq sıfır temperaturda atomların və molekulların hərəkəti dayanır. Həqiqətdə isə bu belə deyildir. Atom və molekulların tam sükunətdə olması Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipinə ziddir. Mütləq sıfır temperaturda da cismi təşkil edən zərrəciklər intensiv hərəkətdə olurlar. Bu hərəkətlər istilik hərəkəti olmayıb, cismin özünə məxsus olan *sıfırıncı enerji* yaradır. Sıfırıncı enerjinin varlığı ilə bir çox hadisələr yaxşı izah olunur. Məsələn, heliumun sıfırıncı enerjisi o qədər böyükdür (buxar-

lanma istiliyindən üç dəfə çoxdur) ki, doymuş buxarının təzyiqi altında maye helium heç bir temperaturda bərkimir və o, 0 K -də 25 atm. təzyiqdən böyük təzyiqlərdə bərkir.

Beləliklə, mütləq sıfır elə temperaturdur ki, bu temperaturda cismin zərrəciklərin istilik hərəkəti dayanır, sıfırıncı enerji ilə əlaqədar olan hərəkəti isə davam edir. Mütləq sıfırdan hesablanan temperatur *mütləq temperatur* adlanır. Mütləq temperaturun vahidi ingilis fiziki lord Kelvinin şərəfinə Kelvin (qısa K) adlanır. Bu vahid suyun üçlük nöqtəsinin temperaturunun 273,16 K-ə bərabər olduğunu birmənalı təyin edir.

İdeal qazlar üçün P və V kəmiyyətlərinin hər ikisi müsbətdirlər. Odur ki, (1.11) düsturu ilə təyin olunan T temperaturu yalnız ya müsbət və ya mənfi ola bilər. C sabiti müsbətdirsə T -də müsbətdir, C -mənfidirsə T -də mənfidir. Suyun üçlük nöqtəsinin temperaturu müsbət qəbul olunduğundan T -nin mənfi olması qeyri mümkündür. Beləliklə, ideal qaz termometri ilə təyin olunan mütləq temperatur yalnız müsbət ola bilər. Daha çox qızmış cismə yüksək, az qızmış cismə isə aşağı temperatur uyğun gəlir.

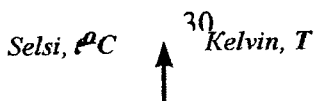
Mütləq temperatur şkalası ilə yanaşı fizikada Selsi (1701-1744) şkalasından da istifadə olunur. Selsi şkalası iki reper nöqtələrinə –buzun normal ərimə və suyun normal qaynama nöqtələrinə görə qurulur. Selsi şkalası mütləq şkaladan sıfırın vəziyyətinə görə fərqlənir. Bu şkalalar arasında əlaqə şəkil 1.3-də göstərildiyi kimidir. Əgər t temperaturu selsilərlə, T isə kelvinlərlə ifadə edilərsə, onda

$$T = t + 273,15^{\circ}\text{C} \quad (1.12)$$

olar. (1.12) tənliyini (1.11) tənliyində nəzərə alsaq, Boyle-Mariott qanununu aşağıdakı kimi yazı bilərik:

$$PV = P_0V_0(1 + at) , \quad (1.13)$$

burada P_0 və V_0 qazın $t = 0^{\circ}\text{C}$ temperaturunda təzyiq və



həcmidir, α -sabit əmsal olub, ədədi qiymətə aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \cdot \frac{1}{^{\circ}\text{C}} \quad (1.14)$$

Bu əmsala ikili fiziki izahat vermək olar. Əgər qazın təzyiqini sabit saxlasaq, onda (6) düsturu

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (1.15)$$

şəklinə düşər. (1.15)-dən görünür ki, qazın temperaturunu 1°C qaldırıqda α qazın həcmnin nisbi artımına bərabər olur. Deməli, α - qazın həcmnin genişlənmə əmsalıdır. Əksinə, əgər qazın həcmi sabit saxlasaq, onda

$$P = P_0(1 + \alpha t) \quad (1.16)$$

olur və α -qazın təzyiqinin termik əmsalını xarakterizə edir. Beləliklə, ideal qazlar üçün həcmi genişlənmə əmsalı ilə təzyiqin termik əmsalı bir-birinə bərabər olur. α -nın təcrübədən tapılmış qiyməti $1/273$ bərabərdir.

İdeal qaz temperatur şkalası ideal qaz qanunlarına görə qurulur. Bununla belə, ideal qaz temperatur şkalası tam qənaətedici sayıla bilməz. Sözüün dəqiq mənasında ideal qaz yoxdur. Real qazlar üçün Boyle-Mariott və Gey-Lyussak qanunlarından kənara çıxmalar müşahidə olunur və bu kənara çıxmalar müxtəlif qazlar üçün eyni deyildir. Odur ki, müxtəlif qazlarla doldurulmuş qaz termometrlərinin göstərişləri bir-birinə yaxın olsalar da tam üst-üstə düşməzlər. Doğrudur, qazın seyrəşdirilmə dərəcəsini artırmaqla onların göstərişləri arasındakı fərqi sıfıra yaxınlaşdırmaq olar. Lakin bunu bütün temperaturlar oblastı üçün etmək mümkün olmur. Kifayət qədər yüksək temperaturlarda, bir neçə min dərəcə, çoxatomlu qazlar dissosiasiyaya məruz qalırlar, yəni onların molekulları atomlara ayrılırlar. Daha yüksək temperaturlarda atomlar ionlaşırlar, yəni ionlara və elektronlara ayrılırlar. Bu səbəbdən də qazın seyrəşdirilmə dərəcəsindən asılı olmaya-

raq onlar Boyle-Mariott qanununa tabe olurlar. Bu o deməkdir ki, yuxarı temperaturalarda qaz termometrleri temperaturu təyin etmək üçün yararlıdır. Qaz termometrleri həmçinin aşağı temperaturalar üçün də yararlıdır, çünki kifayət qədər aşağı temperaturalarda bütün qazlar kondensasiya olunurlar. Aşağı təzyiqdə heliumla doldurulmuş qaz termometri vasitəsilə ölçülə biləcək ən aşağı temperatur 1K-ə bərabərdir.

Rasional temperatur şkalası termometrik maddənin individual xassələrindən asılı olmamalıdır. O elə qurulmalıdır ki, istənilən temperaturu ölçə bilsin. Bu şərti termodinamikanın ikinci qanunu əsasında qurulan mütləq temperatur şkalası ödəyir. Onu həmçinin Kelvin şkalası da adlandırırlar. Bu şkalanı ilk dəfə Kelvin 1948-ci ildə təklif etmişdir.

Fizikada mütləq temperatur şkalası əsas temperatur şkalasıdır. Qaz termometrinin yararlı olduğu temperatur oblastında onun göstərişi mütləq temperatur şkalasının göstərişi ilə üst-üstə düşür. Odur ki, $4 \div 1338$ K (qızılın bərkimə temperaturu) temperatur oblastında mütləq temperatur şkalası qaz termometri ilə qurulur.

§ 1.9. Termometrlərin növləri

Termometrlərin aşağıdakı növləri mövcuddur: qaz termometrləri; maye (əsasən cive) termometrləri; müqavimət termometrləri; termocütler. Qaz termometrləri haqqında yuxarıda məlumat verilmişdir. İndi maye, müqavimət və termocüt müqavimətləri haqqında qısa məlumat verək. Maye termometrləri çox da böyük dəqiqliyə malik deyildirlər. Bəzi səbəblərdən maye termometrləri fiziki tədqiqatlarda az tətbiq olunur. Aşağı temperaturalarda mayenin xassəsinin dəyişməsi, yuxarı temperaturalarda isə şüşənin yumşalması hesabına maye termometrləri kifayət qədər aşağı və yuxarı temperaturalarda tətbiq oluna bilmirlər. Maye termometrləri -200°C -dən $+600^{\circ}\text{C}$ temperatur oblastında tətbiq

olunurlar. Maye termometrlərdə ən çox işlədilən mayelərdən

1) pentanı (temperatur oblastı -200 -dən $+20^{\circ}\text{C}$ -yə qədər),

2) etil spirtini (-110 -dan $+50^{\circ}\text{C}$ -yə qədər),

3) toluolu (-70 -dən $+100^{\circ}\text{C}$ -yə qədər),

4) civəni ($-38,86$ -dan $+600^{\circ}\text{C}$ -yə qədər)

göstərmək olar. Bunlardan civə termometrləri daha çox yayılmışdır.)

Normal atmosfer təzyiqində civənin qaynama temperaturu 357°C -yə bərabərdir. Təzyiqin artması ilə civənin qaynama temperaturu da artır. 4 atmosferdə 450°C , 30 atmosferdə 500°C olur. Odur ki, 350°C -dən yuxarı temperaturu ölçmək üçün termometrin kapillyarı qazla doldurulur. Bir çox hallarda kapillyarda təzyiqi 70 atmosferə kimi qaldırmaq olur. Bu təzyiqə davam gətirmək üçün kapillyarın divarları qalın olmalıdır. Ölçü şkalası bilavasitə kapillyarın divarında yerləşdirilir. Civədən fərqli olaraq digər mayələr şüşəni isladır. Belə termometrlərdə maye sütununun qırılmasının qarşısını almaq üçün kapillyar mütləq qazla doldurulmalıdır.

Müqavimət termometrlərdə termometrik cisim adətən təmiz metaldan və ya ərintidən hazırlanır. Termometrik kəmiyyət, yəni temperaturun göstəricisi, naqilin elektrik müqavimətidir.

Metalların elektrik müqaviməti temperaturla mütənəssib dəyişir.

$$R = R_0(1 + \alpha t) \quad (1.17) \checkmark$$

və ya

$$\alpha = \frac{R - R_0}{R_0 t} \quad (1.18)$$

Burada R_0 - $^{\circ}\text{C}$ -də, R - t temperaturda naqilin müqavimətidir. Naqilin temperaturunu bir dərəcə qaldırıqda müqavimət artımının ($\Delta R = R - R_0$) naqilin $^{\circ}\text{C}$ -dəki müqa-

vimətinə (R_0 -a) olan nisbət ilə ölçülən α -kəmiyyəti naqilin müqavimətinin temperatur əmsalı adlanır. Otaq temperaturuna yaxın temperaturlarda əksər metallar üçün bu əmsal 0,4%-ə bərabərdir.

Metalların müqavimətinin temperaturdan xətti asılılığı yalnız təxmini ödənilir. Xüsusən aşağı temperaturlarda kənar çıxma daha çox özünü göstərir. Ona görə də müqavimət termometri qeyri-xətti şkalaya malikdir və daimi qaz termometrinə görə dərəcələnməyə ehtiyacı olur.

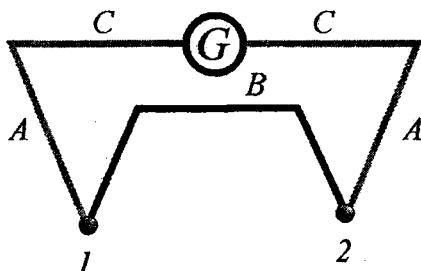
Müqavimət termometrləri üçün ən çox təmiz platin və mis metalları istifadə olunur. Platin termometrləri 10-dan 1100 °C qədər temperatur intervalında, mis termometrləri maye hidrogen temperaturundan 120 °C-yə kimi tətbiq olunurlar. Müxtəlif temperatur intervalında müqavimət termometrlərin dəqiqliyi də müxtəlif olur. 20–70K intervalında platin termometrlərin dəqiqliyi 0,01K, daha kiçik temperatur intervalında isə 0,001K təşkil edir. Mis termometrlərin dəqiqliyi bir tərtib aşağıdır. Müqavimət termometrlərdə digər materiallar (məsələn, nikel və nikelin demirlə ərintisi) da istifadə olunur. Bu müqavimət termometrləri ilə 0°C-dən aşağı temperaturdan 600 °C-yə qədər temperaturu ölçmək olar. 3,4–273K intervalında temperaturu ölçmək üçün indium metalından hazırlanmış müqavimət termometri tətbiq olunur. Müqavimət termometrləri tətbiqindən asılı olaraq müxtəlif konstruksiyaya malikdirlər. Platin termometrləri adətən diametri 0,05-0,1 mm olan platin naqildən hazırlanır. Bu termometrlərin müqaviməti otaq temperaturunda 10–100 Om intervalında dəyişir. Termometrik naqilin ucları mis naqillə ölçü sxemində, məsələn, Uistston körpüsünə birləşdirilir. Dövrədən keçən elektrik cərəyanının dəyişməsinə görə temperatur təyin olunur.

Müqavimət termometrlərinin xüsusi bir növü termomüqavimətlər və ya *termistorlar* adlanan cihazlardır. Termistorların işləmə prinsipi yarımkəçirici maddələrin elektrik müqavimətinin temperaturdan asılılığına əsaslanmışdır. On-

larda termometrik cisim yarımkəçiricilərdir (məsələn, kömür və ya kristallik germanium). Kömür və germanium müqavimət termometrləri 20K-dən aşağı temperaturlarda tətbiq olunur. Onların xüsusi müqaviməti metalların xüsusi müqavimətindən 10-100 dəfə böyük olur. Temperatur əmsalı da təxminən 10 dəfə böyük olur. Bu səbəbdən yarımkəçirici termometrlər həm çox həssasdırlar, həm də olduqca kiçik ölçülərə malikdirlər. Belə termometrlərlə temperaturu mində bir dərəcə dəqiqliklə ölçmək mümkündür.

Bir çox metallar və ərintilər mütləq sıfır yaxın temperaturlarda ifrat keçiricilik hala keçirlər. İfrat keçiricilik halında metalların və bəzi ərintilərin elektrik müqaviməti sıfır bərabər olur. Metalların və bəzi ərintilərin normal haldan ifrat keçiricilik hala keçidləri ani baş verdiyindən aşağı temperaturu ölçmək üçün onlardan istifadə etmək əlverişli olur. Aşağı temperaturları ölçmək üçün bronza termometrinə istifadə olunur. Bronza termometri müqavimət termometrinin xüsusi bir növü olub, karkasın üzərinə sarılmış nazik fosforlu bronza naqilindən ibarətdir. Fosforlu bronzanın tərkibində aşqar olaraq az miqdarda qurğuşun mövcuddur. Kifayət qədər aşağı temperaturda qurğuşun ifrat keçiricilik hala keçir və fosforlu bronzanın ümumi müqaviməti dəyişir. Nəticədə fosforlu bronzanın normal haldan ifratkeçiricilik hala keçməsi ani yox, müəyyən intervalda baş verir. Naqilin müqaviməti demək olar ki, $7 \div 1K$ temperatur intervalında xətti dəyişir.

Temperaturun təyin etdikdə termocüt termometrlərindən geniş istifadə olunur. Termocüt termometrləri müxtəlif növ *A* və *B* naqillərindən hazırlanır. *A* və *B* naqillərinin uçları xüsusi qurğu vasitəsilə qaynaq edilir (şəkil 1.4). Şəkil 1.4-də göstərilən termocüt termometri diferensial termocüt termometri adlanır. Əgər qaynaq uçlar (şəkil 1.4-də 1 və 2 uçlar) müxtəlif temperaturla malikdirsə, onda termocüt dövrəsində elektrik cərəyanı yaranır.



Şəkil 1.4. Diferensial termocüt: *A* və *B* termocüt yaradan naqillər, *C*- birləşdirici mis naqildir.

Qaynaq uclardan biri sabit temperaturda saxlanılır (məsələn, diferensial termocütün bir ucu içərisində buzlu su olan termostata salınır), digər ucu temperaturu ölçüləcək sistemdə yerləşdirilir. Yaranan elektrik hərəkət qüvvəsini (EHQ) ölçmək üçün termocüt dövrəsinə millivoltmetr qoşulur. Sistemin temperaturunun dəyişməsinə uyğun olaraq millivoltmetrin göstərişi də dəyişir. Sistemin temperaturunun müəyyən qiymətinə millivoltmetrin hansı göstərişi uyğun gəldiyini bilmək üçün termocüt əvvəlcədən dərəcələnilir. Termocütün dərəcələnməsi qaz və maye termometri- nin köməyi ilə aparılır.

Termocütlər həm əlvan, həm də qeyri-əlvan metallardan hazırlanır. Qeyri-əlvan metallardan hazırlanmış termocütlərə aşağıdakılar aiddir:

- 1) mis-konstant termocütü. Bu termocüt temperaturu -200 -dən 350 °C-yə qədər ölçmək üçün istifadə olunur;
- 2) dəmir-konstant termocütü (0 -dan 750 °C-yə qədər);
- 3) xromel-alyumel termocütü (-200 -dən 1100 °C-yə qədər);
- 4) xromel-konstant termocütü (20 -dən 1000 °C-yə qədər).

(Xromel ərintisi 90% Ni və 10% Cr; alyumel –94% Ni,

3% Mn, 2% Al və 1% Si).

Əlvan metallardan hazırlanmış termocütlərə aiddir:

- 1) platinorodium termocütü (1600 °C -yə qədər)
- 2) platinoiridium termocütü (1500 °C -yə qədər)
- 3) iridiumrodium termocütü (2200 °C -yə qədər)

Platinorodium termocütü xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

Bu termocütdə naqillərdən biri təmiz platindən, digəri tərkibi 90% platin və 10% rodium olan xəlitədən hazırlanır. Daha yüksək temperaturu (2600-3600 °C -yə qədər) ölçmək üçün volframlaşmış termocütlərdən istifadə olunur.

Termocütün materiallarını uyğun seçməklə geniş temperatur intervalında (təxminən 4÷300K-nə qədər) çox böyük dəqiqliklə (bir çox hallarda $\pm 0,01$ °C dəqiqliyi ilə) temperaturu ölçmək mümkündür. Termocüt termometrləri kiçik temperaturlar fərqi ölçmək üçün ideal cihazlardır. Onların köməyiylə bir çox hallarda temperatur fərqi $\pm 0,001$ °C dəqiqliyi ilə ölçmək olduqca sadədir, kiçik istilik tutumuna malikdirlər və temperaturun tarazlığı qısa müddətdə baş verir. Termocütlərin çatışmayan cəhətləri onların aşağı temperaturlarda kiçik e.h.q.-nə malik olmalarıdır. Termo e.h.q.-si temperaturun azalması ilə azalır və mütləq sıfır temperaturda sıfır bərabər olur. Bu da termocütün həssaslığının azalmasına səbəb olur. Məsələn, aşağı temperaturlar oblastında ən çox işlədilən mis-konstantan termocütünün həssaslığı otaq temperaturunda təxminən 40; 90 K-də təxminən 17; 20K-də isə 5 mkV/K olur.

1000 °C və ondan yüksək temperaturları ölçdükdə başlıca çətinlik yüksək temperaturalara davam gətirən termocütlərin olmasıdır. Kifayət qədər yüksək temperaturalarda bütün cisimlər əriyirlər. Bu hallarda cismin temperaturu onun buraxdığı şüalanmaya görə təyin olunur. Termometrik cisim rolunu şüaburaxan cismin özü, termometrik kəmiyyət isə şüalanmanın intensivliyi oynayır. Bu prinsip əsasında işləyən cihazlar *pirometrlər* adlanır. Onların işləmə prinsipi közərmiş cisimlərin şüaburaxma qanunlarına əsaslanır.

Kifayət qədər aşağı temperaturların (1K-dən aşağı)

ölçülməsi böyük çətinliklərlə üzleşir. Bu hallarda termometrlə soyudulan cisim arasında istilik tarazlıq halı uzun müddətdən sonra yaranır.

Bundan başqa, adi temperaturları ölçmək üçün yararlı olan termometrik kəmiyyətlər olduqca aşağı temperaturlar oblastında yaramırlar; qazın təzyiqi o qədər aşağı olur ki, onu ölçmək mümkün olmur, müqavimət temperaturdan asılı olmur və s. Belə hallarda soyudulan cismin temperaturu haqqında məlumat həmin cismin digər fiziki xassələrinə görə, məsələn, maqnit xassələrinə görə əldə edilir.

§1.10. Beynəlxalq praktik temperatur şkalası

Beynəlxalq praktik temperatur şkalası (BPTŞ-68) axırıncı dəfə 1968-ci ildə dəqiqləşdirilmişdir. Bu şkala yaxşı ölçülən 11 (ilkin reper nöqtələri) temperatur nöqtələri əsasında qurulmuşdur. İlkin reper nöqtələrinin temperaturu cədvəl 1-də verilmişdir. İlkin reper nöqtələri arasında temperatur şkalası interpolyasiya düsturlarının köməyiylə qurulur. İnterpolyasiya düsturları reper nöqtələrinə görə dərəcələnməmiş termometrlərin (platin termometri, platinorodium termocütü, optik pirometr) standart göstərişi ilə temperatur arasın-

Cədvəl 1

Dayaq nöqtəsi	BPTŞ-68-in reper nöqtəsi	Temperatur	
		K	°C
	H ₂ O-nun üçlük nöqtəsi	273,16	0,01
ilkin reper nöqtələri	H ₂ -nin üçlük nöqtəsi *)	13,81	-259,34
	H ₂ -nin 25/76 atm. qaynama nöqtəsi *)	17,042	-259,108
	H ₂ -nin qaynama nöqtəsi *)	20,28	-252,87
	O ₂ -nin üçlük nöqtəsi	54,361	-218,789
	O ₂ -nin qaynama nöqtəsi	90,188	-182,962
	H ₂ O-nun qaynama nöqtəsi	373,15	100
	Bərkimə nöqtələri		
	Sn	505,1181	231,9681
	Zn	692,73	419,58
	Ag	1235,08	961,93
Au	1337,58	1064,43	

İkinci referans nöqtələri	⁴ He-un qaynama nöqtəsi	4,215	-268,935
	N ₂ üçlük nöqtəsi	63,148	-210,002
	N ₂ -nin qaynama nöqtəsi	77,348	-195,802
	CO ₂ -nin sublimasiya nöqtəsi	194,674	-78,476
	Hg-in bərkimə nöqtəsi	234,288	-38,862
	H ₂ O-nun donma nöqtəsi	273,15	0
	Fenoksibenzinin üçlük nöqtəsi	300,02	26,87
	Bərkimə nöqtələri		
	In	429,784	156,634
	Bi	544,592	271,442
	Cd	594,258	321,108
	Pb	600,652	327,502
	Qaynama nöqtələri		
	Hg	629,81	356,66
	S	717,824	444,674
	Cu-Al eutektikasının bərkimə nöqtələri	821,38	548,23
	Sb	903,89	630,74
	Al	933,52	660,37
	Cu	1357,6	1084,5
	Ni	1728	1456
	Co	1767	1494
	Pd	1827	1554
	Rt	2045	1772
Rh	2236	1963	
İr	2720	2447	
W	3660	3387	

*Orto - və parahidrogenin qarışığı

Q e y d: Üçlük nöqtələrin temperaturları və 17,042 K temperaturu müstəsna olmaqla qalan bütün məlumatlar bir standart atmosfer təzyiqinə aiddir.

da əlaqə yaradan düsturlardır. Beynəlxalq praktik temperatur şkalasının əhatə etdiyi bütün temperatur oblası bir sıra intervallara bölünür. Hər bir interval üçün temperaturu ölçmə metodu və interpolyasiya düsturu tövsiyə olunur.

13,81 K-dən (hidrogenin üçlük nöqtəsi) 630,74 °C-yə (sürmənin bərkimə nöqtəsi) qədər temperatur intervalında platin müqavimət termometrindən istifadə olunur. Bütün bu interval beş kiçik intervallara bölünür və bu intervalların hər biri üçün interpolyasiya düsturları tətbiq olunur.

630,74 °C-dən 1064 °C-yə (qızılın bərkimə nöqtəsi) qədər BPTŞ-sı platinorodium termocütün köməyiylə qurulur. Əgər termocütün bir ucu °C-də yerləşdirilərsə, onda digər

ucunun t temperaturu termocütün elektrik hərəkət qüvvəsi \mathcal{E} -ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$\mathcal{E} = a + bt + ct^2$$

Bu düstura daxil olan a , b və c sabitləri sürmənin, gümüşün və qızılın bərkimə nöqtələrində e.h.q-nin ölçülərinə görə hesablanır.

Reper nöqtələrində Beynəlxalq praktik temperatur şkalası termodinamik şkala ilə çox yaxşı uyğunluq təşkil edir. Aralıq hallarda BPTŞ ilə termodinamik şkala arasındakı uyğunsuzluq o qədər azdır ki, əksər praktiki ölçülərdə onu nəzərə almamaq olar.

Qızılın bərkimə temperaturundan yuxarı temperaturalarda optik pirometr tətbiq olunur.

0,8-5K temperatur intervalında temperatur şkalası heliumun doymuş buxarının təzyiqinin ölçülməsinə əsasən qurulur. 0,8K-dən aşağı temperaturalar ^3He izotopunun (0,4K-nə qədər) təzyiqinin və ya bəzi paramaqnit duzların (10^{-3}K -nə qədər) maqnit nüfuzluğunun ölçülməsinə görə təyin olunur.

II FƏSİL

Termodinamikanın qanunları

§2.1. Sistemin daxili enerjisi

8

İxtiyari cismin daxili enerjisi onu təşkil edən hissəciklərin – molekulların, atomların, atom nüvələrinin və s. xao-tik hərəkətinin kinetik enerjiləri ilə onların qarşılıqlı təsir potensial enerjilərinin cəminə bərabərdir. Cismin bütövlükdə hərəkətinin kinetik enerjisi və xarici sahədəki potensial enerjisi daxili enerjiyə aid deyildir.

Çoxlu sayda cisimlərdən təşkil olunmuş sistemin daxili enerjisi cisimlərin hər birinin daxili enerjiləri ilə onların qarşılıqlı təsir potensial enerjilərinin cəminə bərabərdir. Cisimlərin qarşılıqlı təsir potensial enerjiləri əksər hallarda makroskopik cisimlərin daxili enerjiləri ilə müqayisədə çox-çox kiçik olduğundan onu nəzərə almamaq da olar. Odur ki, hesab etmək olar ki, makroskopik cisimlərin sisteminin daxili enerjisi onu təşkil edən cisimlərin daxili enerjilərinin cəminə bərabərdir. Beləliklə, daxili enerji additiv kəmiyyətdir.

Daxili enerji sistemin hal funksiyasıdır. Bu onu göstərir ki, sistemin verilmiş halında o bu hala uyğun yeganə qiymət alır. Deməli, sistem bir haldan digər hala keçdikdə, bu keçidin necə baş verməsindən asılı olmayaraq, daxili enerjinin dəyişməsi bu halların enerjilərinin fərqinə bərabərdir.

7. 8.

§2.2. Termodinamikanın birinci qanunu

Termodinamikanın birinci qanunu enerjinin saxlanması universal ifadəsidir, çünki bu qanun sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi ilə sistemin aldığı (və ya verdiyi) istilik miqdarı və sistemin gördüyü (və ya sistem üzərində görülmə) iş arasında əlaqə yaradır. Daxili enerjini əsasən iki

müxtəlif yolla dəyişmək olar: 1) cismin üzərində A' işi görməklə və 2) cismə Q istilik miqdarı verməklə. İşin görülməsi sistemə təsir edən xarici cisimlərin yerdəyişməsi zamanı baş verir. Məsələn, qazla dolu qabı bağlayan porşen daxilə tərəf hərəkət etdikdə porşen qaz üzərində A' işi görür. Nyutonun üçüncü qanununa görə qaz da öz növbəsində porşen üzərində $A = -A'$ işi görür.

Qaza verilən istilik xarici cisimlərin bütövlükdə yerdəyişməsi ilə əlaqədar olmadığından qaz üzərində makroskopik iş görülmür. Bu halda daxili enerjinin dəyişməsi daha çox qızmış cismin sürətli molekullarının az qızmış cismin yavaş molekulları üzərində iş görmələri hesabına baş verir. Enerjinin bir cisimdən digərinə ötürülməsindən ibarət olan belə mikroproseslər toplusu *istilikvermə* adlanır. Bir cisimdən digər cismə istilikvermə prosesində daxili enerjinin dəyişməsi Q istilik miqdarı ilə təyin olunur. Beləliklə, sistemin daxili enerjisinin artımı sistem üzərində görülmə A' işi ilə sistemə verilən Q istilik miqdarının cəminə bərabərdir:

$$U_2 - U_1 = Q + A' \quad (2.1)$$

Burada U_1 və U_2 – sistemin başlanğıc və son halında daxili enerjisidir. A' işini A işi ilə əvəz etsək ($A = -A'$), onda (2.1) düsturunu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$Q = U_2 - U_1 + A \quad (2.2)$$

(2.2) düsturu enerjinin saxlanması qanununu və ya termodinamikanın birinci qanununun mahiyyətini ifadə edir. Bu tənliyi sözlə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: *sistemə verilən istilik miqdarı sistemin daxili enerjisinin artımına və sistemin xarici cisimlər üzərində iş görməsinə sərf olunur.*

Yuxarıda deyilənlərdən heç də belə nəticəyə gəlmək olmaz ki, sistemə verilən istilik miqdarı həmişə onun daxili enerjisini artırır. Bəzən sistemin istilik almasına baxmayaraq onun daxili enerjisi azala bilər ($U_2 < U_1$). Bu halda (2.2)

tənliyinə əsasən $A > Q$ olur, yəni sistem həm alınan Q istilik, həm də daxili ehtiyat enerjisi hesabına iş görür.

(2.2) düsturunda istilik miqdarı Q enerji vahidi ilə, yəni BS sistemində coulla ölçülür. İstilik miqdarının ölçülməsində kalorilərdən də istifadə olunur. 1 kalori Iq suyu $19,5$ -dən $20,5^{\circ}C$ -yə kimi qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarı qəbul olunur. Təcrübi yolla müəyyən edilmişdir ki, 1 kalori $4,184 C$ -a ekvivalentdir. Deməli, $1 C$ $0,24$ kaloriyə ekvivalentdir. $I = 0,24 C / kal$ kəmiyyəti istiliyin mexaniki ekvivalenti adlanır. Əgər itsilik miqdarı kalorilərlə, U və A coullarla verilərsə, onda (2.2) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq lazımdır:

$$IQ = U_2 - U_1 + A \quad (2.3)$$

Sonralar Q , A və U kəmiyyətlərinin eyni vahidlərlə ölçüldüklərini qəbul edib, termodinamikanın birinci qanunu (2.2) tənliyi ilə ifadə olunacaqdır.

Termodinamikanın birinci qanununun (2.2) tənliyi əslində sistem tarazlıq halında olduqda doğrudur. Tutaq ki, sistem bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına olduqca yavaş, yəni bir-birini təkrarlayaraq əvəz edən kvazitarazlıq halları vasitəsilə keçir. Hər bir kvazitarazlıq halında sistemin sonsuz kiçik $\Delta'Q$ istilik miqdarı aldığı və sonsuz kiçik $\Delta'A$ işi gördüyünü qəbul edib, (2.2) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\Delta'Q = \Delta U + \Delta'A \quad (2.4)$$

Bu tənlikdə Q və A -nın qabağında yazılan Δ' işarəsi istiliyin və görülən işin dəyişməsinə yox, elementar istilik miqdarını və elementar işi ifadə edir.

Yuxarıda qeyd etdik ki, daxili enerji sistemin hal funksiyasıdır, yəni sistem hər bir halda müəyyən enerji ehtiyatına malikdir və hər bir hala uyğun olan daxili enerji ehtiyatı sistemin bu hala hansı yolla gəlməsindən asılı deyildir. Odur ki, U -nun qabağında yazılan Δ simvolu daxili enerjinin

dəyişməsinə göstərir. Q və A isə sistemin hal funksiyası deyildir. Bu kəmiyyətlər sistemin bir haldan digər hala hansı yolla keçməindən asılıdır. Odur ki, sistemin verilmiş halında onun istilik miqdarı ehtiyatına və görülən iş ehtiyat işə malik olduğunu söyləmək olmaz. Beləliklə, ΔU - daxili enerjinin dəyişməsinə, $d'Q$ və $d'A$ isə elementar istilik miqdarını və elementar işi xarakterizə edir.

(2.4) tənliyi diferensial şəkildə aşağıdakı kimi olar:

$$d'Q = dU + d'A \quad (2.5)$$

(2.5) tənliyini inteqrallasaq,

$$Q = U_2 - U_1 + A \quad (2.6)$$

alırıq, bu isə (2.2) tənliyi ilə üst-üstə düşür.

Bir daha qeyd edək ki, $d'A$ -nın inteqrallanmasının nəticəsini

$$\int_1^2 d'A = A_2 - A_1 \quad (2.7)$$

kimi yazmaq olmaz. $d'A$ -nın və $d'Q$ -nin inteqrallanmasını yalnız aşağıdakı kimi başa düşmək lazımdır:

$$\int_1^2 d'A = A_{12} \quad (2.8)$$

$$\int_1^2 d'Q = Q_{12}$$

(2.8) ifadəsində A_{12} -cismə 1 halından 2 halına keçməsi prosesində gördüyü iş, Q_{12} - bu proses zamanı cismə aldığı və ya verdiyi istilik miqdarıdır. Deməli, görülən iş və verilən istilik prosesin hansı yolla aparılmasından asılıdır, yəni prosesin funksiyalarıdır.

Sonralar (2.5) tənliyində ştrixi atıb, onu

$$dQ = dU + dA \quad (2.9)$$

kimi ifadə edəcəyik.

§2.3. Həcmnin dəyişməsi zamanı görülən iş 9

Verilmiş cismin xarici cisimlərlə qarşılıqlı təsirini onların bir-birinə göstərdiyi təzyiqlə xarakterizə etmək olar. Qarşılıqlı təsir qüvvələrinin tətbiq nöqtələrinin yerdəyişməsi zamanı cismin həcmi dəyişir. Deməli, verilmiş cismin xarici cisimlər üzərində gördüyü işi təzyiqlə və cismin həcmnin dəyişməsilə ifadə etmək olar. Cismin xarici cisimlər üzərində gördüyü işi hesablamaq üçün aşağıdakı misala baxaq.

Tutaq ki, silindrik qabda olan qaz asan sürüşə bilən porşenlə kip bağlanmışdır (şəkil 2.1). Hər hansı səbəbdən qaz genişlənirsə, o porşeni hərəkət etdirəcək və onun üzərində iş görəcəkdir. Porşen yerini Δh qədər dəyişdikdə qazın gördüyü elementar iş

$$\Delta A = F \cdot \Delta h \quad (2.10)$$

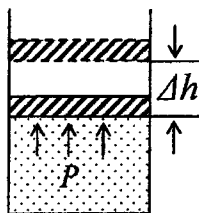
olar. Burada F - qazın porşenə göstərdiyi təzyi qüvvəsidir. Təzyi qüvvəsi $F = PS$ (S - porşenin səthinin sahəsidir) olduğundan işin ifadəsi

$$\Delta A = PS \Delta h = P \Delta V \quad (2.11)$$

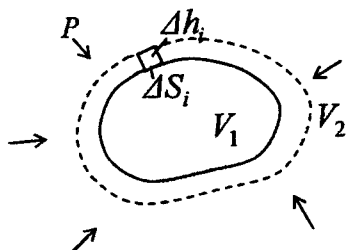
olar. (2.11)-də $\Delta V = S \cdot \Delta h$ - qazın həcmnin artımıdır.

(2.11) ifadəsindən görünür ki, $\Delta V > 0$ olduqda, yəni sistem (bizim baxdığımız halda qaz) xarici qüvvələr (baxılan halda porşen) üzərində iş gördükdə, $\Delta A > 0$, $\Delta V < 0$ olduqda, yəni xarici qüvvələr sistem üzərində iş gördükdə, $\Delta A < 0$ olur.

Onu da qeyd edək ki, işin (2.11) ifadəsi ümumi xarakterə malikdir, yəni bu düstur bərk, maye və qazabənzər cisimlərin həcmnin istənilən dəyişməsi üçün doğrudur. Bu düsturun ümumi xarakter daşdığına inanmaq üçün daha bir misala baxaq. Maye və ya qaz mühitində yerləşən ixtiyari formalı bərk cisim götürək (şəkil 2.2).



Şəkil 2.1. Qazın genişlənməsi



Şəkil 2.2. Bərk cismin həcmnin genişlənməsi

Mühit bərk cismin bütün nöqtələrdə eyni P təzyiqi göstərir. Tutaq ki, cismin həcmi ele genişlənir ki, onun səthinin ΔS_i elementi Δh_i yerdəyişməsinə məruz qalır. Onda bu i -ci hissənin genişlənməsi zamanı görülən elementar ΔA_i işi $P \cdot \Delta S_i \cdot \Delta h_i$ -yə

bərabər olar. Cismin gördüyü tam işi elementar işləri cəmləməklə tapmaq olar:

$$\Delta A = \sum \Delta A_i = \sum P \Delta S_i \Delta h_i \quad (2.12)$$

P -ni cəm işarəsi altından çıxarsaq və nəzərə alsaq ki, $\sum \Delta S_i \Delta h_i$ cismin həcmnin ΔV artımına bərabərdir, onda $\Delta A = P \Delta V$ olar ki, bu da (2.11) düsturu ilə eynidir.

Əgər qazın təzyiqi sabit qalarsa (qazın həcmi dəyişdikdə təzyiqin sabit qalması üçün eyni zamanda uyğun olaraq temperaturu da dəyişməlidir), onda həcmnin V_1 -dən V_2 -yə qədər dəyişməsi zamanı görülən iş

$$A_{12} = P(V_2 - V_1) \quad (2.13)$$

olar. Əgər həcmnin dəyişməsi zamanı təzyiq sabit qalmırsa, onda (2.13) düsturunu tətbiq etmək üçün həcmnin olduqca kiçik ΔV dəyişməsinə baxmaq lazımdır. Bu halda həcmnin sonlu dəyişməsi zamanı görülən işi tapmaq üçün (2.12) düsturu ilə ifadə olunan elementar işləri cəmləmək, yəni

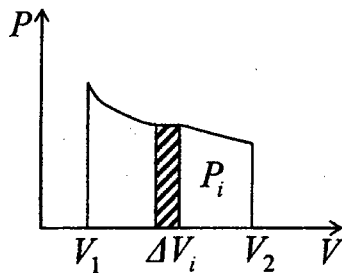
$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.14)$$

inteqralını hesablamaq lazımdır.

(2.14) inteqralının hesablanması yalnız təzyiğin həcmdən asılılıq funksiyası məlum olduqda mümkündür. Qazın hal tənliyinə görə təzyiq həcmə yanaşı temperaturdan da asılıdır. Prosesin gedişi zamanı sistemin temperaturunu müxtəlif dəyişməklə sistemi başlanğıc haldan son hala sonsuz sayda üsullarla gətirmək olar. Bu üsulların hər birinə (2.14) tənliyində müəyyən $P = P(V)$ funksiyası uyğundur. Beləliklə, A_{12} işi sistemin başlanğıc və son halının verilməsilə təyin olunmur. Onun qiyməti sistemin başlanğıc haldan son hala keçmə yollarından asılıdır, yəni iş sistemin hal funksiyası deyildir.

Görülən işlə əlaqədar olan məsələləri qrafiki üsulla araşdırmaq daha asandır. Tutaq ki, P, V müstəvisində $P = P(V)$ asılılığı şəkil 2.3-də göstəriləni kimidir. $P = P(V)$ əyrisi elə kiçik hissələrə bölünür ki, hər bir hissədə təzyiqi sabit götürmək mümkün olsun. Bu halda elementar $\Delta A = P_i \Delta V_i$ işi qrafikdə ştrixlənmiş nazik zolağa uyğundur. Cismin həcmi V_1 -dən V_2 -yə qədər dəyişdikdə görülən tam iş ədədi qiymətcə $P = P(V)$

əyrisi, V absisi, V_1 və V_2 düz xətləri ilə məhdudlanan oblastın sahəsinə bərabərdir.



Şəkil 2.3. P, V müstəvisində $P(V)$ asılılığı

Qaz izotermik 1 halından 2 halına keçdikdə (şəkil 2.4) görülən iş

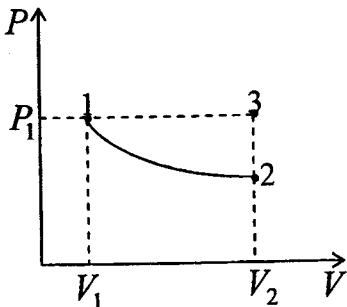
$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.15)$$

düsturu ilə təyin olunur. Qazı 1 halından 2 halına digər yolla

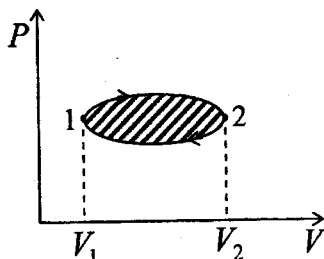
da keçirmək olar: əvvəlcə sabit təzyiqdə qaz 1 halından 3 halına keçir, sonra sabit həcmdə qazı soyutmaqla 2 halına keçirmək olar. Aydındır ki, bu prosesdə görülen

$$A_1 = P_1(V_2 - V_1) \quad (2.16)$$

işini A işindən böyük olur.



Şəkil 2.4. P, V müstəvisində qazın 1 halından 2 halına keçidi



Şəkil 2.5. P, V müstəvisində izotermik dairəvi proses

Nəhayət, sistem (qaz) 1 halından 2 halına keçir və sonra əvvəlki vəziyyətə qaydır (şəkil 2.5). Belə proseslər tsiklik və ya dairəvi proseslər adlanır. Dairəvi prosesdə görülen iş ədədi qiymətcə əyri ilə məhdudlanan sahəyə (şəkildə xətlənmiş) bərabərdir.

Onu da qeyd edək ki, P, V müstəvisində çəkilən əyriyə hər bir nöqtəsi kvazitarazlıq halına uyğundur, yəni sistem bir haldan digər hala bir-birini əvəz edən arasıkəsilməz kvazitarazlıq hallarından keçir.

(2.11)-i (2.9)-da nəzərə alsaq, termodinamikanın birinci qanunu diferensial formada aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$dQ = dU + PdV \quad (2.17)$$

Biooloji sistemlərdə termodinamikanın I qanunu

$$dQ = dU + PdV + dA_{max} \quad (2.18)$$

kimi ifadə olunur. Burada PdV - sistemin həcmnin dV dəyişməsi zamanı xarici qüvvələrə qarşı görülən iş, dA_{max} - kimyəvi çevrilmələri müşayiət edən maksimal faydalı işdir.

Termodinamikanın I qanununun təcrübi yoxlanması xüsusi kalorimetrlərdə aparılmışdır. Metabolizm proseslərində, buxarlanmalarda, ifraz məhsulları ilə birlikdə ayrılan istilik miqdarı ölçülmüşdür. Məlum olmuşdur ki, orqanizmdə ayrılan istilik miqdarı qida maddələri ilə udulan enerjiyə tam uyğun gəlir. Bununla da termodinamikanın I qanununun doğruluğu təsdiq olunur. Birinci qanunun doğruluğu göstərir ki, orqanizm özü-özlüyündən asılı olmayan enerji mənbəyi deyildir.

§2.4. Termodinamikanın ikinci qanunu

60

Termodinamikanın ikinci qanunu çoxlu sayda təcrübi faktlara əsaslanaraq yaranmışdır: bütün sistemlərdə özbaşına gedən proseslər sistemin sonrakı dəyişmə qabiliyyətini azaldır, yəni tarazlığa yaxınlaşır. Məsələn, su yuxarıdan aşağıya doğru axır, istilik isti cisimdən soyuq cismə keçir, qaz özbaşına genişlənərək təzyiqin böyük qiymətindən kiçik qiymətinə keçir, elektrik yükü potensialın azalan istiqamətində hərəkət edir, həllolan maddə məhlulun bütün həcmində bərabər paylanır, kimyəvi reaksiya o istiqamətdə gedir ki, qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin termodinamik xassələrinin dəyişməsi minimal olsun, canlı orqanizmlərdə müəyyən yaşa çatdıqdan sonra toxumaların degenerasiyası ilə müşayiət olunan özbaşına qocalma prosesi baş verir.

Termodinamikanın ikinci qanununun riyazi ifadəsi entropiyanın dəyişməsi ilə əlaqədardır. Sistemin entropiyasının qiyməti onun tarazlığa yaxınlaşma ölçüsüdür. Məsələn, sıxılmış yayın entropiyası kiçikdir, açılmış yayın

isə entropiyası böyükdür. Yay sıxıldıqda potensial enerjisi artır, geri qayıtdıqda azalır, kinetik enerjisi isə artır. Sistemin tam enerjisi sabit qalır. Tam enerjinin sabitliyindən belə nəticəyə gəlmək olar ki, sistemin halının dəyişmə imkanı böyük olduqda onun entropiyası kiçik, dəyişmə imkanı az olduqda böyük, dəyişmə imkanı sıfır olduqda (tarazlıq halında) isə maksimum qiymət alır.

Entropiyanın termodinamik parametr kimi riyazi dəyişməsini təyin etməzdən qabaq özbaşına gedən bir neçə proseslər üzərində dayanacaq. Özbaşına gedən proseslərin bir çoxu iş görülmədən baş verə bilər. Deməli, işin görülməsi sistemin halının özbaşına dəyişməsinin kriteriyası ola bilməz. Həmçinin müşahidələr göstərir ki, özbaşına gedən proseslərdə daxili enerjinin dəyişməsi ΔU müsbət, mənfi və sıfır ola bilər. Qazların izotermik genişlənməsi zamanı $\Delta U=0$ olur. Bununla belə, ammonium sulfatın $((NH_4)_2SO_4)$ suda özbaşına həllolması zamanı ΔU müsbət olur. Beləliklə, ΔU -nun işarəsi prosesin özbaşına getməsini təyin etmir.

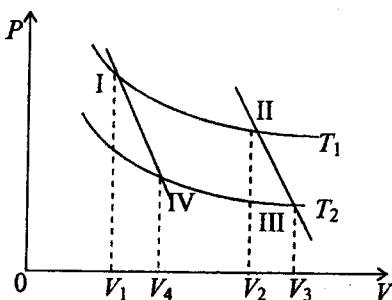
İntuitiv olaraq hiss olunur ki, entropiya sistemin hal funksiyası olmalıdır. Həmçinin yuxarıdakı mülahizələrdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, sistemin halının özbaşına dəyişməsi kriteriyası olaraq Q istiliyi ola bilər. Nəhayət, Klauzius prinsipini yada salaq: «Sistemin üzərində iş görülmədən istilik özbaşına soyuq cisimdən isti cismə keçə bilməz». Bu prinsipdən bilavasitə çıxır ki, özbaşına proseslərin termodinamik kriteriyasında cismin temperaturunun da rolu vardır.

Bu deyilənlərdən o nəticəyə gəlmək olar ki, entropiya termodinamik parametr kimi Q istiliyi və T temperaturu ilə təyin olunmalıdır.

11,12

§2.5. Entropiyanın termodinamik təyini

Entropiyanın termodinamik mənasını müəyyən etmək məqsədilə Karno tsiklinə baxaq (şəkil 2.6). Bu tsikl dörd



Şəkil 2.6. Karno tsikli

mərhələdən ibarətdir: 1) izotermik genişlənmə, 2) adiabatik genişlənmə, 3) izotermik sıxılma, 4) adiabatik sıxılma. Karno tsiklində işçi maddə, qaz, istilik mühərrikin və s. xarici mühit kimi qəbul olunur.

İşçi maddə kimi 1 mol ideal qaz götürərək dönmə dairəvi Karno tsiklində hər bir mərhələdə görülən işi hesablayaraq tam işlə mühərrikin faydalı iş əmsalı (f.i.ə.) η arasında əlaqəsini taparaq.

1-ci mərhələ: I halında yerləşən qaz Q_1 istilik miqdarı olaraq T_1 temperaturda dönmə izotermik genişlənməyə keçir. Bu halda qaz xarici mühit üzərində A_1 işi görür. İdeal qazın dönmə izotermik genişlənməsi zamanı daxili enerjinin dəyişməsi $\Delta U=0$ olduğundan, termodinamikanın birinci qanununa ($Q_1=\Delta U+A_1$) görə $A_1=Q_1$ olar.

2-ci mərhələ: Qaz II halından dönmə adiabatik genişlənməyə keçir. Bu halda qaz xarici mühit üzərində A_2 işi görür. Adiabatik genişlənmədə $Q=0$ olduğundan $A_2=-\Delta U=+C_V(T_1-T_2)$ olacaqdır.

3-cü mərhələ: Qaz dönmə izotermik sıxılma ilə III halından IV halına keçir. Bu halda xarici mühit sistem üzərində A_3 işini görür. 1-ci mərhələdə olduğu kimi, 3-cü mərhələdə də $\Delta U=0$ və $A_3=-Q_2$ olur. Burada $-Q_2$ soyuducuya verilən istilik miqdarıdır.

4-cü mərhələ: Qaz dönmə adiabatik sıxılma ilə IV halından I halına keçir. Xarici mühit qaz üzərində A_4 işini görür.

2-ci mərhələdə olduğu kimi, 4-cü mərhələdə də $Q = 0$ və $A_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2)$ olur. Bir tsiklədə görülən iş $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$ və ya $A = Q_1 + C_V(T_1 - T_2) - Q_2 - C_V(T_1 - T_2) = Q_1 - Q_2$ olar.

İstilik maşınının faydalı iş əmsalı

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} \quad (2.19)$$

($A_1 = Q_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1)$ və $A_3 = -Q_2 = RT_2 \ln(V_4/V_3) = -RT_2 \ln(V_3/V_4)$) olduğunu nəzərə alsaq (2.19) ifadəsi

$$\eta = \frac{RT_1 \ln(V_2/V_1) - RT_2 \ln(V_3/V_4)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} \quad (2.20)$$

şəklinə düşər. Daha sonra $V_2/V_1 = V_3/V_4$ ifadəsini (2.20)-də yerinə yazsaq

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (2.21)$$

alırıq. (2.19) və (2.21) tənliklərinin müqayisəsindən

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.22)$$

münasibəti alınır. Soyuducuya $-Q_2$ istilik miqdarının verilməsi soyuducudan Q_2 qədər istilik miqdarı almağa ekvivalent olduğundan (2.22) ifadəsini

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (2.23)$$

kimi yaza bilərik. Buradan

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.24)$$

tənliyi alınır. (2.24) tənliyindən görünür ki, tsiklik proses

üçün $\sum \frac{Q_{dön}}{T} = 0$ olur. Xatırladaq ki, $\oint d(\text{funksiya}) = 0$

şertini ödəyən funksiya sistemin hal funksiyasıdır. Deməli, dönmə prosesində istiliyin mütləq temperatura olan nisbəti hal funksiyası olmalıdır. Yuxarıda göstərmişdik ki, entropiya Q və T -nin funksiyasıdır. Deməli, Q/T -yə bərabər olan entropiya (S) sistemin hal funksiyası olmalıdır. Bunun doğruluğuna inanmaq üçün göstərək ki, Q/T funksiyasının dəyişməsi sistemdə özbaşına baş verən proseslərin qiymət və istiqamətini xarakterizə edir.

Klauzius göstərmişdir ki, əgər tsikl bu və ya digər tərtibdə dönməyəndirsə, onda $\oint dQ/T$ kəmiyyəti mənfi qiymət alır. Doğrudan da baxılan hallarda dönməyən proseslərin f.i.ə. dönmə proseslərin f.i.ə.-dan kiçikdir, yəni

$$\text{(real dönməyən proses)} \quad \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{(ideal dönmə proses)} \quad (2.25)$$

Buradan

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (2.26)$$

tənliyi alınır.

(2.26) tənliyi göstərir ki, $\oint dQ/T < 0$. Dönməyən proseslər üçün göstərmək olar ki izolə edilmiş sistemlərdə baş verən proseslər üçün $dQ_{dön}/T$ funksiyası həmişə artır. Bunu aşağıdakı mühakimələrin köməyi ilə etmək olar.

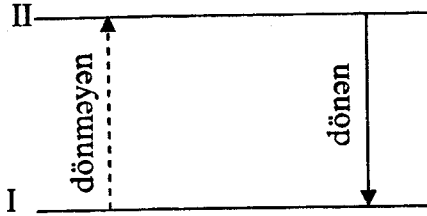
Tutaq ki izolə edilmiş sistemdə dönməyən proses baş verir və sistem I halından II halına (dönməyən proses) keçir (şəkil 2.7.). Sonra sistem II halından I halına (dönmə proses) qayıdır. İkinci keçidin baş verdiyi müddətdə sistem ətraf

mühitlə qarşılıqlı təsirdə olur və $\int_{II}^I dQ_{dön}/T$ sonlu qiymət alır. Bu tsiklik proses üçün onun dönməzliyi nəzərə alaraq

(2.26) tənliyini tətbiq etsək,

$$\int_I^{II} dQ_{\text{dön}} / T + \int_{II}^I dQ_{\text{dön}} / T < 0 \quad (2.27)$$

bərabərsizliyini alarıq.



Şəkil 2.7. Dönən və dönməyən proseslərin xəyali sxemi

Dönməyən proses zamanı sistem ətraf mühitdən izole edildiyindən (2.27) tənliyində birinci hədd sıfıra bərabər olduğundan ikinci hədd sıfırdan kiçik olur. Bu o vaxt mümkündür ki, II halından I halına keçid zamanı $dQ_{\text{dön}}/T$ funksiyasının qiyməti azalsın. Bu isə öz növbəsində onu göstərir ki, $dQ_{\text{dön}}/T$ kəmiyyətinin II halındakı (dönməyən prosesdən sonra) qiyməti I halındakı (dönməyən prosesdən əvvəl) qiymətindən böyükdür. Onu da qeyd etmək vacibdir ki, ətraf mühitdə baş verən real proseslər müəyyən konkret şəraitlərdə özbaşına baş verirlər və bütün özbaşına proseslər çox və az dərəcədə dönməyəndirlər. Doğrudur, hər hansı sistemi ətraf mühitdən tam izole etmək mümkün deyildir, lakin təcrübənin xətası daxilində buna yol vermək olar. Ümumi mənada biz hesab edirik ki, Kainat izole edilmiş sistemdir. Buradan alınır ki, özbaşına dəyişmənin kriteriyası $\int dQ_{\text{dön}} / T$ kəmiyyətinin maksimuma yaxınlaşmasıdır. Sistemin halının dəyişməsi zamanı entropiyanın dəyişməsi $\int dQ_{\text{dön}} / T$ kəmiyyəti ilə təyin olunur.

Daxili enerjiden (U), entalpiyadan (H) fərqli olaraq entropiyanın (S) vahidi sədəcə enerji vahidi olmayıb, enerji bölünsün temperaturdur. Entropiyanın [*enerji/temperatur*] vahidi ilə ölçülməsi onu göstərir ki, entropiya müəyyən temperaturda istilik enerjisinin səpilməsini və ya verilmiş temperatur intervalında bir dərəcəyə düşən cəm enerji itkisini təsvir edir. S -in vahidi [*enerji/temperatur*] olduğundan $S \cdot T$ hasilinin vahidi enerji olacaqdır. Beləliklə, entropiya istilik enerjisinin *ekstensiv* (tutum faktoru) parametri; temperatur isə *intensiv* (intensiv faktoru) parametrdir.

§2.6. Termodinamikanın ikinci qanununun ifadə olunma formaları

Termodinamikanın ikinci qanununu riyazi olaraq

$$dS = dQ_{\text{dön}} / T \quad (\text{diferensial formada}) \quad (2.28)$$

və ya

$$\Delta S = Q_{\text{dön}} / T \quad (\text{inteqral formada}) \quad (2.29)$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar.

Yuxarıda aparılan mühakimələr əsasında termodinamikanın ikinci qanununu müxtəlif formada ifadə etmək olar:

- 1) Dönən Karno mühərrikinin f.i.ə.-dan böyük f.i.ə. olan mühərrik qurmaq mümkün deyil.
- 2) İstiliyi izotermik olaraq işə çevirən II növ daimi işləyən mühərrik düzəltmək mümkün deyil (baxmayaraq ki, bu proses termodinamikanın I qanunu ilə qadağan olunmur).
- 3) Sistem üzərində iş görünmədən istilik özbaşına soyuq cisimdən isti cismə keçə bilməz (Klauzius).
- 4) Yeganə nəticəsi qızdırıcıdan istilik almaqla iş görməkdən ibarət olan tsiklik proses mümkün deyil (Uilyam Tomson (lord Kelvin)).

Termodinamikanın birinci qanunu enerjinin heç nədən yaranmasını qadağan edir, lakin bu qanun enerjinin özbaşına ötürülmə istiqamətini müəyyən etmir. Yalnız termodinamikanın ikinci qanunu təbii özbaşına proseslərin getmə yollarını söyləməyə imkan verir.

Kimyəvi reaksiyaların və ya fiziki proseslərin özbaşına gedə biləcəyini bilmək kimyaçılar, fiziklər, elmi işçilər, mühəndislər üçün olduqca vacibdir və bir çox hallarda iqtisadi baxımdan böyük əhəmiyyəti var.

Əgər sistemin və ətraf mühitin entropiyasının dəyişməsi məlumdursa, onda sistemin özbaşına hansı istiqamətdə gedəcəyini söyləmək olar. Bunun üçün sistemin (ΔS_{sis}) və ətraf mühitin (ΔS_{xar}) entropiyasının dəyişməsini ölçmək lazımdır:

əgər $\Delta S_{sis} + \Delta S_{xar}$ sıfıra bərabədirsə, onda sistem tarazlıqdadır.

əgər $\Delta S_{sis} + \Delta S_{xar}$ müsbətdirsə, onda proses özbaşına gedə bilər.

əgər $\Delta S_{sis} + \Delta S_{xar}$ mənfidirsə, onda proses özbaşına gedə bilməz.

Baxılan məsələnin həllində entropiya olduqca faydalı olmasına baxmayaraq, onun dəyişməsinin tapılmasında mövcud olan çətinliklər ondan prosesin özbaşına getməsinə kriteriyası kimi istifadə etməyi məqsəduyğun deyil. Odur ki, termodinamika oblastında işləyən tədqiqatçılar sistemin özbaşına getmə istiqamətini təyin edə bilən yeni termodinamik funksiya axtarmağa başlamışdılar. Çox tezliklə müəyyən edilmişdir ki, belə funksiya olaraq Gibbs sərbəst enerjisi ola bilər. Entropiyadan fərqli olaraq Gibbs sərbəst enerjisini sistemin öz xassələrinin dəyişməsinə görə asanlıqla təyin etmək olar. Sonrakı paragrafda göstərəcəyik ki, sabit təzyiq və temperaturda Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsinin mənfəi olması sistemin özbaşına getməsinə birqiyətli təyin edir.

§2.7. Sərbəst enerji

26

Sərbəst enerji anlayışı bir-birindən asılı olmayaraq Gibbs və Helmholtz tərəfindən daxil edilmişdir. Gibbsə görə sərbəst enerji

$$G=H-TS, \quad (2.30)$$

Helmholtza görə sərbəst enerji

$$F=U-TS \quad (2.31)$$

düsturları ilə təyin olunur. Burada H - entalpiya, U - daxili enerji, T - mütləq temperatur, S - entropiyadır. Kimyaçılar və bioloqlar adətən Gibbs sərbəst enerjisindən istifadə edirlər, çünki əksər kimyəvi reaksiyalar və bioloji proseslər sabit təzyiqlik və temperaturda baş verir. (2.30) düsturuna əsasən Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi (artımı)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.32)$$

düsturu ilə təyin olunur. (2.32) düsturundan görüldüyü kimi, sabit temperaturda Gibbs enerjisinin ΔG artımı entalpiyanın və entropiyanın uyğun olaraq ΔH və ΔS artımlarından asılıdır. Bioloji sistemlərdə həcm və təzyiqlik sabit qaldığından entalpiyanın $H=U+PV$ təyini düsturuna görə $\Delta H = \Delta U$ olur. (2.32) düsturundan bilavasitə çıxır ki, prosesin gedişində eyni zamanda entalpiyanın azalması (daxili enerjinin azalması) və entropiyanın artması zamanı $\Delta G < 0$ olur. Özbaşına proses o istiqamətdə gedir ki, sistemin daxili enerjisi azalsın, entropiyası isə artsın. Deməli, sabit təzyiqlik və temperaturda $\Delta G < 0$ olması prosesin özbaşına gedişini göstərir.

Qapalı sistemə tətbiq olunan əsas tənlikləri yazaq:

$$dG = VdP - SdT \quad (2.33)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (2.34)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.35)$$

Bu tənliklərdən asanlıqla görmək olar ki, entropiya və həcm sabit olduqda sistem üçün tarazlıq şərti $dU=0$, entropiya və təzyiq sabit olduqda sistem üçün tarazlıq şərti $dH=0$, təzyiq və temperatur sabit olduqda isə sistem üçün tarazlıq şərti $dG=0$ xarakterizə olunur.

ΔG -nin işarəsinin müsbət və ya mənfi olması reaksiyanın özbaşına gedib-gətmədiyini müəyyən etməyə imkan verir. ΔG , ΔH , ΔU dəyişmələri bu funksiyaların prosesin sonunda və başlanğıcındakı qiymətlərinin fərqi. Sabit temperatur və sabit təzyiqdə tarazlığa yaxınlaşma göstərir ki, sistemin ΔG -si sıfıra yaxınlaşır, yəni azalır. Əgər ΔG -nin qiyməti prosesin bütün mərhələlərində azalırsa, onda onun son və başlanğıc halları üçün qiymətlərinin fərqi mənfi olacaqdır.

Beləliklə, sabit təzyiq və temperaturda baş verən sistemlər üçün ümumi qaydanı aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

əgər $\Delta G < 0$, onda reaksiya özbaşına gedir.

əgər $\Delta G > 0$, onda reaksiya özbaşına gedə bilməz.

əgər $\Delta G = 0$, onda sistem tarazlıqda yerləşir.

§2.8. Entropiyanın dəyişməsinin hesablanması

Sabit təzyiq və temperaturda gedən proseslər üçün tarazlıq halında $\Delta G=0$ olduğundan (2.32) düsturundan

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.36)$$

ifadəsi alınır. Bu düsturdan istifadə edərək ΔS -i hesablamaq olar. Məsələn, 1 mol buzun $T=273,15$ K-də əriməsi zamanı $\Delta H=6025$ C enerji udulur. Onda bu proses üçün entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6025}{273,15} = 22,06 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.37)$$

bərabərdir.

ΔH məlum olmadıqda ΔS -i hesablamaq üçün sabit təzyiqdəki istilik tutumundan istifadə olunur. Sabit təzyiqlərdə gedən proseslərdə sistemin istilik tutumu (C_p) temperaturun sonsuz kiçik dəyişmələri zamanı udulan istiliyin (entalpiyanın) həmin temperaturun dəyişməsinin nisbətində bərabərdir:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.38)$$

Buradan

$$dH = C_p dT, \quad dS = \frac{dH}{T} = C_p \frac{dT}{T} = C_p d(\ln T) \quad (2.39)$$

alınır. Ümumi halda C_p temperaturun funksiyasıdır, lakin məhdud temperatur intervalında təqribi hesablamalar üçün istilik tutumunun temperaturdan asılılığını nəzərə almamaq olar. Onda (2.39) düsturuna görə $T_1 \div T_2$ temperatur intervalında entropiyanın tam dəyişməsi

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} d(\ln T) = C_p \ln(T_2 / T_1) \quad (2.40)$$

olar.

Dönməyən prosesə misal olaraq 273,15 K temperaturda 1 mol soyuq su ilə 373,15 K temperaturda 1 mol isti suyun qarışığını götürmək olar. Əgər bu temperatur intervalında C_p -ni sabit qəbul etsək, onda yekunda 323,15 K temperaturda 2 mol su alınar. Bu dönməyən prosesi iki dönməyən proseslə əvəz etmək olar ki, yekunda yenə də 323,15 K temperaturda 2 mol su alınar. Soyuq su çox kiçik sürətlə dönməyən qızdırılır, isti su isə dönməyən soyudulur. Bu iki prosesin cəmi (2.40) düsturuna əsasən entropiyanın aşağıdakı artımına gətirir.

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_p \ln \frac{323,15}{273,15} + C_p \ln \frac{323,15}{373,15} = \\ &= C_p (0,1081 - 0,1439) = C_p \cdot 0,0242\end{aligned}\quad (2.41)$$

Entropiyanın dəyişməsi üçün bu nəticəni temperaturları T_1 və T_2 olan iki mayenin qarışığı üçün ümumiləşdirəlik

$$\Delta S = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 \cdot T_2} \quad (2.42)$$

alırıq. Yuxarıdakı konkret misala (2.42) düsturunu tətbiq etsək, yenə də $\Delta S = C_p \cdot 0,0242$ olar.

Qeyd edək ki, (2.42) düsturunda loqarifmik həd müsbətdir. Entropiyanın dəyişməsini göstərən $dS = dH/T$ tənliyi yalnız dönən proseslər üçün doğrudur. Lakin göstərdik ki, həm dönən və həm də dönməyən proseslər üçün entropiyanın dəyişməsi eynidir. Bu işə daxili enerji və entalpiya kimi entropiyanın da sistemin hal funksiyası olduğunu göstərir, yəni onun ΔS dəyişməsi sistemin 1 halından 2 halına hansı yolla keçməindən asılı olmayıb, yalnız sistemin başlanğıc və son hallarından asılıdır.

13,14

§2.9. Termodinamikanın üçüncü qanunu. Nernst teoremi

Nernst 1906-cı ildə termodinamikaya «istilik teoremi» daxil etmişdir. Bu teoremə Nernst qanunu da deyilir. Nernst teoremi termodinamikanın digər qanunlarından alınmış deyildir, ona termodinamikanın üçüncü qanunu adlandırırlar.

Nernst teoremi iki hissədən ibarətdir. Birinci hissədə göstərilir ki, *temperatur mütləq sifra yaxınlaşdıqda entropiya müəyyən sonlu limitə yaxınlaşır*. Odur ki, mütləq sıfır temperaturunda cismin entropiyasından danışmaq olar. Bu

müddəanın trivial olmadığını döən proseslər üçün entropiyanın termodinamik tøyinini ifadə edən

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{dQ}{T} \quad (2.43)$$

düsturundan aydın görmək olar. (2.43) düsturunda T temperaturu inteqralaltı ifadədə məxrəcdə yerləşir. Odur ki, $T \rightarrow 0$ yaxınlaşdıqda inteqralın yığılan olub-olmadığı aydın deyil. Hər şey mütləq sıfır yaxın temperaturda dQ -nün özünü necə aparmasından asılıdır. Teoremin birinci hissəsində göstərilir ki, bu inteqral yığılandır.

Teoremin ikinci hissəsində göstərilir ki, *mütləq sıfır temperaturda sistemi bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçirən bütün proseslər entropiya dəyişmədən baş verir*. Deməli, mütləq sıfır temperaturda bütün halların entropiyası eynidir. Bu isə o deməkdir ki, temperatur mütləq sıfır yaxınlaşdıqda (2.43) düsturunda inteqralın qiyməti sistemin yekunda hansı halda yerləşməsindən asılı deyildir.

Teoremin hər iki hissəsini birləşdirərək Nernst qanununu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: *temperatur mütləq sıfır yaxınlaşdıqda sistemin halını xarakterizə edən parametrlərin (məsələn, həcm, təzyiq, aqreqat halı və s.) necə dəyişmələrindən asılı olmayaraq entropiyanın $S - S_0$ artımı sonlu limitə yaxınlaşır*.

Nernst teoremi termodinamik tarazlıqda olan sistemlərə aiddir və qeyri-tarazlıq və metastabil hallarda olan sistemlərə tətbiq olunmur. Qeyri-tarazlıqda olan sistemlərə misal olaraq amorf bərk cisimləri (məsələn, şüşə) göstərmək olar. Amorf bərk cisimlər termodinamik tarazlıq hala (kristallik hala) çox yavaş keçirlər. Onların tarazlıq hala gəlməsinə bəzən yüz illər vaxt tələb olunur. Bu baxımdan onlar həm də metastabildirlər. Dəqiq desək, qeyri-tarazlıq və metastabil hallara temperatur anlayışı, o cümlədən, Nernst teoremi tətbiq olunmur.

Nernstin ideyasını inkişaf etdirərək 1911-ci ildə Plank belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, *istənilən ideal kristalın entropiyası 0 K-də sıfıra bərabər olur*. Əgər tarazlıqda olan istənilən sistemin mütləq sıfır temperaturda entropiyasının sıfıra bərabər olmasını qəbul etsək, onda istilik ölçmələrinin nəticələrinə görə belə maddələrin entropiyasının mütləq qiymətini təyin etmək olar. Bu yolla təyin olunmuş entropiya *mütləq entropiya* adlanır. Beləliklə, Nernst teoremi aşağıdakı kimi də ifadə oluna bilər: *temperatur mütləq sıfıra yaxınlaşdıqda, sistemin halını xarakterizə edən parametrlərin necə dəyişməsindən asılı olmayaraq, sistemin mütləq entropiyası sıfıra yaxınlaşır*.

Nernst teoreminin axırını ifadəsinin doğruluğu entropiyanın kvant statistik təyini ilə bilavasitə təsdiq olunur. Kvant statistikasına görə sistemin entropiyası cismin statistik çəkisi ilə təyin olunur:

$$S = k \ln \Omega \quad (2.44)$$

burada k - Boltsman sabiti, Ω - statistik çəkidir.

Mütləq sıfırda cisim enerjisinin mümkün olan ən kiçik qiymətini alır. Əgər cismin enerjisinə onun hissələrinin enerjilərinin cəmi kimi baxsaq, onda bu hissələrin hər biri də ən kiçik enerji halında yerləşəcəkdir, çünki cəmin minimum qiyməti onun toplananlarının minimum qiymətinə uyğundur. Beləliklə, mütləq sıfır temperaturda cismin istənilən hissəsi eyni bir halda, yəni əsas halda yerləşir. Başqa sözlə, bu hissələrin hər birinin statistik çəkisi vahidə bərabər olur. Cismin statistik çəkisi onun hissələrinin statistik çəkilərinin hasilinə bərabər olduğundan ($\Omega = \prod_i \Omega_i$), bütövlükdə cismin statistik çəkisi vahidə bərabər olacaqdır. Onda (2.44) düsturuna görə

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \lim_{T \rightarrow 0} \ln \Omega = k \lim_{T \rightarrow 0} [\ln \prod_i \Omega_i] = k \lim_{T \rightarrow 0} [\ln 1] = 0 \quad (2.45)$$

olur. Bununla da Nernst teoremi isbat olunur.

Qeyd edək ki, Nernst teoremi yalnız kvant statistikasına görə isbat oluna bilər. Kvant statistikasının halların diskretlik anlayışına əsaslanır. Mütləq sıfır temperaturda bu diskret hallar enerjinin mümkün ola biləcək ən aşağı qiymətlərinə uyğun gəlir. Klassik statistikada diskretlik anlayışı olmadığından entropiya müəyyən additiv sabit dəqiqliyi ilə təyin olunur. Ona görə klassik statistikaya əsasən Nernst teoremini isbat etmək olmaz.

İndi Nernst teoremindən çıxan bəzi nəticələrə baxaq:

1. Mütləq temperatur sıfıra yaxınlaşdıqda sabit həcmdə və sabit təzyiqdə istilik tutumları ($C_{V,P}$), istidən genişlənmə əmsalları ($\alpha_{P,S}$), təzyiqin termik əmsalları ($\beta_{T,S}$) da sıfıra yaxınlaşırlar.

Doğrudan da, entropiya temperaturun funksiyası olduğundan, onu ümumi şəkildə

$$S(V, P, T) = a(V, P)T^n \quad (2.46)$$

kimi ifadə etmək olar. Burada $n > 0$ olub, müsbət həqiqi ədəddir.

Onda

$$C_{V,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,P} = T \cdot a \cdot n \cdot T^{n-1} = a \cdot n \cdot T^n \quad (2.47)$$

$$\alpha_{P,S} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,S} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{\partial a}{\partial P} T^n \quad (2.48)$$

$$\beta_{T,S} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T,S} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{P} \frac{\partial a}{\partial V} T^n \quad (2.49)$$

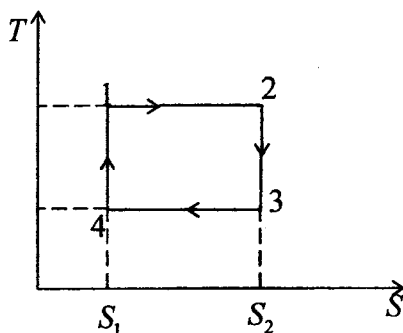
olar. Bu düsturlardan göründüyü kimi, entropiya hansı qanunla sıfıra yaxınlaşırsa, $C_{V,P}$, $\alpha_{P,S}$ və $\beta_{T,S}$ də həmin qanunla sıfıra yaxınlaşırlar.

2. Temperatur sıfıra yaxınlaşdıqda $C_p - C_v$ fərqi C_p və C_v -dən daha sürətlə sıfıra yaxınlaşır.

3. Mütəlq sıfır temperaturunu almaq mümkün deyil, yalnız ona asimptotik yaxınlaşmaq olar.

Bu nəticə termodinamikanın üçüncü qanununun tərifi-lərindən biridir. Əslində Nernst öz prinsipini bu şəkildə ifa-də etmişdir.

Bu nəticənin doğruluğunu yoxlamaq üçün kifayət qə-dər təcrübi işlər aparılmışdır. Aşağı temperatur almaq üçün ən müasir metod adiabatik maqnitləşdirmə metodu hesab olunur. Bu metoddan 0,3 K-dən aşağı temperatur almaq üçün istifadə olunur. Bu metodla $\sim 10^{-6}$ K-ə qədər yaxınlaş-maq mümkün olsa da, 0 K almaq mümkün olmamışdır. Sual oluna bilər ki, bəlkə müasir metodlar mütəlq sıfır tempera-turu almağa imkan vermir? Bu suala cavab vermək üçün bu-nun tərsini, yəni temperaturu mütəlq sıfır olan cismin ol-duğunu fərz edək. Həmin cisimdən Karno tsiklində soyu-ducu kimi istifadə edək, yəni qəbul edək ki, $T_2=0$. T, S müstəvisində Karno tsiklini həyata keçirək və bu tsikldə entropiyanın dəyişməsinə hesablayaq (şəkil 2.8).



Şəkil 2.8. T, S müstəvisində Karno tsikli

$$1 \rightarrow 2 \text{ izotermik prosesdə } \Delta S_{12} = \frac{\Delta Q_{12}}{T_1}$$

$$2 \rightarrow 3 \text{ adiabatik prosesdə } \Delta S_{23} = 0$$

$3 \rightarrow 4$ adiabatik prosesdə $\Delta S_{34} = 0$ ($3 \rightarrow 4$ izotermik sıxılma prosesi $T_2=0$ halında gəldiyindən üçüncü qanuna

görə həm də adiabatikdir).

$4 \rightarrow 1$ adiabatik prosesdə $\Delta S_{41} = 0$.

Onda tam bir tsikldə entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = \frac{\Delta Q_{12}}{T_1} \quad (2.50)$$

olar. Digər tərəfdən, məlumdur ki, istənilən dairəvi tsikldə $\Delta S = \oint \Delta S = 0$ olmalıdır. Beləliklə, bir tərəfdən alınır ki, entropiyanın dəyişməsi sıfır bərabərdir, digər tərəfdən sonludur. Bu işə enerjinin saxlanması qanununa ziddir. Daha sonra, əgər temperaturu $T_2=0$ olan cisim olsaydı, onda T_1 temperaturu qızdırıcı ilə temperaturu $T_2=0$ olan soyuducu arasında işləyən Karno maşınının faydalı iş əmsalı $\eta=1$ olardı. Bu işə termodinamikanın ikinci qanununa ziddir.

Beləliklə, yuxarıda aparılan mühakimələrdən o nəticə alınır ki, doğrudan da temperaturu mütləq sıfır bərabər olan cisim ola bilməz, lakin təcrübədə ona kifayət qədər yaxınlaşmaq olar. Bu işə alınan nəticələrin 0 K-nə ekstrapolyasiya etməyə imkan verir.

Əgər şərtləşsək ki, tarazlıqda olan istənilən sistemin mütləq sıfır temperaturda entropiyası sıfır bərabərdir, onda mütləq entropiyanın qiymətini

$$S = \int_0^T (C_p/T) dT \quad (2.51)$$

düsturundan istifadə edərək hesablamaq olar. (2.51) düsturunda C_p/T funksiyasını $T=0$ K temperaturundan T_m temperaturuna kimi, yəni birinci faza keçidi nöqtəsinə kimi (adətən ərimə nöqtəsinə kimi) inteqrallamaq olar:

$$S = \int_0^{T_m} (C_p/T) dT \quad (2.52)$$

Faza keçidi sabit temperaturda baş verir və bu zaman

ΔH_m istilik miqdarı udulur. Odur ki, faza keçidi zamanı entropiyanın artması

$$\Delta S_{or} = \Delta H_m / T_m \quad (2.53)$$

olacaqdır.

Əgər maddəni ərimə temperaturundan T_2 temperaturuna kimi qızdırsaq entropiyanın sonrakı artımı

$$\Delta S_{qız}(T_m \rightarrow T_2) = \int_{T_m}^{T_2} (C_p / T) dT = \int_{T_m}^{T_2} C_p d(\ln T) \quad (2.54)$$

olar.

Buxarlanmaya uyğun faza keçidi T_b temperaturunda baş verərsə və bu halda ΔH_b istilik miqdarı udularsa, onda entropiyanın artması (2.53) düsturuna analogi olaraq aşağıdakı kimi hesablanı bilər:

$$\Delta S_b = \Delta H_b / T_b \quad (2.55)$$

Yuxarıda qeyd olunan proseslərdə maddənin entropiyasının yekun qiyməti (2.52-2.55) tənliklərindəki hədlərin cəminə bərabər olacaqdır.

Beləliklə, ideal quruluşa malik olan kristallik maddələrin sabit təzyiqdə istilik tutumu C_p -nin temperaturdan asılılığı təcrübədən məlum olduqda, onun entropiyasının mütləq qiymətini (2.51) düsturuna əsasən hesablamaq olar. Müəyyən T_1 - T_2 temperatur intervalında C_p sabit qalarsa, onda entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} d(\ln T) = C_p \ln(T_2 / T_1) \quad (2.56)$$

düsturu ilə, faza keçidi zamanı isə (2.53) və ya (2.55) düsturu ilə hesablanır.

Faza keçidləri zamanı entropiyanın dəyişməsinə, məhullarda entropiyanın dəyişməsinin konsentrasiyadan asılı-

lığını hesablamaqla maddəni təşkil edən molekullar (atomlar) arasında rabitənin xarakteri haqqında müəyyən mühakimə yürütmək olar. Deyilənləri əyani göstərmək üçün suyun və n -heksanın buxarlanma prosesində entropiyalarının dəyişməsinə hesablayaq. Məlum olduğu kimi, 1 atm. (101325 Pa) təzyiqdə suyun qaynama temperaturu 373,15K-dir. Bu halda suyun xüsusi buxarlanma istiliyi 40,88 $\kappa C \cdot mol^{-1}$ -a bərabərdir. Onda buxarlanma prosesində entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40,88 \cdot 10^3}{373,15} = 109,55 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.57)$$

olacaqdır. Analoji hesablamaları n -heksan üçün aparsaq və n -heksanın 1 atm. təzyiqdə qaynama temperaturunu 341,85 K, xüsusi buxarlanma istiliyinin 28,853 $\text{C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ olduğunu nəzərə alsaq, entropiyanın dəyişməsi üçün

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{28,853 \cdot 10^3}{341,85} = 84,40 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.58)$$

qiymətini alarıq.

Su və n -heksan üçün ΔS -in qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, maye halından qaz halına faza keçidi zamanı $\Delta S_{\text{su}} > \Delta S_{\text{n-hek}}$ olur. Bu onunla izah olunur ki, suda su molekulları arasında güclü hidrogen rabitəsi mövcuddur və bu səbəbdən də su n -heksana nisbətən daha nizamlı struktura malikdir.

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, (2.54) tənliyində inteqralın sonlu olması üçün $T \rightarrow 0$ olduqda C_p daha tez sıfıra yaxınlaşmalıdır, əks halda $T \rightarrow 0$ olduqda $\ln T \rightarrow -\infty$ yaxınlaşardı. Nernst teoreminə görə inteqral sonludur, deməli, $T \rightarrow 0$ olduqda C_p/T nisbəti daha tez sıfıra yaxınlaşır. Təcrübə bunun doğruluğunu təsdiq edir.

§2.10. Qalıq entropiya

0 K-də maddənin malik olduğu entropiya *qalıq entropiya* adlanır. Qalıq entropiya təcrübədən təyin olunur.

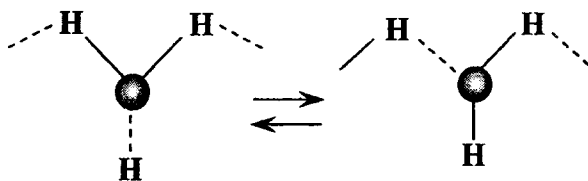
Entropiyanın nəzəri hesablanmış qiyməti ilə təcrübi ölçülərdən alınan qiymətlərinin müqayisəsi bir sıra hadisələrin izahında böyük əhəmiyyət kəsb edir. Entropiyanın nəzəri qiyməti ilə təcrübədən alınan qiymətinin fərqlənməsi götürülmüş modelin olduqca sadələşdirilməsi hesabına ola bilər. Entropiyanın nəzəri qiymətinin qalıq entropiyanın qiymətindən fərqlənməsinə əyani misal olaraq karbon 2-oksidi (CO) kristalını göstərmək olar. Təcrübədə CO kristalının xüsusi istilik tutumunun temperaturdan asılılığı ölçülmüşdür. Xüsusi istilik tutumunun temperaturdan asılılıq qrafikini 0 K-nə ekstrapolyasiya etdikdə məlim olmuşdur ki, xüsusi istilik tutumu və deməli, həm də entropiya 0 K-də sıfıra bərabər olur. CO kristalı üçün qalıq entropiyanın qiyməti $4,2 \text{ C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ olmuşdur. Əgər kristal qəfəsində molekullar iki üsulla (C-O və O-C) yerləşmiş olsaydılar, onda hər bir molekula üçün 2 hal, N molekula üçün 2^N hal olardı. Boltsman düsturuna görə $S = k \ln 2^N = kN \ln 2$ $N = N_A$ qəbul etsək, onda $S = R \ln 2 = 5,76 \text{ C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ olar. Entropiyanın nəzəri qiyməti təcrübi qiymətindən 1,56 qədər çoxdur. Entropiyanın nəzəri hesablanmış qiymətinin təcrübi qiymətindən çox olması onu göstərir ki, molekulların iki mümkün hala görə paylanması tam təsadüfi deyildir.

Buna oxşar nəticələr o hallarda da alınır ki, kristalda "donmuş" qeyri-nizamlılıq halları mövcud olsun. Kristalda "donmuş" qeyri-nizamlılıq o zaman yaranır ki, maddənin kristal hala keçmə prosesi kifayət qədər yavaş sürətlə getmir.

Su dipol strukturuna malik olduğundan bir sıra fərqli xüsusiyyətlərə malikdir. Su onda həllolan molekulların özünü necə aparmasını təyin etdiyindən bioloji proseslərdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Məlumdur ki, su digər mayelə-

rə nəzərə daha nizamlı struktura malikdir. Buzun maye suya və buxara çevrilməsi maye suda su molekullarının nizamlılığı haqqında faydalı informasiya almağa imkan verir. Buzun sublimasiya istiliyi ($51,1 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$) 1 mol su molekullarının buzun kristallik qəfəsindən suyun buxar halına gətirmək üçün lazım olan istilik miqdarıdır. Maye suda su molekulları arasında Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir enerjisi təxminən $11,6 \text{ kC}$ -dur. Deməli, 1 mol suyun kristal haldan buxar halına keçməsi üçün hidrogen rabitələrinin qırılmasına 38 kC enerji sərf olunur. Buzun əriməsi üçün, yəni kristal halından maye halına keçməsi üçün, yalnız $6 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ enerji sərf olunur. 6 kC 38 kC -un $\sim 16\%$ -ni təşkil edir. Deməli, buz kristal halından maye halına keçdikdə hidrogen rabitələrinin yalnız 16% -i qırılır. Bu isə o deməkdir ki, maye suda su molekulları əsasən lokal nizamlı struktura malikdirlər.

Su maye halda lokal nizamlı struktura malik olduğu halda, buzun kristallik qəfəsində protonlar həmişə hərəkət edirlər. Bu səbəbdən də buzda 0 K -də qalıq entropiya müşahidə olunur. Buz kristalında hidrogen və kovalent rabitələrinin paylanması şəkil 2.9-daki kimi təsəvvür etmək olar:



Şəkil 2.9. Buz kristalında hidrogen və kovalent rabitələrin paylanması

O-H hidrogen rabitəsinin uzunluğu $0,177 \text{ nm}$, həmin atomlar arasında kovalent rabitənin uzunluğu $0,099 \text{ nm}$ -dir. Sxemdən görüldüyü kimi, hidrogen atomlarının nüvələri bir növ rabitəni digər növlə dəyişdirə bilərlər. Bu prosesin

tezliyi 10^{11}san^{-1} tərtibindədir. Əgər hər bir hidrogen atomunun nüvəsi hər iki növ rabitədə iştirak edərsə, onda $2N$ hidrogen nüvəsi 2^{2N} mikrohاللarda ola bilər. Lakin hidrogen nüvəsinin mümkün ola biləcək mikrohاللarının sayında məhdudiyət var. Bu məhdudiyət onunla əlaqədardır ki, N oksigen atomundan hər biri onu əhatə edən dörd hidrogen nüvəsindən yalnız iki ilə kovalent rabitədə ola bilər. Odur ki, mikrohاللarın sayı $(6/16)^N$ dəfə azalır. Beləliklə, protonların hərəkəti ilə yaranan mikrohاللarın ümumi sayı $(6/16)^N \cdot 2^{2N} = (3/2)^N$ və

$$S = k \ln(3/2)^N = R \ln \frac{3}{2} = 3,37 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.59)$$

olar. Buz kristalı üçün təcrübədən alınan qalıq entropiyanın qiyməti $S = 3,43 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ olmuşdur. Nəzəriyyə ilə təcrübi qiymətlərin uyğunluğu seçilmiş modelin doğruluğunu təsdiq edir.

Yuxarıda qeyd etmişdik ki, su böyük dielektrik nüfuzluğuna malik olduğundan onda ion kristalları çox yaxşı həll olurlar. Makromolekullar və xüsusən zülallar spesifik polyar və qeyri-polyar hissələrə malikdirlər. Belə molekulların su ilə kontaktı zamanı onlarda konformasiya dəyişikliklər baş verir. Makromolekulun qeyri-polyar hissəsi su molekulları tərəfindən itələnilir, yeni su molekulları qeyri-polyar qrupları xoşlamırlar. Bu hadisə “hidrofob effekt” adlanır. Hidrofob effektin varlığı hesabına qeyri-polyar qruplara malik olan molekullar eə assosiasiya edirlər ki, onların qeyri-polyar qruplarının su ilə kontaktda olan səthi minimum olsun. Bu hadisə canlı orqanizmin molekullarının, hüceyrə membranlarının və digər mürəkkəb struktur komplekslərinin yaranmasında əsas rol oynayır. Biz hidrofob effektin geniş analizini vermək fikrində deyilik. Bu effekt haqqında ətraflı məlumat ədəbiyyatda verilmişdir. Lakin bu effektin bəzi termodinamik nəticələri haqqında xatırlatmaq lazımdır. Qeyri-

polyar mayedən götürülmüş həcm suya daxil edildikdə və bu halda duru su məhlulu yarandıqda sistemin ümumi həcmi (su+üzvi maye) azalır. Bu halda həllolan maddənin qeyri-polyar (hidrofob) səthində suyun strukturunun dəyişməsi entropiyaya mənfi artım verir.

Sabit P və T -də həllolma prosesi Gibbs enerjisinin

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.60)$$

kimi təyin olunan dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Suda həllolan maddənin təbiətindən asılı olaraq ΔH və ΔS -in ΔG -yə verdikləri payı müxtəlif ola bilər. Məhlulda ion şəklində olan maddələr üçün H -ın nisbətən böyük azalması (mənfi ΔH) yüklü qrupların ətrafında suyun nizamlı strukturu hesabına entropiyanın azalması ilə kompensasiya olunur. Nəticədə belə birləşmələr üçün ΔG -nin qiyməti mənfi olur. Hidrofob birləşmələr üçün ΔH az olmaqla yanaşı temperaturdan kəskin asılı olur və entropiyanın kəskin azalması hesabına ΔG -nin qiyməti müsbət olur və həllolma azalır. Hidrofob effektlərin entropiya təbiətinin digər mühüm nəticələri aşağı temperaturlarda mənfi temperatur asılılığıdır. Mənfi entropiya həddi T -nin aşağı qiymətinə vurulduqda ΔG azalır. Bu məsələ §7.10-da daha ətraflı müzakirə olunmuşdur.

Hidrofob effektinin qiyməti su ilə kontaktda olan hidrofob molekulların səthinin sahəsindən asılıdır. Odur ki, hidrofob qruplar birləşməyə meyl göstərirler ki, kontakt səthinin sahəsi daha az olsun. Bu isə öz növbəsində məhlulun Gibbs enerjisini azaldır. Hesablamalar göstərir ki, karbohidrogen zəncirində CH_2 qrupları arasında cazibə enerjisi təxminən $3,5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ -dur. Molekulların hidrofob qrupları arasında bu cazibə temperaturla mütənasib artır. Əksinə, bəzi mürəkkəb struktura malik olan zülalların yığılması temperaturun azalmasına həssas olurlar və aşağı temperaturlarda dissosiasiya olunurlar.

24 §2.11. Termodinamik münasibətlər

Sistemin termodinamik xassələri daxili enerji (U), entalpiya (H), Gibbs sərbəst enerjisi (G) və Helmholtz sərbəst enerjisi (F) ilə xarakterizə olunur. Bu kəmiyyətlər həcm (V), təzyiq (P), temperatur (T) və molların sayı (n_i) kimi dəyişən parametrlərin funksiyalarıdır. Bir çox hallarda ölçü və ya hesablama apararkən bu dəyişənlərin birinin dəyişməsi ilə (qalanları sabit qalmaqla) sistemin xassəsinin necə dəyişəcəyini bilmək böyük maraq kəsb edir. Riyazi baxımdan bu xüsusi törəmənin tapılmasından ibarətdir.

Xüsusi törəmənin tapılmasında əvvəlcə sadə misaldən başlayaq. İdeal qaz sisteminə baxaq. Tutaq ki, qaz həcmi V olan silindrdə yerləşir. Silindrin həcmi porşenin yuxarı və aşağı hərəkəti ilə dəyişə bilər. Silindr temperaturu T olan vannada yerləşmişdir. Vannanın temperaturu dəyişə bilər. Silindr kran vasitəsi ilə qaz rezervuarı ilə birləşdirilir və kranı açıb-bağlamaqla silindrdə olan qazın miqdarını dəyişmək olar. Tutaq ki, başlanğıcda silindrdə n mol qaz var. Onda bu ideal qazın təzyiqi məlum

$$P = nRT/V \quad (2.61)$$

tənliyi ilə təyin olunacaqdır. Bu tənlikdə n , T və V -ni bir-birindən asılı olmadan dəyişmək olar. Əgər T və V sabit qalmaq şərti ilə n dəyişirsə, onda n -in dəyişməsi ilə P -nin dəyişmə tezliyi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{T,V} = RT/V \quad (2.62)$$

kimi ifadə olunur. Burada sətirlə T və V indeksləri göstərir ki, n dəyişdikdə T , V dəyişənləri sabit qalır. ∂ simvolu xüsusi törəməni tam törəmədən, yəni dP/dn -dən fərqləndirmək üçün istifadə olunur.

Əgər n və T sabit qalmaqla V dəyişirsə, onda P -nin V -yə görə dəyişməsi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T} = nRT/V^2 \quad (2.63)$$

olar.

Əgər n və V sabit qalmaqla T dəyişirsə, onda P -nin T -yə görə dəyişməsi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V} = -nR/V \quad (2.64)$$

olar.

Xüsusi törəmə nədir və onu necə başa düşmək lazımdır? Əgər, məsələn, n və V sabit qalırlarsa ((2.64) tənliyi), onda P -nin T -dən asılılıq qrafikini qurmaq olar. Bu halda $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V}$ törəməsi P -nin T -dən asılılığına uyğun gələn əyrinin meyliyini təyin edən sabit ədəddir. Eyni qayda ilə n və T -nin fikse olunmuş qiymətlərində P -nin V -dən asılılığı hiperbola verir ($PV = \text{const} = nRT$) və $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V}$ törəməsi V -nin verilmiş qiymətində bu hiperbolanın meyliyini təyin edir. Beləliklə, xüsusi törəmə ədəddir, istənilən nöqtədə əyriyənin meyliyini təyin edir. Əgər tərs asılılıq götürsək, məsələn, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T} = 1/\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{n,T}$, onda tərs ədəd alırıq. Qeyd edək ki, bu bərabərlik o halda doğrudur ki, bərabərliyin hər iki tərəfində sabit qalan dəyişənlər eyni olsun.

(2.61) tənliyinə əsasən P təzyiqi T , V və n -in funksiyasıdır. Odur ki, bu dəyişənlərin müəyyən qiymətlərində sistemin verilmiş halından başlayaraq onları növbə ilə dəyişərək P -ni dəyişmək olar. P -nin sonsuz kiçik tam artımı, yəni dP , bu üç asılı olmayan dəyişənlərin dT , dV və dn artımları ilə mütənasib olacaqdır və mütənasiblik əmsalları xüsusi törəmələrlə veriləcəkdir:

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T} dV + \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{T,V} dn = \\ &= R \left[\left(\frac{n}{V}\right) dT - \left(\frac{nT}{V^2}\right) dV + \left(\frac{T}{V}\right) dn \right] \quad (2.65) \end{aligned}$$

Dəqiq desək, (2.65) tənliyi dP , dT , dV və dn -in sonsuz kiçik artımı üçün doğrudur, lakin onu sonlu artım üçün də tətbiq etmək olar. Misal olaraq $T=300\text{K}$ (27°C),

$V=0,03 \text{ m}^3$ (30ℓ) və $n=3 \text{ mol}$ olduqda ideal qazın təzyiqini hesablayaq:

$$P=nRT/V=3 \cdot 8,314 \cdot 300/0,03=2,494 \cdot 10^5 \text{ Pa}=249,4 \text{ kPa}$$

İndi tutaq ki, temperatur 300-dən 301K-ə qədər artmışdır, yəni temperaturun artımı $\Delta T=1\text{K}$ -ə bərabərdir. Həcmnin artımı $\Delta V=3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, maddə miqdarının artımı $\Delta n=0,03 \text{ mola}$ bərabərdir. Onda təzyiqin artımı

$$\begin{aligned} \Delta P &= R \left[(n/V) \Delta T - (nT/V^2) \Delta V + (T/V) \Delta n \right] = \\ &= 3076 \text{ Pa} = 3,076 \text{ kPa} \end{aligned}$$

olar. Yekunda təzyiq $P=249,4+3,076=252,5 \text{ kPa}$ olacaqdır.

$T=301\text{K}$, $V=0,03003 \text{ m}^3$, $n=3,03$ olduqda (2.61) tənliyinə əsasən yenə də $P=252,5 \text{ kPa}$ alınır.

Xüsusi törəmələri həmin dəyişənlərə görə ikinci dəfə diferensiasillamaq olar:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{n,V} = 0; \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{n,T} = 2nRT/V^3 \quad (2.67)$$

Həmçinin əvvəlcə bir dəyişənə görə, sonra digər dəyişənə görə diferensiasillamaq olar. Məsələn, $(\partial P/\partial V)_{n,T}$ xüsusi törəmənin n , V sabit qalmaq şərti ilə temperatura görə dəyişmə sürətini və ya $(\partial P/\partial T)_{n,V}$ xüsusi törəmənin n , T sabit qalmaq şərti ilə həcmə görə dəyişmə sürətinə baxmaq olar. Məlum olur ki, bu halda ikinci törəmələr bir-birinə bərabərdir:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = -nR/V^2 \quad (2.68)$$

(2.68) ifadəsi adətən *çarpaz törəmə* adlanır. Bu tənlik termodinamikada bizə məlum olan bütün funksiyalar üçün doğrudur. Bunu aşağıdakı ifadələrdən də görmək olar:

$$\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right) = \frac{\partial^2 P}{\partial n \partial T}, \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right) = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial n} \quad (2.70)$$

(2.68), (2.69) və (2.70) münasibətlərinin termodinamikada çox böyük əhəmiyyəti var. Belə münasibətlərin vacibliyi onunla əlaqədardır ki, bir çox hallarda müəyyən xüsusi törəməni təcrübədə ölçmək mümkün olmur, lakin ona ekvivalent olan digər xüsusi törəməni təcrübədə asan ölçmək olur.

Yalnız iki dəyişənə baxdıqda xüsusi törəmələr arasında vacib münasibətlər alınır. Bunun doğruluğunu göstərmək üçün yenə də ideal qaz halına baxaq və konsentrasiyanın sabit qaldığını fərz edək. Bu halda P təzyiqi V həcmnin və T temperaturunun funksiyası olacaqdır: $P=f(V, T)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.71)$$

Tutaq ki, bizə sabit təzyiqdə həcmnin temperaturdan asılılığı lazımdır, yəni $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$. Onda (2.71) ifadəsində təzyiqi sabit götürsək

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (2.72)$$

münasibətini alırıq. (2.63) və (2.64) münasibətlərini (2.72)-də nəzərə alsaq, aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V/T \quad (2.73)$$

İdeal qaz halında dəyişənlər olaraq P , T , V və n – götürmüşdük. Dəyişən kəmiyyətlər kimi daxili enerji (U),

entalpiya (H), entropiya (S), Helmholtz enerjisi (F) və Gibbs enerjisi (G) və s. götürülə bilər.

§2.12. Termodinamik funksiyaların xüsusi törəmələri arasında əlaqə

25
Tarazlıq halında sistemin kimyəvi tərkibi sabit qaldıqda onun halı ümumi halda iki dəyişənin verilməsi ilə təyin olunur. Bu dəyişənlər təzyiq və temperatur, entropiya və həcm, həcm və temperatur və s. cütleri ola bilər.

Termodinamikanın birinci qanununa

$$dU = dQ - PdV \quad (2.74)$$

görə sistem 1-halından 2-halına keçdikdə daxili enerjinin dəyişməsi

$$U_1 - U_2 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 PdV \quad (2.75)$$

olur.

Sistemin tarazlıq halında

$$dQ = TdS \quad (2.76)$$

olduğundan (2.74) ifadəsini aşağıdakı kimi yazıb bilirik:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.77)$$

Göründüyü kimi daxili enerji (U), entropiya (S) və sistemin həcmnin (V) funksiyasıdır. Bu onu göstərir ki, enerjinin artımını

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV \quad (2.78)$$

kimi yazıb bilirik. (2.77) və (2.78) münasibətlərindən

$$(\partial U / \partial S)_V = T \quad \text{və} \quad (\partial U / \partial V)_S = -P \quad (2.79)$$

alırıq. (2.79) tənliyi adətən təcrübədə nadir hallarda istifadə olunur, çünki asılı olmayan parametrlər kimi həcmi və entropiyayı seçmək əlverişli deyildir.

Kimyada, xüsusən biologiyada asılı olmayan parametrlər olaraq təzyiqlik və temperatur götürülür. Canlı orqanizmlər əsasən sabit təzyiqlikdə fəaliyyət göstərir. Məməlilərdə həmçinin temperatur da sabit qalır. Sistemin tarazlıq halında sabit təzyiqlik və temperaturdan asılı olmayan parametr kimi təbii olaraq Gibbsin sərbəst enerjisi (G) götürülür. Bununla yanaşı əvvəlcə iki mühüm termodinamik funksiyaya baxaq.

Onlardan biri entalpiyadır (H). Sabit təzyiqlikdə gedən istənilən prosesdə entalpiyanın dəyişməsi (ΔH) bu proses zamanı udulan istiliyə bərabərdir. Bunu entalpiyanın $H=U+PV$ təyinindən görmək olar:

$$dH=dU+PdV+VdP \quad (2.80)$$

digər tərəfdən $dU=TdS-PdV$ olduğundan

$$dH=TdS+VdP \quad (2.81)$$

olar. $P=const$ olduqda $dH=TdS$ olar, yəni dönmə prosesində udulan istiliyə bərabərdir. İstənilən proses üçün daxili enerji kimi entalpiya da sistemin hal funksiyası olduğundan, sistem 1-halından 2-halına keçdikdə ΔH bu keçid yolunun formasından asılı olmayacaqdır. Qeyd edək ki, ΔH -in müsbət olması enerjinin udulmasına uyğundur.

Sabit təzyiqlikdə kalorimetrlərdə aparılan ölçülər müxtəlif proseslər üçün ΔH -in qiymətini hesablamağa imkan verir. Hal-hazırda ΔH -in qiymətinə aid kifayət qədər kalorimetrik məlumatlar var ki, onlar müxtəlif biokimyəvi proseslərin başa düşülməsi üçün olduqca vacibdir. Odur ki, biokimyəvi termodinamikada entalpiya mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Sabit təzyiqlikdə entalpiyanın temperatura görə xüsusi törəməsi istilik tutumunu müəyyən edir:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (2.82)$$

İstənilən prosesin gedişi zamanı sabit təzyiqlikdəki istilik tutumunun dəyişməsi (ΔC_p) entalpiyanın temperatura görə ikinci tərtib törəməsinə bərabərdir

$$\Delta C_p = \frac{d}{dT} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.83)$$

İkinci mühüm termodinamik funksiya Helmholttsun sərbəst enerjisidir. Helmholttsun sərbəst enerjisi $F=U-TS$ (2.31) kimi təyin olunur. Bu ifadəni diferensiallasaq,

$$dF=dU-TdS-SdT \quad (2.84)$$

və ya $dU=TdS-PdV$ ifadəsini nəzərə alsaq,

$$dF = -PdV - SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (2.85)$$

olar.

Buradan təzyiqlik və entropiyanın Helmholtts sərbəst enerjisi ilə təyininin aşağıdakı ifadələrini alırıq:

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = P \quad (2.86)$$

və

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S \quad (2.87)$$

(2.86) və (2.87) ifadələrini çarpaz diferensiallasaq, onda aşağıdakı mühüm münasibəti alırıq:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.88)$$

Bu münasibət 1872-ci ildə Maksvell tərəfindən alınmışdır. (2.88) ifadəsinə *birinci Maksvell münasibəti* deyilir.

(2.88) ifadəsinin vacibliyi onunla əlaqədardır ki, sabit temperaturda entropiyanın həcmə görə dəyişməsinə təcrübi yolla təyin etmək olduqca çətindir, lakin (2.88) münasibəti göstərir ki, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ asılılığını təyin etmək üçün sabit həcmdə təzyiqlik temperaturdan asılılığını bilmək kifayətdir. $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ - asılılığının ölçülməsi çətinlik törətdikdə, bu çətinliyi

$$\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \alpha = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.89)$$

kimi təyin olunan istidən genişlənmə əmsalını (α) və sıxılma əmsalını (α) ölçməklə aradan qaldırmaq olar.

Bu əmsalların xüsusi $(\partial P/\partial T)_V$ törəməsi ilə əlaqəsini tapmaq üçün V həcminə P və T -nin funksiyası kimi baxaq. Onda

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.90)$$

ifadəsini alırıq.

Əgər qəbul etsək ki, sistemin həcmi sabit qalır, yəni $dV=0$, onda (2.89) və (2.90) ifadələrindən aşağıdakı münasibəti alırıq.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \alpha/\alpha \quad (2.91)$$

İndi öz buxarı ilə dinamik tarazlıqda olan maye sistemə baxaq. Buxarın təzyiqi P -dir. Bir fazalı sistemin halını təyin etmək üçün iki dəyişəndən istifadə olunur. Dəyişənlər olaraq adətən təzyiq və temperatur seçilir. Yalnız bir komponentə malik olan ikifazlı sistemdə fazalar tarazlıqda olduqda bu parametrlər arasındakı münasibətlər üzərində məhdudiyət qoyulur. Belə ki, tarazlıqda olan fazaların kimyəvi potensialları μ bərabər olmalıdır: $\mu(\text{maye}) = \mu(\text{qaz fazası})$. Tarazlıqda olan sistem üçün bu şərt ödəndikdə sistemin halını təyin etmək üçün bir dəyişənin verilməsi kifayətdir. Dəyişən olaraq təzyiq və ya temperaturu götürmək olar: bu dəyişənlərdən birinin qiyməti fiksə olunubsa, onda digəri öz-özünə təyin olunmuş olur. Odur ki, buxarın verilmiş P təzyiqinə yalnız bir temperatur uyğun gəlir. Beləliklə, termostatda yerləşən və tarazlıqda olan maye-buxar sisteminə baxılır. Termostat sistemə istilik verə bilər və ya istiliyi

sistemdən çıxarmaq olar: bu halda termostatın temperaturu sonsuz kiçik dəyişir.

Əgər sabit temperaturda az miqdarda maye buxarlanırsa, onda temperaturu sabit saxlamaq üçün sistem termostatdan istilik almalıdır. Bu halda entropiyanın 1 mola hesablanmış artımı 1 mol buxarlanma istiliyiyyənin T -yə nisbəti ilə təyin olunur, yəni $\Delta S = \Delta H/T$. Beləliklə, (2.88) ifadəsində $(\partial S/\partial V)_T$ ifadəsinin yerinə $\Delta S/\Delta V$ yazaraq, aşağıdakı tənliyi alırıq:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2.92)$$

(2.92) münasibəti *Klauzius-Klapeyron tənliyi* adlanır. Bu tənlikdə dP/dT tam diferensial kimi yazılmışdır, çünki T -nin verilməsilə P tam təyin olunmuş olur və əksinə.

Əgər buxarın təzyiqi kiçikdirsə, ona ideal qaz kimi baxmaq olar. Buxarın həcminə nəzərən mayenin həcmi nəzərə almasaq, 1 mol ideal qazın həcmi, ideal qazın hal tənliyinə əsasən, RT/P -yə bərabər olar. Beləliklə, $\Delta V = RT/P$ olduğunu (2.92) tənliyində nəzərə alsaq

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{bux} \cdot P}{RT^2} \quad (2.93)$$

və ya

$$\left(\frac{1}{P}\right)\left(\frac{dP}{dT}\right) = d(\ln P)/dT = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} \quad (2.94)$$

ifadələrini alırıq. Burada ΔH_{bux} - molyar buxar əmələgəlmə istiliyidir. P -ni T -nin funksiyası kimi hesablamaq üçün

$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$ riyazi münasibətdən istifadə etmək əlverişlidir. Onda (2.94) ifadəsi

$$Rd(\ln P)/d(1/T) = -\Delta H_{bux} \quad (2.95)$$

şəklinə düşər.

Beləliklə, $R \ln P$ -in $1/T$ -dən asılılıq qrafikini qursaq, onda istənilən nöqtədə əyriyə çəkilən toxunan, yəni əyrinin meyli həmin temperaturda $-\Delta H_{bux}$ -in qiymətini verəcək. Əksinə, əgər molyar buxarlanma istiliyi və P -nin bir temperaturda qiyməti məlumdursa, onda (2.95) düsturuna əsasən müxtəlif temperaturlarda P -ni hesablamaq olar. C_p -nin dəyişməsi hesabına ΔH_{bux} dəyişə bilər, lakin orta temperatur intervalında bu dəyişməni nəzərə almamaq olar.

(2.92) tənliyindən maye ilə onun bərk fazası arasında tarazlığı araşdırmaq üçün də istifadə etmək olar. Bu halda təzyiqin dəyişməsilə bərk fazanın ərimə temperaturunun necə dəyişəcəyi daha çox maraq kəsb edir. Bunun üçün (2.92) tənliyində $T = T_m$ (ΔH_{bux} - buxarlanma entalpiyası) qəbul edib, onu aşağıdakı kimi yazaq.

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \cdot \Delta V_m}{\Delta H_m} \quad \text{və ya} \quad \frac{d(\ln T_m)}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \quad (2.96)$$

ΔH_{bux} - həmişə müsbət olur, əksər maddələr üçün həmçinin ΔV_m -də müsbətdir. Bu hallarda təzyiqin artması ilə ərimə temperaturu da artır.

Lakin su bu qaydadan kənara çıxır. Ərimə zamanı onun həcmi kiçilir. Ərimə temperaturunda buzun molyar həcmi $19,65 \text{ sm}^3$, suyun molyar həcmi isə 18 sm^3 bərabərdir: deməli $\Delta V = -1,65 \text{ sm}^3 = -1,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ olur. 1 mol su üçün $\Delta H = 600 \text{ C/mol}$ -dur. Əgər təzyiqi 10^5 Pa qədər artırısaq (təxminən 1 atm.), onda ($T_m = 273\text{K}$ olduğundan) T_m və P -nin sonlu artımı üçün

$$\Delta T_m = \frac{T_m \Delta V_m \Delta P}{\Delta H_m} = \frac{273(-1,65 \cdot 10^{-6})10^5}{6 \cdot 10^3} = -0,0075\text{K} \quad (2.97)$$

qiymətini alırıq.

Bununla əlaqədar olaraq maddənin halının üç fazası – maye, bərk və buxar tarazlıqda olduqda nə baş verə biləcəyi hala baxaq. Bu halda hər üç fazanın kimyəvi potensialları bərabər olmalıdır: $\mu(\text{maye}) = \mu(\text{bərk}) = \mu(\text{buxar})$. Bu bərabərlik iki tənlik verir. Bu tənliklər sistemin halını təyin edir və hər hansı bir dəyişikliyin yaranmasına imkan vermir: üç fazanın tarazlığı yalnız o zaman mümkündür ki, onların temperaturuları və təzyiqləri bərabər olsun.

Əgər belə üç fazalar adi buz, su və su buxarı olarsa, onda tarazlıq halına uyğun gələn temperaturun qiyməti $0,0075^\circ\text{C}$, təzyiğin qiyməti 600 Pa olacaqdır ($600 \text{ Pa} = 0,00512 \text{ atm}$). Əgər təzyiqi 1 atm qədər artırısaq, onda ərimə temperaturu 0°C -yə qədər azalar. Bu halda, artıq hər üç faza tarazlıqda olmurlar.

Zülalları və nuklein turşularını qızdırdıqda aşağı temperaturda mövcud olan nativ haldan yuxarı temperaturda mövcud olan denaturasiya olunmuş hala keçirlər. Bu keçidlər, bərk cisimlərdə olduğu kimi, müəyyən verilmiş temperaturda yox, hər hansı temperatur intervalında baş verir. Bununla belə bu prosesə ərimə kimi baxılır və təzyiğin ərimə temperaturuna təsiri Le Şatlye prinsipi əsasında müəyyənləşdirilir. Xatırladaq ki, bu prinsipə görə *təsirə məruz qalan sistem bu təsiri azaltmağa cəhd göstərir*.

Nəhayət Gibbs sərbəst enerjisinə baxaq.

Məlum olduğu kimi Gibbs sərbəst enerjisi aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$G = U + PV - TS = H - TS = F + PV$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - SdT - TdS = \\ &= dH - SdT - TdS \end{aligned} \quad (2.98)$$

(2.98) ifadəsində $dH = TdS + VdP$ düsturunu nəzərə alsaq,

$$dG = -SdT + VdP = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.99)$$

düsturunu alarıq. (2.99)-da

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad (2.100)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (2.101)$$

olar. (2.100) və (2.101) tənliklərini çarpaz diferensiallasaq

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

və ya

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \quad (2.102)$$

ifadəsini alarıq.

(2.102) tənliyi *Maksvellin ikinci münasibəti* adlanır. Bu münasibət istidən genişlənmə əmsalının qiymətini bilərək sabit temperaturda təzyiğin dəyişməsilə entropiyanın dəyişməsini müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Termodinamikanın ikinci qanunundan bilavasitə alınır ki, sabit təzyiq və temperaturda gedən ixtiyari özbaşına proses Gibbsin sərbəst enerjisinin (G) azalması istiqamətində baş verir. G -nin artması ilə gedən proses o zaman baş verə bilər ki, ətraf mühitdə G -nin azalması bu artmanı kompensasiya edə bilsin və yekunda $\Delta G < 0$ olsun. Əksər biokimyəvi proseslər sabit təzyiq və temperaturda getdiyindən, bu proseslərdə əsasən ΔG -nin dəyişməsi maraq kəsb edir.

§2.13. Maksvell münasibətlərinə görə su və digər mayelərin xassələrinin izahı

Maksvelin (2.91) və (2.102) münasibətləri həcm və temperaturun dəyişməsilə sistemin entropiyasının dəyişməsini istidən genişlənmə əmsalı α və sıxılma əmsalı β ilə əlaqələndirir. β əmsalı həmişə müsbətdir, çünki təzyiğin artması ilə döənən sistem həmişə sıxılır. Əksər sistemlər üçün α əmsalı da müsbətdir: sistemi qızdırdıqda genişlənir. Lakin su üçün bu müddəalar özünü doğrultmur.

Əgər α və β müsbətdirlərsə, onda (2.91) düsturundan alınır ki, sabit temperaturda sistemin həcmnin artması ilə entropiya da artır.

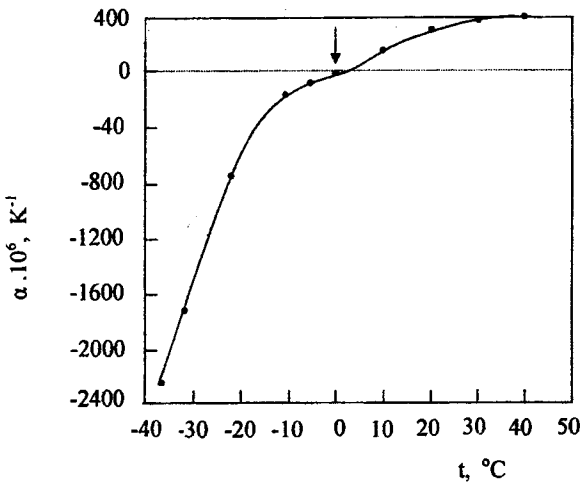
Statistik nöqteyi-nəzərindən bu ağılabatandır. Ümumi halda həcmnin artması sistemdə mövcud ola biləcək mikrohalların sayını artırır, bu isə öz növbəsində entropiyanı artırmalıdır. Eynilə gözləmək olardı ki, sabit temperaturda (2.102) düsturuna görə təzyiğin artması mikrohalların sayını azaltmalıdır, bunun nəticəsində isə entropiya azalmalıdır. Bu mühakimələr keyfiyyət xarakterlidir, lakin α -sı müsbət olan əksər sistemlər üçün onlar doğrudurlar.

4°C-dən aşağı temperaturlarda su çox qəribə xüsusiyyətlərə malikdir. 0 və 4°C temperatur intervalında su üçün α mənfidir və temperatur aşağı düşdükcə daha böyük mənfi qiymətə malik olur (şəkil 2.10). -20°C-dən 60°C intervalında aparılan tədqiqatlar göstərir ki, temperaturun mənfi qiymətindən müsbət qiymətinə keçdikcə α -nın və α/β nisbətinin qiyməti mənfidən müsbətə keçir (cədvəl 2.1).

(2.102) münasibətindən görünür ki, α -nın qiymətinin mənfi olduğu temperatur oblastında təzyiğin artması ilə suyun entropiyası da artmalıdır. Molekulyar səviyyədə bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar. Qeyd edək ki, adi buzun suya nəzərən sıxlığı kiçikdir. Suyun sıxlığı 1 q/sm³ olduğu halda buzun sıxlığı təxminən 0,92 q/sm³-ə bərabərdir. Buz nizamlı quruluşa malikdir. Buzda hər bir oksigen atomu

dörd hidrogen atomu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirərək tetraedrik quruluşa malikdir. Bu atomlararası məsafə böyük olan açıq sistemdir. Buz əridikdə bu nizamlı struktur dağılır, lakin lokal tetraedrik struktur qismən saxlanılır. Bu lokal tetraedrik strukturlar olduqca qeyri-requlyar paylanır. Molekullar arasında olan boş fəzanın dolması hesabına bir oksigen atomuna düşən hidrogen atomlarının orta sayı artır: odur ki, soyuq su buza nisbətən daha böyük sıxlığa malikdir.

4°C-dən yuxarı temperaturalarda mayenin genişlənməyə meyli sıxılma meyindən üstünlük təşkil edir və temperaturun artması ilə sıxlıq azalır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi 4°C-dən aşağı temperaturda da suyun sıxlığı az olur. α mənfi qiymət alır. Bu effekt ifrat soyudulmuş suda daha güclü olur və suyun sıxlığı 4°C-dəki $1q/sm^3$ qiymətindən -35°C-dəki $0,973 q/sm^3$ qiymətinə kimi azalır. Bunu onunla izah etmək olar ki, temperaturun azalması ilə su molekullarının lokal nizamlı struktur yaratmaq meyli artır. Bu nizamlı struktur kiçik ölçülü buz kristallarına bənzəyir və onlar buz-



Şəkil 2.10. Suyun istidən genişlənmə əmsalının temperaturdan asılılığı

Entropiyanın həcmə görə dəyişməsinin

$$(\partial S/\partial V) = (\partial P/\partial T) = \alpha/\alpha$$

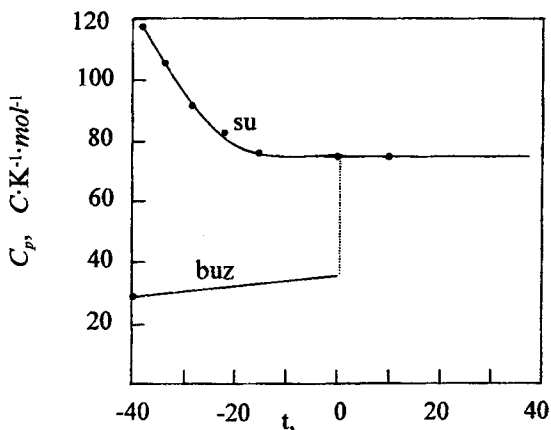
tənliyi ilə hesablanmış qiymətləri

$t,$ °C	$\alpha \cdot 10^6,$ K ⁻¹	$\alpha \cdot 10^{11},$ Pa ⁻¹	$(\alpha/\alpha) \cdot 10^{-5},$ Pa/K
-20	-680	61,9	-11,0
-10	-215	55,5	-5,32
0	-68	51,0	-1,33
+10	+88	47,9	+1,84
+20	+207	45,9	+4,51
+30	+303	44,8	+6,76
+40	+385	44,2	+8,71
+50	+458	44,2	+10,36
+60	+523	44,5	+11,75

da olduğu kimi çalışırlar ki, daha böyük həcm tutsunlar. Təzyiqin artması belə nizamlı strukturların yaranmasına mane olur, çünki nizamlı strukturun yaranması üçün həcm artması tələb olunur. Beləliklə, 0-4°C intervalında sabit temperaturda təzyiqin artması ilə entropiya artır, odur ki, $(\partial S/\partial P)_T$ müsbət olur, həcm artması ilə entropiya azalır və $(\partial S/\partial V)_p$ mənfi olur. Bütün bu deyilənlər $t > 4^\circ\text{C}$ -də su da daxil olmaqla əksər sistemlər üçün məlum münasibətlərlə ziddiyyət təşkil edir.

Suyun soyudulması prosesində (0°C-dən aşağı temperaturalarda) onun istilik tutumu (C_p) 0°C-dəki $76 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ qiymətindən -38°C-dəki $117 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ qiymətinə kimi artır. Müqayisə üçün deyək ki, buzun istilik tutumunun -38°C-dəki qiyməti təxminən $30 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -dur, yalnız donma temperaturunda bir az artır (şəkil 2.11). İfrat soyudulmuş suyun təbiətini xarakterizə edən bu asılılıq olduqca

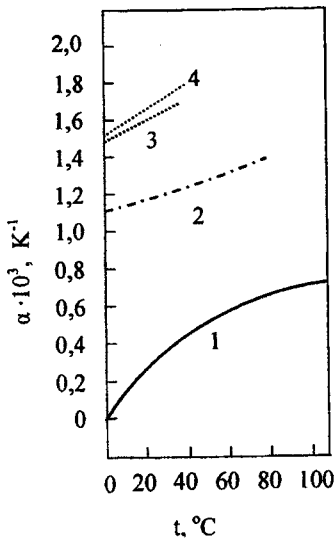
maraqlıdır və çox ehtimal ki, temperatur azaldıqda hidrogen rabitələrinin sayının artması ilə əlaqədardır.



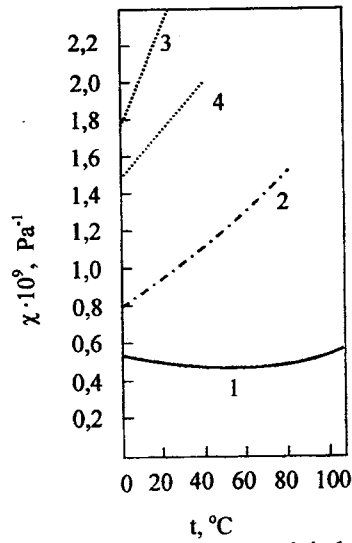
Şəkil 2.11. Su və buzun molyar istilik tutumu C_p -nin temperaturdan asılılığı

Adi təzyiqlərdə su və bir sıra üzvi mayələrin genişlənməsinin və sıxılmasının temperaturdan asılılığını müqayisə edək (şəkil 2.12 və 2.13).

Su üçün $(\partial\alpha/\partial T)_p$ kəmiyyətinin qiymətinin digər maddələrə nisbətən böyük olmasına baxmayaraq, təbiidir ki, üzvi molekulların genişlənməyə və sıxılmağa meyilliyi suya nisbətən böyük olur. $\partial\alpha/\partial T$ su üçün çox kiçikdir, hətta temperatur artdıqca bir qədər azalır və 46 °C-də minimum olur və sonra temperaturun artması ilə azacıq artır. Bu artımı nəzərə alsaq belə, suyun 100 °C-də sıxılması donma temperaturunda sıxılmasından kiçikdir. Suyun digər xassələri ilə yanaşı bu xassəsi də özünün adekvat izahını gözləyir.



Şəkil 2.12. Atmosfer təzyiqində 0 - 100 °C temperatur intervalında istidən genişlənmə əmsalı: 1 - su, 2 - benzol, 3- n-pentan, 4 - dietil efiri



Şəkil 2.13. Atmosfer təzyiqində 0 - 100°C temperatur intervalında sıxılma əmsalı: 1 - su, 2 - benzol, 3- n-pentan, 4 - dietil efiri

III FƏSİL

İdeal qazlar

§3.1. İdeal qaz qanunları

Molekullarının (və ya atomlarının) ölçüləri aralarında-kı məsafəyə nəzərən olduqca kiçik olan, daimi xaotik hərəkətdə olan, öz aralarında və yerləşdikləri qabın divarları ilə elastiki toqquşmaya məruz qalan sərbəst zərrəciklər sistemi *ideal qaz* adlanır. Qalan bütün qazlar real qazlardır. İdeal qaz anlayışı, mexanikada maddi nöqtə və bərk cisim anlayışları kimi, abstrakt anlayışdır. Təbiətdə ideal qaz yoxdur. Lakin ideal qaz üçün alınan qanunları müəyyən yaxınlaşma ilə real qazlara tətbiq etmək olar. (1.11) və (1.13) tənlikləri ilə ifadə olunan Boyle–Mariott və Gey-Lüssaq qanunları ideal qazlar üçün verilən təyini dəqiq ödəyirlər. Bu halda qəbul olunur ki, bütün ideal qazlar üçün α sabiti eynidir. Odur ki, termodinamik baxımdan ideal qazlar o qazlara deyilir ki, onlar dəqiq Boyle–Mariott və Gey-Lüssaq qanunlarını ödəyirlər.

İstilik tarazlıq halında ideal qazın temperaturu, təzyiqlik və həcmi arasında əlaqə yaradan (1.11) düsturu qazın hal tənliyi adlanır. Bu tənliyə daxil olan C sabiti kütlə ilə mütənasib olub, qazın kimyəvi təbiətindən asılıdır. Maddə miqdarının BS -sistemində vahidi *mol*-dur. 1 mol maddənin o miqdarına deyilir ki, həmin miqdarda molekulların sayı $12q$ ^{12}C -izotopunda olan atomların sayına bərabər olsun. Beləliklə, molun təyininə görə müxtəlif maddələrin bir molunda eyni sayda molekul var. Qazların kinetik nəzəriyyəsi göstərir ki, ideal qazlar üçün də Avoqadro qanunu doğrudur. Avoqadro qanununda deyilir ki, *müxtəlif qazların bərabər həcmində eyni təzyiqlik və temperaturda bərabər sayda molekul var*. Avoqadro qanunundan bilavasitə çıxır ki, eyni temperaturlarda müxtəlif ideal qazların 1 molu üçün PV hasilinin qiyməti eynidir. Odur ki, bir mol və ya kilomol

ideal qazın hal tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$PV = RT , \quad (3.1)$$

burada R sabiti Avoqadro qanununa görə bütün qazlar üçün eyni qiymətə malikdir. Bunun doğruluğunu D. İ. Mendeleev (1834-1907) göstərmişdir. Odur ki, (3.1) tənliyi adətən Klapeyron (1799-1864) və ya Mendeleev-Klapeyron tənliyi, R -sabitı isə universal qaz sabiti adlanır. Normal təzyiqli ($P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) və temperaturda ($T = 217,15 \text{ K}$) bir mol qazın V həcmi ölçərək, (3.1) düsturunda R -in ədədi qiymətini hesablamaq olar. Müasir ölçülər göstərir ki, $V = 22,4131 \text{ l}$ -ə bərabərdir. Onda (3.1) düsturuna görə, R -sabitı

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,413}{273,15} = 8,31434 \frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

qiymətinə malik olur.

1 mol üçün yazılmış (3.1) düsturunu m -kütləli qaz üçün ümumiləşdirmək olar: 1 molun kütləsini M ilə işarə etsək, onda m kütləli qazdakı molların sayı $n = m/M$ olar və n mol üçün Klapeyron tənliyi

$$PV = nRT \quad (3.2)$$

kimi olur.

İndi ideal qaz qarışıqları üçün hal tənliyini çıxaraq. Bu məqsədlə Daltonun (1766-1844) empirik qanunundan istifadə edək. Tutaq ki, eyni V həcmli müxtəlif qablarda eyni T temperaturunda müxtəlif ideal qazlar var. Bu qazların təzyiqlərini P_1, P_2, P_3, \dots ilə işarə edək. Sual olunur, əgər bütün qazları V həcmində yerləşdirsək və T temperaturunu sabit saxlasaq, onda qaz qarışığı hansı təzyiqlə malik olacaqdır? Dalton qanununa görə

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (3.3)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Qarışığa daxil olan P_1, P_2, P_3, \dots təzyiqləri qazın *parsial təzyiqləri* adlanır. Beləliklə, Dalton qanununa görə *ideal qazlar qarışığının təzyiqi bu qazların parsial təzyiqlərinin cəminə bərabərdir*. Tutaq ki, i -ci qazın mollarının sayı n_i -ə bərabərdir. Onda bu qaz üçün hal tənliyi $P_i V = n_i RT$ olacaqdır. Axırınıcı düsturunu i -yə görə cəmləsək

$$PV = nRT$$

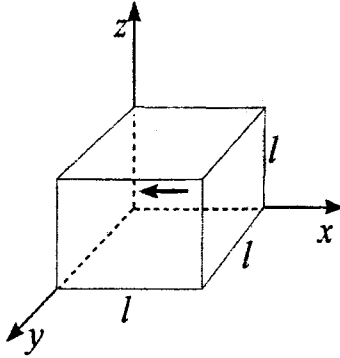
düsturlarını alırıq. Bu düsturda P təzyiqi parsial təzyiqlərin cəmi, $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ olub, qarışıqdakı molların ümumi sayıdır. Göründüyü kimi, kimyəvi bircins ideal qazın hal tənliyi ilə ideal qaz qarışıqlarının hal tənliyi eyni formaya malikdirlər. Odur ki, ideal qazın hal tənliyi əsasında baxılan məsələnin kimyəvi bircins qaza, yoxsa qazların mexaniki qarışığına aid olduğunu müəyyən etmək olmur.

§3.2. Qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsi və ideal qazın hal tənliyi

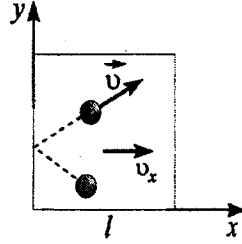
İndi qazların kinetik nəzəriyyəsi əsasında ideal qazın hal tənliyini çıxaraq. Tutaq ki, ideal qaz tili l olan kub formalı qabın (şəkil 3.1) daxilində xaotik hərəkət edir. Qabda olan molekulların sayı N və hər bir molekulun kütləsi m olsun. Göstərək ki, bu halda ideal qazın hal tənliyi

$$PV = NkT \quad (3.4)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Bu düsturda P -qazın təzyiqi, V -qazın həcmi, N -molekulların sayı, T -mütləq temperatur, k -universal fiziki sabitdir. (3.4) tənliyini çıxarmaq üçün əvvəlcə bir molekulun qabın divarından əksolmasına baxaq (şəkil 3.2). Zərrəciyin divarla toqquşması ideal elastiki olduğundan toqquşma zamanı impulsun dəyişməsi



Şəkil 3.1. İdeal qazın
hal tənliyinin
çıxarılışına aid



Şəkil 3.2. Zərrəciyin
qabın sol divarından
əks olması

$$\Delta P_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

olar. Bu divarla molekulun iki ardıcıl toqquşmaları arasındakı zaman müddəti

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Təbiidir ki, bütün molekular eyni sürətə malik deyillər. Odur ki, molekulaların divara göstərdiyi təsir qüvvələrinin orta qiymətini götürmək lazımdır. Bir molekulun Δt zaman müddətində divara göstərdiyi orta təsir qüvvəsi Nyutonun II qanununa görə,

$$F_{orta} = \frac{\Delta P_x}{\Delta t}$$

və ya

$$F_{orta} = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

düsturu ilə təyin olunur. Onda N molekulunun divara göstərdiyi orta təsir qüvvəsi

$$F_{\text{orta}} = N \frac{m\bar{v}_x^2}{l}$$

ifadəsi ilə təyin olunacaqdır. Bu düsturda \bar{v}_x^2 bütün zərrəciklərə görə v_x^2 -nin ortalaşmış qiymətidir. \bar{v}_x^2 zərrəciklərin x istiqamətində orta kvadratik sürətidir. Axırıncı ifadənin hər tərəfini divarın səthinin sahəsinə, yəni l^2 -na bölsək, təzyiq üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$P = Nm\bar{v}_x^2 / l^3$$

$l^3 = V$ olduğundan

$$P = Nm\bar{v}_x^2 / V$$

və buradan

$$PV = Nm\bar{v}_x^2 \quad (3.5)$$

düsturunu alarıq. (3.5) düsturundan bilavasitə çıxır ki, verilmiş qaz kütləsi üçün zərrəciklərin kinetik enerjisi sabit qalırsa, onda $PV = \text{const}$ olur. Bu isə Boyle–Mariott qanunudur. (3.5) düsturunun sağ tərəfini v ilə ifadə etmək olar. Doğrudan da, orta kvadratik sürət koordinat oxları üzrə orta kvadratik sürətlərin cəminə bərabərdir:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

Digər tərəfdən, molekullar kubun altı üzündən tamamilə eyni əks olunduqlarından, koordinat oxları üzrə orta kvadratik sürətlər bərabər olar:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$$

Bu halda

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2$$

və ya

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} v^2$$

olar. Axırınıcı ifadəni (3.5) düsturunda nəzərə alsaq,

$$PV = \frac{1}{3} Nm\overline{v^2} \quad (3.6)$$

ifadəsini alarıq.

Mütləq temperatur qabda olan molekulların orta kinetik enerjisi ilə mütənasibdir və

$$T = \left(\frac{2}{3k} \right) \frac{m\overline{v^2}}{2} = \left(\frac{2}{3k} \right) \overline{E}_{kin} \quad (3.7)$$

kimi təyin olunur. Bu düsturda \overline{E}_{kin} -bir molekula düşən orta kinetik enerjidir. Mütənasiblik əmsalı $(2/3k)$ sabit qiymətə malikdir. k -sabitinin qiyməti temperatur şkalasının seçilməsindən asılıdır. Temperaturun ölçü şkalalarından biri ona əsaslanmışdır ki, 1 atm. təzyiqdə suyun donma və qaynama temperaturları arasındakı interval 100 dərəcəyə bərabərdir. Beləliklə, *Boltsman sabiti* adlanan k kəmiyyəti suyun xassələrinin ölçülməsinə görə təyin olunur. Təcrübədən tapılmışdır ki,

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{C}{dərəcə} \quad (\text{Boltsman sabiti})$$

olur. Əgər (3.7)-dən $\overline{v^2}$ -ni tapıb, (3.6)-da yerinə yazsaq, ideal qazın

$$PV = NkT$$

hal tənliyini alarıq.

1 mol qaz üçün $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avoqadro ədədi) olduğundan, 1 mol ideal qaz üçün

$$PV = N_A k T$$

və ya

$$PV = RT \quad (1 \text{ mol qazın hal tənliyi})$$

olar. Burada $R = N_A k$ -universal qaz sabitidir.

§3.3. Sonsuz kiçik proseslərə hal tənliyinin tətbiqi

Təcrübə göstərir ki, termodinamik tarazlıq halında P , V və T arasında funksional asılılıq nəinki ideal qazlar üçün, həmçinin real qazlar və istənilən fiziki bircins və izotrop cisimlər üçün də doğrudur. Bu funksional asılılığı aşağıdakı tənliklə vermək olar:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (3.8)$$

$f(P, V, T)$ funksiyasının aşkar forması müxtəlif cisimlər üçün müxtəlifdir. (3.8) tənliyi *cismin hal tənliyi* adlanır. İdeal qazlar üçün hal tənliyi (3.4) tənliyidir. Real qazlar bu tənliyi təxmini ödəyirlər.

(3.8) tənliyi göstərir ki, termodinamik tarazlıq halında P, V, T parametrlərinin dəyişməsi ixtiyari olmayıb, birinin dəyişməsi digərlərinin dəyişməsi ilə müəyyən münasibətlə əlaqədardır. Əgər sistemin halının dəyişməsi sonsuz kiçikdirsə, onda bu münasibəti $f(P, V, T)$ funksiyasının aşkar formasını bilmədən də müəyyən etmək olar. Bu məqsədlə (3.8) tənliyindəki dəyişənlərdən birini, məsələn, V -ni digər iki dəyişənlərin funksiyası kimi göstərək: $V = V(P, T)$. Əgər temperaturu sabit saxlayıb, təzyiqi sonsuz kiçik dP qiyməti qədər dəyişdirsək, onda həcmdə sonsuz kiçik artım olacaqdır. Bu artım aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$d_1 V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot dP$$

Təzyiqi sabit saxlayıb, temperaturu dT qədər artırısaq, onda həcmnin artımı

$$d_2 V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

ifadəsi ilə təyin olunacaqdır. Əgər eyni zamanda həm P təzyiqi və həm də T temperaturu dəyişirsə, onda həcmnin

artımı $dV = d_1V + d_2V$ və ya

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (3.9)$$

olacaqdır.

(3.9) münasibəti dP və dT -nin istənilən kiçik artımları üçün doğrudur. Odur ki, dP və dT artımlarına asılı olmayan dəyişənlər kimi baxmaq olar. Lakin P və T -nin üzərinə müəyyən məhdudiyyət qoyulduqda, məsələn, təzyiqlik temperaturun funksiyası olduqda, dP və dT kəmiyyətləri bir-birindən asılı olurlar. Məsələn, sabit həcmdə gedən proseslər üçün $dV = 0$ olur və (3.9) münasibəti

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0 \quad (3.9a)$$

münasibətinə keçir. Bu tənliyi dP/dT -yə nəzərən həll etsək, onda dP/dT nisbəti xüsusi törəməyə, yəni $(\partial P/\partial T)_V$ nisbətinə keçir, çünki dP və dT kəmiyyətləri təzyiqlik və temperaturun sabit həcmdə artımlarını ifadə edir. Beləliklə,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (3.9b)$$

digər tərəfdən

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (3.9c)$$

olduğundan, axırıncı (3.9b) eyniliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.10)$$

Buradan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (3.11)$$

münasibətini alırıq.

Qeyd etmək lazımdır ki, (3.11) ifadəsinin sürətindəki ∂P , ∂V və ∂T artımlarını \mathcal{P} , \mathcal{V} və \mathcal{T} artımlarına ixtisar etmək olmaz, çünki sürətdəki və məxrəcdəki artımlar ayrı-ayrı proseslərə aiddirlər.

(3.10) və (3.11) eynilikləri fiziki bircins və izotrop maddənin istidən genişlənmə əmsalı, təzyiğin termik əmsalı və hərtərəfli sıxılma modulu arasında əlaqə yaratmağa imkan verir.

İstidən genişlənmə əmsalı (α)-sabit təzyiqdə cismi 1°C qızdırdıqda cismin həcmnin artımının onun 0°C -dəki V_0 həcminə olan nisbətine deyilir:

$$\alpha = \frac{V_{T+1} - V_T}{V_0} \quad (P = \text{const})$$

Temperaturun dəyişməsi ilə həcmnin dəyişməsi olduqca yavaş baş verdiyindən istidən genişlənmə əmsalının daha dəqiq ifadəsi

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.12)$$

kimi olar.

Təzyiğin termik əmsalı (β)-cismin həcmi sabit qalmaq şərtlə cismi 1°C qızdırdıqda təzyiğin artımının onun 0°C -dəki P_0 təzyiqinə olan nisbətine deyilir:

$$\beta = \frac{P_{T+1} - P_T}{P_0} \quad (V = \text{const})$$

və ya analogi olaraq

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3.13)$$

yaza bilərik.

Hərtərəfli sıxılma modulu K -təzyiqin sonsuz kiçik artımı ∂P -nin sabit temperaturda həcmnin nisbi artımına olan nisbətine deyilir:

$$K = \partial P \left(-\frac{\partial V}{V} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.14)$$

(3.11) eyniliyinə əsasən α , β və K kəmiyyətləri arasında aşağıdakı münasibət alınır:

$$\frac{V_0}{P_0 V} \cdot \frac{\alpha \cdot K}{\beta} = 1 \quad (3.15)$$

Bu münasibətlərin doğruluğu təcrübədə təsdiq olunur.

Misal olaraq 0°C temperaturda və atmosfer təzyiqində civə götürsək, onun istidən genişlənmə əmsalı

$$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1},$$

hərtərəfli sıxılma modulu

$$K = 2,56 \cdot 10^5 \text{ atm},$$

təzyiqin termik əmsalı isə

$$\beta = \frac{\alpha K}{P_0} = 46^\circ\text{C}^{-1}$$

qiymətlərini alar.

Bu məlumatlardan alınır ki, civəni 0 -dan 1°C -yə qədər qızdırdıqda onun həcmi sabit saxlamaq üçün təzyiqi təxminən 46 atmosfer artırmaq lazımdır.

Nəhayət, qeyd edək ki, (3.10) və (3.11) eyniliklərinin varlığı P , V və T -nin hansı fiziki mənə daşımalarından asılı deyildir. Bu münasibətlər riyazi münasibətlərdir. İxti-yarı x , y , z kəmiyyətləri arasında $f(x, y, z) = 0$ funksional ası-

lılıq mövcuddursa, onda onların xüsusi törəmələri üçün də aşağıdakı münasibətlər mövcuddur.

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X, \quad (3.16)$$

və ya

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (3.17)$$

Termodinamikada bu riyazi eyniliklərdən geniş istifadə olunur.

§3.4. Makroskopik parametrlər

Termodinamikada makroskopik sistemin tarazlıq halı bir neçə makroskopik parametrlərin köməyiylə təsvir olunur. Təzyiq, sıxlıq, temperatur, konsentrasiya, sistemin həcmi, elektrik və maqnit sahələrinin intensivliyi və s. makroskopik parametrlərdir. Makroskopik parametrlərin köməyiylə təsvir olunan hal *makroskopik hal* və *makrohal* adlanır. Termodinamikada sistemin halı dedikdə məhz makrohal başa düşülür. Qazın termodinamik halı onun kütləsi, kimyəvi təbiəti, təzyiqi və temperaturu ilə tam təyin olunur. Qazın tutduğu həcm isə hal tənliyindən hesablanı bilər.

Makroskopik parametrlərin mənasını molekulyar nöqtə-nəzərdən başa düşmək üçün qaz, maye və bərk cisimlərin sıxlığına baxaq. Fəzada həcmi V olan oblast götürək. Bu oblastdakı maddənin kütləsi M olsun. Onda V həcmindəki maddənin sıxlığı $\rho = M/V$ olar. İstilik hərəkəti nəticəsində V həcmindəki molekulların və ya atomların sayı daimi dəyişir və bununla əlaqədar olaraq M kütləsi də arası kəsilmədən zaman keçdikcə xaotik dəyişəcəkdir. Nəticədə ρ sıxlığı da xaotik dəyişilməyə məruz qalır. Sıxlığın və ya digər fiziki kəmiyyətin xaotik dəyişməsi fluktasiya adla-

nir. t_1, t_2, \dots, t_n zaman anlarında sıxlığın qiymətlərini $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ ilə işarə edək. Onların ədədi orta qiyməti $\frac{1}{n}(\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n)$ kimi təyin olunur. Təcrübə göstərir ki, xarici şərait dəyişmədikdə n -in və $t_n - t_1$ zaman intervalının kifayət qədər böyük qiymətlərində sıxlıq müəyyən orta $\bar{\rho}$ həddinə yaxınlaşır. Sistemin makroskopik təsvirində sıxlıq parametri kimi məhz $\bar{\rho}$ götürülür.

Digər makroskopik parametrlər də özlərini sıxlıq kimi aparırlar. Məsələn, qazın təzyiqi xaosit hərəketdə olan molekulların qabın divarına göstərdikləri zərbələrin nəticəsində yaranır. Divarın S səthinə baxaq. Molekulların S səthinə göstərdikləri ani təsir qüvvəsi F olsun. Onda, təzyiqin təyininə görə, $P = F/S$. P -nin qiyməti, sıxlıqda olduğu kimi, zamana görə fluktasiyaya məruz qalır. Zaman intervalı bir zərbəyə və ya iki ardıcıl zərbələrə sərf olunan müddətdən çox-çox böyük olduqda təzyiq müəyyən \bar{P} hədd qiymətinə yaxınlaşır. Termodinamikada təzyiqin məhz \bar{P} qiyməti götürülür.

Bu misallardan aydın olur ki, makroskopik termodinamik parametrlər orta qiymət mənasına malikdirlər. Termodinamikada ortalaşmanı göstərən işarələr və ya yazılar buraxılaraq, sadəcə olaraq makroskopik parametrlər ρ, P, V, \dots kimi işarə olunurlar.

Sistemin halını və onun ətraf mühitə olan münasibətini müəyyən edən makroskopik parametrlər *daxili* və *xarici* olmaqla iki qrupa bölünürlər. *Daxili* parametrlər sistemin *daxili* halını müəyyən edir. *Xarici* parametrlər sistemə təsir edən xarici cisimlərin qüvvə sahəsini xarakterizə edirlər. *Daxili* və *xarici* parametrlərə aid misallara baxaq.

Tutaq ki, qaz bərk divara malik olan qabın *daxilində* yerləşibdir. Qabın həcmi xarici cisimlərin-divarın vəziyyəti ilə təyin olunur. Bu xarici parametrdir. Qazın qabın divarına göstərdiyi təzyiq qaz molekullarının istilik hərəketinin sürə-

tindən asılıdır. Əgər qaz iki və ya çoxatomludursa, onda onu qızdırdıqda molekullar dissosiasiya olunurlar, yəni atomlara və atom qruplarına parçalanırlar. Qazın sonrakı qızması zamanı atomlar ionlaşırlar, yeni yüklü ionlara və elektronlara parçalanırlar. Dissosiasiyaya məruz qalan molekulların sayının molekulların ümumi sayına olan nisbəti qaz molekullarının *dissosiasiya dərəcəsi* adlanır. Analoji olaraq, ionlaşmaya məruz qalan atomların sayının atomların ümumi sayına olan nisbətində *ionlaşma dərəcəsi* deyilir. Qazın dissosiasiya və ionlaşma dərəcələri daxili parametrlərdir. Elektrik sahəsində qaz polyarlaşır, maqnit sahəsində isə maqnitləşir. Qazın elektrik və maqnit momentləri yaranır. Bu kəmiyyətlər daxili parametrlərdir. Qazın yerləşdiyi elektrik və maqnit sahələrinin intensivlikləri isə xarici parametrlərdir.

İndi tutaq ki, qaz porşenlə bağlanmış silindrin daxilində yerləşir (şəkil 2.1). Porşen sərbəst hərəkət edə bilər. Tutaq ki, porşenin üstünə çəkisi Q olan yük qoyulmuşdur. Əgər porşenin səthinin sahəsi S olarsa, onda Q yükü porşenə $P = Q/S$ təzyiqli göstərir. Bu mənada P təzyiqli xarici parametrdir, çünki xarici cismin Q yükü ilə təyin olunur. Qazın V həcmi porşenin vəziyyətindən asılı olaraq dəyişir. Bu halda V həcmi daxili parametrdir, çünki porşenin vəziyyəti qazın porşenə göstərdiyi daxili təzyiqdən asılıdır.

Termodinamik tarazlıq halında hər bir daxili parametr xarici parametrlərin və sistemin temperaturunun birqiymətli funksiyasıdır. Bu müddəə təcrübi faktların ümumiləşdirilməsinin nəticəsidir. Buna misal hal tənliyi ola bilər. Daxili parametr (qazın P təzyiqli) bu halda qazın temperaturu və qazın yerləşdiyi qabın həcmi, yəni xarici parametr V ilə birqiymətli təyin olunur. Termodinamik tarazlıq halında sistemin daxili və xarici parametrləri arasındakı funksional asılılığı ifadə edən tənliklər sistemin ümumiləşmiş hal tənliyi adlanır.

§ 3.5. İdeal qazın daxili enerjisi

İdeal qazın daxili enerjisi yalnız temperaturdan asılıdır:

$$U = BT \quad (3.18)$$

Burada B - geniş temperatur intervalında sabit qalan mütənasiblik əmsəlidir.

İdeal qazın daxili enerjisinin onun tutduğu həcmdən asılı olmaması göstərir ki, qaz molekulları əksər zaman müddətində qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Doğrudan da, əgər molekullar qarşılıqlı təsirdə olsaydılar, onda daxili enerjiyə qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi də daxil olardı. Bu enerji molekullar arasındakı orta məsafədən, yəni $V^{1/3}$ -dən asılı olardı.

Qeyd edək ki, ideal qaz molekulları arasında qarşılıqlı təsir onların toqquşduğu zaman anında meydana çıxmalıdır. Bu isə o vaxt mümkündür ki, molekullar bir-birinə çox yaxın məsafəyə qədər yaxınlaşa bilsinlər. Lakin seyrəkləşmiş qazlarda bu çox nadir hallarda baş verir. Zamanın əksər hissəsini molekullar sərbəst uçuşda olurlar. İdeal qaz molekulunun tərkibi yalnız bir atomdan təşkil olunsaydı, onda onun daxili enerjisi molekulların irəliləmə xaoslu hərəkətinin kinetik enerjisindən ibarət olardı. Molekul maddi nöqtə kimi götürüldüyündən onun fəzada vəziyyəti üç koordinatın verilməsilə təyin olunacaqdır, yəni sərbəstlik dərəcəsinin sayı üçə bərabər olacaqdır. Qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsinə görə hər bir sərbəstlik dərəcəsinə $kT/2$ (k -Boltsman sabitidir) qədər enerji düşür. Onda bir molekulun irəliləmə hərəkətinin orta kinetik enerjisi

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

düsturu ilə təyin olunur. Əgər qaz N molekuldan təşkil olunubsa, onda onun daxili enerjisi

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad (3.19)$$

olar. 1 mol qaz üçün $N=N_A$ (N_A -Avoqadro ədədi) və $kN_A=R$ olduğundan (3.19) düsturu

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (3.20)$$

kimi olar. (3.18) və (3.20) düsturların müqayisəsindən görünür ki, biratomlu ideal qaz üçün B sabiti $3/2 R$ -ə bərabərdir.

§ 3.6. İdeal qazın istilik tutumu

Əgər qaz bağlı qabda qızdırılırsa (və ya soyudulursa), yəni onun həcmi dəyişmirsə, onda ona verilən (və ya alınan) dQ istilik miqdarı əsasən onun daxili enerjisinin dəyişməsinə sərf olunacaqdır. Bu halda qazın qızması zamanı onun təzyiqi Gey-Lüssaq qanununa uyğun olaraq artacaqdır. Əgər qaz hərəkət edən porşenli qabda yerləşirsə, onda təzyiqin sabit qalması şərt ilə qaz genişlənərək, hərəkət edən porşen üzərində PdV işi görəcəkdir. Bu halda verilən istilik miqdarı termodinamikanın I qanunu ilə, yəni

$$dQ = dU + PdV$$

düsturu ilə təyin olanacaqdır. Deməli, qazın təzyiqi sabit qaldıqda ona daha çox istilik miqdarı verilməsi tələb olunur. Aydın ki, qazın qızdırılmasına tələb olunan istilik miqdarı qızdırılan qazın miqdarından və onun temperaturunun neçə dərəcə dəyişdirilməsindən asılıdır. Qazın miqdarı və onun temperaturunun dəyişmə intervalı nə qədər çox olarsa, bir o qədər də çox istilik miqdarı tələb olunur. Odur ki, qazların, ümumiyyətlə istənilən cismin, istilik xassələrini xarakterizə etmək üçün *istilik tutumu* adlanan kəmiyyətdən istifadə olunur.

İstənilən cismin istilik tutumu onun temperaturunu 1K dəyişmək üçün ona verilən (və ya alınan) istilik miqdarına bərabər olan kəmiyyətə deyilir. Cismə elementar dQ istilik miqdarı verdikdə onun temperaturu dT qədər artarsa, onda cismin istilik tutumu

$$C_{\text{cisim}} = \frac{dQ}{dT} \quad (3.21)$$

düsturu ilə təyin olunur. (3.21) düsturuna görə istilik tutumunun vahidi (C/K)-dir.

Maddənin 1 molunun istilik tutumunu böyük C hərfi ilə işarə edək. Onun vahidi (C/(mol·K))-dir. Maddənin vahid kütləsinin istilik tutumunu kiçik c hərfi ilə işarə edək. Onun vahidi (C/(kq·K)) -dir.

Xüsusi istilik tutumu c ilə molyar istilik tutumu C

$$c = \frac{C}{M}$$

münasibəti ilə əlaqədardır, burada M – maddənin molyar kütləsidir. (3.21) düsturunu maddənin 1 molu üçün yazsaq:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.22)$$

kimi olar.

İstilik tutumunun qiyməti cismin hansı şəraitdə qızdırılmasından asılıdır. Əgər cisim sabit həcmdə ($V=const$) qızdırılırsa, onda istilik tutumu sabit həcmdə *istilik tutumu* adlanır. Sabit həcmdə istilik tutumu C_v ilə işarə olunur. Əgər cisim sabit təzyiqdə ($P=const$) qızdırılırsa, onda istilik tutumu sabit təzyiqdə istilik tutumu adlanır. Sabit təzyiqdə istilik tutumu C_p ilə işarə olunur.

Cisim sabit həcmdə qızdırıldıqda $dV=0$ olduğundan, verilən istilik miqdarı yalnız daxili enerjinin dəyişməsinə sərf olunur: $dQ=dU$. Odur ki, sabit həcmdə istilik tutumu

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (3.23)$$

düsturu ilə təyin olunur. (3.23) düsturundan

$$dU = C_V dT \quad (3.24)$$

olar. (3.24) düsturunu nəzərə almaqla enerjinin saxlanması qanununu (2.17)

$$dQ = C_V dT + PdV \quad (3.25)$$

kimi yazmaq olar. Deməli, cismə verilən istilik miqdarı onun temperaturunun və həcmnin dəyişməsinə sərf olunur.

Yuxarıda göstərdik ki, 1 mol biratomlu ideal qazın daxili enerjisi

$$U = \frac{3}{2} RT$$

düsturu ilə təyin olunur. Bu ifadəni diferensiallayaq.

$$dU = \frac{3}{2} R dT \quad (3.26)$$

(3.24) və (3.26) düsturlarının müqayisəsindən

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (3.27)$$

alınır.

Aydındır ki, sabit təzyiqdə istilik tutumu C_p sabit həcmdəki istilik tutumundan (C_V -dən) böyükdür, çünki bu halda qaz genişlənərək iş görür. Odur ki,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dU}{dT} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

və ya

$$C_p = C_V + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{3}{2} R + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (3.28)$$

olar. (3.28) düsturunda $P\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ həddi 1 mol qazi 1°C qızdırdıqda qazın xarici qüvvələrə qarşı gördüyü işdir. 1 mol qaz üçün $PV=RT$ və ya $P\frac{dV}{dT}=R$ olduğunu nəzərə alsaq, (3.28) ifadəsi

$$C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad (3.29)$$

şəklinə düşər.

(3.29) düsturundan göründüyü kimi, sabit təzyiqdə istilik tutumu sabit həcmdəki istilik tutumundan R kəmiyyəti qədər böyükdür. Deməli, universal qaz sabiti ədədi qiymətçə 1 mol ideal qazı 1°C qızdırdıqda genişlənərkən gördüyü işə bərabərdir. Molyar istilik tutumu $C/(\text{mol} \cdot \text{K})$ vahidi ilə ölçüldüyündən, R də həmin vahidlə ölçülməlidir:

$$R = 8,314 \frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Bəzən R -i $\text{kal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ vahidi ilə də ifadə edirlər. $1\text{kal}=4,184\text{C}$ olduğundan $R \approx 2\text{kal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ olar. Onda C_v və C_p istilik tutumları üçün aşağıdakı qiymətləri alarıq:

$$C_v = 3 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$C_p = 5 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Bu istilik tutumlarının fərqi

$$C_p - C_v = R \approx 2 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (3.30)$$

onların nisbəti isə

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,66 \quad (3.31)$$

olar. Cədvəl 3.1-də biratomlu qazların molyar istilik tutumlarının təcrübi qiymətləri verilmişdir (nəzəriyyəyə

göre: $\frac{C_v}{R} = 1,5$; $\frac{C_p - C_v}{R} = 1$; $\frac{C_p}{C_v} = 1,6$)

Cədvəl 3.1

Biratomlu qazların istilik tutumu

Qaz	C_v/R	$(C_p - C_v)/R$	C_p/C_v
Helium	1,519	1,001	1,659
Neon	-	-	1,64
Arqon	1,5	1,008	1,67
Kripton	-	-	1,68
Ksenon	-	-	1,66

Cədvəldən görüldüyü kimi təcrübə ilə nəzəriyyə yaxşı uyğunluq təşkil edir. İdeal qazların nəzəriyyəsi də məhz biratomlu qazlar üçün doğru olmalıdır.

§ 3.7. İki və çoxatomlu qazların istilik tutumu

Bir sıra iki və çoxatomlu qazların istilik tutumlarının təcrübədə təyin olunmuş qiymətləri cədvəl 3.2-də verilmişdir.

3.1 və 3.2 cədvəllərinin müqayisəsi göstərir ki, iki və çoxatomlu qazlar üçün C_v/R və C_p/C_v nisbətləri biratomlu qazlardakından fərqlənirlər. $(C_p - C_v)/R$ nisbətinin qiyməti isə bütün qazlar üçün eynidir. Bu nisbət eyni olması onu göstərir ki, ideal qaz molekulunun biratomlu və ya çoxatomlu olmasından asılı olmayaraq qazın molyar istilik tutumlarının fərqi sabitdir və R -ə bərabərdir. Deməli, istənilən ideal qazın 1 molunun temperaturu sabit təzyiqdə

1°C artıqda onun genişlənməsi zamanı gördüyü iş R -ə bərabərdir.

Cədvəl 3.2

Çoxatomlu qazların istilik tutumu

Qaz	C_V/R	$(C_p - C_V)/R$	$\gamma = C_p/C_V$
Hidrogen (H_2)	2,44	0,995	1,41
Hidrogenxlorid (HCl)	2,54	1,02	1,40
Azot (N_2)	2,45	1,005	1,404
Karbon 2-oksidi (CO)	2,48	1,005	1,404
Oksigen (O_2)	2,50	1,004	1,401
Azot 2-oksidi (NO)	2,51	1,005	1,4
Xlor (Cl_2)	3,02	1,09	1,36
Su (buxar, H_2O)	3,30	1,06	1,32
Karbon qazı (CO_2)	3,40	1,02	1,3
Etilen (C_2H_4)	4,04	1,03	1,25
Metan (CH_4)	3,25	1,01	1,31
Ammonyak (NH_3)	3,42	1,06	1,31

Cədvəl 3.2-də verilən qazları C_V/R və C_p/C_V nisbətlərinin qiymətlərinə görə iki qrupa ayırmaq olar:
 1) $C_V/R \cong 2,5$ və $C_p/C_V \cong 1,4$ olan ikiatomlu qazlara və
 2) $C_V/R \cong 3$ və $C_p/C_V \cong 1,3$ olan üç və çoxatomlu qazlara.

Bu onu göstərir ki, birinci qrup (ikiatomlu) qazlar üçün molyar istilik tutumlarının qiymətləri bir-birinə yaxın olub,

$$C_V = \frac{5}{2}R \cong 20,9 \frac{C}{\text{mol} \cdot K} \cong 5 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot K}$$

$$C_p = \frac{7}{2}R \cong 29,3 \frac{C}{\text{mol} \cdot K} \cong 7 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot K}$$

kimi təyin olunurlar. Buradan

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,4$$

alınır. Molekulu üç və daha çox atomlardan təşkil olunmuş qazlar üçün, cədvəl 3.2-dən görüldüyü kimi, istilik tutumları aşağıdakı ədədi qiymətlərə malikdirlər:

$$C_v = 3R \cong 25,1 \frac{C}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cong 6 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

$$C_p = 3R + R = 4R \cong 33,4 \frac{C}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cong 8 \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Buradan

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{8}{6} \cong 1,33$$

alınır.

Cədvəl 3.2-də verilən məlumatlar nisbətən aşağı təzyiqlərə (atm. və aşağı təzyiqlərə) və otaq temperaturuna yaxın temperaturalara aiddir. Bu şəraitlərdə qazlar ideal qazdan az fərqlənirlər.

İki və çoxatomlu qazların istilik tutumlarının qiymətlərində müşahidə olunan qanunauyğunluqlar bərabərpaylanma qanunu ilə izah oluna bilər.

§3.8. Enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanma qanunu. Çoxatomlu qazların istilik tutumu

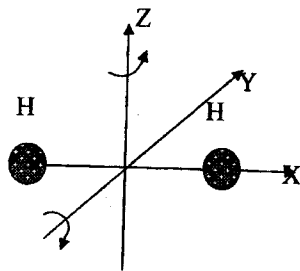
Biratomlu ideal qazların daxili enerjisini və istilik tutumunu araşdırarkən demişdik ki, molekulun bir sərbəstlik dərəcəsinə düşən orta kinetik enerji $kT/2$ -yə bərabərdir. Təbii ki, əgər molekul digər sərbəstlik dərəcələrinə malikdirsə, onda hər bir sərbəstlik dərəcəsinə düşən kinetik enerji yenə də $kT/2$ olacaqdır.

Doğrudan da klassik statistik fizikada belə teorem isbat olunur. Bu teorem aşağıdakı kimi ifadə olunur: *əgər molekullar sistemi T temperaturunda istilik tarazlıq halındadırsa, onda orta kinetik enerji bütün sərbəstlik dərəcələri arasında bərabər paylanır və molekulun hər bir sərbəstlik dərəcəsinə düşən orta kinetik enerji $kT/2$ -yə bərabərdir.*

Bu teorem kinetik enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanma qanunu və ya sadəcə, *paylanma qanunu* adlanır.

İki və çox atomlu molekulların sərbəstlik dərəcələrinin sayı biratomlu molekulun sərbəstlik dərəcəsinə fərqli olduğundan, onların təşkil etdikləri qazların daxili enerjisi və deməli, istilik tutumları da fərqli olacaqdır. Beləliklə, qazın daxili enerjisini və istilik tutumunu təyin etmək üçün qaz molekulunun sərbəstlik dərəcəsinin sayını bilmək lazımdır.

Əvvəlcə ikiatomlu molekula baxaq. Ona bir-birindən müəyyən məsafədə yerləşən iki atomdan ibarət sistem kimi baxmaq olar (şəkil 3.3). Əgər bu atomlar arasındakı məsafə dəyişmirsə (belə molekulları "sərt" adlandıracağıq), onda belə sistem, ümumiyyətlə, altı sərbəstlik dərəcəsinə malikdir.



Şəkil 3.3. İkiatomlu molekul

Doğrudan da, molekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti onun kütlə mərkəzinin üç koordinatı, qarşılıqlı perpendikulyar olan X , Y , Z oxları ətrafında fırlanma hərəkəti isə üç koordinatla təyin olunmalıdır.

Lakin nəzəriyyə və təcrübə göstərir ki, atomların mərkəzləri yerləşdiyi X oxu ətrafında fırlanma hərəkəti yalnız yüksək temperaturlarda mümkündür. Adı temperaturlarda X oxu ətrafında fırlanma hərəkəti baş vermir. Odur ki, belə molekulun fırlanma hərəkəti iki koordinatla təyin olunur.

Beləliklə sərt ikiatomlu molekulun sərbəstlik dərəcəsi

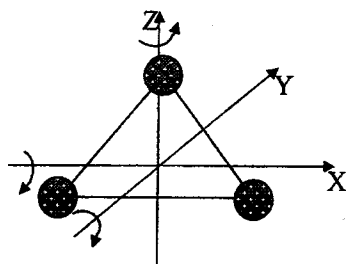
5-ə bərabərdir. Bunlardan üçü molekulun irəliləmə, ikisi isə fırlanma hərəkətinin sərbəstlik dərəcələridir.

Lakin atomlar molekulda həmişə sərt rabitəyə malik olmurlar. Bu halda atomlar bir-birinə nəzərən rəqsi hərəkətdə ola bilərlər. Onda rəqsi hərəkəti təyin etmək üçün daha bir sərbəstlik dərəcəsi tələb olunur. Bu atomlar arasındakı məsafədir.

Beləliklə, ümumi halda ikiatomlu molekul altı sərbəstlik dərəcəsinə malikdir: bunlardan üçü irəliləmə, ikisi fırlanma və biri rəqsi hərəkətin payına düşür.

Əgər molekul bir-birilə sərt rabitədə olmayan n atomdan təşkil olunubsa, onda onun sərbəstlik dərəcəsinin sayı $3n$ olacaqdır, çünki hər bir atom üç sərbəstlik dərəcəsinə malikdir. Əgər atomlar bir düz xətt boyunca yerləşiblərsə, onda fırlanma hərəkətinə iki sərbəstlik (ikiatomluda olduğu kimi) dərəcəsi düşəcəkdir.

Misal üçün şəkil 3.4-də üçatomlu molekulun modeli verilmişdir. X , Y , Z oxları üzrə fırlanma hərəkəti mümkün olduğundan, fırlanma hərəkətinə üç sərbəstlik dərəcəsi düşəcəkdir. Xətti molekul üçün fırlanma sərbəstlik dərəcəsi iki olacaqdır. Beləliklə, n atomdan təşkil olunmuş qeyri-xətti molekul $3n-6$, xətti molekul isə $3n-5$ rəqsi sərbəstlik dərəcəsinə malikdir.



Şəkil 3.4. Üçatomlu molekul

Bir çox hallarda molekulda atomların rəqsi hərəkəti baş vermir. Əgər atomların rəqsi hərəkəti mövcuddursa və onların amplitudları kifayət qədər kiçikdirsə, onda belə rəqsləri harmonik hesab etmək olar: bu halda atomlar harmonik ossilyatorlardır. Lakin ossilyator nəinki kinetik enerjiyə, həmçinin potensial enerjiyə də malikdir. Mexanikadan məlumdur ki, harmonik

ossilyatorun kinetik və potensial enerjilərinin orta qiyməti bir-birinə bərabərdir.

Beləliklə, əgər molekulda atomların harmonik rəqsi baş verirsə, onda enerjinin bərabər paylanma qanununa görə rəqsi hərəkətin hər bir sərbəstlik dərəcəsinə $kT/2$ kinetik enerji formasında və $kT/2$ potensial enerji formasında enerji düşəcəkdir. Deməli, hər bir rəqsi sərbəstlik dərəcəsinə düşən enerji $kT/2$ yox, kT olacaqdır. Bundan sonra çoxatomlu qazların istilik tutumunu hesablamaq olar. Əgər qazın molekulu i sərbəstlik dərəcəsinə malikdirsə, onda molekulun orta enerjisi $i \frac{kT}{2}$, qazın bir molunun daxili enerjisi isə

$$U = \frac{i}{2} RT \quad (3.32)$$

olar. Uyğun olaraq qazın molyar istilik tutumları

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R \quad (3.33)$$

və

$$C_p = C_v + R = \left(\frac{i}{2} R + R \right) = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) R \quad (3.34)$$

olacaqdır. Onu da qeyd edək ki, sərbəstlik dərəcəsinin sayı i -ni hesablayarkən rəqsi sərbəstlik dərəcəsinin sayını iki dəfə artırmaq lazımdır.

Molekulun mümkün sərbəstlik dərəcəsinin sayı haqqında təsəvvürlər çoxatomlu qazların istilik tutumunun təcrübədə alınan qiymətlərini izah etməyə imkan verir. Məsələn, hidrogen, azot, oksigen və digər ikiatomlu qazların istilik tutumunun kifayət qədər dəqiq $5R/2$ -ə bərabər olması faktı göstərir ki, bu qazların sərbəstlik dərəcəsi 5-ə bərabərdir. Bu isə o deməkdir ki, bu molekulları "sərt" (rəqsi sərbəstlik dərəcəsi həyacanlanmır) molekullar hesab

etmək olar. Bu sözləri bir çox üçatomlu qazlara da aid etmək olar. Lakin bu halda təcürbi nəticələr nəzəriyyəyə görə gözlənilən qiymətdən fərqlənir. Belə ki, “sərt” üçatomlu molekullar üçün (3.34) düsturuna əsasən C_v istilik

tutumu $\frac{6}{2}R = 3R$ -ə bərabər olmalıdır. Cədvəl 3.2-dən

göründüyü kimi, bütün üçatomlu qazların istilik tutumu $3R$ -dən böyükdür. Bu nəzəriyyəyə görə ikiatomlu xlorun istilik tutumunun izahında da çətinliklər yaranır.

Xlorun C_v istilik tutumunun $3,02 R$ -ə (cədvəl 3.2) bərabər olması xlor molekulunun altı sərbəstlik dərəcəsinə malik olmasına uyğundur. Lakin, əgər xlor molekulunda atomlar öz aralarında sərt bağlıdırlarsa, onda molekul beş

sərbəstlik dərəcəsinə (onda $C_v = \frac{5}{2}R$), əgər atomlar mole-

kulun daxilində rəqsi hərəkət edə bilirlərsə, onda yeddi

sərbəstlik dərəcəsinə ($C_v = \frac{7}{2}R$) malik olmalıdır.

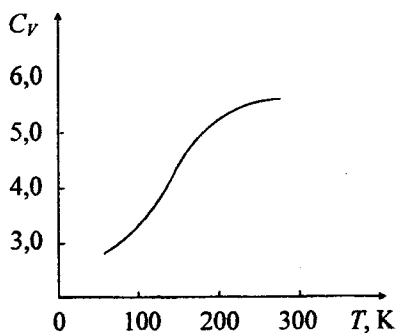
Göründüyü kimi, bu halda istilik tutumunun nəzəriyyəsinə kafi saymaq olmaz. Bunu onunla izah etmək olar ki, nəzəriyyə molekul daxili hərəkətlə bağlı olan enerjilərin hamısını lazımi səviyyədə nəzərə ala bilmir. Bundan başqa, nəzəriyyəyə görə verilmiş qaz üçün sərbəstlik dərəcəsinin i qiymətində istilik tutumu, (3.33) düsturuna əsasən, temperaturdan asılı deyildir. Təcürbə isə göstərir ki, temperaturun azalması ilə istilik tutumu azalır.

İstilik tutumunun temperaturdan asılılığını onunla izah etmək olar ki, temperaturun dəyişməsilə “təsir edən” sərbəstlik dərəcələrinin sayı dəyişir, yəni müəyyən temperatur oblastında molekulda mövcud olan hər hansı hərəkət digər temperatur oblastında dayanır. Lakin belə fərziyyəni qəbul etdikdə, istilik tutumu temperatura görə sıçrayışla dəyişməlidir.

Müəyyən temperaturda bu və ya digər hərəkət ya baş verir, ya da baş vermir: birinci halda ona $kT/2$ enerji uyğundur, ikinci halda enerji və onunla əlaqədar istilik tutumuna əlavə yoxdur. Ola bilər ki, molekulun bu və ya digər hərəkətinin yaranması və ya yox olması ani yox, tədricən baş versin. Lakin bərabər paylanma qanunu bunu fərqləndirmir: istənilən sərbəstlik dərəcəsinə görə enerji eynidir. Bununla belə, təcrübə göstərir ki, istilik tutumu sıçrayışla yox, tədricən dəyişir. Bu onu göstərir ki, enerjinin sərbəstlik dərəcəsinə görə bərabər paylanma qanunu tam dəqiq deyil və tətbiqi məhduddur.

§3.9. Hidrogenin istilik tutumu

Hidrogenin sabit həcmdə istilik tutumunun temperaturdan asılılığı şəkil 3.5-də göstərilmişdir. Şəkildən görünüyü kimi otaq temperaturunda hidrogenin istilik tutumu 5 kal/mol K olduğu halda, 50 K -də (-223°C) 3 kal/mol K -nə bərabərdir, yəni mütləq sifıra yaxın temperaturlarda hidrogen özünü biratomlu qaz kimi aparır. Bundan başqa, temperaturun azalması ilə istilik tutumu tədricən azalır. Bu iş



Şəkil 3.5. Hidrogenin istilik tutumunun temperaturdan asılılığı

istilik tutumunun klassik nəzəriyyəsinə ziddir. Beləliklə, klassik nəzəriyyə hidrogenin istilik tutumunun temperaturdan asılılığını izah edə bilmir. Doğrudur, fərz etmək olardı ki, temperaturun azalması ilə firəlanma hərəkətində olan molekulaların sayı azalır və ona görə də istilik tutumu tədricən azalmağa başlayır. Lakin onda

aydın olmur ki, niyə bir hissə molekullar fırlanma hərəkətində ola bildikləri halda digərləri üçün bu mümkün deyildir?

Məlumdur ki, klassik nəzəriyyə bir çox təcrübi faktları izah edə bilmir. Baxılan məsələ də həmin təcrübi faktlardan biridir. Lakin bu halda nəzəriyyə ilə təcrübə arasındakı uyğunsuzluq onu göstərir ki, molekullara mexanikanın qanunlarına tabe olan bərk şar kimi baxmaq təsəvvürləri tam həqiqətə uyğun deyildir. İndi yaxşı məlumdur ki, molekullar bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olan atomlardan, atomlar isə öz növbəsində mürekkəb hərəkət edən daha kiçik zərrəciklərdən təşkil olunmuşdur. Atomda isə zərrəciklərin hərəkəti kvant mexanikasının qanunlarına tabe olur. Bira-tomlu qazlarda atomdaxili hərəkətin və onunla əlaqədar olan enerjinin istilik tutumuna təsiri olmadığından nəzəriyyə ilə təcrübə çox yaxşı uyğunluq təşkil edir. Lakin çoxatomlu molekullarda molekul və atomdaxili proseslərin əhəmiyyətli dərəcədə rolu vardır. Bu proseslər şübhəsiz ki, ilk növbədə rəqsi sərbəstlik dərəcəsi ilə əlaqədardır. Təbiidir ki, atom sistemlərinin kvant xassələrini nəzərə almıyan klassik nəzəriyyə təxmini düzgün nəticə verə bilər. Kvant nəzəriyyəsi isə istilik tutumunun bütün təcrübi nəticələrinin tam izahını verir.

Xüsusi halda, kvant nəzəriyyəsi göstərir ki, hidrogen molekulları iki müxtəlif hallarda ola bilər. Bu hallar *para-hidrogen* və *orto-hidrogen* adlanır. Bu halların istilik tutumları yəqin ki, fərqli olmalıdır. Para- və orto- hidrogen hallarının varlığı aşağıdakı mülahizədən yaranır.

Kvant nəzəriyyəsinə görə atomlar (daha dəqiq qesək, onların nüvələri) müəyyən impuls momentinə malikdirlər. İki atomdan hidrogen molekulu əmələ gəldikdə nüvələrin momentləri (impuls momenti vektoru kəmiyyətdir) bir-birinə ya paralel ($\uparrow\uparrow$), ya da antiparalel ($\downarrow\uparrow$) yerləşə bilər. Nüvə momentlərinin varlığı və onların mümkün oriyentasiyası kvant mexanikasının nəticəsidir.

Molekulunda atom nüvələrinin momentləri paralel olan hidrogen *orto- hidrogen*, momentləri antiparalel olan isə *para- hidrogen* adlanır. Adi hidrogendə hər iki növ molekullar mövcuddur və onların nisbi miqdarı temperaturdan asılıdır.

Otaq temperaturunda normal hidrogenin 25%-ini para-hidrogen təşkil edir, temperaturun azalması ilə para- hidrogenin miqdarı artır və 20 K temperaturda demək olar ki, hidrogen para- hidrogendən ibarət olur (99,8%).

Hidrogenin orto- və para - halları fırlanma hərəkətinin müxtəlif enerjisinə uyğundur. Məhz bu səbəbdən də bu halların istilik tutumları fərqlidir. Aşağı temperaturlarda (təxminən 50 K) hər iki halın fırlanma hərəkətindən asılı olan istilik tutumu sifra bərabər olur. Odur ki, aşağı temperaturlarda hidrogenin istilik tutumu biratomlu qazların istilik tutumuna bərabər olur.

Digər çoxatomlu qazların istilik tutumları da, hidrogendə olduğu kimi, temperaturun azalması ilə biratomlu qazların istilik tutumuna ($3/2R$) yaxınlaşır, lakin bu çox aşağı temperaturlarda baş verir.

Beləliklə, istilik tutumunun ölçülməsi molekulun quruluşu haqqında müəyyən fikir söyləməyə imkan verir. Odur ki, belə ölçülərin, xüsusən də aşağı temperaturlarda, çox böyük əhəmiyyəti var. Bundan başqa, istilik tutumunun qiymətinin temperaturdan asılılığının məlum olması bir sıra texniki məsələlərin həllində olduqca vacibdir.

§3.10. İdeal olmayan qazların istilik tutumu

İdeal qazdan fərqli olaraq, ideal olmayan qazların, ümumiyyətlə istənilən bərk cismin, daxili enerjisi U nəinki temperaturdan, həmçinin qaz kütləsinin tutduğu V həcmindən də asılıdır. Bu onunla əlaqədardır ki, ideal olmayan qazların daxili enerjisi molekulların kinetik enerjisi ilə onların qarşılıqlı təsir potensial enerjisinin cəminə bərabər-

dir. Molekulları kinetik enerjisi temperaturdan, potensial enerjisi isə onlar arasındakı məsafədən, yəni sıxlıqdan asılıdır. Qaz kütləsinin sıxlığı isə onun tutduğu həcmdən asılıdır. Deməli, ideal olmayan qazların daxili enerjisi temperatur ilə yanaşı qaz kütləsinin tutduğu həcmdən də asılıdır.

Beləliklə, ideal olmayan qazların 1 molunun daxili enerjisi (U) temperaturun (T) və həcmi (V) funksiyasıdır [$U=f(T,V)$].

Bu halda molyar istilik tutumu $C = \frac{dQ}{dT}$ (3.28), (3.29)

və ya (3.33) kimi sadə düsturlarla hesablanı bilməz.

İdeal olmayan qazların istilik tutumunu hesablamaq üçün termodinamikanın birinci qanununun $dQ=dU+PdV$ ifadəsindən istifadə etsək, $C = \frac{dU + PdV}{dT}$ alırıq. Lakin bu

halda daxili enerjinin dU dəyişməsi iki toplanan hissənin cəmindən ibarət olacaqdır: 1) həcmi sabit qiymətində yalnız temperaturdan asılı olan hissə, onu $(dU)_V$ ilə işarə edək və 2) temperaturun sabit qiymətində yalnız həcmdən asılı olan hissə. Aydındır ki,

$$(dU)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT$$

və

$$(dU)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

olduğundan

$$dU = (dU)_V + (dU)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

və istilik tutumu C

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (3.35)$$

qiymətini alar. İstilik tutumu üçün alınan (3.35) ifadəsi ümumidir və bütün izotrop cisimlər üçün doğrudur. Bu ifadənin ideal qazlar üçün alınan

$$C_p = \frac{3}{2}R + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

düsturundan $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot \frac{dV}{dT}$ həddi ilə fərqlənir. İdeal qazlar

üçün bu hədd sıfıra bərabərdir, çünki $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Həcm sabit qaldıqda $dV=0$ olduğundan (3.35) ifadəsindən sabit həcmdə C_V istilik tutumu üçün məlum

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

ifadəsi alınır. Sabit təzyiqdə istilik tutumu üçün isə

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (3.36)$$

ifadəsi alınır. (3.36) ifadəsinin sağ tərəfinə daxil olan kəmiyyətlərdən yalnız $(\partial U / \partial V)_T$ kəmiyyəti təcrübədə ölçülmür. Lakin $(\partial U / \partial V)_T$ kəmiyyətini təcrübədə ölçülə bilən kəmiyyətlə əlaqələndirmək olar. Sabit temperaturda həcm (sıxlığın) dəyişməsilə daxili enerjinin dəyişməsinə xarakterizə edən $(\partial U / \partial V)_T$ kəmiyyəti ilə sabit həcmdə temperaturun dəyişməsilə təzyiqin dəyişməsi arasındakı məlum

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

əlaqəsini (3.36)-da yerinə yazsaq,

$$C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.37)$$

alırıq. Buradan

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.38)$$

İdeal qaz üçün

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R \quad (3.39)$$

olduğu bilavasitə $PV=RT$ tənliyindən alınır. İdeal olmayan qazlar üçün isə $C_P - C_V$ fərqi R -dən kəskin fərqlənə bilər.

§3.11. İstilik funksiyası

119

Əgər sabit təzyiqdə qaza istilik verilərsə, yəni imkan verilərsə ki, o həcmi sərbəst dəyişə bilsin, onda termodinamikanın birinci qanununu ifadə edən tənliyi $(dQ)_P = =d(U+PV)$ şəklində yazmaq olar.

Bu o deməkdir ki, əgər qazın (və ya istənilən cismin) qızdırılması və ya soyudulması sabit təzyiqdə baş verirsə, onda ona verilən və ya ondan alınan istilik miqdarı

$$H=U+PV \quad (3.40)$$

kimi təyin olunan kəmiyyətin dəyişməsinə bərabərdir. (3.40) düsturu ilə təyin olunan kəmiyyət *istilik funksiyası* və ya *entalpiya* adlanır. Qazın halı sabit təzyiqdə dəyişdikdə də istilik funksiyası da qazın halını xarakterizə edən parametr ola bilər. Aydınır ki, sabit təzyiqdə qazın istilik tutumunu

istilik funksiyası ilə ifadə etmək olar:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dH}{dT} \quad (3.41)$$

Verilmiş kütləli ideal qaz üçün istilik funksiyası temperaturla mütənasibdir və qazın tutduğu həcmdən asılı deyildir:

$$H = U + PV = \frac{i}{2}RT + RT \quad (3.42)$$

Onda

$$C_p = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) R \quad (3.43)$$

olar. İdeal olmayan qazın istilik funksiyası həcmdən asılıdır. Aydın ki, sabit həcmdə daxili enerji (U) hansı xassələrə malikdirsə, sabit təzyiqdə də istilik funksiyası (H) analoji xassələrə malikdir.

15, 16 §3.12. Puasson tənliyi

Adiabatik prosesdə qazın həcmi ilə təzyiqi arasındakı münasibəti müəyyən edək. Adiabatik prosesdə $dQ=0$ olduğundan enerjinin saxlanması qanununu

$$C_v dT + PdV = 0 \quad (3.44)$$

şəklində yazmaq olar. (3.44) tənliyindən T -ni yox etmək üçün

$$PV = RT \quad (3.45)$$

tənliyini diferensiallayaq:

$$PdV + VdP = RdT \quad (3.46)$$

və buradan

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R} \quad (3.47)$$

alırıq. dT -nin bu ifadəsini (3.44) tənliyində yerinə yazsaq,

$$C_v \frac{PdV + VdP}{R} + PdV = 0 \quad (3.48)$$

olar. R -in $C_p - C_v = R$ qiymətini axırıncı tənlikdə nəzərə alsaq,

$$C_v \cdot VdP + C_p \cdot PdV = 0 \quad (3.49)$$

ifadəsini alırıq. C_p və C_v istilik tutumlarının $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ nisbətini (3.49) tənliyində nəzərə alsaq

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.50)$$

tənliyini alırıq. $\gamma = \text{const}$ şərti daxilində (3.50) tənliyini inteqrallayaq:

$$\int \frac{dP}{P} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.51)$$

Inteqrallamadan sonra

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const}$$

və ya

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (3.52)$$

ifadəsini alırıq. (3.52) tənliyi adiabatik prosesdə ideal qazın həcmi ilə təzyiği arasındakı münasibəti müəyyən edir. (3.52) tənliyi Puasson tənliyi və ya adiabat tənliyi, $\gamma = C_p/C_v$ kəmiyyəti isə *adiabat göstəricisi* adlanır.

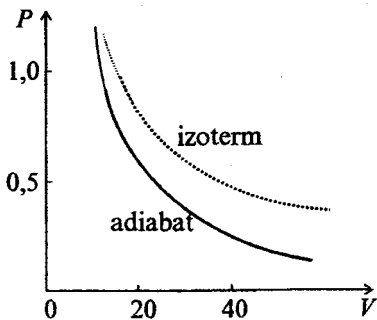
(3.50) tənliyini inteqralladıqda γ sabit götürülmüşdür.

Dəqiq desək, bu tam doğru deyildir. C_v , C_p istilik tutumları və γ həcm, təzyiğin və temperaturun dəyişməsilə dəyişə bilərlər. Odur ki, (3.52) Puasson tənliyi həcm və təzyiğin müəyyən məhdud qiymətləri intervalında, (3.50) diferensial tənliyi isə həmişə doğrudur.

Puasson tənliyindən görüldüyü kimi, izotermik prosesdən $PV = (\text{const})$ fərqli olaraq, qazın həcmi adiabatik

dəyişdikdə onun təzyiqi V^γ ilə tərs mütənəsb dəyişir. $\gamma > 1$ olduğundan, aydındır ki, bu halda təzyiqin həcmdən asılılıq qrafiki hiperbola olmayacaqdır.

Adiabatik prosesdə $P=f(V)$ asılılığı *adiabat əyrisi*



Şəkil 3.6. P, V müstəvisində ideal qazın izoterm və adiabat əyriləri

adlanır. Miqayisə üçün şəkil 3.6-da ideal qazın izotermi və adiabatı göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, həcm artması ilə təzyiqin azalması adiabatik prosesdə daha kəskin olur. Bu onunla izah olunur ki, adiabatik prosesdə həcm artması ilə təzyiqin azalması həm həcm artması, həm də temperaturun azalması hesabına baş verir.

İndi adiabatik prosesdə digər parametrlər arasındakı münasibəti müəyyən edək. Temperaturla həcm arasındakı münasibəti almaq üçün $PV=RT$ hal tənliyindən P -ni

$P = \frac{RT}{V}$ kimi təyin edib, (3.52) tənliyində yerinə yazsaq,

$$\frac{RT}{V} = V^\gamma = \text{const} \quad (3.53)$$

və ya (R -sabit olduğundan)

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (3.54)$$

ifadəsini alırıq.

Eyni qayda ilə hal tənliyindən V -ni $V = RT/P$ kimi təyin edib, (3.52) tənliyində yerinə yazsaq,

$$P \left(\frac{RT}{P} \right)^\gamma = \text{const} \quad (3.55)$$

və ya

$$T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = \text{const} \quad (3.56)$$

ifadəsini alırıq.

(3.56) tənliyinin hər iki tərəfini $1/\gamma$ dərəcədən qaldırısaq,

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const} \quad (3.57)$$

ifadəsini alırıq.

Aydınır ki, Puasson tənliyinin tətbiqinin məhdudiyətinə aid edilən qeydlər (3.54) və (3.57) tənliklərinə də aiddir.

§3.13. Politrop tənlik $\frac{1}{\gamma}$.

Yuxarıda baxılan izotermik və adiabatik proseslər daha ümumi olan *politrop* prosesin xüsusi hallarıdır. Cismin istilik tutumu C sabit qalan proses *politrop* adlanır.

Politrop proses üçün

$$dQ = CdT \quad (3.58)$$

olur. Xüsusi halda, izotermik proses ($dT=0$) üçün $C = \infty$, adiabatik proses ($dQ=0$) üçün $C = 0$ olur. İdeal qaz üçün politrop tənliyini, yəni P ilə V arasında əlaqəni çıxaraq.

Politrop proses üçün termodinamikanın birinci qanunu aşağıdakı formaya malikdir:

$$dQ = C_p dT + PdV = CdT \quad (3.59)$$

və ya

$$(C - C_p) dT = PdV \quad (3.60)$$

1 mol qazın $PV = RT$ hal tənliyini diferensiallasaq və $R = C_p - C_v$ olduğunu nəzərə alsaq, dT üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$dT = \frac{PdV + VdP}{C_p - C_v} \quad (3.61)$$

dT -nin bu ifadəsini yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alsaq

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} \cdot \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} \quad (3.62)$$

ifadəsini alarıq.

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} = n \quad (3.63)$$

işarəsini qəbul etsək, onda

$$n \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} \quad (3.64)$$

alarıq. Burada n - *politrop göstəricisi* adlanır. Axırıncı ifadəni inteqrallasaq,

$$PV^n = \text{const} \quad (3.65)$$

tənliyini alarıq. (3.65) tənliyi politrop tənliyi adlanır.

$n = \gamma$ olduqda politrop tənliyi adiabat tənliyinə;

$n = 1$ olduqda ($C = \infty$) – izoterm tənliyinə;

$n = 0$ olduqda ($C = C_p$) – izobar tənliyinə;

$n = \pm \infty$ olduqda ($C = C_v$) – izoxor tənliyinə çevrilir.

§3.14. İdeal qazın müxtəlif proseslərdə gördüyü iş

§2.3-də göstərdik ki, ideal qazın gördüyü iş ümumi şəkildə

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (3.66)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Müxtəlif proseslərdə inteqrallamanı aparmaq üçün P -ni V ilə ifadə etmək lazımdır:

1. izobar proses ($P=const$) $A=P(V_2-V_1)$
2. izoxor proses ($V=const$) $A=0$, çünki, $dV=0$.
3. izotermik proses ($T=const$).

$PV=RT=const$ tənliyindən P -ni $P = \frac{RT}{V}$ kimi təyin

edək. Onda

$$A_z = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.67)$$

(3.67) düsturu 1mol ideal qazın izotermik genişlənməsi zamanı görülən işi ifadə edir. Əgər qazın kütləsi m_q olarsa, onda (3.67) düsturu aşağıdakı kimi olur:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.68)$$

burada M -1 molun kütləsi, $\frac{m}{M} = \nu$ molların sayıdır.

(3.67) və (3.68) tənliklərindən görüldüyü kimi, izotermik genişlənmə zamanı görülən iş həcmərin fərqi ilə yox, onların nisbəti ilə təyin olunur. Bu deyilənlər, təbiidir ki, izotermik sıxılmaya da aiddir.

Boyl-Mariott qanununa görə

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (3.69)$$

olduğundan

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3.70)$$

olar. (3.67) və (3.68) tənliklərində $\frac{V_2}{V_1}$ nisbətini $\frac{P_1}{P_2}$ nisbəti

ilə əvəz etsək, izotermik sıxılma zamanı görülən işin ifadəsini alarıq:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.71)$$

İzotermik genişlənmə zamanı qaza verilən istilik miqdarının hamısı qazın xarici qüvvələrə qarşı gördüyü işə sərf olunur. Əksinə, izotermik sıxılma zamanı xarici qüvvələrin işi ətraf cisimlərin istilik enerjisinə çevrilir. Formal olaraq bu dQ/dT istilik tutumunun ∞ olmasına (çünki $dT=0$) uyğundur.

4. *adiabatic proses* ($dQ=0$)

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (3.72)$$

adiabatik tənliyini aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad (3.73)$$

Burada P_1 -qazın başlanğıc təzyiqi, V_1 -onun başlanğıc həcmidir. Bu bərabərlikdən P -ni

$$P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \quad (3.74)$$

kimi təyin edib, işin ümumi düsturunda yerinə yazsaq,

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} \quad (3.75)$$

düsturunu alırıq.

(3.75)-də

$$\begin{aligned} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} &= \frac{1}{1-\gamma} \int_{V_1}^{V_2} V^{1-\gamma} = \frac{1}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) \end{aligned} \quad (3.76)$$

olduğundan işin ifadəsi

$$A = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (3.77)$$

olar.

Hal tənliyindən $P_1 V_1 = RT_1$ olduğunu nəzərə alsaq, onda

$$A_{ad} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad (3.78)$$

və nəhayət, qazın m kütləsi üçün işin ifadəsi

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad (3.79)$$

olar. (3.78) və (3.67) ifadələrinin müqayisəsi göstərir ki, adiabatik genişlənmə zamanı görülən iş izotermik genişlənmə zamanı (həcmın eyni dəyişməsində) görülən işdən azdır. Bu onunla əlaqədardır ki, eyni başlanğıc şəraitdə genişlənmənin istənilən mərhələsində adiabatik prosesdə təzyiq izotermik prosesdəki təzyiqdən kiçik olur.

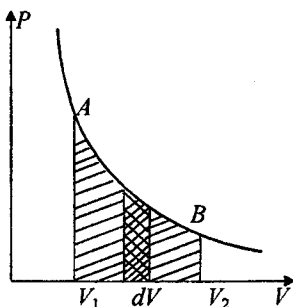
Qazın adiabatik genişlənməsi zamanı görülən iş adiabat göstəricisi γ -dan kəskin asılıdır. Lopital teoremini tətbiq etməklə asanca göstərmək olar ki, $\gamma \rightarrow 1$ yaxınlaşdıqda adiabatik genişlənmədə görülən iş izotermik prosesdə görülən işə yaxınlaşır.

Çoxatomlu qazlar üçün γ -nın qiyməti vahidə yaxın olduğundan adiabatik və izotermik proseslərdə işin qiymətlərindəki fərq çox kiçik olur.

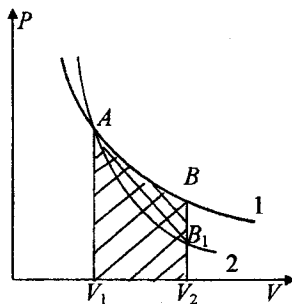
İzotermik və adiabatik proseslərdə görülən işləri miqayisə etmək üçün qrafik üsuldən istifadə etmək daha əlverişlidir.

İzotermik prosesdə (şəkil 3.7) elementar dA işi absisi dV və ordinatı AB əyrisinin hissəsi ilə məhdudlanan fiqurun sahəsinə bərabərdir. Qazın həcmi V_1 -dən V_2 -yə kimi dəyişdikdə görülən iş ştrixlənmiş fiqurun sahəsinə, yəni ABV_2V_1 fiqurunun sahəsinə bərabərdir.

Müqayisə üçün şəkil 3.8-də eyni qazın izoterm (1) və adiabat (2) əyriləri göstərilmişdir. Qazın həcmnin V_1 -dən V_2 -yə qədər izotermik genişlənməsi zamanı görülən iş isə AB V_2V_1 -in sahəsinə, adiabatik genişlənməyə uyğun iş isə $AB_1V_2V_1$ -in sahəsinə bərabərdir. Şəkildən görüldüyü kimi, adiabatik prosesdə görülən iş izotermik prosesdə görülən işdən azdır.



Şəkil 3.7 P, V müstəvisində izotermik proses



Şəkil 3.8 P, V müstəvisində izotermik və adiabatik proseslərin müqayisəsi: 1 - izoterm, 2 - adiabatik əyrisi proses

5. *Politropik proses* ($c=const$). Politropik prosesdə qazın həcmnin dəyişməsi zamanı görülən işin ifadəsi (3.79) düsturuna analogidir, sadəcə bu düsturda γ -nı n ilə əvəz etmək lazımdır:

$$A_{pol} = \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \quad (3.80)$$

6. *Qazın boşluğa genişlənməsi*. Qaz genişlənən zaman xarici cismin (məsələn, porşenin) üzərində iş görür. Qazın izotermik genişlənməsi prosesində iş xaricdən verilən

istiliyin, adiabatik prosesdə isə daxili enerjinin hesabına görülür. Adiabatik genişlənmə zamanı qaz soyuyur, çünki daxili enerji hesabına xarici qüvvələr üzərində iş görülür. Aydındır ki, qazın genişlənməsi zamanı iş görülmürsə, onda onun daxili enerjisi dəyişməyəcək və deməli, qaz soyumayacaqdır. Doğrudan da, təcrübə göstərir ki, içərisində ideal qaz olan qab içərisi boş qabla birləşdirildikdə qazın temperaturu dəyişmir. Beləliklə, ideal qazın boşluğa genişlənməsi zamanı qaz iş görmür.

IV FƏSİL

Real qazlar

§4.1. İdeal qaz qanunlarından kənara çıxımlar

Tədqiqatlar göstərir ki, real qazlar üçün ideal qaz qanunları yalnız kiçik təzyiqlərdə və yüksək temperaturda tətbiq oluna bilər. Məsələn, azot üçün 0°C -də ideal qaz xarakterizə edən

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (3.2)$$

tənliyindən kənara çıxma təzyiqin 1-100 atm. intervalında 0,5%-dən az olduğu halda, təzyiqin $P=1000$ atm. qiymətində 100% qədər olur. Bu cür kənaraçıxma əsasən molekulyar qüvvələrin mövcudluğu ilə izah olunur. Kiçik təzyiqlərdə (vahid həcmində olan molekulların sayı az olan halda) molekullar arasındakı orta məsafə böyük olur və belə halda onların arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrini nəzərə almaq olur. Molekullar əsas vaxtlarını bir-birindən uzaq məsafələrdə keçirirlər və yalnız çox qısa müddətdə onlar "toqquşaraq" qarşılıqlı təsirdə olurlar və bir-birləri ilə enerji mübadiləsi edirlər. Belə qazlar idealdan yalnız "toqquşma" müddətlərinin qiyməti ilə bir-birindən fərqlənilirlər. Molekulların iki toqquşması arasındakı orta zaman müddətini (sərbəst hərəkət müddəti) τ , toqquşma prosesinin davam etdiyi müddətini τ_0 ilə işarə edək. İdeal qaz molekulları üçün $\tau_0 \ll \tau$ olur. Real qaz molekulları bütün τ müddətində qarşılıqlı təsirdə olmasına baxmayaraq, kiçik sıxlıqlarda molekulların hərəkətinə köklü təsir göstərmə müddəti τ_0 yenə də τ - zamanına nəzərən çox kiçik olacaqdır ($\tau_0 \ll \tau$).

Böyük təzyiqlərdə qaz molekulları arasında həmişə qarşılıqlı cazibə qüvvələri təsir edir. Onların arasında itələmə qüvvələri isə yalnız bilavasitə "toqquşma" zamanı (mo-

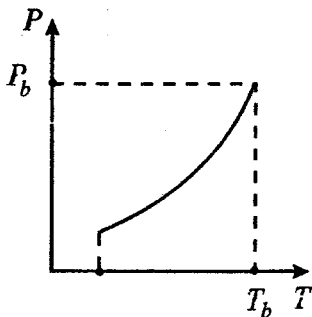
lekullar bir-birinə çox yaxın olduqda) təsir edirlər. Belə demək olar ki, cazibə qüvvələri hesabına qazın olduğu qabın divarlarına etdiyi təzyiq azalır və qaz molekullarının müəyyən həcmdə qalmasına kömək edir ki, bu da hər hansı bir xarici təzyiqin təsirinə ekvivalentdir.

Təzyiq artdıqda (molekullararası məsafə azaldıqda) cazibə qüvvələri molekulları bir-birini bağlayırlar və bununla da onların həcmdə sərbəst hərəkətlərini məhdudlaşdırırlar. Cisim qaz halından maye və bərk halına keçdikdə molekullar arasındakı cazibə qüvvələri o qədər artır ki, onlar özlərinin sərbəst hərəkətlərini itirib, kiçik bir həcmdə lokallaşırırlar. Ona görə də maye və bərk hallarında cismin həcmi xarici təzyiqdən çox molekulyar qüvvələrlə təyin olunur. Qazın (3.2) hal tənliyi real qazlar üçün eyni zamanda yüksək temperaturlarda ödənilir, çünki bu halda molekulların kinetik enerjisi onların bir-birilə qarşılıqlı təsir potensial enerjisindən çox böyük olur. Ona görə də real qazların xassələri yüksək temperaturlarda ideal qazın xassələrinə yaxın olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, mayenin buxarının xassələri ideal qazın xassələrindən kəskin fərqlənir. Bu fərq ilk növbədə ondan ibarətdir ki, sabit temperaturda verilmiş həcmdə olan buxarın miqdarı məhdud olduğu halda həmin həcmdə istənilən miqdarda ideal qaz yerləşdirmək olar. Əgər divarlarının temperaturu sabit saxlanılan tamamilə boş qaba kiçik miqdarda su və ya hər hansı maye daxil edilərsə (qabın divarlarının temperaturu mayenin temperaturundan böyükdür), onun ilk hissəsi qabın divarlarından enerji alaraq qızacaq və buxarlanıb bütün həcm boyu səpələnəcəkdir. Bu buxarlanma prosesi qaba daxil edilən mayenin müəyyən miqdarına qədər davam edəcək və sonrakı miqdar daxil edildikdə maye artıq buxarlanmayacaq.

Qabda tarazlıq halı yaranacaq, yəni vahid zamanda mayedən buxarlanan molekulların miqdarı mayeyə qayıdan molekulların sayına bərabər olacaqdır. Buxarlanmanı artırmaq üçün mayenin temperaturunu artırmaq lazımdır. Veril-

miş temperaturda maye ilə tarazlıqda olan buxar *doymuş buxar* adlanır. Temperatur böyük olduqda doymuş buxarın verilmiş həcmdəki miqdarı böyük olur, başqa sözlə, bu buxarın sıxlığı və təzyiqi böyük olur. Şəkil 4.1-də doymuş buxarın təzyiqinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 4.1. Maye-buxar tarazlıq əyrisi

Bu əyrinin ($P = f(T)$)

qurtardığı nöqtə böhran nöqtəsi, ona uyğun gələn P_b böhran təzyiqi, T_b isə böhran temperaturu adlanır. Temperaturun $T > T_b$ qiymətlərində doymuş buxar yaranmır və qaba daxil edilən istənilən miqdarda maye tam buxarlanacaqdır. Aydınadır ki, bu halda molekulların orta kinetik enerjisi onların arasındakı

əlaqələri qırmaq üçün lazım olan işdən böyük olacaqdır. Böhran temperaturundan çox böyük olan temperaturlarda ($T \gg T_b$) molekulların kinetik enerjisi onların qarşılıqlı təsir potensial enerjisindən çox böyük olacaq və cismin halı ideal qaz halına yaxın olacaq.

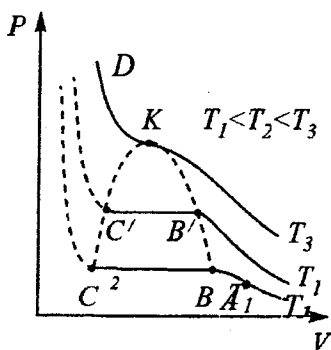
Buxarın izotermik ($T = \text{const}$) sıxılmasına və genişlənməsinə baxaq (şəkil 4.2). Buxar doymamış olduqda onun sıxılması təzyiqin artması ilə müşayiət olunur. Lakin təzyiqin bu artması Boyle–Mariott qanununa uyğun ($T = \text{const}$; $PV = \text{const}$) olmayıb, daha mürəkkəb qanunla baş verir (şəkil 4.2 AB xətti boyu). Sıxılmanın müəyyən qiymətində buxar doymuş hala keçir və həcmın sonrakı azalması zamanı təzyiq artmır, buxarın mayeyə kondensasiyası baş verir (BC xətti boyu). Buxarın kondensasiyası C – nöqtəsində başa çatır. Beləliklə, qazlardan fərqli olaraq doymuş buxar kondensasiya nəticəsində izotermik sıxılmaya məruz qalır. Belə sıxılmada buxarın kondensasiyası qabın verilmiş həcmində onun miqdarını tədricən azaldır (B nöqtəsində

100%-dən C nöqtəsində 0%-ə qədər). C nöqtəsində cisim maye halında olur. Əyrinin CD hissəsində mayeni izotermik sıxmaq üçün lazım olan təzyiğin kəskin artması göstərilmişdir.

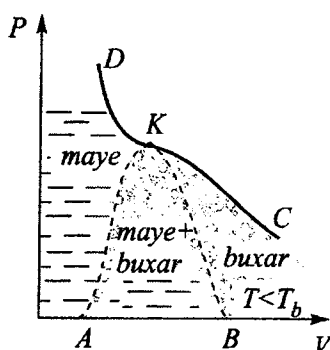
İzotermik genişlənmədə proses əks istiqamətdə gedir. Əyrinin CD hissəsi sabit temperaturda mayeyə olunan xarici təzyiğin tədricən azalmasına və bunun nəticəsində mayenin bir qədər genişlənməsinə uyğun gəlir. C nöqtəsində maye qaynamağa başlayır. Həcm azalan hissəsi doymuş buxarla dolur və buna görə də həcm sonrakı artması təzyiğin azalması ilə müşayiət olunur. B nöqtəsində bütün maye doymuş buxara çevrilir. Doymuş buxarın genişlənməsi onun təzyiğini azaldır və buxar tədricən doymamış buxar halına keçir (BA hissəsi).

Əgər həmin miqdarda buxarı əvvəlkindən daha böyük temperaturda izotermik sıxsaq, o daha kiçik həcmdə və daha böyük təzyiqdə doymuş buxar halına keçir (əyrinin B' nöqtəsi). Maye halı isə həmin temperatur və təzyiqdə daha böyük həcmə xarakterizə olunur (C' nöqtəsi).

Beləliklə, temperatur artdıqca A və B nöqtələri bir-birinə yaxınlaşırlar, başqa sözlə doymuş buxarın məxsusi həcmi mayenin məxsusi həcminə yaxınlaşır. Müəyyən bir



Şəkil 4.2. P, V müstəvisində buxarın izotermik sıxılması (genişlənməsi)



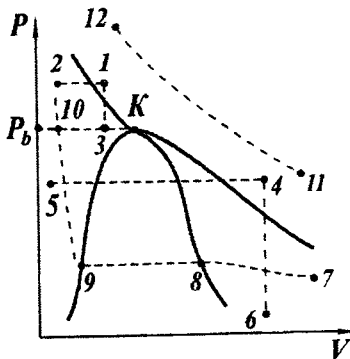
Şəkil 4.3. P, V müstəvisində maddənin müxtəlif aqreقات hallarını ayıran əyrilər

temperaturda (K nöqtəsi) C və B nöqtələri üst-üstə düşür və qaynayan mayenin və doymuş buxarın məxsusi həcmələri (və ya sıxlıqları) bir-birinə bərabər olur. Cismin bu halı böhran hal adlanır. Hər bir maddənin böhran halı təzyiqin P_b , temperaturun T_b və məxsusi həcmi V_b qiymətləri ilə xarakterizə olunur.

Şəkil 4.3-də hər hansı maddənin müxtəlif hallarını ayıran tipik əyrilər göstərilmişdir. DKS izotermi böhran nöqtəsinə uyğun izotermidir. K nöqtəsi maddənin böhran halına uyğundur, KA əyrisi üzərindəki nöqtələrdə maye verilmiş temperaturda doymuş buxarın təzyiqinə bərabər təzyiq altında olur. KB əyrisində isə maddə doymuş buxar halında olur. Böhran izotermi KC hissəsi iki qaz halını bir-birindən ayırır: 1) $T < T_b$ oblastı və 2) $T > T_b$ oblastı. Qazın böhran temperaturundan aşağı temperaturdakı halı buxar adlanır.

İndi isə müxtəlif şəraitlərdə (izoxorik, izobarik və izotermik proseslərdə) cismin bir haldan başqa hala keçməsinə baxaq və onları bir-biri ilə müqayisə edək.

Şəkil 4.4-dən görüldüyü kimi, izobarik olaraq soyut-



Şəkil 4.4. Müxtəlif şəraitlərdə cismin bir haldan başqa hala keçməsinin (P, V) müstəvisində təsviri.

maqla cismin həcmi azaltsaq ($1 \rightarrow 2$), $T < T_b$ olduqda maddə qaz halından "sıçrayışla" maye halına keçir. Qazın belə "sıçrayışla" maye halına keçməsi onun izoxorik soyuması zamanı da baş verir ($1 \rightarrow 3$). Lakin bu keçid $P > P_b$ olduqda baş verir. Əgər izobarik sıxılma böhran təzyiqindən kiçik təzyiqlərdə ($4 \rightarrow 5$) baş verirsə, onda qaz əvvəl doymamış bu-

xar, sonra doymuş buxar halına keçir və sonrakı sıxılma (və ya soyutma) nəticəsində o, maye halına kondensə olur. 1→3 izoxorik soyutmada fərqli olaraq 4-6 izoxorik soyutması böhran məxsusi həcmindən böyük məxsusi həcmdə baş verir. Bu zaman soyuyan qaz doymamış və doymuş buxar hallarından keçərək mayeyə çevrilir. İzotermik 7→8→9→10 prosesində başlanğıc anda (7) doymamış buxar olur. Sıxılaraq qaz doymuş buxar halına (8) keçir, sonra isə tədricən (9) nöqtəsində başa çatan kondensasiya olur. Əyrinin (9-10) hissəsində mayenin izotermik sıxılması baş verir. Nəhayət, izotermik sıxılma böhran temperaturundan böyük temperaturlarda baş verirsə, cisim həmişə qaz halında qalır. Şəkil 4.4-də 11-12 əyrisi ideal qazın izotermidir. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, temperatur böhran temperaturdan böyükdürsə, qazı izotermik sıxmaqla heç vaxt maye halına keçirmək olmaz və qazı maye halına keçirmək üçün temperaturunu hökmən böhran temperaturundan aşağı temperatura salmaq lazımdır.

29

§4.2. Van-der-Vaals tənliyi

İdeal qazın hal tənliyini almaq üçün qəbul olunmuşdur ki: 1) qazın molekulları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. 2) molekulun məxsusi həcmi qazın yerləşdiyi qabın həcmindən çox kiçikdir.

Real qazlar, xüsusən də mayələr üçün bu şərtlər qəbul oluna bilməz. Cismin bütün hallarını xarakterizə edə bilən hal tənliyinin tapılması üçün çoxlu sayda cəhdlər olmuş və təklif olunan tənliklərdən təcrübə ilə daha çox hallarda üst-üstə düşən hələlilik yalnız Van-der-Vaalsın təklif etdiyi tənlik olmuşdur:

$$(P + a/V^2) (V - b) = RT \quad (4.1)$$

Burada P - qazın təzyiqi, V - qazın olduğu qabın həcmi, R - universal qaz sabiti, T - mütləq temperatur, a və b isə

verilmiş qaz üçün sabitlərdir. Bu tənlik ideal qazın $PV = RT$ hal tənliyindən molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən (a/V^2) və molekulun məxsusi həcmi xarakterizə edən b düzəlişləri ilə fərqlənir. Yuxarıda deyilirdiyi kimi, cismin molekullarını birləşdirməyə çalışan cazibə qüvvələrinin təsiri cismi verilmiş həcmdə saxlayan xarici təzyiqa kömək edən hər hansı əlavə daxili təzyiğin təsirinə ekvivalentdir. Birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, molekulyar qüvvələrin təsiri ilə yaranmış bu əlavə təzyiğin sıxlığın kvadratı ilə düz və ya məxsusi həcm kvadratı ilə tərs mütənəsb olmalıdır.

$$P_i = \frac{a}{V^2} \quad (4.2)$$

a - sabiti qazın molekulunun tərkibindən və strukturundan asılıdır.

b -sabitinə gəldikdə isə hesablamalar göstərir ki, o bütün molekulların həcmi dörd mislinə bərabərdir. Müxtəlif hallarda verilmiş qazın həcmi, təzyiqini və temperaturunu bilməklə a və b sabitlərini tapmaq olar. (4.1) Van-der-Vaals tənliyi bir mol qaz üçün yazılmışdır. Kütləsi m olan qaz üçün (4.1)-dən

$$\left(P + \frac{m}{M^2} \cdot \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{m}{M} \cdot b \right) = \frac{m}{M} \cdot RT \quad (4.3)$$

tənliyi alınır.

Van-der-Vaals tənliyi sabit temperaturda həcmə təzyiqlə arasındakı asılılığı müəyyən edir. Şəkil 4.5-də dörd müxtəlif temperatur üçün Van-der-Vaals izotermi göstərilmişdir.

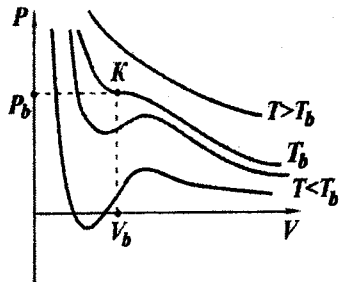
Böhran temperaturundan böyük temperaturlarda ($T \gg T_b$) izoterm hiperbolaya yaxın formaya malikdir ($PV = \text{const}$) və maddənin ideal qaz halını xarakterizə edir. Temperatur azaldıqca qrafikin forması dəyişir və $T = T_b$ halında (K nöqtəsi) qrafikdə əyilmə baş verir. Temperaturun

sonrakı azalmasında izotermin forması çox mürekkəb olur və bəzi hallarda mənfi təzyiqlər oblastına keçir.

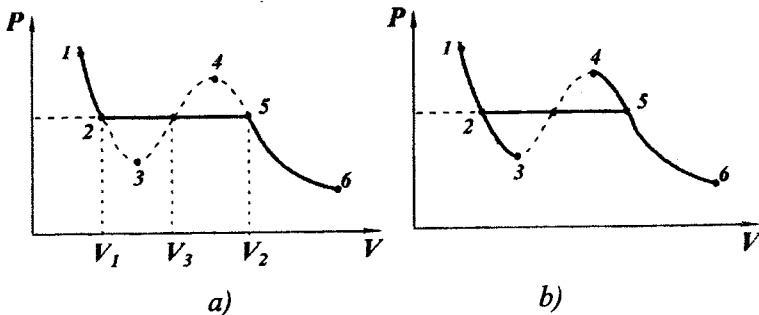
Təcrübələr göstərir ki, real qazın izotermin Van-der-Vaals izoterminin (şəkil 4.6) maye halı xarakterizə edən 1-2 hissəsinə və qaz halına uyğun 5-6 hissəsinə daha çox uyğun gəlir.

Lakin real izoterm Van-der-Vaals tənliyinin tələb etdiyi 2-

3-4-5 hissəsi boyu yox, 2-5 izobarı boyunca gedir (2 – nöqtəsində yalnız "qaynayan maye", 5 –nöqtəsində isə yalnız doymuş buxar olur). Lakin təcrübə çox təmiz maddə ilə və sıxma, genişlənmə, istiliyin sistemə verilməsi və ya alınması çox kiçik sürətlə (adiabatik) aparılırsa, onda maddənin (şəkil 4.6, b-dən görüldüyü kimi) 2-3 (ifrat qızmış maye) və 5- 4 (ifrat doymuş buxar) hissələrini müşahidə etmək olar. Görüldüyü kimi, izoterm yalnız 3- 4 hissəsi müşahidə olunmur. Bu hissə maddənin dayanıqlı olmayan halına uyğundur (cismi sıxdıqda təzyiq artmaq əvəzinə azalır).



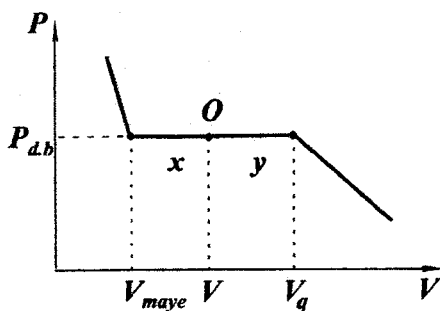
Şəkil 4.5. (P, V) müstəvisində Van-der-Vaals izotermi.



Şəkil 4.6. (P, V) müstəvisində real qazın izotermi

§ 4.3. Real qazın izotermiləri

Sabit temperaturda ($T=const$) real qazın sıxılması prosesinə baxaq. Əvvəlcə qaz sıxıldıqca (həcmi azaldıqca) onun təzyiqi artacaqdır (şəkil 4.7).



Şəkil 4.7. Real qazın izotermik sıxılması.

Həcmi V_{qaz} qiymətində təzyiqin artması dayanır və qazın bir hissəsi maye halına keçdiyi, yəni kondensə olunduğu üçün maddə bircinsli haldan qeyri-bircinsli hala keçir. Sistem qaz və maye hallarına ayrılır. Həcmi sonrakı azalmalarında qazın daha çox hissəsi mayeyə çevrilir. Bu keçid doymuş buxarın sabit təzyiqində baş verir. Həcmi V_{maye} qiymətində kondensasiya prosesi başa çatır və həcmi sonrakı azalması təzyiqin kəskin artması ilə müşayiət olunur. Şəkildə V_{qaz} qaz halında olan maddənin doymuş buxarının təzyiqi altında tutduğu həcm, V_{maye} – isə həmin təzyiqdə mayenin tutduğu həcmdir.

Həcmi istənilən aralıq V qiymətində maddənin $m_1 = m_{maye}$ hissəsi maye halında, $m_2 = m_q$ kütləsi isə buxar halında olacaqdır. Bu kütlələrin nisbəti

$$\frac{m_{maye}}{m_{buxar}} = \frac{V_q - V}{V - V_{maye}} = \frac{y}{x} \quad (4.4)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Beləliklə, ikifazlı sistemlərdə mayenin kütləsinin buxarın kütləsinə nisbəti O nöqtəsinin izotermin üfüqi hissəsini böldüyü x və y parçalarının nisbətində bərabər olur.

Göründüyü kimi, (P, V) diaqramında maye ilə buxarın arasındakı tarazlıq halına izotermin üfüqi hissəsi uyğun gəlir. Bu nəticə bütün ikifazlı sistemlərə aiddir. Bu ikifazlı sistemlərə maye ilə buxarı, maye ilə kristallik cismi eyni bir maddənin müxtəlif kristallik fazalarını göstərmək olar. Bütün hallarda

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1} \quad (4.5)$$

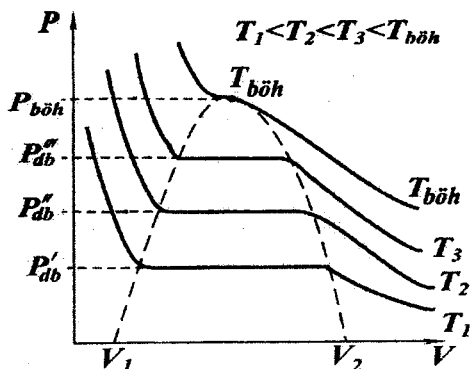
münasibəti ödəyir. Burada V_2 və V_1 istənilən ikifazlı sistemin izoterminin üfüqi hissəsinin başlanğıc və son nöqtələrinə uyğun həcmələr, V – isə izotermin üfüqi hissəsində hər iki fazanın birgə olduğu ixtiyari nöqtəyə uyğun olan həcm, m_1 və m_2 birinci və ikinci fazalarda maddənin kütləsidir.

§ 4.4. Böhran halı

30

Şəkil (4.8)-də temperaturun bir neçə qiymətlərində təcrübi alınmış izotermlər göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi izotermlərin üfüqi hissələri temperatur artdıqca qısalmır və böhran temperatur adlanan $T_{böh}$ temperaturunda nöqtəyə çevrilir. Temperatur artdıqca, uyğun olaraq maye ilə buxarın sıxlıqları arasındakı fərq də azalır. Böhran temperaturunda sıxlıqlar arasındakı fərq aradan qalxır ($\rho_{maye} = \rho_{bux}$). Eyni zamanda mayenin və buxarın arasında olan bütün fərqlər aradan qalxır. Mayenin və doymuş buxarın sıxlıqlarının temperaturdan asılılıq qrafikləri şəkil 4.9-da göstərilmişdir.

İzotermlərin üfüqi hissələrinin temperatur artdıqca kiçilərək $T = T_{böh}$ qiymətində yaxınlaşdıqları nöqtə böhran nöqtəsi adlanır. Sistemin K nöqtəsi ilə xarakterizə olunan



Şəkil 4.8. Real qazın təcrübi izotermələri

halına isə böhran halı deyilir. Böhran nöqtəsində həcm, temperaturun və təzyiğin aldığı V_{boh} , T_{boh} və P_{boh} kəmiyyətləri isə böhran kəmiyyətləri adlanırlar.

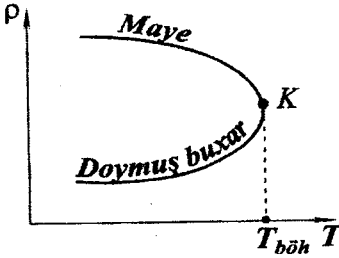
Böhran nöqtəsi böhran temperatürünə uyğun izoterm-də dönmə nöqtəsi olur. Böhran nöqtəsinə çəkilən toxunan V oxuna paralel olur.

Şəkildən görüldüyü kimi, temperatur artdıqda doymuş buxarın təzyiqi artaraq $T=T_{boh}$ temperaturunda $P=P_{boh}$ qiymətini alır. Böhran temperaturundan böyük temperaturlarda ($T>T_{boh}$) doymuş buxar anlayışı öz mənasını itirir. Ona görə də doymuş buxarın təzyiqinin temperaturdan asılılığı böhran nöqtəsində başa çatır.

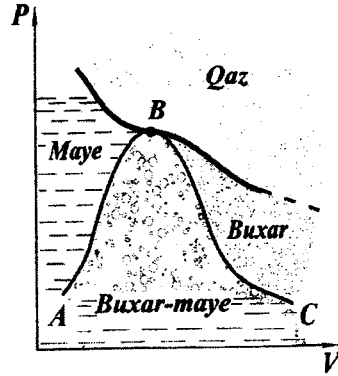
İzotermələrin üfüqi hissələrinin kənar nöqtələri öz aralarında birləşdirsək sistemin iki fazalı halını əhatə edən əyri alarıq. Temperaturun böhran qiymətində ($T>T_{boh}$) maddə istənilən təzyiqdə bircinsli qaz halında olacaqdır. Belə temperaturlarda heç bir üsul ilə qazı maye halına gətirmək mümkün deyil.

Böhran temperaturu anlayışını elmə 1860-cı ildə daxil edən D. Mendeleyev bu temperaturu mayenin mütləq qaynama temperaturu adlandırmışdır. Bu temperaturda təzyiqdən və tutduğu həcmdən asılı olmayaraq mayenin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri aradan çıxır və maye

buxar halına keçir. Böhran izotermının B nöqtəsindən solda qalan hissəsi və izotermaların başlanğıc və son nöqtələrini birləşdirən əyri (P, V) diaqramını üç oblasta ayırırlar (şəkil 4.10). Diaqramın ABC əyrisi altında qalan hissəsi maye ilə buxarın tarazlıqda olduğu hallara uyğundur.



Şəkil 4.9. Maye və doymuş buxarın sıxlıqlarının temperaturdan asılılığı



Şəkil 4.10. Maye-buxar sisteminin müxtəlif fazaları

Diaqramda maili ştrixlənmiş oblast maddənin bircinsli maye halına, böhran izotermi sağ hissəsi ilə ABC əyrisinin sağ hissəsi arasında qalan oblast buxar halına, böhran izotermindən yuxarı oblast isə qaz halına uyğun gəlir.

§ 4.5. Van-der-Vaals izotermliyinin təcrübi izotermilə müqayisəsi

Van-der-Vaals tənliyi bir sıra çevriləmələrdən sonra

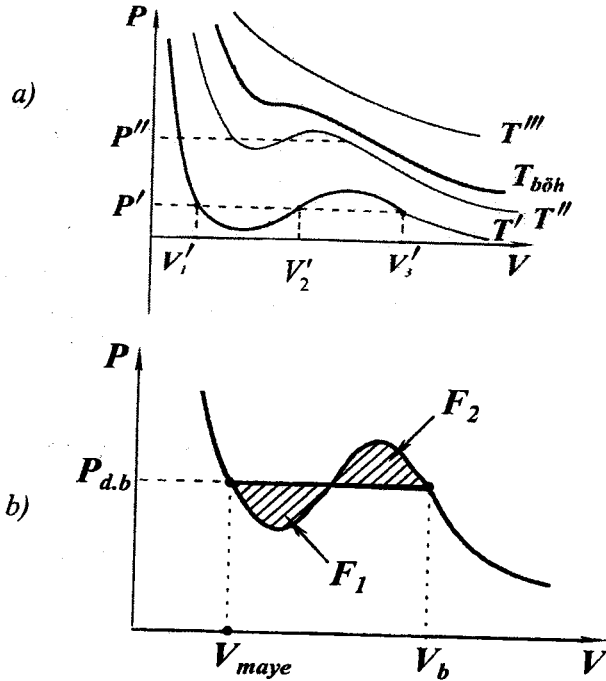
$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (4.6)$$

şəklində yazıla bilər. Bu, V -yə nəzərən kubik tənlikdir.

Şəkil 4.11-də Van-der-Vaals tənliyinin $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \times (V - b) = RT$ və ya (4.6) tənliyinin qrafikləri göstərilmişdir.

Şəkil 4.11, a)-dan görüldüyü kimi, temperaturun böhran temperaturundan kiçik qiymətlərdəki ($T < T_b$) bu izotermələr üçün S-şəkilli oblastın olması xarakterikdir. Bu oblastda təzyiğin verilmiş qiymətinə həcmün üç (V'_1, V'_2, V'_3) qiyməti uyğun gəlir. Real izoterməldə belə oblast yoxdur və onun əvəzinə onlarda düzxətli üfüqi oblastlar olur.

Şəkil 4.11, b)-də Van-der-Vaals və real izotermələr müqayisə olunmuşdur. Görüldüyü kimi həcmün V_{qaz} -dan



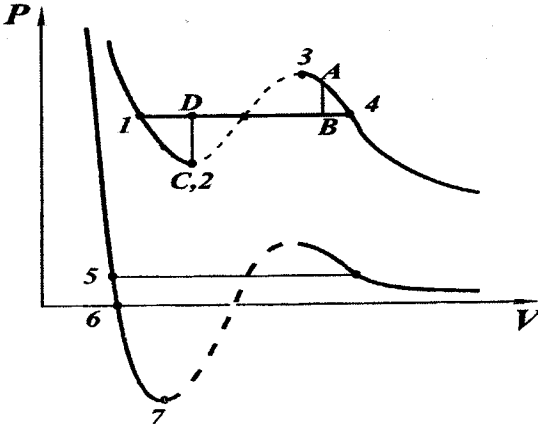
Şəkil 4.11. Van-der-Vaals izotermələrinin a) təcrübə izotermələrlə b) müqayisəsi

böyük və V_{maye} -dən kiçik qiymətlərində Van-der-Vaals izotermi təcrübədən tapılmış izotermi çox yaxşı təsvir edir.

Beləliklə, Van-der-Vaals tənliyi maddənin qaz halı ilə yanaşı onun maye halını da əhatə edir.

Lakin təcrübi və Van-der-Vaals izotermi sistemi iki fazaya ayrıldığı oblastda, yəni iki fazanın birgə olduğu oblastda özlərini müxtəlif cür aparırlar. Real təcrübi izotermi Van-der-Vaals izotermində olduğu kimi S-formalı hissəyə malik olmayıb, onun əvəzinə düzxətli üfüqi hissəyə malik olurlar. İzotermi düzxətli hissəsi elə yerləşir ki, Van-der-Vaals izotermindəki S-formalı hissənin F_1 və F_2 sahələri bir-birinə bərabər olurlar.

Sistemin maye və buxar kimi iki fazaya ayrılması şəkil 4.12-də 1-2 və 3-4 hissəsinə uyğun gələn bircinsli halların qeyri-tarazlıq halları olması ilə izah olunur. İzotermindəki 2-3 hissəsinin xarakterizə etdiyi halların qeyri-tarazlıq halları olması ondan görünür ki, bu oblastda dP/dV törəməsi müsbət qiymət alır.



Şəkil 4.12. (P, V) müstəvisində sistemin fazalara ayrılması.

Başqa sözlə, 2-3 hallarında olan maddə qeyri-təbii xassəyə malik olmalı idi, yəni qazın həcmi artması onun

təzyiqinin artması ilə müşayiət olunmalı idi ($dP/dV > 0$).

İzotermin 1-2 və 3-4 hissələrinə $dP/dV < 0$ olur və bu hallar prinsipcə reallaşa bilirlər.

Doğrudan da, xüsusi hallarda bu hallar reallaşa bilirlər, lakin bu hallar qeyri-dayanıqlı olurlar. Məsələn, A halında olan sistemə tozcuğun düşməsi kifayətdir ki, o iki fazaya ayrılınsın və B halına keçsin (şəkildə $A \rightarrow B$). Belə qeyri-dayanıqsız hallar metastabil hallar adlanırlar. 1-2 əyrisinə uyğun olan hallarında maddə ifrat qızmış maye, 3-4 əyrisinə uyğun olan hallarında isə ifrat doymuş buxar adlanır.

Kifayət qədər aşağı temperaturalarda Van-der-Vaals izoterminin S - forması hissəsinin aşağı hissəsi V -oxunu kəsir və mənfi təzyiqlər oblastına keçir. Belə hallar bəzi xüsusi şəraitdə reallaşa bilirlər. Beləliklə, izotermin 5-6 hissəsi ifrat qızmış maye halına, 6-7 hissəsi isə dartılmış maye halına uyğun gəlir. Belə dartılmış mayeni, məsələn, dartılmış civəni almaq üçün bir tərəfi lehimplənmiş uzun şüşə borunu civənin içinə salaq və onu ehtiyatla borudan çıxaraq. Belə boruda 760 mm -dən böyük qiymətə malik civə sütunu alınır. Beləliklə, boruda civə atmosfer təzyiqi ilə deyil, molekullararası ilişmə qüvvələri ilə saxlanır.

Civə boruda dartılmış halda, yəni mənfi təzyiq altında olacaqdır. Başqa sözlə, civə boruda normal həcmindən böyük həcm tutacaqdır. Lakin çox kiçik silkələnmə nəticəsində civə sütunu normal hündürlüyə malik olur.

§ 4.6. Böhran halının parametrləri

Həm Van-der-Vaals tənliyi, həm də təcrübədən alınan nəticələr göstərir ki, temperatur artdıqda sistemin halını xarakterizə edən əyrinin (şəkil 4.6) 2 və 5 nöqtələri bir-birinə yaxınlaşır və onun 2-5 hissəsi get-gedə kiçilir. Bu bizə qaynayan maye ilə onun doymuş buxarının məxsusi həcmliyinin (və ya sıxlıqlarının) bərabər olduğu böhran halını xarakterizə edən parametrləri tapmağa imkan verir.

Doğrudan da Van-der-Vaals tənliyi verilmiş temperatur-
da və təzyiqdə həcmə görə

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) V^2 - \frac{a}{P} V + \frac{ab}{P} = 0 \quad (4.7)$$

kimi üç dərəcəli cəbri tənlik olduğundan onun üç kökü
olacaqdır. Onda

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0 \quad (4.8)$$

yaza bilərik. Böhran temperaturundan yüksək temperatur-
larda ($T > T_b$) bu tənlik bir həqiqi və iki xəyali kökə malik
olur, başqa sözlə, təzyiqin və temperaturun verilmiş qiymət-
lərinə maddənin həcmnin bir həqiqi qiyməti uyğun gəlir.
Temperaturun böhran temperaturundan kiçik qiymətlərində
isə ($T < T_b$) tənliyin üç həqiqi kökü vardır. Tənliyin kökləri-
nin biri qaynayan mayenin V_1 həcminə (şəkil 4.6, a)-da 2
nöqtəsi), ikinci kök doymuş buxarın V_2 həcminə (5 nöqtəsi),
üçüncüsü isə maddənin qeyri-tarazlıq halının V_3 həcminə
uyğundur. Böhran nöqtəsində tənliyin kökləri bir-birlərinə
bərabər olur $V_1 = V_2 = V_3 = V_b$. Böhran halı üçün Van-der-
Vaals tənliyini həll etsək, onu xarakterizə edən parametrlər
üçün $V = V_b$, $T = T_b$, $P = P_b$

$$T_b = \frac{8a}{27bR}; V_b = 3b; P_b = \frac{a}{27b^2} \quad (4.9)$$

alırıq. Bu münasibətlərdən istifadə edərək Van-der-Vaals
tənliyindəki məlum a və b sabitlərinə görə böhran halını
xarakterizə edən parametrləri və əksinə, böhran halının
məlum parametrlərinə görə a və b sabitlərinin qiymətlərini
hesablamaq olar. Xüsusi halda molekulu küre kimi qəbul
etsək V_b və b kəmiyyətlərini bilməklə onun diametrini və
həcmi qiymətləndirmək olar.

Van-der-Vaals tənliyi real maddələrin halını dəqiq xa-
rakterizə edə bilmir. Tənlikdə a və b parametrlərini sabit

götürsək hal parametrlərinin (P , V , T) hesablanmış və təcrübədən alınmış qiymətləri üst-üstə düşmür. Başqa sözlə, real izotermilər Van-der-Vaals izotermiləri ilə üst-üstə düşmür. Bu səbəbdən Van-der-Vaals tənliklərinin real izotermilərlə üst-üstə düşməsi üçün temperaturun və təzyiğin müxtəlif oblastlarında a və b parametrlərinə müxtəlif qiymətlər vermək lazımdır. Beləliklə, Van-der-Vaals tənlikləri dəqiq hesablamalar üçün tətbiq oluna bilmir və yalnız maddənin halını xarakterizə edən kəmiyyətlər arasındakı əlaqələri müəyyənləşdirmək üçün tətbiq olunur.

Böhran halını xarakterizə edən kəmiyyətlərlə Van-der-Vaals sabitləri arasındakı (4.9) münasibətlərini almaq üçün, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, bu tənliyi bir qədər dərin təhlil etmək lazımdır. Bunun üçün Van-der-Vaals tənliyini

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.10)$$

şəklində yazaq. Əvvəlcə həcmilərin Van-der-Vaals izotermindəki maksimuma və minimuma uyğun gələn qiymətlərini tapaq. Məlum olduğu kimi, hər iki nöqtədə təzyiğin həcmə görə birinci tərtib törəməsi sıfıra bərabər olmalıdır:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad (4.11)$$

Ona görə də (4.10) tənliyinin V -yə görə birinci tərtib törəməsini sıfıra bərabər edək:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = \frac{2a}{(V-b)^2} \left[\frac{(V-b)^2}{V^3} - \frac{RT}{2a} \right] = 0 \quad (4.12)$$

Aydınır ki, (4.11) şərti

$$\frac{(V-b)^2}{V^3} = \frac{RT}{2a} \quad (4.13)$$

olduqda ödənilir. Bu ifadənin kubik tənlik olması göstərir ki, hər bir temperatur üçün, yəni hər bir izoterm üçün həcm

(V) elə üç qiyməti vardır ki, bu qiymətlərdə həmin izoterm maksimumdan və ya minimumdan keçir. Bu qiymətlərdən biri izotermnin maksimumuna, digəri minimumuna uyğun gəlir. Həcmnin üçüncü qiyməti $V < V_b$ oblastında yerləşdiyi üçün heç bir fiziki mənə kəsb etmir. Göstərmək olar ki, temperaturun $T = T_b$ qiymətində bu ekstremumlar birləşirlər və bu birləşmə nöqtəsində izoterm əyilmə nöqtəsinə malik olur və həmin nöqtəyə təzyiqin həcmə görə ikinci tərtib törəməsi $\partial^2 P / \partial V^2$ sıfıra bərabər olur.

Bundan ötrü birinci tərtib törəmələr sıfır olan nöqtələrdə (maksimumda və minimumda) $\partial^2 P / \partial V^2$ -ni tapaq:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad (4.14)$$

Temperaturun qiymətini (4.13) ifadəsindən tapıb (4.14) ifadəsində yerinə yazsaq

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2a(3b-V)}{V^4(V-b)} \quad (4.15)$$

alırıq. Buradan görünür ki, həcmnin

$$V = 3b = V_b \quad (4.16)$$

qiymətində $\partial^2 P / \partial V^2 = 0$ olur. Həcmnin bu V_b qiymətini (4.13)-də yazsaq, izotermnin əyilmə nöqtəsinin temperaturu üçün

$$T = T_b = \frac{8a}{27Rb} \quad (4.17)$$

qiymətini alırıq. Beləliklə, həcmnin (4.16) və temperaturun (4.17) qiymətlərində Van-der-Vaals izotermi əyilmə nöqtəsinə malikdir ki, bu nöqtə də böhran nöqtəsi olur və həmin nöqtədə $\partial P / \partial V = 0$ və $\partial^2 P / \partial V^2 = 0$ olur. Təzyiqin P_b böhran qiymətini isə T_b və V_b kəmiyyətlərini Van-der-Vaals tənliyində yazmaqla ala bilərik:

$$P_b = \frac{a}{27b^2} \quad (4.18)$$

(4.12) tənliyindən görünür ki, $T > T_b$ qiymətlərində bütün şəraitlərdə $\partial P / \partial V < 0$ olur. Başqa sözlə, böhran temperaturundan böyük temperaturalarda $P = P(V)$ asılılığı monoton azalan funksiya olur.

Biz eyni zamanda bir Van-der-Vaals izotermindən digər izotermə keçdikdə maksimumlar və minimumlar arasındakı məsafənin dəyişməsinə tapa bilərik. Bunun üçün maksimumlardan və minimumlardan keçən əyrinin tənliyini almaq lazımdır. Aydındır ki, bu əyrinin bütün nöqtələri eyni zamanda (4.10) və (4.15) tənliklərini ödəməlidir. Bu iki tənlikdən T -ni yox etsək deyilən əyrinin tənliyini alarıq:

$$P = \frac{a(V - 2b)}{V^3} \quad (4.19)$$

Bu əyrinin maksimumunu

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{2a(3b - V)}{V^3} = 0 \quad (4.20)$$

şərtindən tapsaq,

$$V = 3b = V_b \quad (4.21)$$

alırıq.

Qeyd edək ki, alınan nəticələrdən görünür ki, böhran nöqtəsində sıxılma əmsalının qiyməti sonsuz olur. Doğrudan da, sıxılma əmsalı (χ)

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad (4.22)$$

böhran nöqtəsində $\partial V / \partial P = \infty$ və $\chi = \infty$ olar.

§ 4.7. Real qazların daxili enerjisi.

Coul–Tomson effekti

Məlum olduğu kimi, molekulları arasında heç bir qarşılıqlı təsir olmayan ideal qazın daxili enerjisi (U) onun molekullarının irəliləmə və fırlanma hərəkətlərinin kinetik enerjilərinin cəmindən ibarətdir. Bu enerji qazın verilmiş miqdarı üçün yalnız temperaturdan asılıdır, təzyiqdən və qazın tutduğu həcmdən asılı deyildir. Onda bir mol qazın kinetik enerjisi

$$E_k^{id} = \frac{iR}{2}T = C_v \cdot T \quad (4.23)$$

olur. Burada i – molekulun sərbəstlik dərəcəsi, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperatur, C_v – qazın sabit həcmdəki istilik tutumudur.

Real qazlarda isə molekullar arasında qarşılıqlı təsir mövcud olduğundan onların daxili enerjisi molekulların kinetik enerjisi ilə onlar arasındakı qarşılıqlı təsirin potensial enerjilərinin cəminə bərabərdir:

$$U = E_k + E_p \quad (4.24)$$

Molekulların qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisi onların arasındakı orta məsafədən asılı olduğundan, qazın tutduğu həcmdən asılı olur. Əgər real qazın ətraf mühitdən tam izole edilmiş şəraitdə həcmi dəyişərsə, onun daxili enerjisi dəyişməz ($U=const$). Bu zaman (4.24) tənliyindən

$$\Delta E_p = -\Delta E_k \quad (4.25)$$

olar, yəni real qazın həcmi dəyişərsə onun daxili potensial enerjisinin dəyişməsi daxili kinetik enerjisinin dəyişməsinə bərabər olur.

Enerjinin sərbəstlik dərəcəsinə görə bərabər paylanma qanununun (hər bir sərbəstlik dərəcəsinə $kT/2$ qədər enerji düşür) real qazlar üçün də doğru olduğunu qəbul et-

sək, onda onun bir molekuluna düşən kinetik enerji, ideal qazlarda olduğu kimi,

$$E_k^{real} = C_v \cdot T \quad (4.26)$$

olar.

Real qaz V_1 həcmindən V_2 həcminə qədər genişləndikdə daxili və ya molekulyar təzyiq ($P_d = a/V^2$) qüvvələrinə qarşı iş görür:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V_2} - \left(-\frac{a}{V_1} \right) = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \quad (4.27)$$

Bu iş sistemin potensial enerjisinin dəyişməsinə əks işarə ilə bərabər olduğundan a/V - kəmiyyətini bir mol qazın potensial enerjisi hesab etmək olar. Daxili (molekulyar) təzyiqi yaradan qüvvələr cazibə qüvvələri olduğundan bu enerji mənfi olur. Nəticədə bir mol real qazın daxili enerjisi

$$U = C_v \cdot T - \frac{a}{V} \quad (4.28)$$

kimi təyin oluna bilər.

Qeyd edək ki, bu tənləkdə həcm molekullararası məsafəni, eləcə də onların arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrini, yəni molekulların potensial enerjisi müəyyən edir.

Bu düstur vasitəsi ilə biz ideal və real qazlar müxtəlif şəraitlərdə gedən adiabatik (ətraf mühitlə istilik mübadiləsi olmayan $Q=0$) genişlənmə zamanı temperaturun dəyişməsinə hesablaya bilərik.

Tutaq ki, qaz V_1 həcmindən V_2 həcminə qədər adiabatik genişlənir. Onda termodinamikanın I qanununa görə $A = U_1 - U_2 = \Delta U$ və ideal qaz üçün $\Delta U = C_v \Delta T$ olduğundan bir mol ideal qaz genişləndikdə temperaturun dəyişməsi

$$T_1 - T_2 = \frac{A}{C_v} \quad (4.29)$$

olar.

Real qaz üçün isə (4.28) tənliyini nəzərə alsaq temperaturun dəyişməsi

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \frac{A + \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right)}{C_V} \quad (4.30)$$

olar.

İndi isə tutaq ki, şəkil 4.13-də göstərilirdiyi kimi, ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmayan qaz iş görmür (qazın vakuuma genişlənməsi). Bu halda $Q=0$; $A=0$ olduğundan termodinamikanın I qanununa görə ($Q=(U_2-U_1)+A$)

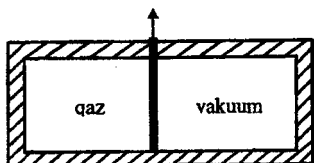
$$U_2 - U_1 = 0 \text{ və } U_1 = U_2 \quad (4.31)$$

olar. Beləliklə, qaz iş görmədən adiabatik genişlənsə, onun daxili enerjisi dəyişmir. Bu nəticə həm ideal, həm də real qaza aid edilə bilər. Lakin ideal qaz boşluğa genişləndikdə $\Delta U = 0$ olduğundan (4.29)-a görə qazın temperaturu dəyişmir: $\Delta T=0$ ($T_1=T_2$).

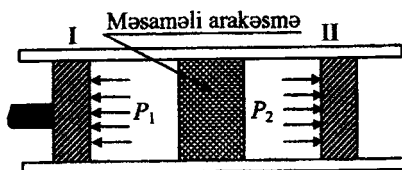
Genişlənən qaz real qaz olarsa, (4.30)-u nəzərə alsaq, temperaturun dəyişməsi üçün

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (4.32)$$

alırıq. Burada $V_2 > V_1$ olduğundan $T_1 > T_2$ olar, yəni boşluğa genişlənən real qaz soyuyur. Bu soyuma molekulların istilik hərəkətlərinin kinetik enerjisinin bir hissəsinin onların qarşılıqlı təsir potensial enerjisinə çevrilməsi sayəsində baş verir.



Şəkil 4.13. Qazın vakuuma genişlənməsi



Şəkil 4.14. Qazın adiabatik genişlənməsi

Daha bir adiabatik genişlənmə prosesinə baxaq. Tutaq ki, bu prosesdə xarici qüvvələrə qarşı görülən iş böyük intervalda dəyişə bilər. Belə prosesi şəkil 4.14-də göstərilən sxemlə həyata keçirmək olar.

I porşeninə tətbiq olunan xarici qüvvənin təsiri ilə qaz məsələli arakəsmədən süzülərək genişlənir. Bu zaman o II porşenə təsir edərək iş görür və bütün proses adiabatik baş verir. Tutaq ki, arakəsmədən solda qazın təzyiqi P_1 , həcmi V_1 və temperaturu T_1 -dir. Arakəsmənin sağında isə qaz yoxdur, yəni II porşen arakəsməyə toxunur.

Sonra tutaq ki, qaz tamamilə qurğunun sağ hissəsinə keçirilib və onun təzyiqi P_2 , həcmi V_2 və temperaturu T_2 -dir. Bu proses üçün termodinamikanın birinci qanununa görə

$$Q = (U_2 - U_1) + A = 0 \quad (4.33)$$

olar. Qazın xarici qüvvələr üzərində gördüyü iş II porşenin hərəkəti zamanı görülən

$$A_2 = P_2 \cdot S_2 l_2 = P_2 V_2 \quad (4.34)$$

müsbət işindən (burada S və l porşenin sahəsi və yerdəyişməsidir) və I porşenin hərəkəti zamanı qazın gördüyü

$$A_1 = P_1 S_1 l_1 = P_1 V_1 \quad (4.35)$$

mənfi işindən ibarətdir. Onda (4.33)-ü

$$(U_2 - U_1) + (A_2 - A_1) = 0 \quad (4.36)$$

və ya $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$ kimi yazmaq olar. Alınan düsturda istilik funksiyası və ya entalpiya adlanan $H = U + PV$ funksiyası izobarik proseslərdə daxili enerjinin (U), izotermik proseslərdə isə sərbəst enerjinin oynadığı rolu oynayır. Beləliklə, yuxarıda göstərilən prosesdə arakəsmənin hər iki tərəfində istilik funksiyası sabit qalır, yəni bu prosesdə $d(U + PV) = dH = 0$ olur.

İdeal qazlar üçün həm daxili enerji, həm də PV hasilini yalnız temperaturdan asılıdır. Ona görə də prosesdə istilik funksiyasının sabitliyi eyni temperaturun sabitliyi deməkdir.

Real qazlarda isə daxili enerji eyni zamanda həcmdən də aslıdır. Ona görə istilik funksiyasının sabitliyi hər iki tərəfdə, temperaturun sabit olması demək deyil. Doğrudan da, təcrübələr deyilənləri sübut edir. Real qazın (4.28) daxili enerjisini və P_1V_1 və P_2V_2 hasillərinin Van-der-Vaals tənliyindən alınan qiymətlərini (4.36)-da yerinə yazsaq,

$$PV = RT - \frac{Q}{V} + Pb + \frac{ab}{V^2} \quad (4.37)$$

alırıq.

Buradan bəzi riyazi çevirmələr apardıqdan sonra bu cür genişlənmədə temperaturun dəyişməsi üçün aşağıdakı ifadəni almaq olar:

$$\begin{aligned} (C_v + R)(T_1 - T_2) &= \\ &= 2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) - b(P_1 - P_2) - ab \left(\frac{1}{V_1^2} - \frac{1}{V_2^2} \right) \end{aligned} \quad (4.38)$$

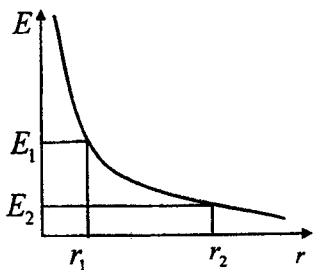
Beləliklə, görürük ki, qazın məsaməli arakəsmədən bir sabit təzyiqdən başqa sabit təzyiqə süzülməsi zamanı onun temperaturu dəyişir. Bu proses Coul–Tomson effekti adlanır. Coul–Tomson effektindəki temperaturun bu dəyişmənin səbəbi qaz genişləndikdə onun molekulları arasındakı məsafənin artması və bunun üçün molekullararası qarşılıqlı cazibə qüvvələrinə qarşı işin görülməsidir. Bu işin görülməsi nəticəsində molekulların kinetik enerjisi və uyğun olaraq, qazın temperaturu dəyişir.

Temperaturun dəyişməsi üçün alınan (4.38) tənliyindəki kənar hala baxaq: 1) Tutaq ki, Van-der-Vaals tənliyində a sabiti çox kiçik, b sabiti isə çox böyükdür. Başqa sözlə molekullar arasında cazibə qüvvələri çox kiçikdir, lakin onların ölçüləri böyükdür. Bu halda (4.38) tənliyi

$$(C_v + R)(T_1 - T_2) \approx -b(P_1 - P_2) \quad (4.39)$$

şəklinə düşər. Burada $P_2 < P_1$ olduğundan $T_2 > T_1$ alınır. Beləliklə, bu xassələrə malik olan qaz genişləndikdə qızır.

Deyilənlərin aydın olması üçün nəzərə almaq lazımdır ki, a sabiti kiçik olduqda, yəni cazibə qüvvələri zəif olduqda biz yalnız molekulların itələmə qüvvələrini nəzərə almalıyıq. Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələri itələmə qüvvələri



Şəkil 4.15. İtələməyə uyğun potensial enerjinin məsafədən asılılığı

olduqda isə potensial enerjinin molekullararası məsafədən asılılığı şəkil 4.15-də göstərilmişdir.

Molekullararası məsafələrin kiçik qiymətlərinə təzyi-qin böyük, böyük qiymətlərinə isə kiçik qiymətləri uyğun gəldiyindən, şəkil 4.15-dən görüldüyü kimi, təzyiq kiçildikdə daxili potensial enerji azalır.

$$\Delta E = E_2 - E_1 < 0 \quad (4.40)$$

$\Delta E < 0$ olduqda isə (4.39)-a görə

$$\Delta T > 0 \quad (4.41)$$

olur, yəni bu cür qaz genişləndikdə qızır.

2) Tutaq ki, başqa bir qaz üçün b çox kiçik, a isə böyükdür, yəni molekulların ölçüləri kiçik, aralarındakı qarşılıqlı cazibə qüvvələri isə çox böyükdür. Onda (4.38) tənliyindən

$$(C_v + R)(T_1 - T_2) \approx 2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (4.42)$$

alırıq. Burada $V_2 > V_1$ olduğundan $T_2 < T_1$ olur, yəni bu cür qaz genişləndikdə soyuyur.

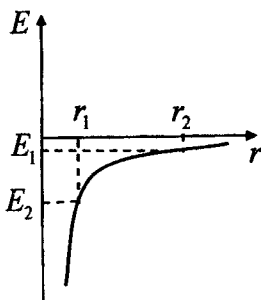
Doğrudan da b çox kiçikdirsə molekulları nöqtəvi hesab etmək olar. Bu zaman molekullar arasında itələmə qüvvələri çox zəif olur. Toqquşduğu anları nəzərə almasaq, molekulları arasındakı itələmə qüvvələrini nəzərə almamaq olar.

Belə halda biz yalnız cazibə qüvvələrini nəzərə almalıyıq. Bu qüvvələrə uyğun potensial enerjinin molekullararası məsafədən asılılığı şəkil 4.16-da göstərilmişdir. Göründüyü kimi, bu halda potensial enerji həmişə mənfidir və r böyükdükcə onun ədədi qiyməti azalır, yəni

$$\Delta E = E_2 - E_1 > 0 \quad (4.43)$$

olur. Buradan (4.39)-a görə

$$\Delta T = T_2 - T_1 < 0 \quad (4.44)$$



Şəkil 4.16. Cazibəyə uyğun potensial enerjinin molekullararası məsafədən asılılığı

olur. Beləliklə, bu xarakterli qazlar adiabatik genişləndikdə soyuyurlar. Belə proseslərdə qaz molekullarının ölçülərini xarakterizə edən b sabiti əsas rol oynayırsa adiabatik genişlənmə zamanı qaz qızır və bu effekt mənfi Coul–Tomson effekti adlanır. Əgər molekullararası cazibə qüvvələrini xarakterizə edən a düzəlişi əsas rol oynayırsa, adiabatik genişlənən qaz soyuyur. Bu effekt müsbət Coul–Tomson

effekti adlanır. Bəzən qazın halını xarakterizə edən parametrlərin müəyyən qiymətlərində a və b sabitlərinin rolu eyni olur. Belə halda qazlarda Coul–Tomson effekti sıfra bərabər olur. Belə qaz genişləndikdə nə qızır, nə də ki, soyuyur. Bu hala inversiya nöqtəsi deyilir.

Qeyd edək ki, real qaz adiabatik genişlənərkən, onun temperaturunun dəyişməsi çox kiçik olur ($\sim 0,1K$). Əgər qaz soyuyursa, onu məsələli arakəsmədən dəfələrlə genişləndirməklə onun temperaturunu bir neçə 10° azaltmaq olar.

Gördüyümüz kimi, drosseldən (məsələli arakəsmədən) süzülərək genişlənən zaman qazın soyuması qazın molekullararası cazibə qüvvələrinə qarşı görülən işin (daxili işin) hesabına olur. Lakin göstərmək olar ki, qaz adiabatik geniş-

lëndikdə də xarici qüvvələrə qarşı iş görərək (məsələn, porşeni qaldırdıqda) soyuyur.

Doğrudan da, termodinamikanın I qanunundan

$$dQ = dU + pdV$$

göründüyü kimi, qaz adiabatik ($dQ=0$) genişləndikdə

$$dU = -PdV \quad (4.45)$$

olur. Bu ifadə göstərir ki, qaz xarici qüvvələrə qarşı iş görərək genişləndikdə ($V_2 > V_1$) onun daxili enerjisi azalır və temperaturu aşağı düşür. Bu nəticə həm ideal, həm də real qazlara aid edilə bilər. Qazın soyumasının səbəbi onun xarici iş gördükdə molekulların uzaqlaşan porşənə toxunaraq öz sürətlərinin azalması hesabına kinetik enerjisinin bir hissəsini itirməsidir.

V FƏSİL

Fazaların tarazlığı. Faza keçidləri

§ 5.1. I növ faza keçidləri

Bir-biri ilə tarazlıqda olan bir neçə fazadan təşkil olunmuş bir komponentli sistemi nəzərdən keçirək. Əvvəla, tutaq ki, sistem iki fazadan ibarətdir. Belə sistemlərə misal olaraq maye və onunla tarazlıqda olan doymuş buxarı, maye və kristal, eyni cismin müxtəlif kristal modifikasiyalarını göstərmək olar. Qeyd edək ki, fazaları bir-biri ilə tarazlıqda olan sistemdə xarici parametrlərin kiçik dəyişməsi (sistemə istilik verilməsi və ondan istiliyin alınması və s.) maddənin bir fazadan digər fazaya müəyyən miqdarda keçməsinə səbəb ola bilər (ərimə, qaynama və s.). Ona görə də fazaların tarazlıq şərtlərinin öyrənilməsi eyni zamanda sistemdə baş verən faza keçidlərinin öyrənilməsi deməkdir.

Biz sabit temperaturda ($T = \text{const}$) və sabit təzyiqdə ($P = \text{const}$) baş verən faza keçidlərinə baxacağıq. Bu halda iki fazalı sistemin termodinamik potensialı (Gibbs sərbəst enerjisi) temperaturdan, təzyiqdən və fazalarda komponentlərin mollarının saylarından (n_1, n_2) asılı olacaqdır:

$$G = G(T, P, n_1, n_2)$$

Bu ifadəni dəyişənlərə görə diferensiallasaq

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2$$

ifadəsini alarıq. Digər tərəfdən təyininə görə

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} = -S ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = V$$

olduğundan

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (5.1)$$

olar. Burada

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,P,n_2}, \quad (5.2)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{T,P,n_1}$$

fazaların kimyevi potensiallarıdır. Bu ifadələri yazarkən biz sistemdə təzyiq və temperatur qradientlərinin olmadığını nəzərdə tuturuq. Başqa sözlə, sistem bu parametrlərə görə "bircinsli"dir. Fazalarda maddənin mollarının sayları isə tarazlıq halındakı qiymətlərdən fərqli qiymətlər alırlar və sistemin tarazlığa gəlmə prosesində bu saylar bərabərləşirlər.

Məlumdur ki, sistem tarazlığa gəldikdə termodinamik potensial azalır $dG < 0$. Sabit temperaturda və təzyiqdə

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (5.3)$$

və $n_1 + n_2 = const$ olduğunu nəzərə alsaq

$$(\mu_1 - \mu_2) dn_1 < 0 \quad (5.4)$$

olar. Buradan görünür ki, $\mu_1 > \mu_2$ olduqda $dn_1 < 0$, $\mu_1 < \mu_2$ olduqda isə $dn_1 > 0$ olur. Başqa sözlə, maddə seli kimyevi potensialı böyük olan fazadan kimyevi potensialı kiçik olan fazaya istiqamətlənmiş olur. Sistemin termodinamik tarazlıq halında termodinamik potensialın dəyişməsi $dG = 0$ olduğundan (5.3) ifadəsinə görə $\mu_1 = \mu_2$ olur, yəni fazalar tarazlıqda olduqda onların kimyevi potensialları bərabər olur.

Beləliklə, parametrlərin uyğun bərabərləşmə proseslərində istilik seli üçün temperaturun, qaz seli üçün təzyiğin oynadığı rolu maddə seli üçün kimyəvi potensial oynayır. İstilik seli temperaturu çox olan nöqtədən temperaturu az olan nöqtəyə yönəlir və bu proses temperaturlar bərabərləşdikdə dayanır. Qaz seli təzyiqi çox olan nöqtələrdən təzyiqi az olan nöqtələrə yönəlir və təzyiqlər bərabərləşəndə proses dayanır. Eləcə də maddə seli kimyəvi potensialı böyük olan fazadan kimyəvi potensialı az olan fazaya yönəlir və fazaların kimyəvi potensialları bərabərləşdikdə maddənin fazalararası keçməsi prosesi dayanır. Beləliklə, iki faza tarazlıqda olduqda onların temperaturu, təzyiqi və kimyəvi potensialları bərabər olur. Onda fazaların tarazlıq şərti

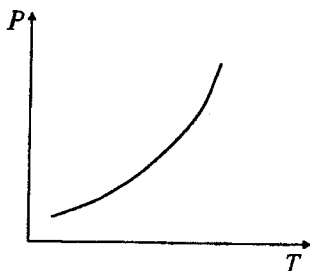
$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1(P, T) &= \mu_2(P, T) \end{aligned} \quad (5.5)$$

olar.

Bu ifadə, prinsipcə, kimyəvi potensialın ifadəsində argumentin birinin digəri ilə ifadə etməyə (məsələn, doymuş buxarın təzyiqinin temperaturdan asılılığını və ya ərimə temperaturunun təzyiqdən asılılığını) imkan verir. Tapılan əyrilər $P = f_1(T)$ və $T = f_2(P)$ tarazlıq əyrisi adlanır (şəkil 5.1).

$\mu_1(P, T)$, $\mu_2(P, T)$ konkret analitik ifadələrini bilmədən faza keçidi əyrisinin diferensial tənliyini tapmaq olar.

Tarazlıq şərti $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ göstərir ki, faza çevrilməsində kimyəvi potensial kəsilməz (sıçrayışsız) dəyişir. Lakin, ümumi halda kimyəvi potensialın molyar həcmə (V_M)



Şəkil 5.1. Tarazlıq əyrisi.

və molyavr entropiyaya (S_M) bərabər olan törəmələri

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_M$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_M$$
(5.6)

faza keçidində sıçrayışla (I fazanın molyar həcmi və molyar entropiyası II fazanın molyar həcminə və molyar entropiyasına bərabər olurlar) dəyişirlər.

$$V_M^I \neq V_M^{II}$$

$$S_M^I \neq S_M^{II}$$
(5.7)

Belə keçidlər I növ faza keçidləri adlanırlar. Faza keçidi sabit temperaturda baş verdiyindən məlum $dS = dQ/T$ düsturundan molyar keçid istiliyi (q) üçün

$$q = T(S_M^{II} - S_M^I)$$
(5.8)

alırıq. Bu ifadədən görünür ki, $S_M^{II} - S_M^I \neq 0$; $S_M^{II} \neq S_M^I$ şərti $q \neq 0$ şərtinə ekvivalentdir. Beləliklə, I növ faza keçidləri həcmnin sıçrayışla dəyişməsi və istilik udulması və ya ayrılması ilə müşayiət olunurlar. Belə keçidlərə cisimlərin aqrekat hallarının dəyişməsi (qaynama, ərimə və s.) misal ola bilər.

Faza keçidi əyrisində bir nöqtədən ona yaxın digər nöqtəyə keçdikdə (5.5) ifadəsinə görə

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P)$$
(5.9)

olar.

Təzyiqin asılı olmayan dəyişən, lakin temperaturun funksiyası olduğunu qəbul edib, (5.9) ifadəsinin hər iki tərəfini temperatura görə diferensiallasaq:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT} \quad (5.10)$$

alarıq. (5.10) ifadəsində (5.6) düsturundan istifadə etsək, faza keçidi əyrisinin diferensial tənliyini alarıq.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_M'' - S_M'}{V_M'' - V_M'} \quad (5.11)$$

(5.8) ifadəsindən istifadə etməklə bu tənliyi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_M'' - V_M')} \quad (5.12)$$

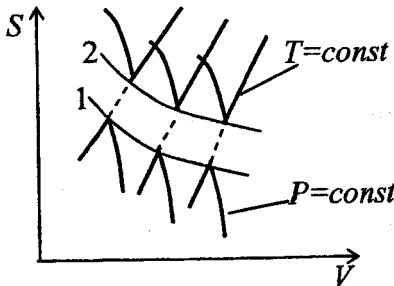
kimi yazmaq olar. Bu tənlik Klapeyron–Klauzius tənliyi adlanır. Klapeyron–Klauzius tənliyi tarazlıq əyrisi üzrə temperaturun dəyişməsi ilə təzyiğin dəyişməsini ifadə edir. Bu düsturu aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_M'' - V_M')}{q} \quad (5.13)$$

Bu düstur təzyiğin dəyişməsilə iki faza arasında (məsələn, donma və ya ərimə nöqtələri) keçid temperaturunun dəyişməsini təyin edir. Bu tənlikdən görünür ki, $q > 0$ (istilik udulması ilə gedən proses) və $V_M'' > V_M'$ olduqda $dT/dP > 0$ və $V_M'' < V_M'$ olduqda $dT/dP < 0$ olur. Başqa sözlə, həcm artması ilə gedən proseslərdə keçid temperaturu təzyiqlə artıqca artır (məs., mayelərin qaynaması) və əksinə, həcm azalması ilə gedən proseslərdə isə keçid temperaturu təzyiqlə artması ilə azalır. Alınan nəticələr Le-Şatilye prinsipi ilə tam uyğunluq təşkil edir. Məsələn, öz doymuş buxarı ilə tarazlıqda olan mayeyə baxaq. Təzyiqlə artıqca qaynama temperaturu artmalıdır. Bu halda buxarın bir hissəsinin mayeyə çevrilməsi hesabına təzyiqlə azalır, yəni sistem onu tarazlıqdan çıxaran təsirə əks təsir göstərir.

I növ faza keçidi əyrisinə P, T müstəvisində baxdıq və gördük ki, P, T intensiv kəmiyyətləri bu faza keçidlərində sıçrayışla yox, kəsilməz dəyişirlər.

İndi isə S, V dəyişənləri müstəvisində I növ faza keçidinin mənzərəsini keyfiyyətə nəzərdən keçirək. Şəkil 5.2-də S, V müstəvisində hər iki faza üçün izobarlar və izotermələr göstərilmişdir. Göründüyü kimi, 1 əyrisini təşkil

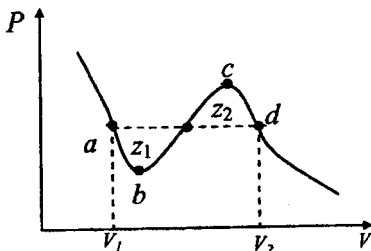


Şəkil 5.2. S, V müstəvisində izobarlar və izotermələr

növ faza keçidinə baxaq. Məlumdur ki, Van-der-Vaals tənliyi

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4.1)$$

müəyyən yaxınlaşmada eyni zamanda maddənin həm qaz, həm də maye halını xarakterizə edir. Bu tənliyin izotermi



Şəkil 5.3. Van-der-Vaals izotermi

edən nöqtələrdə faza keçidi baş verir. Entropiya və həcm sıçrayışla dəyişir (qırıq xətlər) və 2 əyrisində II fazanın izobar və izotermələri başlayır. 1 və 2 əyriləri arasında S və V -nin qiymətlərinin qadağan olunmuş zonası yerləşir.

Konkret Van-der-Vaals qazı modeli üçün S, T və P, V diaqramlarında I

şəkil 5.3-də göstərilmişdir. Əyrinin bir hissəsi ($abcd$) maddənin maye haldan qaz halına keçidini xarakterizə etməlidir. Lakin adi şəraitdə real faza keçidi $abcd$ əyrisi deyil, ad izobari üzrə baş verir. Göstərmək olar ki, faza tarazlığı tənliyi

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (5.14)$$

z_1 və z_2 sahələrinin bir-birinə bərabər olması şərti ilə ekvivalentdir (Maksvell qaydası). Doğrudan da, izotermik prosesdə görülən iş sərbəst enerjinin (F) (Helmholts sərbəst enerjisinin) azalmasına bərabər olduğundan $abcd$ izotermində görülən iş

$$A = \int_{abcd} PdV_M = F_M^I - F_M^{II} \quad (5.15)$$

olur. Digər tərəfdən mayenin və qazın kimyəvi potensiallarının bərabərliyi şərtindən ($\mu_1 = \mu_2$)

$$F_M^I + PV_M^I = F_M^{II} + PV_M^{II} \quad (5.16)$$

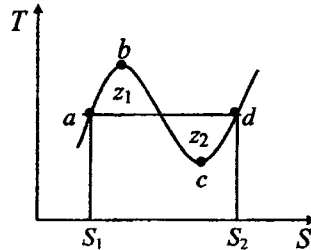
olar. (5.15) və (5.16) bərabərliklərinin müqayisəsindən

$$\int_{abcd} PdV_M = P(V_M^{II} - V_M^I) \quad (5.17)$$

alırıq. Göründüyü kimi, Van-der-Vaals əyrisi boyu inteqral ad izobarının altında yerləşən aV_1dV_2 düzbucaqlısının sahəsinə bərabər olur. Bu o deməkdir ki, z_1 və z_2 sahələri bir-birinə bərabərdir.

Beləliklə, P, V diaqramında həcmnin ($V_M^{II} - V_M^I$) sıçrayışını müşahidə edirik.

İndi isə maddenin maye haldan qaz halına keçidinə (Van-der-Vaals qazı üçün) T, S müstəvisində baxaq. Bu müstəvidə keyfiyyətə tapılmış izobar şəkil 5.4-də göstərilmişdir. Faza keçidi temperaturunu və entropiyanın sıçrayışını tapmaq üçün ad izotermi çəkək. Burada da z_1 və z_2 sahələrinin bir-birinə bərabər



Şəkil 5.4. T, S müstəvisində Van-der-Vaals izotermi

olduğunu göstərək. Entalpiyanın (H) diferensialının

$$dH = TdS + VdP \quad (5.18)$$

ifadəsindən görüldüyü kimi, izobarik proseslərdə sistmə gətirilən istiliyin miqdarı dQ onun dəyişməsinə bərabərdir. Ona görə də 1 mol qaz üçün $abcd$ izobarı üzrə Q

$$Q = \int_{abcd} TdS_M = H_M^II - H_M^I \quad (5.19)$$

olur. Digər tərəfdən mayenin və qazın tarazlıq halında onların kimyəvi potensiallarının bir-birinə bərabər olması $\mu_1 = \mu_2$ şərtinə əsasən

$$H_M^I - TS_M^I = H_M^II - TS_M^II \quad (5.20)$$

yaza bilərik. (5.19) və (5.20) bərabərliklərinin müqayisəsindən

$$\int_{abcd} TdS_M = T(S_M^II - S_M^I) \quad (5.21)$$

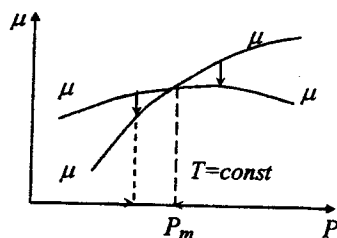
alırıq. Son nəticə göstərir ki, $abcd$ izobarının altındakı sahə adS_1S_2 düzbucaqlısının sahəsinə bərabərdir. Beləliklə, biz T, S müstəvisində I növ faza keçidi zamanı (mayenin qaz halına keçdiyi halda) entropiyanın ($S_M^II - S_M^I$) sıçrayışını müşahidə edirik.

Nəhayət, $\mu_1(T, P)$ və $\mu_2(T, P)$ əyrilərinin $T = const$ və ya $P = const$ olduqda kəsişməsinin xarakterinə baxaq. Kimyəvi potensialın törəmələri üçün

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_M > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V_M}{\partial P} \right)_T < 0 \quad (5.22)$$

şerti ödəndiyindən $T = const$ olduqda $\mu_1(P)$ və $\mu_2(P)$ əyriləri şəkil 5.5-də göstərilədiyi kimi olurlar.

Əyrilərin kəsişmə nöqtəsinin absisi (P_T) verilmiş T temperaturunda faza keçidində təzyiğin qiymətini göstərir. Tarazlıq halı termodinamik potensialın minimumuna uyğun olduğundan, təzyiğin $P > P_T$ qiymətlərinə kiçik molyar həcmə malik olan II faza, $P < P_T$ qiymətlərində isə böyük molyar həcmə malik I faza daha dayanıqlı olur. Şəkil 5.5-də şaquli kiçik vektorlar $P > P_T$ və $P < P_T$ hallarında faza keçidinin istiqamətini göstərir.



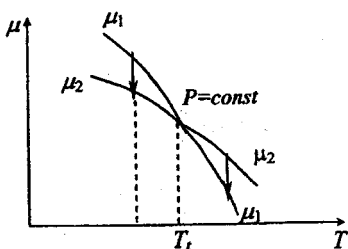
Şəkil 5.5. Fazaların kimyəvi potensiallarının təzyiqdən asılılığı

Beləliklə, sistemin təzyiqi artdıqda molyar həcmi böyük olan faza molyar həcmi kiçik olan fazaya keçir ki, bu da təzyiğin azalmasına gətirir. Faza keçidinin bu xassəsi məşhur Le Şatlye prinsipinin (sistemə olunan xarici təsir zamanı sistemdə elə proseslər baş verir ki, onlar xarici təsirin nəticəsini azaldır) təzahürüdür.

İndi isə $P = \text{const}$ olan halda kimyəvi potensialların $\mu(T)$ əyrilərinin kəsişməsinə baxaq. Bu halda kimyəvi potensialın törəmələri

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_M < 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P^M}{T} < 0 \quad (5.23)$$

olur. Burada C_P^M - sabit təzyiqdə molyar istilik tutumudur. Qeyd edək ki, termodinamikada entropiya müəyyən bir sabit dəqiqliyi ilə təyin olunduğundan onun işarəsi haqqında danışmaq mənasızdır. Lakin statistik fizikada isbat olunur ki, entropiya temperaturun mütləq sıfırdan böyük qiymətlərində müsbətdir. ($T > 0$, $S > 0$), mütləq sıfırda isə ideal kristallar üçün $S=0$ olur. Kimyəvi potensialların



Şəkil 5.6. Fazaların kimyəvi potensiallarının temperaturdan asılılığı

Şəhid nöqtəsindən sağda ($T > T_i$) birinci faza, solda ($T < T_i$) isə ikinci faza daha dayanıqlıdır. Qeyd edək ki, temperaturun artması zamanı II faza I fazaya çevrilir. Bu zaman keçid istiliyi (q) sıfırdan böyük olur.

$$q = T(S_M^I - S_M^{II}) > 0, \quad (5.24)$$

yeni proses istiliyin udulması ilə baş verir. Bu isə öz növbəsində temperaturun azalmasına səbəb olur. Beləliklə, biz Le Şatlye prinsipinə daha bir misal görürük.

İndi biz sistem tarazlığa gəldikdə, yeni hissəciklər bir fazadan digərinə keçdikdə kimyəvi potensialların bərabərləşməsinin mexanizmi haqqında qoyulan suala cavab verə bilərik. Gördük ki, ikifazlı sistemdə temperatur və təzyiq tarazlıq qiymətlərindən (P_T, T_i) kənara çıxdıqda hissəciklərin bir fazadan digərinə keçməsi bu kənara çıxmanı azaldır. Bu o deməkdir ki, fazaların tarazlığı dayanıqlıdır. Biz gördük ki, sistemin tarazlığa yaxınlaşması prosesində fazaların kimyəvi potensiallarının fərqi azalır və tarazlıq nöqtəsində bu fərq sıfır bərabər olur.

$P = \text{const}$ halı üçün $\mu_1(T)$ və $\mu_2(T)$ qrafikləri şəkil 5.6-da göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, I fazanın molyar entropiyası II fazanınkindən böyükdür.

Əyrilərin kəsişmə nöqtəsinin absisi verilmiş təzyiqdə faza keçidinin temperaturunu verir. Ke-

§ 5.2. Üç fazanın tarazlığı

Birinci və ikinci fazanın tarazlıq əyrisi P, T müstəvisində

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (5.25)$$

tənliyi ilə, ikinci və üçüncü fazanın tarazlıq əyrisi isə

$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T) \quad (5.26)$$

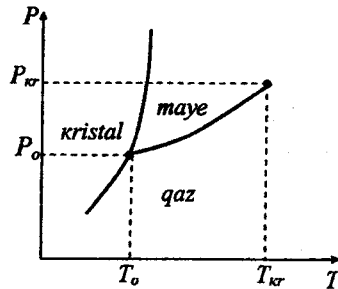
tənliyi ilə xarakterizə olunur. Əgər bu əyriilər (P_0, T_0) nöqtəsində kəsişirlərsə, onda bu nöqtədə

$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0) = \mu_3(P_0, T_0) \quad (5.27)$$

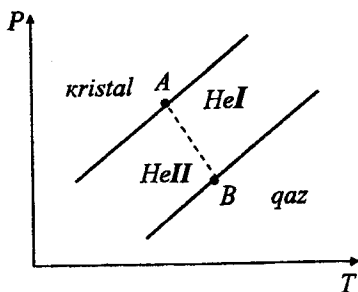
münasibətləri ödənilir və bu nöqtədə eyni zamanda maddənin üç fazası tarazlıqda olur. Diaqramda bu nöqtə üçlük nöqtəsi adlanır. Üçlük nöqtəsində birinci faza ilə ikinci fazanın, ikinci faza ilə üçüncü fazanın və birinci faza ilə üçüncü fazanın tarazlığını xarakterizə edən üç əyri kəsişir. Misal olaraq su üçün bu diaqram şəkil 5.7-də göstərilmişdir. Su üçün üçlük nöqtəsi $T_0 = 0,0078^\circ\text{C}$, $P_0 = 0,006 \text{ atm}$ parametrləri ilə xarakterizə olunur. Bu nöqtədə su, buz və su buxarı tarazlıqda olurlar.

Diaqramdan görünür ki, təzyiğin $P < P_0$ qiymətlərində buz qızdırıldıqda birbaşa buxar halına keçir, yəni sublimasiya edir. Temperaturun $T < T_0$ qiymətlərində təzyiği artırıdıqda buz əriyir, təzyiği azaltdıqda isə sublimasiya edir.

Üçlük nöqtəsi yalnız bərk, maye və qaz fazaları arasındakı tarazlığı deyil, həm də eyni zamanda iki kristallik və bir maye, iki kristallik bir qaz fazası və



Şəkil 5.7. Bərk, maye və qaz fazalarının tarazlıq əyriiləri



Şəkil 5.8. Maye heliumun faza diaqramı.

nəhayət, üç kristallik faza arasındakı tarazlığı da təsvir edə bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, təbiətdə olan cisimlərin içində helium bu baxımdan müstəsna hal təşkil edir. Maye, bərk və qaz helium heç bir vaxt eyni zamanda tarazlıqda olmurlar (şəkil 5.8).

Heliumun hal diaqramındakı AB əyrisi onun normal (HeI) və ifrataxıcı (HeII) maye fazaları arasındakı tarazlıq əyrisidir və o II növ faza keçidi əyrisidir.

Hal diaqramlarının bir neçə xüsusiyyətini qeyd edək. Maye qaz fazalarının tarazlıq əyrisi (P_b, T_b) böhran nöqtəsində qurtarır. Bu nöqtədə maddənin qaz və maye halları arasındakı fərq yox olur. Bərk və qaz fazalarının tarazlıq əyrisi bütün maddələr üçün (heliumdan başqa) koordinat başlanğıcına yaxınlaşır. Bərk və maye fazalarının tarazlıq əyrisi isə heç vaxt kəsişmir və sonsuzluğa gedir. Bu onu göstərir ki, bərk faza ilə (simmetrik faza) maye faza (simmetrik olmayan faza) arasındakı fərq heç bir vaxt aradan qalxmır.

§ 5.3. II növ faza keçidləri

Yuxarıda göstərildiyi kimi, I növ faza keçidlərində kimyəvi potensial kəsilməz dəyişir ($\mu_1 = \mu_2$), lakin onun $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_M$ və $(\partial\mu/\partial P)_S = -V_M$ törəmələri isə sıçrayışla dəyişir. Lakin elə faza keçidləri də mövcuddur ki, bu keçidlər zamanı kimyəvi potensialın birinci tərtib törəmələri kəsilməz ($S_M^I = S_M^{II}$, $V_M^I = V_M^{II}$), ikinci tərtib törəmələri isə

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_M}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P^M}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V_M}{\partial T}\right)_P \quad (5.28)$$

sıçrayışla dəyişirlər. Bu cür keçidlər II növ faza keçidləri adlanırlar. Beləliklə, II növ faza keçidlərində həcm sıçrayışla dəyişmir, istilik udulmur və ayrılmır, lakin sıxılma əmsalı, istidən genişlənmə əmsalı və istilik tutumu sıçrayışla dəyişir. II növ faza keçidləri əksər hallarda cismin simmetriyası ilə əlaqədar olan xassələrinin sıçrayışla dəyişməsi ilə bağlıdır. Təcrübə göstərir ki, faza keçidi nöqtəsində cismin simmetriyasının sıçrayışla dəyişməsi çox kiçik sayda atomların çox kiçik məsafələrdə yerdəyişməsi ilə bağlıdır. Elə ona görə də bu kiçik yerdəyişmələrə nə enerji sərf olunur, nə də həcm sıçrayışla dəyişir. I növ faza keçidləri üçün (5.12) Klapeyron–Klauzius tənliyini II növ faza keçidlərində əvəz edə bilən tənliyi asanlıqla almaq olar.

Bir fazadan digərinə keçdikdə kimyəvi potensialın $\Delta\mu$ sıçrayışının qiymətini dP və dT -yə görə ikinci tərtib hədd dəqiqliyi ilə yazmaq.

$$\begin{aligned} \Delta\mu = & \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \right] dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T \right] (dP)^2 + \\ & + \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} \right) \right] dP dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P \right] (dT)^2 \end{aligned} \quad (5.29)$$

və ya

$$\begin{aligned} \Delta\mu = & [V_M] dP - [S_M] \cdot dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \\ & + \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \right] dT \cdot dP - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2 \end{aligned} \quad (5.30)$$

II növ faza keçidi zamanı $[V_M] = 0$, $[S_M] = 0$ olduğundan

$$\Delta\mu = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \right] dP \cdot dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2 \quad (5.31)$$

olar. Faza tarazlığı əyrisi boyunca $\Delta\mu = 0$ olduğunu nəzərə alsaq

$$0 = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \right] dP \cdot dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2 \quad (5.32)$$

yaza bilərik.

Axırıncı bərabərlik tarazlıq əyrisinin diferensial tənliyi. dP/dT -nin yeganə olması üçün (5.32) kvadrat tənliyinin determinantı sıfıra bərabər olmalıdır.

$$[C_P] \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial P} \right)_T \right] + T \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \right]^2 = 0 \quad (5.33)$$

Faza keçidi əyrisi boyunca dP/dT üçün (5.33)-dən bir-birinə ekvivalent olan iki ifadə almaq olur:

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{\left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \right]}{\left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial P} \right)_T \right]} = - \frac{C_P}{T \left[\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \right]} \quad (5.34)$$

Bu (5.33) və (5.34) ifadələri Erenfest tənlikləri adlanır.

§ 5.4. Çoxkomponentli sistemlər. Fazalar qaydası

İndiyə qədər biz bir neçə fazadan təşkil olunmuş fiziki qeyri-bircins, lakin kimyəvi bircinsli sistemlərdə termodinamik tarazlığı nəzərdən keçirdik. İndi isə bir neçə komponentdən ibarət mürəkkəb kimyəvi tərkibə malik sistemlərə

baxaq. İki-komponentli binar sistemə düzün suda məhlulu misal ola bilər. Belə sistem bir fazalı (homoqen, fiziki bircinsli) iki komponentli sistemdir. Əgər məhlul doymuş məhlul olarsa və onda düzün kristalları varsa, sistem ikifazlı iki-komponentli sistem olar. Su (istər maye, istər qaz, istər bərk) iki elementdən təşkil olunduğuna baxmayaraq kimyəvi nöqteyi-nəzərdən bir komponentli sistemdir. Əgər su elektrolizə məruz qalsa, onda o artıq binar sistem olacaqdır, çünki sistemdə suyun miqdarı ilə yanaşı hidrogenin və oksigenin də ayrılıqda miqdarları göstərilə bilər.

Beləliklə, əvvəlki paraqrafın nəticələrini ümumiləşdirərək n komponentdən və r fazadan ibarət sistemin tarazlıq tənliklərini yazmaq olar. Qeyd edək ki, bu paraqrafda səth enerjisinin mövcudluğu ilə bağlı səth effektlərini nəzərə almayacağıq.

Sistemin mexaniki tarazlığı (fazalar arasındakı sərhədin dəyişməzliyi) bütün fazalarda təzyiqlə eyni olmasını tələb edir. Ona görə də bütün sistem bir təzyiqlə (P) xarakterizə olunur. Termik (istilik) tarazlıq isə bütün fazaların temperaturunun eyni olmasını tələb edir. Deməli, bütün sistem eyni T temperaturu ilə xarakterizə olunur.

İndi müxtəlif və r fazadan ibarət olan sistemin kimyəvi tarazlıq (bir fazadan digər fazaya və əksinə keçən hissəciklərin sayının sabitliyi) şərtini müəyyənləşdirək.

Sistemdə asılı olmayan komponentlərin sayı n olsun. Bu halda hər bir fazada, ümumiyyətlə desək, bütün maddələr var. Onda hər bir faza təzyiqlə, temperatur və n kimyəvi potensialla xarakterizə olunacaqdır. Bir komponentli sistemdə artıq bizə məlumdur ki, kimyəvi tarazlıq şərti təzyiqlə, temperatur və kimyəvi potensialların bərabərliyindən ibarətdir.

Aydınır ki, çox komponentli sistemdə fazaların tarazlıq şərti onların temperaturlarının, təzyiqlərinin və hər bir komponentin fazalarda kimyəvi potensiallarının bərabərliyindən ibarət olacaqdır. Tutaq ki, bütün fazalarda təzyiqlə P , temperatur T -dir.

Onda bir komponentli sistem üçün (5.5) tarazlıq şərtini ümumiləşdirsək (müxtəlif fazalara və komponentlərə aid olan kimyəvi potensialları fərqləndirmək üçün kimyəvi potensiala iki rəqəm yazacağıq: onlardan yuxardakı indeks (rum rəqəmi) fazanı, aşağıdakı indeks (ərəb rəqəmi) komponenti göstərir).

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^r \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^r \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \dots = \mu_n^r \end{aligned} \quad (5.35)$$

$n(r-1)$ sayda kimyəvi tarazlıq tənliklər sistemini alırıq. Bu potensiallardan hər biri $n+1$ sayda asılı olmayan dəyişənlərin funksiyasıdır. Bunlar P , T və götürülən fazada $n-1$ sayda komponentlərin konsentrasiyalarıdır.

Əslində hər hansı konkret məsələni həll etmək üçün bütün komponentlərin bütün fazalarda kimyəvi potensialları məlum olmalıdır. Lakin bu potensialların konkret ifadəsini bilmədən də fazaların tarazlıqlarının çox vacib qanunauyğunluqlarını müəyyənləşdirmək olar.

P və T -ni də nəzərə almaqla (5.35) tənliklərində məchulların sayı $2+r(n-1)$. Bu tənliklərin həlli olması üçün onların sayı hər halda məchulların sayından çox olmamalıdır, yəni

$$n(r-1) \leq 2+r(n-1),$$

Buradan

$$r \leq n+2 \quad (5.36)$$

olur. Beləliklə, bir-birindən asılı olmayan n -komponentdən ibarət olan sistemdə eyni zamanda maksimum $n+2$ sayda faza tarazlıqda ola bilər. (5.36) ifadəsi *Gibbsin fazalar qaydası* adlanır. Fazalar qaydasından xüsusi hal olaraq alınır ki, təmiz maddənin, yəni $n=1$ olduqda, maksimum üç fazası bir-birilə tarazlıqda ola bilər.

Əgər fazaların r sayı $n+2$ -dən azdırsa, onda (5.35) tənliklərində $n+2-r$ dəyişənlər ixtiyari qiymətlər ala bilər. Başqa sözlə, $n+2-r$ dəyişənlərdən hər biri tarazlığı pozmadan ixtiyari dəyişə bilər. Tarazlığı pozmadan ixtiyari dəyişə bilən dəyişənlərin sayı sistemin *termodinamik sərbəstlik dərəcəsinin sayı* adlanır. Əgər onu f hərfi ilə işarə etsək, onda fazalar qaydasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$f = n + 2 - r \quad (5.37)$$

Aydındır ki, f sıfırdan kiçik ola bilməz. Əgər fazaların sayı mümkün ola biləcək maksimal qiymət $n+2$ -yə bərabərdirsə, onda $f=0$ olar, yəni (5.35) tənliklərində bütün dəyişənlər müəyyən olunublar, onlardan heç birini tarazlığı pozmadan və fazalardan hər hansını yox etmədən dəyişmək olmaz.

Əgər $r=1$ (yəni bir fazadan ibarət sistem) olarsa, onda $f=2$ olar və sərbəst dəyişə bilən parametrlər temperatur və təzyiq olurlar. Əgər sistem ikifazalıdırsa ($r=2$), onda $f=1$ olar. Bu o deməkdir ki, P və T dəyişənlərdən yalnız biri ixtiyari (sərbəst) dəyişə bilər. Bu iki fazanın tarazlıq əyrisi üzərindəki nöqtələrə uyğun gəlir.

Doğrudan da, faza keçidi əyrisində temperatur təzyiqin və əksinə təzyiq temperaturun funksiyası olur. Məsələn, əgər söhbət qaz və maye arasındakı tarazlıqdan gedirsə, doymuş buxarın təzyiqi temperaturun funksiyasıdır.

$P_{doy.} = f_1(T)$, əgər sistemdə maye və bərk fazalar tarazlıqdadırsa ərimə temperaturu təzyiqin funksiyası olur $T_{ər.} = f_2(P)$.

Nəhayət, əgər $r = 3$ olarsa $f=0$ olar və bu, üçlük nöqtəsinə uyğun gəlir və bu nöqtədə hər iki parametr (P_0, T_0)

$$P_0 = f_1(T_0), \quad T_0 = f_2(P_0) \quad (5.38)$$

tənlikləri ilə təyin olunan müəyyən qiymətlər alırlar. Dörd fazanın ($r = 4$) tarazlıqda olması prinsipə mümkündür (məsələn, maye, qaz və iki bərk fazanın tarazlığı), lakin Gibbsin fazalar qaydası belə bir tarazlığı qadağan edir.

VI FƏSİL

Suyun strukturu və xassələri

§ 6.1. 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 rolunu oynayan 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 gö-

rə, ümumdünya materiyası olan və bədənımızdə 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 temperaturlarda ($T=4,2$ 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 mayələrin, ərmiş me-

talların, mayeləşmiş təsirsiz qazların və s. xassələrinin həmin amillərdən asılı olaraq dəyişməsindən fərqlənir. Sudan başqa digər mayelərdə 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.

§ 6.2. Suyun fiziki xassələri

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

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

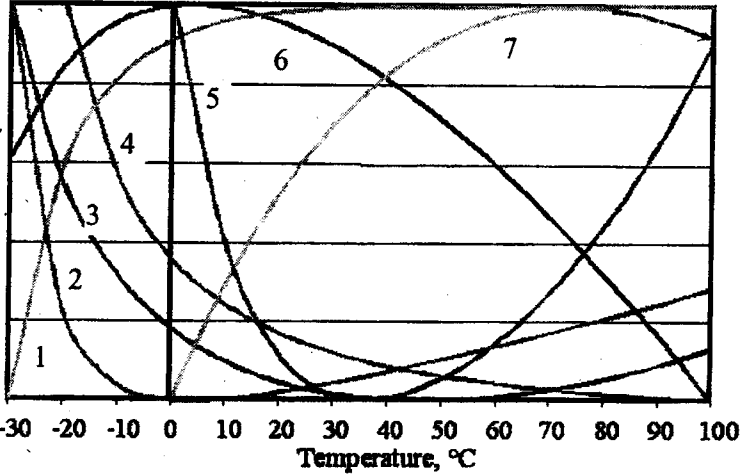
7. Suyun istidən genişlənmə əmsalı kiçikdir.

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 ($46,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) vardır.

10. Suda səsin sürətinin temperaturdan asılılığında maksimum ($73\text{ }^{\circ}\text{C}$) müşahidə olunur.

Suyun bezi termodinamik parametrlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 6.1-də verilmişdir.

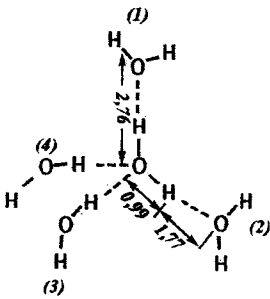


Şəkil 6.1. 1-özlülüyün təzyiqa görə dəyişməsi; 2- istidən genişlənmə; 3-sıxılma; 4-özlülük; 5-xüsusi istilik tutumu(C_p); 6-sıxlıq; 7-səsin sürəti

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 6.1-də göstərilmişdir.

Maye suyun strukturunun öyrənilməsində sabit təzyiqa buzun strukturuna istinad etmək olar. Buzda su molekulları bir-birilə hidrogen rabitəsi ilə birləşərək tetraedr əmələ gətirirlər (şəkil 6.2).

Maye	$t_{\text{er}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{qay}}, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{kal/q}$
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 anqstromlə verilmişdir.

Belə ki, buz əridikdən sonra sıxlıq artaraq 4°C -də maksimumdan keçir (şəkil 6.1, 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 sututurın 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 təzyiqlik artdıqda həcm azalması da temperaturdan qeyri-adi asılılıqdır (şəkil 6.1, 3 əyrisi).

Adətən, temperatur artdıqca mayelərin sıxılması artır. Yuxarı temperaturalarda mayelərin sıxlığı az olur və onları sıxmaq asan olur. Suyun sıxılmasının temperaturdan bu cür normal asılılığı yalnız yüksək temperaturalarda müşahidə olunur. Aşağı temperaturalarda 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 temperaturalarda 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 temperaturalara uyğun gəlir.

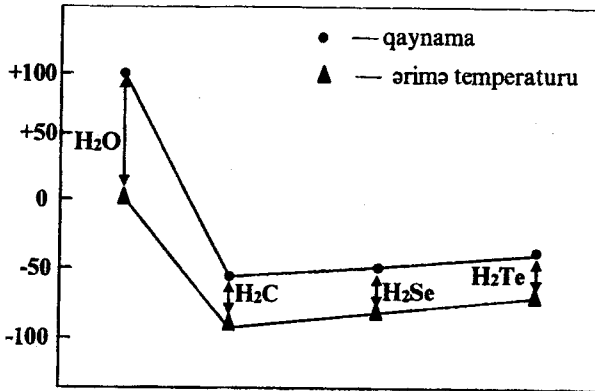
İndi isə suyun istilik tutumunun temperaturdan asılılığından müşahidə olunan ən böyük anomallığa baxaq (şəkil 6.1,5 əyrisi). Əksər hallarda kristal əridikdən sonra maddə-

nin istilik tutumu çox az (~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 dəyişmişir. 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.

§ 6.3. Hidrogen rabitəsi

İstənilən maddənin quruluşu yeni 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 mayelərin, yəni Mendeleev cədvəlindəki VI qrup elementlərinin hidridlərinin ən sadə xassələrini suyun xassələri ilə müqayisə etsək (şəkil 6.3)



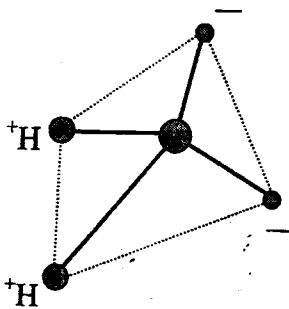
Şəkil 6.3. Suyun və onun analoqlarının ərimə və qaynama temperaturları

görerek ki, onun erime və qaynama temperaturuna uyğun gələn nöqtələr səlis əyridən kənarında 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 edilmişdir.

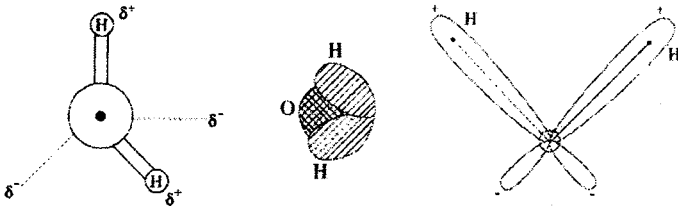
Su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsi onlarda elektron sıxlığının özünəməxsus paylanması nəticəsində meydana çıxır. Su molekullarının bir-birini güclü cəzb etməsi hər bir su molekulunun quruluşu ilə bağlıdır (şəkil 6.4). Su molekulunun həndəsi quruluşu geniş tədqiq olunmuşdur və çox sadədir. Molekulun həndəsi quruluşu dedikdə onu əmələ gətirən atomlar arasındakı rabitələrin uzunluğu və valent bucaqları nəzərdə tutulur. Su molekulu əmələ gələrkən iki hidrogen atomunun hər birinin $1s$ elektron buludu ilə oksigen atomunun $2p_y$ və $2p_z$ atom orbitlərinin hibridləşməsindən alınan elektron 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 6.5). Elektromənfiliyi 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 protonlaşır.



Şəkil 6.4. Su molekulunda yüklərin paylanması.

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 6.5).



Şəkil 6.5. S molekulunun fəza quruluşu

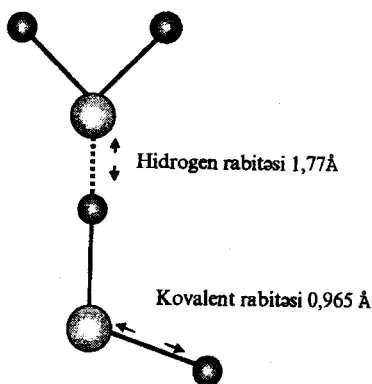
Su molekulunda yüklərin yuxarıda qeyd olunan sürüşməsi və dipol momentinin yaranması nəticəsində bir molekulun oksigen atomunda cəmlənən mənfi yüklə digər su molekulunun hidrogen atomunda yaranmış müsbət yük arasında cazibə nəticəsində hidrogen rabitəsi yaranır (şəkil 6.6).

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

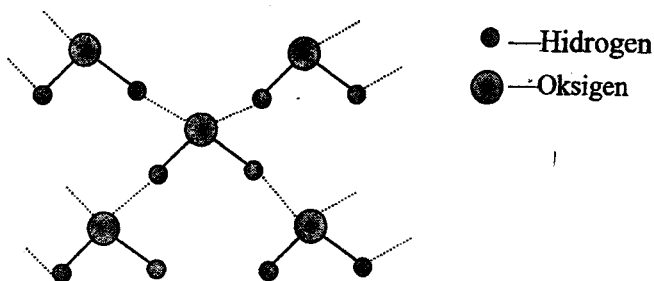
Su molekulunda hidrogen atomu oksigen atomu ilə kovalent rabitə əmələ gətirir və bu rabitənin enerjisi ~ 470 kkal/mol tərtibindədir. Lakin həmin hidrogen atomu, digər qonşu su molekulunun oksigen atomu ilə də qarşılıqlı təsir-

də olur. Bu rabitənin bir hissəsi, ~90%-i elektrostatik, digər hissəsi (~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÷2 tərtib kiçik olub, 5÷10 *kcal/mol* intervalında də-yişir. Su molekulları kəsilməz xotik istilik hərəkətində olduqlarından hidrogen rabitələri daim qırılır və yenidən yaranırlar. Hidrogen rabitəsinin yaranma müddəti 1÷20 *psan*, qırılmış rabitənin yaşama müddəti isə ~0,1 *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 6.7).

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



Şəkil 6.6. Hidrogen rabitəsinin yaranması



Şəkil 6.7. Suyun tetraedrik quruluşun sxemi

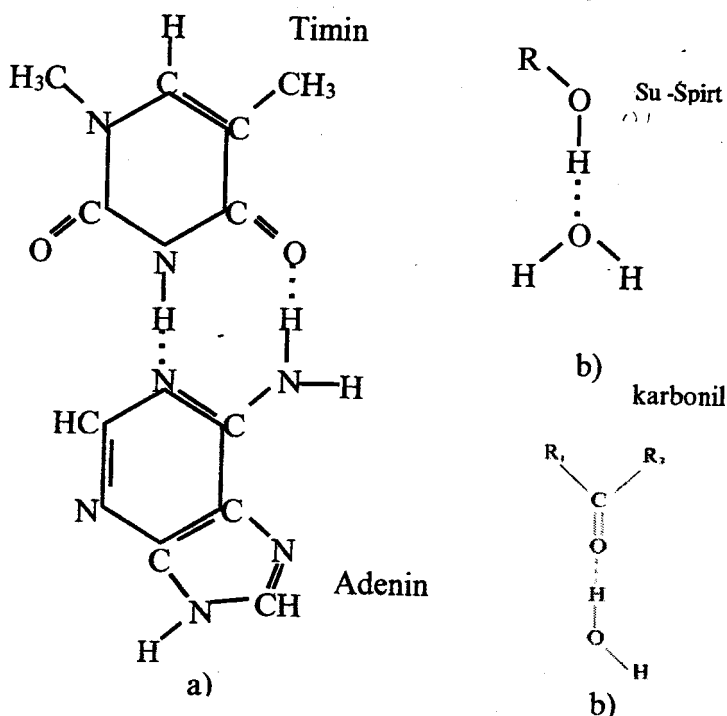
Hidrogen rabitəsinin enerjisi, yeni bir rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerji ($4\div 5$ kkal/mol) kovalent OH rabitəsinin enerjisindən çox kiçik olmasına baxmayaraq, hidrogen rabitələrinin çox sayda olması suyun dayanıqlı quruluşa malik olmasını təmin edir. Maksimal elektrostatik cazibə enerjisinə uyğun olan oriyentasiya zamanı sistem maksimal möhkəmliyə malik olur. Başqa sözlə, hidrogen rabitəsi müəyyən istiqamətlənmə ilə xarakterizə olunur. Buna misal olaraq güclü və zəif olan iki cür oriyentasiyalanmış (yönelmiş) hidrogen rabitələrini göstərmək olar.

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

Hidrogen rabitəsinin daha bir özünəməxsus xüsusiyyətini qeyd etmək vacibdir. Hidrogen rabitələri kooperativ xarakter daşıyır, yeni əgər bir molekul digər bir molekul ilə hidrogen rabitəsində iştirak edirsə, həmin molekulun başqa molekullarla hidrogen rabitəsi yaratması daha asan olur. Dörd hidrogen rabitəsi ilə dörd digər molekul əhatə olunan su molekulları bir yerə toplaşaraq statistik və energetik nöqtəy-nəzərdən mümkün olan klasterlər yaradırlar. Hidrogen rabitələri zənciri kooperativ xarakterə malik olduğundan, birinci rabitənin qırılması çətin olur, yeni 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 və rabitələr arası bucaqların qiymətini xarakterizə edərsə, “qüvvə” quruluşu molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin və sistemdəki müxtəlif hissəciklərin enerjisini xarakterizə edir.

Qeyd edək ki, hidrogen rabitələri yalnız su üçün xarakterik olmayıb, istənilən elektromənfı atomla (əksər hallarda oksigen və azotla) eyni bir və ya başqa molekulda digər elektromənfı atomla kovalent birləşmiş hidrogen atomu arasında da yarana bilər. Şəkil 6.8-də göstərilən misallarda hidrogen rabitəsi yaranan zaman hidrogen atomu iki elektromənfı atom arasında qeyri-simmetrik yerləşir. Hidrogen atomu ilə kovalent rabitə yaradan atom bu hidrogen atomunun donoru, digər molekulun elektromənfı atomu isə onun

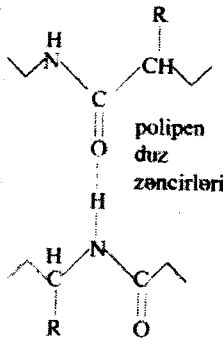


Şəkil 6.8. Bioloji sistemlərdə hidrogen rabitəsinin yaranması

akseptoru rolunu oynayır. Elektromənfiliiyi böyük olan atomlarla kovalent rabitedə olan hidrogen atomu həmişə müsbət effektiv yük daşıyaraq hidrogen rabitəsi yaratmaq qabiliyyətinə malik olduqları halda, karbon atomları ilə kovalent rabitedə olan hidrogen atomları hidrogen rabitəsi yaratmaq qabiliyyətinə malik deyillər.

Hidrogen atomlarından biri oksigen atomu ilə kovalent rabitedə olduğundan butil spirtinin bir molekulu (C_4H_9OH) onun digər molekulu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilər, lakin bütün hidrogen atomları karbonla birləşmiş butan molekulu (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.

Hidrogen rabitələri bioloji sistemlərdə də geniş yayılmışdır və çox mühüm rol oynayırlar. Bir sıra bioloji vacib hidrogen rabitələri şəkil 6.9-da göstərilmişdir.



q)

Şəkil 6.9. Polipen duz zəncirlərində hidrogen rabitəsi.

§ 6.4. 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 molekullararası hidrogen rabitələrinin olmasıdır.

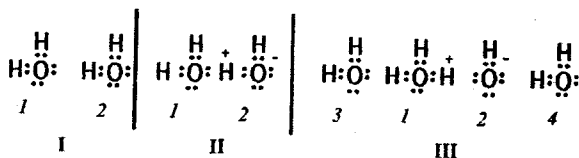
Suyun strukturu haqqında müasir təsəvvürlərin əsası maye suyun iki strukturlu modelini irəli sürmüş Bernal və Faulerın işlərində qeyd olunmuş və sonralar isə çoxlu tədqiqatçılar tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Bernal və Faulerə görə suda bir-biri ilə hidrogen rabitələri vasitəsilə birləşmiş çoxlu sayda 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 beşbücaqlıdan ibarət olan on iki üzünün 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 mayədə molekul-

ların 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.

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 müntəzəmlik itir. Şəkil 6.10-da Frenk və Venin təklif etdikləri model verilmişdir.



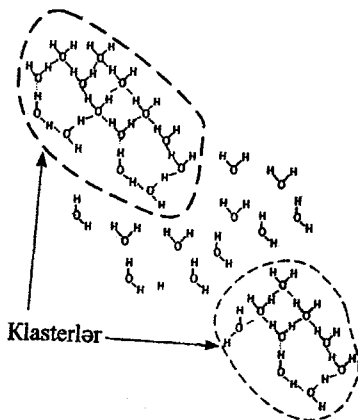
Şəkil 6.10. Hidrogen rabitələri ilə birləşmiş su molekulları arasında rezonans.

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 mütəhərrikliliyini və onun kiçik özlülüyə malik olmasını başa düşməyə imkan verir.

Klasterlərdə su molekulları arasında mövcud olan hid-

rogen 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 6.11-də verilmişdir.

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



Şəkil 6.11. İki klasterlərarası oblast rabitədə olmayan su molekulları ilə doldurulmuşdur

nın qiyməti ilə məhduddur. Hidrogen 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 müddə hidrogen körpüçüklərinin 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 buzdən 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.

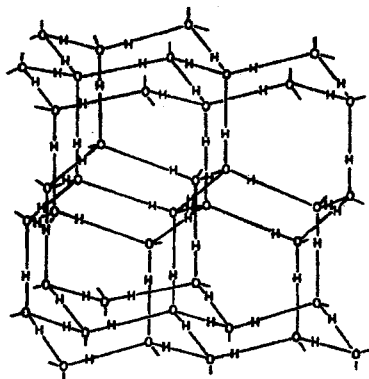
Heyger və başqaları maye suyun strukturu haqqındakı mövcud təsəvvürlərdən istifadə edərək, belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, otaq temperaturunda maye suda hidrogen rabitələrinin fluktuasiya edən fəza toru mövcuddur. Bu tora tetraedrik strukturla təsvir edilən lokal oblastlar müşahidə olunur, lakin buraya 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.

§ 6.5. Buzun strukturu

Hər bir su molekulunun ətrafındakı hidrogen rabitələrinin əvvəlki paragrafda 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 6.12-də göstərilmişdir. Bu quruluş hidrogen rabitələri torundan ibarətdir. Bu torun düyünlərində su molekulları yerləşir, bu torun özü isə hidrogen rabitələrindən təşkil olunur. Torun hər bir düyünündə dörd hidrogen rabitəsi bir-

leşir. Buna görə də həmin toru dördkoordinasiyalı tor adlandırmaq olar. Tordakı rabitələr arasındakı bucaqlar tetradrik bucağa bərabərdir. Bu səbəbdən də həmin tor tetradrik tor adlanır. Eyni zamanda şəkildən görüldüyü kimi, fəza toru tərəfləri əyilmiş altıbucaqlılardan təşkil olunduğu üçün o heksaqonal tor (1h buz) adlanır.

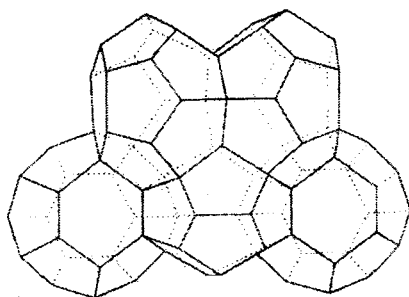


Şəkil 6.12. Buz-I-in strukturu

Molekulların qablaşması buzun quruluşunun xarakterik xüsusiyyətidir. Əgər su molekullarını küre şəklində təsəvvür etsək, onda onların sıx qablaşması zamanı hər kürənin ətrafında on iki qonşu küre yerləşirdi. 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 həcmələri mövcudluğu belə quruluşun dayanıqsız olmasına gətirməlidir. Məsələn, buzu xarici təzyiqlə sıxdıqda hidrogen rabitələri torunun dağılmasını, quruluşun boş həcmələrinin tordan qopan molekullarla dolmasını gözləmək olardı. Əslində isə hidrogen rabitələrinin toru dağılmır (qırılmır), yalnız yenidən qurulur və təzyiqlə artıqda adi heksaqonal buz (1h) öz quruluşunu dəyişir.

Hal-hazırda buzun yüksək təzyiqlərdə on dayanıqlı quruluşu məlumdur. Onların hamısında dörd koordinasiyalı hidrogen rabitələri toru vardır, yeni 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 6.13-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 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.



Şəkil 6.13. Buz-III-ün strukturu

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 molekulları 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 analogi torlardan fəza periodikliyinə ol-maması 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 tor-da rabitələrarası bucaqlar θ_T tetraedrik bucaqdan kristallarda olduğu kimi müəyyən qanunauyğunluqla yox, təsadüfi qay-dada fərqlənirlər. Kristalda (buzda) hər bir molekulun ətra-fındakı qonşu molekullar eyni qaydada düzülükleri halda, suda hər bir molekulun əhatəsində molekullar təsadüfi qay-dada düzülüşlər. Bu səbəbdən də təsadüfi torun quruluşu-nu rentgen quruluş analizi vasitəsilə müəyyənləşdirmək ol-mur. Deməli, suyun quruluşunu, yəni bütün molekulların vəziyyətini təcrübi olaraq təyin etmək mümkün deyil. Ona görə də hal-hazırda tədqiqatçılar suyun quruluşunu müəy-yənləşdirmək üçün digər metodlardan və hər şeydən əvvəl, modelləşdirmə metodlarından istifadə edirlər.

§ 6.6. Suyun strukturu və xassələrindəki anomallıqlar

Beləliklə, əvvəlki paragraflarda gördük ki, suyun qu-ruluşunun real mənzərəsi təsadüfi dörd koordinasiyalı hid-rogen 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 uzunluqla-rının 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 tempera-turlarda suyun quruluşu daha nizamlıdır, yəni fəza torunda hidrogen rabitələri arasında qalan bucaqlar θ_T tetraedrik

bucaqdan az fərqlənirlər. 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 (1*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 konfigurasiyadan 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 (1*h*) 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 dəyiş-

dikdə əsas rolu 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 mayələr 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 artıqca hidrogen rabitələri qırılmayaraq özünün konfigurasiyasını tədricən dəyişir.

§ 6.7. Klaster növlü hidratlar

Hidrogen rabitələri torunun müxtəlif quruluş imkanları daha çoxdur və yalnız buzun on müxtəlif quruluş formaları və suyun təsadüfi kvazitetradrik toru ilə kifayətlənmək olmaz. Şəkildə suyun fəza torunun düzgün dodekaedrik formasında hipotetik elementi göstərilmişdir. Beşbucaqlının tərəfləri arasındakı bucaq 108° olub θ_T tetradrik 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 çatışmazlığı dodekaedrik boşluqları uyğun ölçülü özgə hissəciklərlə, məsələn, ksenonla və ya metanla doldurmaqla aradan qaldırmaq olar. Qeyd edək ki, doğrudan da belə birləşmələr təbiətdə mövcuddur. Belə birləşmələr daxil edilmiş və ya klaster hidratlar adlanırlar. Belə klaster quruluşları kifayət qədər yuxarı temperaturlarda əriyən kristallar əmələ gətirirlər.

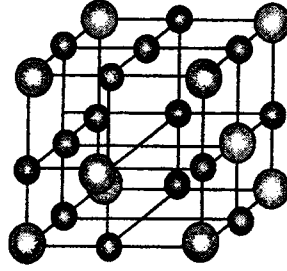
Lakin düzgün dodekaedrləri elə qablaşdırmaq mümkün deyil ki, onlar bütün fəzanı doldurmuş olsunlar. Ona görə də klaster kristallarda dodekaedrik boşluqlarla on dörd üzlü formalı boşluqların kombinasiyası götürülür. Belə sistemdə on iki beşbucaqlı izlərlə yanaşı iki dənə altıbucaqlı üz də olacaqdır. Onlar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

Metanın klaster hidratı adi təzyiqlərdə çox kiçik temperaturlarda 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 olurlar. 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 molekullar və onların müxtəlif fraqmentləri də ola bilər. Belə molekullar artıq ayrıca götürülmüş kiçik boşluqlara yerləşə bilmədiklərindən bir neçə qonşu boşluqlarda yerləşərək tamamilə başqa quruluşlu kristallar əmələ gətirirlər. Bunun üçün özgə molekullar 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 molekullara xasdır.

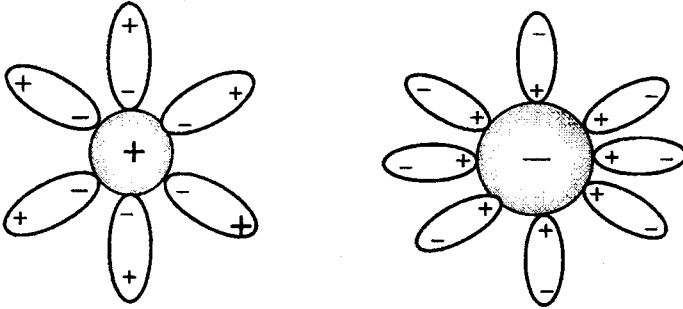
§6.8. Su qeyri-adi həlledicidir

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 olmur. 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 6.14).



Şəkil 6.14. $NaCl$ kristallının strukturu

$NaCl$ kristalı suya daxil olduqda suyun bipolyar molekulları Na^+ və Cl^- ionlarını özlərinə cəzb edərək onları qəfədən qoparırlar. Nəticədə bu ionlar hidratlaşmış halda tədricən məhlula keçirlər (şəkil 6.15).

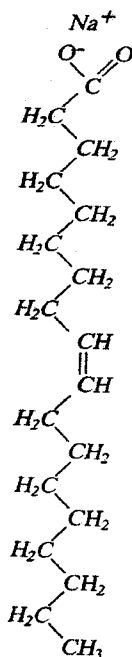


Şəkil 6.15. İonların hidratlaşması

Tərkibində su ilə qarşılıqlı təsire 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 daxildir. Bu maddələrin suda həll olması su molekullarının şəkərlərin və spirtlərin hidrosil, aldehidlərin və ketonların karboksil qrupları ilə hidrogen rabitələri yaratması ilə əlaqədardır.

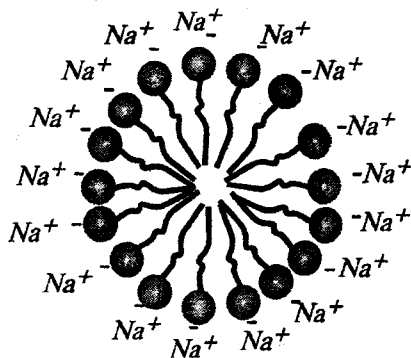
Suda dispersiyaya uğrayan tərkibinə həm hidrofob, həm də hidrofil qruplar daxil olan maddələr hesab olunur. Hidrofillik və hidrofobluq, ümumiyyətlə, maddələrin və onların səthlərinin dispers mühit olan su ilə molekulyar qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyini xarakterizə edir. Hidrofillik verilmiş maddənin 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 həll olma 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 6.16).



Şəkil 6.16.
Natrium-oleat

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 mənfi yüklənmiş hidrofilyar karboksil qrupları və sudan aralanan (gizlənen) hidrofob, qeyri-polyar karbohidrogen zənciri daxil olan aqreqatlar əmələ gəlir (şəkil 6.17).

Mitsellər adlanan bu növ aqreqatlar mənfi yükləndiklərindən və bir-birini itələdiklərindən suda asılmış halda bərabər paylanırlar. Belə aqreqatlarda (mitsellərdə) qeyri-polyar hidrofob qrupların xarakte-



Şəkil 6.17. Mitselin əmələ gəlməsi

rik yerləşməsi onları əhatə edən su molekullarının bir-biri və həllolan maddənin hidrofilyar karboksil qrupları ilə hidrogen 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 təsirləridir və su molekullarının bir-biri və polyar qruplarla mümkün qədər çox hidrogen rabitələri ya-

ratmaq 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 molekulu suya daxil etdikdə su bu molekulu yaxın ətrafında strukturlaşır, başqa sözlə sistemdə tarazlıq entropiyası kiçik olan buzaoxşar quruluşa yaxınlaşır. Bunu asanlıqla başa düşmək olar. Doğurdan da, buzabənzər quruluş nisbətən çox seyrek və kiçik koordinasiya ədədinə malik olduğundan karbohidrogen molekulu onun quruluşundakı boşluqlara molekulları arasında hidrogen rabitələri olmayan maye suyun quruluşuna nisbətən daha asanlıqla daxil olur. Bu zaman karbohidrogen molekulu qonşu olan su molekullarının koordinasiya ədədi artır və su molekulu–su molekulu rabitələri saxlanılmaqla zəif karbohidrogen molekulu–karbohidrogen molekulu rabitəsi qırılır. Sonra isə güclü karbohidrogen molekulu–su molekulu 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 molekulu yerləşdirilməsi yeni energetik əlverişli kontaktın yaranması ilə nəticələnir.

Bu zaman böyük enerjili su–su kontaktı energetik cəhətdən əlverişli olan karbohidrogen rabitəsi ilə əvəz olunur. Ona görə də karbohidrogenlər suya daxil edildikdə onlar suyun daha strukturlaşmış oblastlarında həll olaraq sistemin

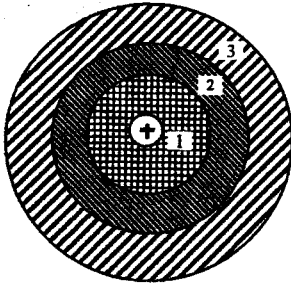
entropiyasını azaldılar. Yuxarıda qeyd olunan mülahizələr hidrofob effekt və hidrofob qarşılıqlı təsirlər adlanan proseslərin nəzəri əsasını təşkil edirlər.

Həllolan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün solvatasiya (həlledici su olduqda hidratisiya) 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, yeni 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, hidratisiya zamanı sistemdə: 1) ionların ola biləcəyi həcm azalması, 2) ionun ətrafındakı bir və ya bir neçə örtük layının yürüklüklərinin azalması, 3) ionun elektrik sahəsinin təsiri ilə suyun polyarlaşması hesabına sistemin entropiyası azalır.

İonun suyun quruluşunu təhrif etməsi isə bu effekti, yeni 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 6.18).



Şəkil 6.18. İonun hidratlaşma təbəqələri

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

lar. 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:

$$\frac{\tau}{\tau_0} \approx \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.1)$$

Burada ΔE -su molekulalarının mübadilə aktivləşmə enerjisi, T -mütləq temperatur, k -Boltsman sabitidir. Nəzəri olaraq τ/τ_0 0-dan ∞ -a qədər dəyişə bilər. Əgər τ/τ_0 ∞ -a bərabər olarsa, onda su ionla sət bəli olur. Təmiz su üçün $\Delta E = 4,5 \text{ kkal}$ olur. Temperatur artdıqca τ/τ_0 nisbəti azalır, ionun öz ətrafında saxladığı su molekulalarının sayı azalır. Cədvəl 6.2-də ion radiusları və τ/τ_0 nisbəti verilmişdir.

Cədvəl 6.2

İon	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	F^-
İon ra- diu- su, 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 :

$$E_{tam} = E_0 + E_C \quad (6.2)$$

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

$$E_C = E_{el} + E_{vdv} + E_\delta \quad (6.3)$$

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 zamamı 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 maddenin sudan qeyri-polyar həllediciyə keçməsi üçün lazım olan sərbəst enerjinin qiymətini qəbul etmişdir. Bu enerjinin işarəsi tədqiq olunan maddenin hidrofobluğunu və ya hidrofiliyini təyin edir.

§ 6.9. Bioloji sistemlərdə suyun halı və yürüklüyü

Suyun və su məhlullarının strukturunu tam təsvir etmək olduqca çətindir. 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, $\tau \sim 10^{-5} san$, 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 maddenin 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 nəticələni 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) yürlüklüyü azalmışdır və suyun bir hissəsi üçün $\tau_{bağ} \sim 10^{-5} san$ 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

$$\frac{1}{T_2} = \frac{X}{T_{2b}} + \frac{1-X}{T_{2a}} \quad (6.4)$$

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. (6.4) 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.

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

Bir sıra tədqiqatçılar bioloji sistemlərdə yürlüklüyü azalmış suyun miqdarını $-15^\circ C$ - də donmayan və bağlı su adlanan suyun miqdarına (9÷30%) bərabər götürməyi təklif etmişlər. Bu mülahizə bioloji sistemlərdə suyun kifayət qədər böyük hissəsinin yürlüklüyünün 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 xarakteristikalarının tədqiqi göstərir ki;

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

b) normal funksiya daşıyan hüceyrələrdə buzabənzər kvazikristallik su yoxdur;

v) 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;

q) 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.

§ 6.10. 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 nə-

ticəsində suyun praktiki olaraq bütün maddələrin hissəcikləri ilə rabitə yarada bilməsinin, qarşılıqlı təsirdə ola bilməsinin səbəbləri izah olundu. Sonralar "bağlı" suyun mövcudluğu kəşf olundu və bu suyun həm canlı orqanizmlərdə, həm də hidratlaşmış maddələrin –gilin, gipsin, sement daşının və bezi seqnetoelektriklərin vacib fiziki xassələrinin meydana gəlməsində rolu müəyyən olundu.

Su canlı hüceyrələrdə həm yekun məhlul kimi, həm də substrakt kimi energetik metabolizm 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 konfigurasiyaları, 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 \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 sehri 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, arqon, kripton, ksenon). Molekulyar fizika nöqtəyi-nəzərdən 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 nişanın 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 qalyusinoqenlərin 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 təsirinə 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 izo-

lyasiyası yaratmaqdır. Qalvaninin təcrübələrinin nəticələrinin təhlili göstərdi ki, sinir (əşəb) 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 sistemində digər aksonlar boyu yayılan müxtəlif fazalarda gəlir. Bu isə mərkəzi sinir sistemi ilə orqanizmin periferik hissələri arasındakı əlaqənin itməsinə, yeni 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 mövcuddur. Bu nəticə inert qazların narkotik təsirinin kəşfini qabaqlamışdır. Fransız alimi Ferqyusson özünün narkozun termodinamik nəzəriyyəsində 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 dəyişmədiyini 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 dəyişməsini yalnız lipidlərdə baş verə biləcək faza çevrilmələri ilə izah etmək olar.

Sonralar anesteziyanın lipid nəzəriyyəsinin müxtəlif variantları irəli sürülmüşdür. Məsələn, irəli sürülən hipotetizlərdən birinə görə anestetiklər membranın ikiqat lipid layı-

nın qalınlığını (~50 Å) 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 sistemində ötürülən siqnalın ünvana çatmamasına və ya digər hüceyrələrdən gələn siqnallarla sinfraz 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, yeni «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 hipotetiz 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 nasoslari 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 $Cl_2 \cdot 6H_2O$ 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 təsire 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 $0^\circ C$ -dəki kristallaşma təzyiqi ilə düz mütənəsibdir.

Müəyyən olunan bu empirik qanunauyğunluğun bir sıra suallara cavab verməsinə baxmayaraq orqanizmin daxilində anestetiklə suyun qarşılıqlı təsirinin anesteziya hadisə-

sine 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 kristallaşma 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 temperaturalarda 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.

liklərinin» 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 işə 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) molekulları həmin boşluqları doldururlar və strukturun stabilləşməsinə səbəb olurlar. Aydın 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 təsiri ilə bu örtüklərin stabilliyinin artması temperaturun azalmasına analojidir. 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 \AA -dən (su olmadıqda) sulu məhlulda 29 \AA -ə qədər böyüdür.

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, fırfırının fırlanma oxunun istiqamətini dəyişməz saxlamaq xassəsindən istifadə edir. Belə fırlanan «cisimlər» 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 fırfıra 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 metodusunda 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 sıfır 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 sıfır bəra-

bər 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 fərqlənirlər ki, (1000 dəfələrlə) maddənin kristallaşmasını və əriməsini fiksə edən etibarlı parametr 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 $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \gamma H_0 = 42,6$ *MHz* olarsa (bura-

da 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 *erstedlə* +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 xəttədən ibarət olur. Bu, protonların kristalın daxili relyefinin müəyyən fiksə olunmuş yerlərdə nizamlı düzülüşə malik olduqlarını göstərir. Kristalın müəyyən bucaq qədər fırlatıldıqda 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. Aydın 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 kollagenə olan suyun NMR spektri arasındakı 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°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 °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 əyrilərinin aşağı temperauralar istiqamətində az da olsa (2-3 °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 temperaturalarda, A-DNT-nin hidratlarının mikrokristalları isə $+10^{\circ}\text{C}$ -də əriyir. Beləliklə, anestetikin təsir effekti bütün hallarda gözələnən effektin əksinə olur və bu hidrat mikrokristallarının əriməsinin narkoz hadisəsindəki rolu haqqında olan konsepsiyayı daha dərinəndən araşdırmağa məcbur edir. Narkoz probleminə sözsüz ki, əsas məsələ onun xarici təsirlərə – təzyiqlə 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 klatrata bənzər 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 hidratinın kristalı 0°C yaxınlığında əriyirsə (klatrat hidrati 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 qazların nəzəriyyəsidir. Van-der-Vaals nəzəriyyəsində 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 sisteminə efir molekullarının hidrofiliyi artdıqda (su molekullarının cazibə qüvvələri) fazalara ayrılma temperaturu artır, efir molekullarının hidrofobluğu artdıqda isə fazalara ayrılma temperaturu azalır. Aydın 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 temperatura 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.

§6.11. Suyun dissosiasiyası

Suyun molekulları çox zəif və dönən ionlaşma qabiliyyətinə malikdir və ionlaşma prosesində su molekulu hidrog-

en (H^+) və hidroksil (OH^-) ionlarına parçalanır. Suyun disosiasiyası prosesində su molekulları ilə ionlar arasında tarazlıq yaranır.



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



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 ν -sürəti reaksiyaya girən A və B maddələrinin $[A]$ və $[B]$ molyar konsentrasiyalarının hasili ilə düz mütənasibdir

$$\nu_1 = K_1[A][B] \quad (6.7)$$

Burada K_1 -mütənasiblik əmsalındır. Tərs reaksiyanın (sağdan sola) ν_2 -sürəti isə

$$\nu_2 = K_2[C][D] \quad (6.8)$$

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

$$\nu_1 = \nu_2 \quad (6.9)$$

və ya

$$K_1[A][B] = K_2[C][D] \quad (6.10)$$

Buradan

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (6.11)$$

alaraq. (6.11) ifadəsində $\frac{K_1}{K_2} = K_{tar}$ sabiti ilə əvəz etsək (6.11) ifadəsi

$$K_{tar} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (6.12)$$

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 dönən 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

$$K_{tar} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (6.13)$$

alaraq. 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 konsentrasiya-

larında ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$) bu kəmiyyət praktik olaraq sabit götürülə bilər. Onda (6.13) ifadəsini

$$K_{tar} = \frac{[H^+][OH^-]}{55,5} \quad (6.14)$$

və ya

$$55,5K_{tar} = [H^+][OH^-] \quad (6.15)$$

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 (6.15)-də yerinə yazsaq

$$55,5(1,8 \cdot 10^{-16}) = 99,9 \cdot 10^{-16} \approx 1 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (6.16)$$

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

$$K_w \approx 1 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (6.17)$$

yaza bilərik. Burada K_w -kəmiyyəti suyun ion hasilı 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

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2 \quad (6.18)$$

Buradan

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol} \quad (6.19)$$

Təmiz su üçün $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol}$ 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 $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ olarsa, onda $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ olar və əksinə.

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

§ 6.12. Suda hidrogen və hidrosil ionlarının konsentrasiyaları pH şkalası

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

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg [H^+] \quad (6.20)$$

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

$$pH = \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{-7}} = \lg (1 \cdot 10^7) = 7 \quad (6.21)$$

olur. Turşuluğu (pH) 7-dən böyük olan məhlullarda hidrosil ionlarının konsentrasiyası hidrogen ionlarının konsentrasiyasından böyük olur və məhlul qələvi xassəsi göstərir və əksinə, $pH < 7$ olduqda məhlulda hidrosil ionlarının konsentrasiyası az olur və məhlul turşu xassəsi göstərir. Şəkil 6.19-da bəzi mayelər üçün pH -ın qiymətləri göstərilmişdir.

Cədvəl 6.3

$[H^+]m$	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

$$pOH = \lg \frac{1}{[OH^-]} = -\lg [OH^-] \quad (6.22)$$

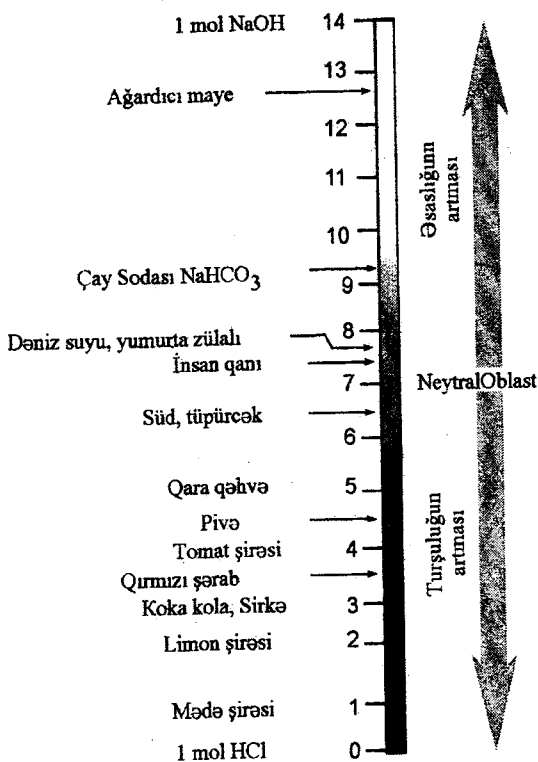
kimi də göstərilir. Asanlıqla görmək olar ki, pH və pOH bir-birilə sadə

$$pH + pOH = 14 \quad (6.23)$$

ifadəsilə əlaqədardırlar (cədvəl 6.3).

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

fadə olunur. *pH*-metr adlanan cihazlarda bu elektrodlardan gələn siqnal gücləndirilir və bu siqnal *pH*-ı dəqiq məlum olan məhlulun yaratdığı siqnalla müqayisə olunur.



Şəkil 6.19. Turşuluq şkalası

pH-ın tapılması çox vacibdir, çünki bioloji fermentlərin makromolekullarının katalitik aktivliyi və quruluş xüsusiyyətləri onun qiymətindən kəskin asılıdır. Bundan əlavə xəstəliklərin diaqnostikasında da *pH*-ın qiymətinin məlum olması çox vacibdir. Məsələn, diabetin kəskin forması ilə xəstələnən adamların qanının *pH*-ı normal qiymətdən (*pH*=7,4) kiçik olur və əksinə, bəzi xəstəliklər zamanı isə qanın turşuluğu (*pH*) normadan artıq olur.

VII FƏSİL

Məhlulların termodinamikası

§7.1. Kimyəvi potensial

18

Məlum olduğu kimi, sabit tərkibli sistemin termodinamik funksiyalarının diferensialları aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$dU = TdS - PdV \quad (7.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (7.2)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (7.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.4)$$

Sistemin tərkibi dəyişən olduqda hər bir fazanın istənilən xassəsi bütün fazalarda komponentlərin n_1, n_2, n_3, \dots mollarının sayından və P, V, T, U, H, S və s. parametrlərinin ixtiyari ikisindən asılı olacaqdır. Məsələn, sistemin daxili enerjisi onun həcmi, entropiyası və tərkibi ilə təyin olunur:

$$U = f(V, S, n_1, n_2, \dots) \quad (7.5)$$

Sistemin tərkibi n_1, n_2, n_3, \dots olduğunu qəbul edib, (7.5) ifadəsindən U -nun diferensialı üçün

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots} dV + \\ &+ \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{V, S, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i \quad (7.6) \end{aligned}$$

yaza bilərik. Burada n_j işarəsi onu göstərir ki, i - komponentindən başqa qalan bütün komponentlərin konsentrasiyaları, həcm və entropiya kimi, sabit qalırlar.

Götürülmüş fazada i - komponentindən başqa qalan bütün komponentlərin kütlələrinin, həcm və entropiyanın sabit qalması şərti, i -komponentinin kütləsinin bir vahid artması hesabına həmin fazanın daxili enerjisinin artmasına *kimyəvi potensial* (μ_i) deyilir. Kimyəvi potensial anlayışını 1875-ci ildə Gibbs daxil etmişdir.

Hər bir enerji növünü iki kəmiyyətin– intensiv və ekstensiv kəmiyyətlərin hasilə kimi göstərmək olar: məsələn, mexaniki enerjini $f dl$, elektrik enerjisini Udq , maqnit enerjisini Bdl (dl - maqnitləşmə), həcm enerjisini PdV , səth enerjisini $\sigma d\omega$, potensial enerjini $mgdh$, kinetik enerjini

$\frac{v^2}{2}dm$ və nəhayət kimyəvi enerjini μdn kimi göstərmək olar. Odur ki, (7.1) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$dU = TdS - (Xdx + Ydy + \dots) \quad (7.7)$$

Əgər $dx = dy = \dots = 0$, yəni sistem heç bir xarici qüvvəyə məruz qalmırsa, onda (7.7) əvəzinə

$$dU = TdS \quad (7.8)$$

yaza bilərik.

Sistem yalnız xarici təzyiqlə məruz qalırsa, onda S , V və n_1, n_2, \dots asılı olmayaraq dəyişirlər. Bu halda daxili enerjinin dəyişməsi

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (7.9)$$

kimi, ixtiyari dəyişən parametrlər S , P və n_1, n_2, \dots olduqda entalpiyanın dəyişməsi

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (7.10)$$

kimi, ixtiyari dəyişən parametrlər T, V və n_1, n_2, \dots olduqda Helmholtz sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (7.11)$$

kimi, ixtiyari dəyişən parametrlər T, P və n_1, n_2, \dots olduqda Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (7.12)$$

kimi olar. (7.10), (7.11), (7.12), (7.13) münasibətlərindən kimyəvi potensial üçün

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \end{aligned} \quad (7.13)$$

ifadələrini alırıq.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, bioloji, biokimyəvi və biofiziki proseslər əsasən sabit təzyiqlə və temperaturda baş verdiklərinə görə bu proseslər üçün kimyəvi potensial Gibbsin sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə, yəni

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (7.14)$$

kimi təyin olunur.

μ_i kəmiyyəti bir çox hallarda parsial molyar Gibbs enerjisi adlanır, çünki bu kəmiyyət sistemin tərkibi sabit qalmaq şərti ilə sistmə i -ci komponentdən 1 mol əlavə etdikdə G -nin dəyişməsinə bərabərdir. Bu dəyişmə tam diferensialdır, yəni sistemin başlanğıc və son vəziyyəti ilə təyin olunur. Odur ki, götürülmüş komponentin az miqdarının əlavə olunması ilə G -nin dəyişməsi dəqiq təyin olunur. Onu da qeyd edək ki, əlavə olunan maddənin miqdarı sistemin tərkibini kəskin dəyişməməlidir.

Kimyəvi potensialların öyrənilməsi (təyini) məhlullar termodinamikasının əsas məsələlərindən biridir. Kimyəvi potensiallar kimyəvi tarazlıq şərtini təyin edirlər: tarazlıqda olmayan sistemlərdə istənilən komponent sistemdə kimyəvi potensialı böyük olan haldan kimyəvi potensial kiçik olan hala keçməyə çalışır. Bu proses tarazlıq halı yaranana qədər davam edir. Kimyəvi potensial anlayışı temperatur anlayışı ilə müəyyən analogiya təşkil edir. Tarazlıq halında sistemin hər yerində temperatur eyni olduğu kimi, sabit təzyiq və temperaturda fazalarda hər bir komponentin kimyəvi potensialları eyni olur. Beləliklə, təzyiq kimi, kimyəvi potensial da intensiv kəmiyyətdir, yəni sistemin ölçüsündən asılı deyildir. Kimyəvi potensial yalnız təzyiq, temperatur və sistemin tərkibindən asılıdır. Sistemdə olan komponentlərin miqdarının təyində ölçü vahidinin seçilməsində heç bir məhdudiyyət yoxdur. Lakin, adətən, maddənin miqdarını mollarla ifadə etmək əlverişlidir. Bu halda, sistemə daxil edilən komponentin 1 mol miqdarına uyğun gələn kimyəvi potensial molyar kimyəvi potensial adlanır.

§7.2 Parsial molyar kəmiyyətlər

Məhlulların termodinamikasında ümumiyyətlə məhlullar fizikasında parsial molyar kəmiyyətlər mühüm rol oynadığından onların üzərində bir qədər ətraflı dayanaq. İki və daha çox komponentdən ibarət olan sistemlərə baxaq. Bu sistemlər 1-ci komponentdən n_1 mol, 2-ci komponentdən n_2 mol və s. olmaqla təşkil olunmuşlar və sistemin tərkibini dəyişmək üçün istənilən komponentin miqdarını artırmaq və ya azaltmaq olar. Beləliklə, Gibbs enerjisinin dəyişməsi- ni ifadə edən (7.4) tənliyini daha ümumi şəkildə yazmaq olar, yəni bu tənliyə P və T dəyişənləri ilə yanaşı sistemin tərkibinə uyğun olan dəyişənləri də daxil etmək olar. Məsələn, ikikomponentli sistem üçün (7.4) tənliyini

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (7.15)$$

şəklində yazmaq olar. Burada μ_1 və μ_2 1-ci və 2-ci komponentlərin kimyəvi potensiallarıdır. (7.15) ifadəsinin tam diferensialını

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2 \quad (7.16)$$

kimi də yazmaq olar.

İxtiyari sayda komponentdən ibarət olan sistem üçün isə (7.16) ifadəsi

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i \quad (7.17)$$

olar. §7.1-də göstərdik ki, bu halda i -ci komponentin kimyəvi potensialı, yəni parsial molyar Gibbs enerjisi

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (7.14)$$

kimi təyin olunur.

Sistemin bütün ekstensiv parametrləri – həcm, daxili enerji, entalpiya, entropiya, istilik tutumu və digərləri – bu sistemin tərkibindən asılıdır. Məsələn, parsial molyar həcm

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (7.18)$$

verilmiş tərkibli sistemə i -ci komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcm artımına uyğundur. Parsial molyar kəmiyyətlərin bir sıra ümumi xassələrini müəyyən etmək məqsədilə sistemin komponentlərinin həcmələri arasındakı münasibətə baxaq.

m komponentdən ibarət olan sistemdə sabit T və P də həcm artımını

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_j} dn_2 + \dots$$

$$\dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_m} \right)_{n_j} dn_m = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{n_j} dn_i = \sum_{i=1}^m V_i dn_i \quad (7.19)$$

şəklində yazmaq olar. İndi hər bir komponentin miqdarını sonsuz kiçik artırmaqla (7.19) tənliyini inteqrallamaq olar. Bu halda sistemin həcmi kifayət qədər böyük götürülür və bütün proses zamanı onun tərkibinin sabit qaldığı qəbul olunur. Beləliklə, bütün parsial molyar V_i həcmələr dəyişməzlər və inteqrallama zamanı V_i -yə sabit kimi baxmaq olar. Tutaq ki, prosesin başlanğıcında i -ci komponentin miqdarı n_i^0 , prosesin sonunda isə αn_i^0 -a bərabərdir. α bütün komponentlər üçün eyni olub, çox böyük ədəddir. Bu şərtlər daxilində (7.19) tənliyini inteqrallasaq, prosesin sonunda sistemin V həcmi

$$V = \sum_{i=1}^m V_i \int_{n_i^0}^{\alpha n_i^0} dn_i = \sum_{i=1}^m V_i n_i = \sum_{i=1}^m n_i \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad (7.20)$$

kimi təyin olunacaqdır.

$n_i^0 \ll \alpha n_i^0$ olduğundan inteqrallamanı 0-dan n_i -yə qədər də aparmaq olardı. Nəticədə yenə də (7.20) ifadəsi alırdı.

Baxılan hal ümumi xarakterə malikdir və termodinamik sistemin istənilən U , H , S , G və ya C_p ekstensiv parametrləri üçün də doğrudur.

(7.20) düsturunu başqa metodla da almaq olar. Bu metod bircinsli funksiyalar üçün eyni olan ümumi münasibətə əsaslanır. $f(x, y, z, \dots)$ funksiyası n -ci tərtib bircinsli funksiya-dır, əgər onun hər bir dəyişənini ixtiyari λ vuruğuna vur-

duqda funksiyanın özünün qiyməti λ^n -ə vurulmuş olsun: $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda^n f(x, y, z, \dots)$. Məsələn, tutaq ki, $f(x, y) = ax^2 + bxy + cy^2$, onda $f(\lambda x, \lambda y) = a\lambda^2 x^2 + b\lambda^2 xy + c\lambda^2 y^2 = \lambda^2 f(x, y)$. Beləliklə, bu funksiya ikinci tərtib bircinsli funksiyaadır.

XVIII əsrin dahi riyaziyyatçısı Leonard Eyler bircinsli funksiyalara aid olan fundamental teoremi isbat etmişdir. Eyler teoremini iki dəyişənli funksiya üçün yada salağ: buradakı mühakimələr istənilən sayda dəyişənlər üçün də istifadə oluna bilər. Eyler teoremində deyilir ki, əgər $f(x, y)$ n tərtibli bircinsli funksiyaadırsa, onda

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = n f(x, y) \quad (7.21)$$

olur. Bu teoremi isbat etmək üçün fərz edək ki, $x^* = \lambda x$ və $y^* = \lambda y$. Onda, $f(x, y)$ bircinsli funksiya olduğundan, yaza bilərik ki, $f^* = f^*(x^*, y^*) = f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n f(x, y)$, f^* -in

tam diferensialı $df^* = \left(\frac{\partial f^*}{\partial x^*} \right) dx^* + \left(\frac{\partial f^*}{\partial y^*} \right) dy^*$ olar. Onda

$$\frac{df^*}{d\lambda} = \frac{\partial f^*}{\partial x^*} \frac{dx^*}{d\lambda} + \frac{\partial f^*}{\partial y^*} \frac{dy^*}{d\lambda} = x \frac{\partial f^*}{\partial x^*} + y \frac{\partial f^*}{\partial y^*} \quad (7.22)$$

həmçinin

$$\begin{aligned} \frac{df^*}{d\lambda} &= \frac{df(x^*, y^*)}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} (f(x^*, y^*)) = \\ &= \frac{d}{d\lambda} (\lambda^n f(x, y)) = n\lambda^{n-1} f(x, y) \end{aligned} \quad (7.23)$$

olar. (7.22) və (7.23) münasibətlərinin sağ tərəflərini bərabərləşdirsək

$$x \frac{\partial f^*}{\partial x^*} + y \frac{\partial f^*}{\partial y} = n \lambda^{n-1} f(x, y) \quad (7.24)$$

münasibəti alınır. λ ixtiyarı seçilən parametrlər olduğundan, $\lambda=1$ götürmək olar. Onda (7.24) və (7.21) düsturları eyni olurlar. Bununla da Eylər teoremi isbat olunmuş olur.

Termodinamik sistemin V həcmi sabit P və T -də komponentlərin n_1, n_2, \dots, n_m miqdarlarının birinci tərtib bircinsli funksiyasıdır. Doğrudan da, əgər bütün n_i -lər hər hansı bir vuruğa vurularsa, onda V də həmin vuruğa vurulur. Beləliklə, Eylər teoremindən istifadə edərək $V(n_1, n_2, \dots, n_m)$ üçün yenə də (7.20) düsturunu alırıq:

$$V = n_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial V}{\partial n_2} + \dots + n_m \frac{\partial V}{\partial n_m} = \sum_{i=1}^m n_i V_i \quad (7.20)$$

V həcmi n_i və V_i -nin funksiyasıdır. Onu bu dəyişənlərə görə diferensiallasaq,

$$dV = \sum_{i=1}^m V_i dn_i + \sum_{i=1}^m n_i dV_i \quad (7.25)$$

münasibətini alırıq. Lakin (7.19) düsturuna görə $dV = \sum V_i dn_i$ olduğundan (7.25)-dən

$$\sum_{i=1}^m n_i dV_i = 0 \quad (7.26)$$

münasibət alınır. (7.26) münasibətinin mahiyyətini başa düşmək üçün ən sadə hala – sabit T və P -də ikikomponentli sistemə baxaq. Bu halda (7.26) münasibəti $n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0$ kimi olar.

Tutaq ki, n_2 -ni sabit saxlamaqla sistemə 1-ci komponentdən az miqdarda əlavə olunur. Onda

$$n_1 \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} + n_2 \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = 0 \quad (7.27)$$

olar. Buradan

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} / \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} = -n_1/n_2 \quad (7.28)$$

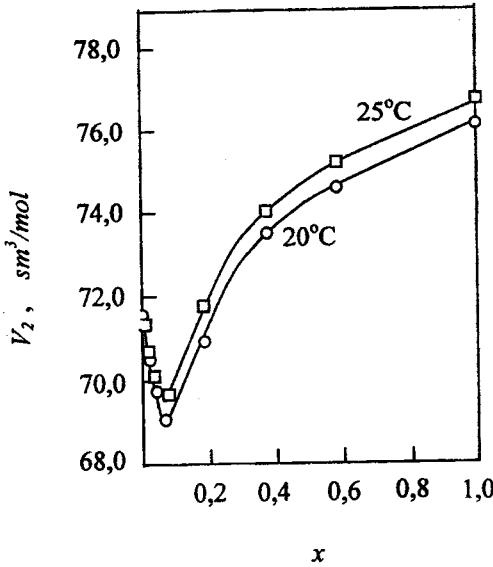
münasibətini alırıq.

(7.27)-dən bilavasitə görünür ki, əgər sistemə 1-ci komponentdən az miqdarda daxil etdikdə V_1 həcmi artırsa, onda ona uyğun olaraq V_2 həcmi azalmalıdır. Bu iki artımların nisbəti isə (7.28) düsturu ilə təyin olunacaqdır. Əgər $n_1=n_2$ olarsa, onda (7.27) münasibətinin sol tərəfindəki xüsusi törəmələrin ədədi qiymətləri bərabər, işarələri isə əks olur. Elə binar sistemlər var ki, onlarda V_1 və V_2 praktiki olaraq tərkibdən asılı olmurlar və təmiz komponentlərin molyar həcmələrinə bərabər olurlar. Belə sistemə misal olaraq benzol və toliolun qarışığını göstərmək olar. Benzol və toliolun molekullarının xassələri bir-birinə o qədər yaxındır ki, benzol molekulu toliol molekulunu elə «qəbul» edir ki, sanki o benzol molekuludur. Bu məhlul ideal məhlula olduqca yaxın məhluldur.

(7.26)-(7.28) münasibətlərini istənilən ekstensiv kəmiyyətlər üçün yazmaq olar. Bu halda yeganə tələb ondan ibarətdir ki, həmin ekstensiv kəmiyyət üçün tənlik birinci tərtib bircinsli olsun.

Su – propanal-2 (ikikomponentli məhlul) məhlulu üçün propanal-2 komponentinin zahiri molyar həcmimin onun konsentrasiyasından asılılığı şəkil 7.1-də verilmişdir. Aydın ki, bu məhlullar ideallıqdan çox uzaqdırlar. Etanolun olduqca duru sulu məhlulunda V_2 -nin qiyməti təmiz etanoladakı $V_2^0 = 61 \text{ sm}^3/\text{mol}$, qiymətindən $5 \text{ sm}^3/\text{mol}$ azdır.

Duru məhlullarda 0,05 molyar hissəyə qədər V_2 azalır, minimumdan keçir və x_2 -nin böyük qiymətlərində artır. Belə asılılıq tərkibində qeyri-polyar qruplar olan (məsələn,



Şəkil 7.1. Proponol-2 -nin güman olunan molyar həcmi V_2 -nin onun molyar x hissəsindən asılılığı

proponolda propil (C_3H_7) qruppu) maddələr üçün xarakterikdir. Onların duru sulu məhlullarında ($x_2 \rightarrow 0$) V_2 -nin qiyməti təmiz üzvi maddənin V_2^0 qiymətindən həmişə kiçik olur. Bu hadisə qeyri-polyar qruplara malik olan maddələrin su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı mövcud olan və hidrotob effek adlanan hadisənin bir aspektidir.

Doğrudur, heç bir maddə mənfi həcm tuta bilməz, lakin parsial molyar həcmə mənfi qiymətinə həqiqətən də rast gəlinir. Məsələn, magnium sulfatın duru sulu məhlulunda konsentrasiyanın $0,05 \text{ mol/l}$ qiymətindən kiçik qiymətlərində mayenin həcmi həqiqətən azalır. Sıfırıncı konsentrasiyaya ekstropolyasiya zamanı V_2 -nin qiyməti $-8 \text{ sm}^3/\text{mol}$ olur. Konsentrasiyanın $0,07 \text{ mol/l}$ qiymətindən böyük qiymətlərində V_2 müsbət olur və konsentrasiyasının artması ilə artır.

Termodinamik baxımdan $MgSO_4$ duzunun duru sulu məhlulunda V_2 -nin mənfi olması maraqlı kəsb etmir, həll-edicinin və məhlulun sıxlığının dəqiq ölçülməsi bu faktın doğruluğunu təsdiq edir və hesablamada ölçülən qiymətlərdən istifadə etmək olar. Lakin molekulyar səviyyədə hansı proseslərin baş verdiyini bilmək lazımdır. Həm Mg^{2+} , həm də SO_4^{2-} ionları ikivalentli ionlardır və xüsusi halda, Mg^{2+} ionu çox kiçik ölçüyə malikdir. Suda bu ionların ətrafında güclü elektrik sahəsi yaranır, ionun yaxınlığında sahənin intensivliyi 160 kV/sm qiymətinə çatır, məsafənin artması ilə kəskin azalır. Belə güclü və qeyri bircins sahədə su molekulları ionun ətrafında oriyentləşirlər. Nəticədə, ionun ətrafında su molekullarının tutduğu həcm su fazasında onların tutduğu həcmdən çox-çox kiçik olur. Elektriksiya adlanan bu sıxlaşma effekti o qədər böyük olur ki, ionların özlərinin hesabına həcm artmasını artıqlaması ilə kompensasiya edir. Bütün ionlar sulu məhlullarda elektrostriksiya yaradırlar, lakin əksər hallarda ionların özlərinin hesabına həcm artması elektriksiya hesabına həcm kiçilməsindən böyük olur. Odur ki, $MgSO_4$ -ün duru məhlulları kimi bir sıra nadir hallar müstəsna olmaqla, parsial molyar həcm müsbət olur.

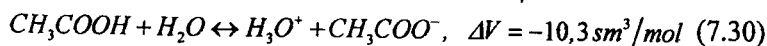
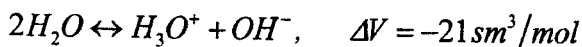
§7.3. Zahirı molyar həcm

Olduqca duru məhlullarda suda həllolan maddələrin parsial molyar həcmələrinin təyində təcrübi nəticələri əksər hallarda nisbi kəmiyyətin köməyi ilə – zahirı molyar həcmə ifadə etmək əksər hallarda əlverişli olur. Zahirı molyar həcmi əksər hallarda V_2^θ ilə işarə edirlər. Onu aşağıdakı kimi təyin edirlər; məhlulun həcmi (V) çıxmaq məhluldakı həllədicinin həcmi və bu fərq həllolan maddənin (2-ci komponentin) mollarının sayına bölünür:

$$V_2^\circ = (V - n_1 V_1^0) / n_2 \quad (7.29)$$

Sulu məhlullarda V_2° baxılan təzyiq və temperaturda 1 mol suyun həcmidir. V_2° -nin qiymətini həlledicinin və məhlulun sıxlığını ölçməklə hesablamaq olar. Duru məhlullarda V_2° -nin qiyməti həqiqi parsial molyar V_2 həcminə yaxın olur və sonsuz duru məhlulda hər iki həcm bərabər olurlar. Odur ki, həllolan maddənin bir neçə konsentrasiyalarda V_2° -ni təyin edib, V_2° -nin n_2 -dən asılılıq qrafikini n_2 -nin sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya etməklə V_2 -ni tapmaq olar. Praktiki məqsədlər üçün həllolan maddənin 0,05-0,10 M konsentarsiya-sında alınan V_2° -nin qiymətindən istifadə etmək kifayətdir.

Sulu məhlulda ion qruplarının yaranması ilə baş verən elektrostriksiya effekti parsial molyar həcmə kəskin təsir göstərir. Sulu məhlulda iki neytral molekulların arasında proton keçidi zamanı ionların yaranması həmişə həcm azalması ilə müşayiət olunur. Məsələn, suyun özü və sirkə turşusunun sulu məhlulu üçün həcm azalması aşağıdakı kimidir:



İon qruplarına malik olan molekullar, məsələn, amin-turşuları, su mühitində su molekullarının elektrostriksiyasını yaradırlar. Cədvəl 7.1-də verilən məlumatlar bu faktın doğruluğunu təsdiq edir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, aminturşularının parsial molyar həcmələri onların ion qrupu olmayan izomerlərinin parsial molyar həcmələrindən kiçikdir. Bu fərq elektrostriksiyanın varlığını göstərir və onu qiymətləndirməyə imkan verir. Qlisin, α - və β -alanin və qlisilqlisin üçün elektrostriksiyanın qiyməti aminturşularının parsial molyar həcmələri

Duru sulu məhlullarda bir sıra amin turşularının və onların izomerlərinin parsial molyar həcmliəri

Madde	Kimyəvi formula	$V_2, \text{sm}^3/\text{mol}$	$E, \text{sm}^3/\text{mol}$
Qlikolamid	$\text{CH}_2\text{OHCONH}_2$	56,2	
Qlisin	$^+ \text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$	43,5	12,7
Laktamid	$\text{CH}_3\text{CHOHCONH}_2$	73,8	
α -Alanin	$^+ \text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$	60,6	13,2
β -Alanin	$^+ \text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	58,9	14,9
Metilhidantoin turşusu	$\text{H}_2\text{NCONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	94,2	
Qlisiinqlisin	$^+ \text{H}_3\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^-$	77,2	17,0
α -Aminkapron turşusu	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$	108,4	12,1
ϵ -Aminkapron turşusu	$^+ \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$	104,9	15,7

ile onların yüklü izomerlərinin parsial molyar həcmələrinin fərqi bərabərdir. İon qrupları müxtəlif sayda atomlarla ayrılan izomerlərdə ion qrupları arasındakı məsafənin artması ilə elektriksiyanın qiyməti də artır. Beləliklə, sulu məhlullarda ionların və molekulların parsial (və ya zahiri) molyar həcmələri həm həllolan maddənin strukturunu, həm də həllolan molekulların ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirini əks etdirir.

§7.4. İdeal qazların kimyəvi potensialı

Kimyəvi potensialın təyininə aid ən sadə misal olaraq eyni növ maddədən ibarət olan ideal qazın kimyəvi potensialını göstərmək olar. Bu halda maddənin kimyəvi potensialı sabit təzyiq və temperaturda Gibbsin molyar enerjisinə uyğun gəlir. Götürülmüş maddəni 1-ci komponent kimi işarə edib, onun potensialının təzyiqdən asılılığına baxaq. Götürülmüş maddənin miqdarının n_1 mol olduğunu qəbul etsək, (7.15) düsturu

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 \quad (7.31)$$

kimi olar. Maddənin mollarının sayı (n_1) və temperatur sabit olduğu üçün (7.31)-dən

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (7.32)$$

alırıq.

(7.32) ifadəsinin hər tərəfini n_1 - ə bölsək, onda

$$\left(\frac{1}{n_1}\right)\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{n_1} = V_1 \quad (7.33)$$

olar. V_1 - 1 molun həcmidir. Digər tərəfdən $\mu_1 = G/n_1$ və ideal qaz üçün $V_1 = RT/P$ olduğunu nəzərə alsaq, onda (7.33) ifadəsini aşağıdakı kimi yazıb bilərik:

$$\left(\frac{1}{n_1}\right)\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (7.34)$$

Əgər sabit temperaturda təzyiq P_A - dan P_B - yə kimi dəyişirsə, onda (7.34) düsturuna görə kimyəvi potensialın dəyişməsi

$$\begin{aligned} (\mu_1)_B - (\mu_1)_A &= \int_{P_A}^{P_B} V_1 dP = \\ &= \int_{P_A}^{P_B} RT \frac{dP}{P} = RT \ln P \Big|_{P_A}^{P_B} = RT \ln \left(\frac{P_B}{P_A}\right) \end{aligned} \quad (7.35)$$

olar. $P = RTc$ olduğunu nəzərə alsaq (c - vahid həcmdəki molların sayı) (7.35) ifadəsi

$$(\mu_1)_B - (\mu_1)_A = RT \ln \left(\frac{c_B}{c_A}\right) \quad (7.36)$$

şəklinə düşər. (7.36) düsturunda c -in vahidi *mol/l* götürülür. (7.36) münasibəti göstərir ki, ideal qazın kimyəvi potensialının dəyişməsi P_A və P_B -yə uyğun gələn konsentrasiyaların nisbətinin loqarifması ilə mütənasibdir. (7.36) ifadəsini

$$(\mu_1)_B - (\mu_1)_A = RT \ln c_B - RT \ln c_A \quad (7.37)$$

şəklində yazsaq, deyə bilərik ki, ideal qazın kimyəvi potensialı onun konsentrasiyasının loqarifması ilə mütənasib olaraq dəyişir. Onu da qeyd edək ki, bu müddəa real sistemlər üçün, dəqiq desək, doğru deyildir. Lakin birinci yaxınlaşmada (7.36) münasibəti aşağı təzyiqlərdə qazların və duru maye məhlullarında həllolan maddələrin kimyəvi potensialının konsentrasiyadan asılılığını yaxşı təsvir edir.

Maddə bir haldan başqa hala keçdikdə kimyəvi potensialın dəyişməsini bilavasitə ölçmək olar. Lakin kimyəvi potensialın müəyyən hal üçün ədədi qiymətini almaq üçün

standart hal seçilməlidir. Bu standart halın seçilməsində məhdudiyət yoxdur. Qazlar üçün standart hal olaraq 273,15 K temperaturda normal atmosfer təzyiqi seçilir ($1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$). Məsələn, əgər (7.35) düsturunda $P_A = 1 \text{ atm}$ və $P_B = 0,1 \text{ atm}$ götürsək, onda qazın P_B təzyiqində kimyəvi potensialı

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_1^0} \right) = RT \ln \left(\frac{0,1}{1} \right) = -5,72 \frac{\text{kC}}{\text{mol}}$$

olar. Burada μ_1^0 , P_1^0 - standart halda, μ_1 , P_1 - baxılan halda uyğun olaraq kimyəvi potensiallar və təzyiqlərdir. İndi standart hal olaraq qazın konsentrasiyasını götürək. Standart halda qazın konsentrasiyası 1 mol/l^3 qədər götürülür. Əgər 25°C -də qazın təzyiqi $P = 0,1 \text{ atm}$ olarsa, onda ideal qazın konsentrasiyası $c = 2,45 \text{ mol/l}$ olar.

Bu halda

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln \left(\frac{c_1}{c_1^0} \right) = RT \ln(2,45) = +2,23 \frac{\text{kC}}{\text{mol}}$$

olar. Göründüyü kimi, kimyəvi potensialın ədədi qiyməti standart halın seçilməsindən kəskin asılıdır. Bu onu göstərir ki, kimyəvi potensialın ədədi qiymətinin yalnız seçilmiş standart hala nəzərən mənası vardır. Digər tərəfdən maddə bir haldan digər hala keçdikdə, məsələn, təzyiq P_A -dan P_B -yə dəyişdikdə, kimyəvi potensialların fərqi standart halın seçilməsindən asılı deyildir, çünki standart kimyəvi potensiallar bir-birini qarşılıqlı ləğv edir. Bütün bu deyilənlər ideal qazlar və təzyiqi 1 atm.-dən kiçik olan real qazlar üçün doğrudur.

İdeal qazların qarışığında i -ci komponentin P_i parsial təzyiqi i -ci komponentin molyar hissəsi x_i ilə ümumi P təzyiqinin hasilinə bərabərdir:

$$P_i = P x_i = \frac{P n_i}{\sum n_i} \quad (7.38)$$

Burada $\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_r$, r - sistemdəki komponentlərin sayıdır. Molyar hissənin $x_i = n_i / \sum n_i$ kimi təyini maye və bərk fazadakı komponentlər üçün də doğrudur.

§7.5. Kimyəvi potensial və aktivlik əmsali

Məhlulda i - ci komponentin aktivliyi a_i bu komponentin molekulları arasında rəqiblərin n dərəcəsini xarakterizə edir. Əgər məhlulda verilmiş komponentlə hər hansı birləşmə əmələ gəlirsə, onda onun aktivliyi azalır, əksinə, əgər komponentin assosiasiya dərəcəsi azalarsa, onda onun aktivliyi artır. Baxılan komponentin aktivliyi məhlulda iştirak edən digər komponentlərin hər birinin növündən və konsentrasiyasından asılıdır. Aktivlik temperaturdan və təzyiqdən də asılıdır, lakin konsentrasiyanın hansı vahidlərlə ifadə olunma formasından asılı deyildir.

Beləliklə, məhlulun verilmiş komponentinin aktivliyi və ya termodinamik aktivliyi dedikdə elə kəmiyyət başa düşülür ki, real məhlullarda bu kəmiyyətin digər termodinamik kəmiyyətlər olan münasibəti ideal məhlullarda konsentrasiya ilə həmin termodinamik kəmiyyətlərlə arasındakı münasibət kimi olsun. Belə kəmiyyətlərə Gibbs potensialı, doymuş buxarın parsial təzyiqi, donma və qaynama temperaturları, kimyəvi potensialın dəyişməsi, kimyəvi reaksiyaların tarazlıq sabit və s. aiddirlər. Məsələn, ideal məhlullarda kimyəvi potensialın dəyişməsi ilə konsentrasiyanın dəyişməsi arasındakı

$$\Delta\mu_i = RT \ln x_i$$

münasibəti real məhlullarda

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = RT \ln a_i \quad (7.39)$$

münasibəti ilə əvəz olunur. İdeal qaz üçün $a_i = P_i/P_i^0 = c_i/c_i^0$. Burada P_i^0 standart halda qazın təzyiqi (və ya partial təzyiqi), c_i^0 həmin halda komponentin konsentrasiyasıdır. Əgər maye faza ilə tarazlıqdadırsa, onda bu komponentin kimyəvi potensialı hər iki fazada eyni olmalıdır. Standart hal fazalarda eynidirsə, onda hər iki fazada aktivlik də eyni olur. Əksər hallarda hər iki faza üçün eyni standart hal seçilir. İstənilən tarazlıq halında fazalarda aktivliklərin nisbəti sabit olacaqdır. Əgər hər iki faza üçün eyni standart hal seçilibsə, onda bu nisbət vahidə bərabər olur.

Maddənin məhlulda aktivliyi əksər hallarda onun konsentrasiyası ilə mütənasib olduğundan aktivliyin konsentrasiyaya olan nisbətindən istifadə etmək daha əlverişlidir. Bu nisbətə *aktivlik əmsalı* deyilir. i -ci komponentin γ_i aktivlik əmsalı

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (7.40)$$

kimi təyin olunur: γ_i - əmsaldır, yəni adi ədəddir, a_i - ölçüyə malik deyil, onda (7.40) düsturunda c_i də ölçüyə malik olmamalıdır. Əslində c_i nisbi konsentrasiyadır, yəni

$c_i = \frac{c_i}{c_i^0}$. Burada c_i^0 - komponentin standart halda konsentra-

siyasıdır. Adətən standart halın konsentrasiyası 1 mol/l qəbul olunduğundan, sadəlik xatirinə tənlikdə c_i^0 yazılmır.

Maddənin mol/l vahidi ilə ifadə olunan konsentrasiyasına molyar konsentrasiya deyilir. Bu vahidin bir mənfi cəhəti var: məhlulun temperaturu dəyişdikdə həcmi dəyişdiyindən konsentrasiya da dəyişə bilər. Odur ki, biologiyada

və biokimyada ən çox molyal konsentrasiyadan istifadə olunur. Molyal konsentrasiyada həllolan maddənin mollarla ifadə olunmuş kütləsinin həlledicinin 1 kq-a olan nisbəti götürülür. Həlledicinin seçilməsi ixtiyaridir. Lakin biokimyada həlledici olaraq ən çox su istifadə olduğundan molyal konsentrasiya suyun 1 kq miqdarına görə götürülür. Molyal konsentrasiyanı m_i ilə, mollarının sayını n_i ilə işarə etsək, i -ci komponentin molyal konsentrasiyası aşağıdakı kimi təyin olunacaqdır:

$$m_i = \frac{n_i}{kq \text{ H}_2\text{O}} = \frac{i\text{-ci komponentin molları}}{55,51 \text{ mol H}_2\text{O}} \quad (7.41)$$

Molyal konsentrasiyaya uyğun gələn aktivlik əmsalı

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (7.42)$$

olar. Əgər molyal konsentrasiya ilə ifadə olunmuş aktivlik əmsalını fərqləndirmək lazımdırsa, onda onu $(\gamma_i)_m$ ilə işarə edə bilərik.

Bir çox məsələlərdə konsentrasiyanın rəasional vahidi olaraq molyar hissə götürmək əlverişlidir. Bu halda aktivlik əmsalı aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (7.43)$$

(7.43) düsturu ilə təyin olunan aktivlik əmsalını fərqləndirmək ehtiyacı yaranarsa, onda onu $(\gamma_i)_x$ kimi işarə edə bilərik.

Təmiz maddə halında $x_i = 1$, $a_i = 1$ və $\gamma_i = 1$. Məhlulda bir komponentin konsentrasiyası ixtiyari digər komponentin konsentrasiyasından olduqca çoxdursa, adətən onu həlledici kimi götürürlər və təmiz həlledicinin aktivliyi vahid qəbul olunur. Odur ki, bioloji sistemlərdə adətən su həlledici kimi götürülür və təmiz su üçün hesab olunur ki,

$a = 1$. Əgər suyun molyar hissəsi, məsələn, 0,95-ə bərabərdirsə, suyun aktivliyi də 0,95-ə bərabər olmalıdır. Bu halda su buxarının təzyiqi həmin temperaturda təmiz suyun buxarının P^0 - təzyiqinin 0,95 hissəsini təşkil etməlidir və $\gamma_{su} = 1$ olmalıdır. Əgər su buxarının təzyiqi 0,95 P^0 - dan çox və ya az olarsa γ uyğun olaraq vahiddən çox və ya az olacaqdır.

§ 7.6. Müxtəlif komponentlərin kimyəvi potensialları arasındakı münasibətlər

Təzyiqdən, temperaturdan və sistemin tərkibindən asılı olaraq Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \\ &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (7.44)$$

kimi ifadə olunur. T və P sabit olduqda

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (7.45)$$

olar. (7.45) ifadəsini inteqrallasaq,

$$G = G^0 = \sum \mu_i n_i \quad (7.46)$$

alırıq. Burada G^0 - başlanğıc halın Gibbs enerjisi olub, başlanğıc hesablama səviyyəsi kimi götürülür. (7.46) ifadəsini diferensiasılasaq,

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i \quad (7.47)$$

alırıq. (7.47)-dən (7.45)-i çıxsaq,

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (7.48)$$

alarıq.

Bu tənliyi ilk dəfə Gibbs almışdır. Adətən ona *Gibbs-Dyuqem* tənliyi deyilir, çünki bu tənlikdən ilk dəfə fransız alimi Dyugem öz işlərində geniş istifadə etmişdir. İki komponentli sistem üçün bu tənlik aşağıdakı kimi olar:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (7.49)$$

(7.39) tənliyini $[d\mu_i = RTd(\ln a_i)]$ (7.49)-da nəzərə alsaq,

$$n_1 d(\ln a_1) + n_2 d(\ln a_2) = 0 \quad (7.50)$$

alarıq.

Beləliklə, əgər məhlulda 1-ci komponentini dn_1 miqdarı qədər artırısaq

$$\frac{n_1 d(\ln a_1)}{dn_1} = -\frac{n_2 d(\ln a_2)}{dn_1} \quad (7.51)$$

tənliyini alarıq.

Bu tənlikləri molyar hissələrlə də ifadə edə bilərik. Bunun üçün (7.50) tənliyini $n_1 + n_2$ -yə bölmək lazımdır.

$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ və $x_2 = 1 - x_1$ olduğunu nəzərə alsaq, $dx_1 = -dx_2$

olar. Onda

$$\frac{x_1 d(\ln a_1)}{dx_1} + \frac{x_2 d(\ln a_2)}{dx_2} = 0$$

və ya

$$\frac{x_1 d(\ln a_1)}{dx_1} = -\frac{x_2 d(\ln a_2)}{dx_1} = \frac{x_2 d(\ln a_2)}{dx_2}$$

və ya

$$\frac{d(\ln a_1)}{d(\ln x_1)} = \frac{d(\ln a_2)}{d(\ln x_2)} \quad (7.52)$$

olar.

Beləliklə, göründüyü kimi bir komponentin aktivliyinin artması digər komponentin aktivliyinin azalması ilə müşaiyət olunur.

Çoxkomponentli sistemlərdə ixtiyari iki komponentin kimyəvi potensiallarının dəyişməsinə əlaqələndirən tənlik də mövcuddur. Bu tənliyin varlığı o faktdan irəli gəlir ki, G sistemin hal funksiyasıdır. Odur ki, dG tam diferensialdır. İxtiyari i və k komponentlərin kimyəvi potensialları üçün yazıla bilər:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j}$$

$$\mu_k = \left(\frac{dG}{dn_k} \right)_{P,T,n_j}$$

Bu ifadələri çarpaz diferensiallasaq

$$\left(\frac{d\mu_i}{dn_k} \right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{d^2G}{dn_i dn_k} \right) = \left(\frac{d\mu_k}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (7.53)$$

tənliyini alırıq. Bu tənlik *Byerrum tənliyi* adlanır. Bu tənliyin hemoqlobinin oksigen və karbon qazları ilə tarazlıqda olduğu məhlul timsalında tətbiqinə baxaq. Bu qazlardan hər biri özünün parsial təzyiqi ilə xarakterizə olunur. Əgər sistemdə CO_2 -nin miqdarını artırıbsaq, onda oksigen maye fazadan qaz fazasına keçəcəkdir, yəni qapalı sistemdə oksigenin potensialı artacaqdır. Bu halda Byerrum tənliyi aşağıdakı kimi yazılır:

$$\left(\frac{d\mu_{O_2}}{dn_{CO_2}} \right)_{P,T,O_2} = \left(\frac{d\mu_{CO_2}}{dn_{O_2}} \right)_{P,T,CO_2} \quad (7.54)$$

Beləliklə, bu tənlikdən bilavasitə alınır ki, əgər CO_2 -nin əlavə olunması oksigenin kimyəvi potensialını (deməli, parsial təzyiqini) artırarsa, onda oksigenin əlavə olunması CO_2 -nin parsial təzyiqini artırmalıdır: oksigen CO_2 -ni sıxışdıraraq maye fazadan qaz fazasına çıxarır.

(7.53) və (7.54) tənlikləri sistemdə müxtəlif komponentlərin potensialları və ya aktivlikləri arasında əlaqə yaranan münasibətlərdir. Belə münasibətlər biokimyada olduqca böyük əhəmiyyətə malikdirlər. Doğrudan da, termodinamika əslində sistemin komponentləri arasında qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən kəmiyyəti təyin etmir: termodinamika A komponentinin əlavə olunması B komponentinin kimyəvi potensialına və ya aktivliyinə, necə təsir edəcəyini göstərmir. Lakin termodinamik münasibətlərdən bilavasitə çıxır ki, A -nın B -yə təsiri B -nin A -ya əks təsiri ilə eyni olur. Təcrübə göstərir ki, biokimyəvi sistemlərdə komponentlər arasında qarşılıqlı təsir olduqca güclüdür. Bu, bir daha deməyə imkan verir ki, bioloji sistemlər yüksək dərəcədə təşkil olunmuş sistemləridir.

§ 7.7. İdeal məhlullar

İdeal məhlullar elə məhlullara deyilir ki, bu məhlullarda hər bir komponentin aktivliyi onun molyar hissəsi ilə mütənəsbdir, yəni $a_i \sim x_i$. Onda ideal məhlul üçün kimyəvi potensialı aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i \quad (7.55)$$

Bütün real məhlullar ideal məhlullardan fərqlənirlər, lakin bir sıra məhlullar öz xassələrinə görə ideal məhlula

olduqca yaxındirlar: məsələn, benzol-toluoly n -heksan- n -oktan sistemləri ideal məhlullara çox yaxındirlar. Belə sistemlər kimyəvi xassələri bir-birinə çox yaxın molekullar arasında qarşılıqlı təsir zəif olan, ancaq ölçülərinə və formalarına görə azacıq fərqlənən molekullardan təşkil olunmalıdırlar.

Əgər 1-ci komponentin x_1 molu ilə 2-ci komponentin x_2 molunu qarışdırıb 1 mol qarışıq alsaq, onda ikikomponentli ideal məhlul üçün Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$\begin{aligned}\Delta G_{ideal} &= x_1(\mu_1 - \mu_1^0) + x_2(\mu_2 - \mu_2^0) = \\ &= x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2\end{aligned}\quad (7.56)$$

kimi olacaqdır. /

Bundan əlavə, əgər məhlul müəyyən temperatur və təzyiq intervalında ideallıq xassəsini saxlayırsa, onda komponentlərin qarışması həcmi və entalpiyanın dəyişməməsi ilə müşayiət olunmalıdır. Hər bir komponentin parsial molyar həcmi uyğun təmiz mayenin molyar həcminə bərabər olmalıdır. İdeal məhlulda komponentlər qarışıqda entalpiyanın ΔH dəyişməsi sıfıra bərabər olur.

m komponentdən ibarət olan ideal məhlulda 1 mol qarışığın əmələ gəlməsi zamanı entropiyanın dəyişməsini (7.56) düsturundan istifadə edərək hesablamaq olar:

$$\Delta S_{ideal} = -\frac{\Delta G_{ideal}}{T} = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (7.57)$$

Qeyd edək ki, hər bir komponent üçün $x_i < 1$ olduğundan ΔS_{ideal} həmişə müsbətdir. Təbiidir ki, bu belə də olmalıdır, çünki proses özbaşına baş verir.

1885-ci ildə belgiya kimyaçısı Raul ideal məhlullar üçün dəqiq ödənilən tənlik təklif etmişdir. Bu tənliyin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, məhlulun buxarında ixtiyari komponentin parsial təzyiqi onun məhluldakı molyar hissəsi

ilə mütənasibdir. Deməli, komponentin aktivliyi onun molyar hissəsinə o şərt daxilində bərabərdir ki, təmiz i -ci komponent standart hal kimi götürülsün:

$$\left[a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = x_i \right] \quad (7.58)$$

Burada P_i^0 təmiz i -ci komponentdən ibarət olan maenin doymuş buxarının təzyiqidir. P_i məhlulda i -ci komponentin parsial təzyiqidir. Oudur ki, həmişə $P_i > P_i^0$ olur. (7.58) münasibəti əksər real məhlullar üçün ödənilmir, lakin müəyyən şərt daxilində, yəni x_i vahidə yaxın olduqda bu münasibət ödənilir. ~~Ə~~di duru məhlullar üçün Raul qanunu ilə Henri qanunu arasındakı əlaqəni müəyyən edək.

§ 7.8. Duru məhlullar

Henri qanunu həllolan maddəyə, Raul qanunu həllediciyə aiddir. Təcrübi yolla müəyyən olunmuşdur ki, duru məhlulda dissosiasiya olmayan maddələr Raul qanununa tabe olurlar: həlledicinin molyar hissəsi $x_1 \rightarrow 1$ olduqda həllolan uçucu maddənin aktivliyi, yəni parsial təzyiqi onun molyar hissəsi x_2 -nin xətti funksiyası olur.

Sadəlik xatirinə ikikomponentli sistemə baxaq: 1-ci komponentin (həlledicinin) molyar hissəsi $x_1 \approx 1$, 2-ci komponentin (həllolan maddə) molyar hissəsi $x_2 \approx 0$ olduğunu qəbul edək. Fərz edək ki, hər iki komponent uçucudur. Hər bir komponentin təmiz maddə halında aktivliyi vahidə bərabərdir. Məhlul ideal olmadıqda $a_i \neq x_i$. Bununla belə, həllolan maddə üçün empirik yolla alınmış Henri qanunu

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{a_2}{x_2} \right) = \lim \left(\frac{P_2}{P_2^0 x_2} \right) = k \quad (7.59)$$

kimi ifadə olunur.

Burada k Henri qanununa daxil olan sabitdir, ideal məhlul üçün vahidə bərabərdir/ideal olmayan məhlullar üçün vahiddən böyük və kiçik ola bilər. Fərz edək ki, qaz fazasında komponentlər özlərini ideal qaz kimi aparırlar. Onda (7.52) münasibətini aşağıdakı kimi yazıb bilərik:

$$\frac{d(\ln P_1)}{d(\ln x_1)} = \frac{d(\ln P_2)}{d(\ln x_2)} \quad (7.60)$$

$x_2 \rightarrow 0$ olduqda (7.60) münasibətinin sağ tərəfi vahidə yaxınlaşır (P_2 və x_2 sıfıra yaxınlaşdıqda $dP_2/dx_2 = P_2/x_2$ olur). Onda həlledici üçün (7.60) ifadəsindən alırıq ki,

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \left(\frac{d(\ln P_1)}{d(\ln x_1)} \right) = 1 \quad (7.61)$$

Bu ifadəni inteqralladıqdan sonra aşağıdakı tənliyi alırıq:

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad (x_1 \rightarrow 1 \text{ olduqda}) \quad (7.62)$$

Bu tənlik, x_2 Henri qanunu ilə təyin olunduqda (20 düsturu), həlledici üçün Raul qanununu ifadə edir.

§ 7.9. Real məhlullar. Aktivlik əmsalları

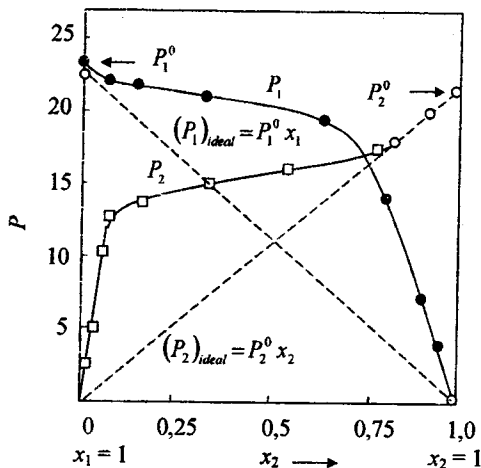
İndi ideallıqdan çox uzaq olan və hər iki komponenti uçucu olan iki komponentli real məhlullara baxaq. Belə sulu məhlullarda ion və qeyri-polyar qruplar yüksək konsentrasiyaya malik olurlar. Buna görə bu sistemlər bioloji baxımdan olduqca maraqlıdır. Misal olaraq tərkibi su və n -propil spirtindən ibarət olan sistemə baxaq. Bu sistem

25°C - də tədqiq olunmuşdur. Məhlulun komponentlərinin buxarlarının parsial təzyiqlərinin məhlulun tərkibindən asılılığı şəkil 7.1-də verilmişdir. İdeal məhlullar üçün Raul qanunu suyun molyar hissəsi $x_1 \rightarrow 1$, propanolun molyar hissəsi $x_2 \rightarrow 1$ olduğu oblastlarda ödənilir. Bu oblastlarda alınan nəticələr faktiki ideal məhlullar üçün çəkilmiş xətlərin üstünə düşürlər. Lakin komponentlərin digər konsentrasiyalarında alınan nəticələr ideal məhlullar üçün çəkilmiş xətlərdən yuxarıda yerləşirlər. Propanol spirtinin sulu məhlulu

üçün ($x_2 \rightarrow 0$) Henri qanunu $\lim \left(\frac{P_2}{P_2^0} \right) = 14,4 x_2$, suyun

propanolda məhlulu üçün ($x_1 \rightarrow 0$) $\lim \left(\frac{P_1}{P_1^0} \right) = 3,7 x_1$ kimi

ifadələr alınır.



Şəkil 7.1. Su-n-propil spirti sistemi üçün P, x diaqramı. Qırıq xətlər ideal məhlullara aiddirlər. $t= 25^\circ\text{C}$.

Beləliklə, hər iki halda Raul qanunundan kənara çıxma müsbətdir, yəni Henri qanununda k əmsalı vahiddən

böyükdür. Belə müsbət meyletmə tərkibində alkil qrupları olan maddələrin sulu məhlulları üçün xarakterikdir və alkil qrupların sayı artdıqca bu meyletmə də bir o qədər böyük olur.

Metanolun sulu məhlulu üçün kiçik müsbət meyletmə müşahidə olunur: etanol üçün onlar nəzərə çarpacaq dərəcədə çoxdur: propanol üçün, şəkl.7.1-dən görüldüyü kimi, daha çoxdur. n -butil spirti üçün bu meyl o dərəcədə çoxdur ki, hətta orta konsentrasiyalar oblastında məhlul iki fazaya ayrılır: yuxarı faza əsasən butil spirti, aşağı faza sudan ibarət olur. Ali spirtlər suda, demək olar ki, həll olmur: hər bir CH_2 qrupu üçün Henri tənliyinə daxil olan k əmsalı təxminən 3–4 dəfə artır. n -oktanol üçün Batler və başqaları həllolmanı ölçərək tapmışlar ki, $\frac{P_2}{P_2^0} = 12300x_2$.

Bu alkil qruplarının hidrofob qarşılıqlı təsirinin nəticəsidir.

Bir sıra məhlullar üçün Raul qanunundan mənfi meyl müşahidə olunmuşdur. Buna misal olaraq aseton (CH_3COCH_3) və xloroform ($CHCl_3$) qarışığını göstərmək olar. Mənfi meyl komponentlərin molekulları arasında cazibə qüvvələrinin mövcud olmasını göstərir. Bu halda xloroform molekulunun hidrogeni aseton molekulunun $C-O$ qrupundakı oksigen atomu ilə hidrogen rabitəsi yaratmağa cəhd göstərir. Raul qanunundan müsbət meyl isə komponentlərin molekulları arasında qarşılıqlı itələmə qüvvəsi ilə əlaqədardır. Beləliklə, Raul qanununa nəzərən müsbət meyl eyni adlı molekulların assosiasiya etmələrinə, mənfi meyl isə onların bir-birindən dissosiasiya edərək məhlula sirayət etmələrinə uyğun gəlir.

i -ci komponentin aktivlik əmsalı γ_i (7.43) düsturu ilə, yəni $\gamma_i = a_i/x_i$ kimi təyin olunur. Standart hal olaraq i -ci komponentin təmiz maddəsi götürülür ($P_i = P_i^0$). Onda $\gamma_i = P_i/P_i^0 x_i$. Bu təyinə uyğun olaraq n -propanolun ol-

duqca duru sulu məhlulunda aktivlik əmsalı 14,4-ə bərabərdir. Beləliklə, propanolun molyar hissəsi x_2 olan duru sulu məhlula 1 mol propanolun təmiz propanoldan məhlula keçməsi prosesində sistemin Gibbs enerjisinin dəyişməsi:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln a_2 = RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2 = \\ &= \Delta G_{ideal} + RT \ln \gamma_2 \end{aligned} \quad (7.63)$$

olur. Standart halda $x_2 = 1$ olduğu üçün ΔG_{ideal} həddi həmişə mənfidir, duru məhlulda isə həmişə vahiddən kiçikdir. Sistemin qeyri-ideallığını nəzərə alan $RT \ln \gamma_2$ həddi isə müsbətdir ($6,62 C \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

20

§ 7.10. Hidrofob maddələrin sulu məhlullarının termodinamik parametrlərinin dəyişməsi

(Su-propanol sistemi (şəkil 7.1) üçün xarakterik olan hidrofob qarşılıqlı təsir digər termodinamik parametrlərin, o cümlədən entalpiyanın, entropiyanın, istilik tutumunun və həcmnin dəyişməsində də öz təsirini göstərir. Parsial molyar həcmənin dəyişməsinə §7.2-də baxılmışdır. İndi digər termodinamik parametrlərin dəyişmələrinə baxaq. Aşağı spirtlər üçün bu parametrlərin dəyişmələri cədvəl 7.2-də verilmişdir.

Cədvəldə ΔG^0 , ΔH , ΔS^0 parametrlərində sətiraltı s indeksi standart hal kimi götürülmüş təmiz spirtin maye fazasından onun duru $x_2 \rightarrow 0$ su məhluluna, h indeksi isə təzyiqi 1 atm. ($101,325 kPa$) olan standart hal kimi götürülmüş hipotetik qaz fazasından duru su məhluluna keçidi xarakterizə edirlər. Məsələn, təmiz üzvi maddənin öz duru məhluluna keçidi zamanı Gibbs enerjisinin dəyişməsi $\Delta_s G^0$ kimi işarə olunmuşdur. $x_2 \rightarrow 0$ halında, yəni duru

Cedvel 7.2

Bir sıra aşığı spirtlerin 25 °C -de temiz maye fazasından ve ya gaz fazasından duru su mehluluna keçidin termodinamik parametrleri

Madde	$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_2 = P_2 / P_2^0 x_2$	$\Delta_s G^0, kC/mol$	$\Delta_s H, kC/mol$	$\Delta_s S^0, C^1 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_s C^0, kC/mol$	$\Delta_s H, kC/mol$	$\Delta_s S^0, C^1 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$C^p \sim C^1 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta C^p \sim C^1 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Metanol	1,51	1,05	-7,24	-27,8	-3,52	-44,52	-137,5	158	97
Etanol	3,69	3,27	-10,10	-44,6	-3,09	-52,40	-165,5	257	164
n-propanol	14,4	6,64	-10,13	-57,2	-2,38	-57,45	-184,8	355	236
n-butanol	52,9	9,84	-9,28	-64,2	-1,86	-61,58	-200,2	438	300
n-pentanol	214	-	-7,81	-	-0,83	-64,75	-214,2	527	-

məhlulə keçid prosesində

$$\begin{aligned}\Delta_s G^0 &= \Delta G^0 - \Delta G_{ideal}^0 = \Delta G_{ideal}^0 + RT \ln \gamma_2 - \Delta G_{ideal}^0 = \\ &= RT \ln \gamma_2 = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_2^0 x_2} \right)\end{aligned}\quad (7.64)$$

kimi təyin olunur.

Analoji olaraq, ideal qaz fazasından ($P = 1 \text{ atm}$) duru su məhluluna keçid prosesində Gibbs enerjisi

$$\Delta_h G^0 = RT \ln \left(\frac{p_2^*}{x_2} \right)\quad (7.65)$$

kimi təyin olunur. Bu düsturda n -propanol üçün $p_2^* = 14,4 p_2^0$ kimi təyin olunur.

Keçidin entalpiyasını kalorimetrik üsulla ölçmək əlverişlidir. Cədvəldən görüldüyü kimi, bütün spirtlər üçün bu kəmiyyətin qiyməti mənfidir. Bu onu göstərir ki, hidrofob qrupa malik olan üzvi maddələrin 25°C -də suya keçidi prosesi ekzotermik prosesdir. Lakin ΔC_p -nin qiymətinin müsbət olması göstərir ki, temperaturun artması ilə keçidin entalpiyasının mənfiliyi tədricən azalır və çox ehtimal ki, müəyyən keçid temperaturunda müsbət olacaqdır. Qaz fazasından duru məhlulə keçid üçün ΔH -in qiyməti, yəni hidratasiya entalpiyası qazın kondensasiyası entalpiyası ilə suda maddənin həllolma entalpiyasının cəminə bərabərdir. Cədvəl 7.1-də həllolma entalpiyasının qiymətləri ilə hidratasiya entalpiyasının qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, hidratasiya entalpiyası ΔH bilavasitə spirtin strukturu ilə əlaqədardır. Bu belə də olmalıdır, çünki hidratasiya entalpiyasının qiyməti yalnız üzvi maddənin molekulları ilə su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirdən asılıdır, təmiz üzvi mayenin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir hidratasiya entalpiyasının qiymətinə təsir etmir.

Cədvəl 7.3
 Karbohidrogenlərin qeyri-polyar həlledicidən və ya qaz fazasından 25 °C -də suya keçidi prosesində termodinamik parametrlərin dəyişməsi

	ΔG^0 , kC / mol	ΔH^0 , kC / mol	ΔS^0 , C · K ⁻¹ · mol ⁻¹
<i>Qeyri-polyar həlledicidən suya keçid</i>			
CH ₄ qrupun benzoldan → suya	10,91	-11,7	-75
CH ₄ qrupun CCl ₄ məhluldan → suya	12,1	-10,5	-75
C ₂ H ₆ qrupun benzoldan → suya	15,9	-9,2	-75
C ₂ H ₄ qrupun benzoldan → suya	12,2	-6,7	-63
maye benzolun → suya		+2,1	
maye toliolun → suya		+1,7	
<i>Qaz fazasından suya keçid</i>			
CH ₄ (q) → suya	26,3	-13,5	-133
C ₃ H ₈ (q) → suya	26,1	-21,3	-159
n - C ₄ H ₁₀ (q) → suya	26,7	-24,0	-170
Benzol (q) → suya	13,9	-31,6	-152
Toluol (q) → suya		-36,2	

Karbohidrogenlərin suya keçidi prosesində termodinamik parametrlərin dəyişməsi haqqında analoji məlumatlar cədvəl 7.3-də verilmişdir.

Benzol molekullarının təmiz üzvi mayedən suya keçidindən alınan məhlulun ΔH -in qiyməti $\sim 23^\circ\text{C}$ -dən aşağı temperaturalarda mənfidir, temperaturun artması ilə sıfırdan keçir, artıq 25°C -də azacıq müsbət olur və temperaturun sonrakı artımı zamanı müsbət qiymətini saxlamaqla artmağa başlayır. Bu məhlulun ΔC_p -nin böyük müsbət qiyməti ilə əlaqədardır.

Qarşılıqlı təsirin standart entropiyası həmişə mənfidir və bu mənfilik spirt molekuluna yeni CH_2 qrupunun əlavə olunması ilə artır. Onu da qeyd edək ki, CH_2 qruplarının artması ilə hidrofob entropiyanın artımı daha rəqulyar xarakterə malikdir. Hidrofob entropiya su ilə hidrofob qrupları arasındakı qarşılıqlı təsirlə əlaqədardır. Lakin belə proseslərin molekulyar mexanizmi hələlik aydın deyildir.

§7.11. Qazların sulu məhlullarının termodinamik xassələri 21

Canlı orqanizm daimi havadan müxtəlif qazları alır və yenidən havaya buraxır. Qaz mübadiləsi biokimyəvi proseslərlə müşayiət olunur və demək olar ki, hər yerdə mövcuddur. Bu proseslər yalnız aerob orqanizmlər tərəfindən oksigeni alıb, karbon qazını (CO_2) buraxmaqdan ibarət olmayıb, həmçinin bəzi bakteriyalar tərəfindən metan və digər karbohidrogenlərin buraxılması oksigenlə konkurent olan dəm qazının (CO) qanın zülalına təsiri, azotun müəyyən bitkilər tərəfindən qəbul edilməsi və s. proseslərdən ibarətdir. Bütün bu proseslər çoxlu miqdarda suya malik olan mühitlərdə baş verir. Odur ki, qazların suda həllolmasına və həllolmanın temperaturdan asılılığını öyrənmək ol-

duqca faydalıdır. Bu məlumatlardan istifadə edərək qazların sulu məhlulları üçün ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 və ΔC_p^0 kimi termodinamik parametrlərini nəzərdən keçirək. Qazların suda həllolması haqqında bir sıra məlumatlar cədvəl 7.4-də, qazların sulu məhlulda termodinamik parametrləri cədvəl 7.5-də verilmişdir. İnert qazlar (helium və arqon) biratomlu sferik molekullu qazlara misal kimi daxil edilmişdir: bu qazlar bioloji baxımdan maraqlıdır, çünki anestetik kimi təsir göstərə bilirlər.

Cədvəl 7.4-dən bəzi ümumi qanunauyğunluqlar aydın görünür. Bu qazlardan CO və N_2O çox kiçik dipol momentinə malikdirlər, qalan qazlar qeyri-polyardırlar. Cədvəldə həllolma maddənin qaz fazasında həcmi konsentrasiyasının maye fazadakı həcmi konsentrasiyaya nisbəti kimi (Ostvald əmsalı Q) verilmişdir, odur ki, həllolma əmsalı vahidin seçilməsindən asılı deyildir. Helium qazı müstəsna olmaqla, bütün qazlar üçün həllolma əmsalları temperaturun artması ilə kəskin azalır. Əksər hallarda $50^\circ C$ -də həllolma $0^\circ C$ -dəki qiymətindən iki dəfə azdır. Lakin $25-50^\circ C$ temperatur intervalında həllolmanın azalması $0-25^\circ C$ temperatur intervalındakı həllolmanın azalmasından kiçikdir. Bu qazların əksəriyyəti suda çox az həll olurlar. Məsələn, qaz fazasında konsentrasiyası $1 M$ ($0,0408 \text{ atm}$) olan oksigenin $25^\circ C$ -də suda həllolma konsentrasiyası $0,0391 M$ olduğu halda, $40^\circ C$ -də onun həllolma konsentrasiyası yalnız $0,0265 M$ olur.

Digər sadə qazlara nisbətən CO_2 və N_2O suda yaxşı həll olurlar, doymamış karbohidrogenlər, xüsusən asetilen, doymuş karbohidrogenlərdən daha yaxşı həll olurlar. Həllolmanın qiymətlərindən istifadə edərək sistemin termodinamik parametrlərin dəyişmələrini hesablamaq olar. Bu parametrlərin dəyişməsi maddələrin qaz fazasından məhlula keçmə prosesini xarakterizə edirlər. Qaz fazasında standart hal olaraq parsial təzyiqi 1 atm . olan hal götürülür,

0-50 °C temperatur intervalında bir sıra qazların suda həllolması

T, K	Həllolma əmsali $Q \cdot 10^3$												
	He	Ar	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	N ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H - C ₃ H ₈	H - C ₄ H ₁₀
273,15	9,40	53,6	23,8	49,0	35,5	1717	1286	57,3	99,6	-	1750	91,9	85,1
298,15	9,45	34,1	15,9	31,1	23,3	858	594	34,0	45,5	116,2	1013	36,6	29,8
313,13	9,88	28,8	14,0	26,5	20,2	605	419	28,0	33,7	92,5	816	26,1	19,9
323,15	10,32	26,7	13,4	28,8	19,1	512	-	25,7	29,4	82,5	734	22,4	16,4

Cədvəl 7.5
Qazların sulu məhlullarının bir sıra termodinamik parametrləri *

Parametr	T, K	He	Ar	N ₂	O ₂	CO	N ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H - C ₃ H ₈	H - C ₄ H ₁₀
ΔG^0	298,15	29,4	26,2	28,2	26,5	27,2	19,2	26,3	25,6	23,2	17,9	26,1	26,6
ΔH^0	298,15	-0,76	-12,27	-10,46	-12,05	-11,13	-21,4	-13,8	-19,7	-15,4	-14,8	-22,5	-26,0
ΔH^0	313,15	+0,80	-9,65	-7,11	-9,05	-8,24	-19,2	-8,2	-15,3	-12,8	-12,1	-17,0	-20,4
ΔS^0	298,15	-101	-120	-129,4	-129,2	-128	-136	-128	-152	-129	-110	-163	-176
ΔC_p^0	298,15	105	177	221	200	194	144	205	301	171	178	378	373

* - ΔG^0 və ΔH^0 - kkal/mol, ΔS^0 və ΔC_p^0 - C/K · mol vahidi ilə verilmişdir.

standart hal həllolan maddənin molyar hissəsi vahidə bərabər olan hipotetik hal götürülür. Onda $\Delta G^0 = RT \ln(x_2/P)$, burada P atmosferlərlə ölçülür, x_2/P nisbəti isə $P \rightarrow 0$ olduğu hala uyğun gəlir. ΔH^0 , ΔS^0 və ΔC_p^0 -in qiymətləri ΔG^0 -in qiymətinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə görə hesablanır. ΔH^0 -in qiyməti temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişir. Bunu ΔH^0 -in 25°C və 40°C -də verilmiş qiymətlərindən aydın görmək olar. Bütün qazlar üçün (*He* qazı müstəsna olmaqla) ΔH^0 -in hər iki temperaturdakı qiymətləri mənfidir, lakin temperaturun artması ilə onun mənfiyi azalır. Bu ΔC_p^0 -in qiymətinin müsbət olması ilə əlaqədardır.

ΔH^0 -in qiymətinin temperaturdan kəskin asılı olması, məhlulun ΔS^0 -in qiymətinin ideal məhlula nisbətən daha mənfi olması, qazların suda həllolmasında istiliyin ayrılması, parsial molyar istilik tutumlarının daha böyük müsbət qiymətə malik olması göstərir ki, bütün bu qazlar məhlulda özlərini hidrofob maddə kimi aparırlar. Qazların suda parsial molyar həcmələri üzvi həlledicilərdəki parsial molyar həcmələrindən kiçikdir. Arqon üçün benzolda və ya CCl_4 -də V_2 -nin qiyməti $43\text{--}44 \text{ sm}^3/\text{mol}$ olduğu halda, suda $32 \text{ sm}^3/\text{mol}$ qiymətinə qədər azalır. Metanın CCl_4 mühitindən suya keçdikdə V_2 -nin azalması $-22,7 \text{ sm}^3/\text{mol}$ təşkil edir.

Karbon qazı spesifik xüsusiyyətlərə malikdir. Onun molekulu ikili $\text{C}=\text{O}$ rabitəli xətti simmetriyaya malikdir və ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ arasında məsafə $0,116 \text{ nm}$ -dir) dipol momenti sıfıra bərabərdir. Sulu məhlulda CO_2 öz hidratı – karbon turşusu H_2CO_3 ilə tarazlıqda olur. H_2CO_3 molekulunda təxminən üç ekvivalent $\text{C}-\text{O}$ rabitələri ($\text{H}-\text{O}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$) müstəvi üçbucağa bənzər fiqur əmələ

gətirir. Hidratasiya reaksiyası sistemdə suyun konsentrasiyasına təsir etmədiyindən tarazlıq sabiti K_h

$$K_h = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}$$

kimi ifadə oluna bilər. H_2CO_3 turşusunun miqdarı həmişə az olur və $25^\circ C$ -də $K_h \approx 0,0025$ bərabərdir. Güclülyünə görə karbon turşusu qarışıq turşusu ilə müqayisə oluna bilər ($25^\circ C$ -də $pK=3,8$).

Digər tərəfdən, adətən ölçülən dissosiasiya əmsalı

$$K_1(\text{karbon turşusu}) = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = 10^{-6,35}$$

tənlisi ilə təyin olunur. CO_2 -nin iştirakı ilə atmosferdə, okeanlarda, göllərdə, həmçinin canlı orqanizmlərlə ətraf mühit arasında gedən tarazlıq prosesləri bütün geosfera və biosfera üçün fundamental proseslərdir.

§ 7.12. Kimyəvi potensiallar və həllolma

Kristallik fazada verilmiş təzyiq və temperaturda fazanın ixtiyari komponentinin kimyəvi potensialı fiksə olunur. Kristal bir komponentdən (natrium xlorid) və çox komponentdən ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) təşkil oluna bilər. Kristallik faza özünün doymuş məhlulu ilə tarazlıqda olduqda məhlulun ixtiyari komponentinin kimyəvi potensialı hər iki fazada, yəni kristalda və məhlulda eyni olmalıdır. Kristal fazanın tərkibini dəyişmədən maye fazanın, xüsusən sulu məhlullarda, tərkibin hər hansı duz əlavə etməklə dəyişmək olar. Onda baxılan maddənin kimyəvi potensialı belə doymuş məhlullarda eyni qalmalıdır. Ölçünün bütün nəticələri həll olan maddənin eyni standart halına aid edildikdə aktivlik

sabit qalır. Beləliklə, i -ci komponentin aktivliyi a_i müxtəlif doymuş məhlullarda eynidir. Lakin i -ci komponentin həllolması doymuş məhlullarda bir fazadan digər fazaya keçid zamanı kəskin dəyişə bilər. 1 və 2 indeksi ilə işarə olunmuş iki müxtəlif mühitdə həllolmanı müqayisə etdikdə kimyəvi potensial üçün

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln(\gamma_i c_i)_{1, \text{doy}} = RT \ln(\gamma_i c_i)_{2, \text{doy}} \quad (7.66)$$

ifadəsini yazmaq olar. Standart götürülmüş halda kimyəvi potensialın μ_i^0 qiyməti aşağıdakı misalda göstərilən üsulla təyin edilmişdir.

25°C də L-asparaginin doymuş sulu məhlulu hazırlanır. Bu məhlulda onun konsentrasiyası 0,186 M-a bərabərdir. Bu aminturşusunun etanolda doymuş məhlulunda konsentrasiyası $2,3 \cdot 10^{-5}$ M -a bərabərdir. Beləliklə, L-asparaginin suda həllolması etanolda həllolmasından təxminən 8100 dəfə çoxdur: bununla belə, hər iki doymuş məhlul eyni kristallik faza ilə tarazlıqda olduqlarından bu məhlullarda asparaginin kimyəvi potensialı eyni olmalıdır. Əgər L-asparagini 2 komponentli kimi qəbul etsək və spirt məhlulu üçün sətirüstü "A" indeksindən, su məhlulu üçün "W" indeksindən istifadə etsək, onda doymuş məhlullar üçün

$$(\mu_2^A)_{\text{doy}} = (\mu_2^W)_{\text{doy}} = RT(a_2^W)_{\text{doy}} = RT(a_2^A)_{\text{doy}} \quad (7.67)$$

$$(a_2^W)_{\text{doy}} = (c_2^W)_{\text{doy}}(\gamma_2^W)_{\text{doy}} = (a_2^A)_{\text{doy}} = (c_2^A)_{\text{doy}}(\gamma_2^A)_{\text{doy}} \quad (7.68)$$

ifadələrini yazmaqla bilərik. Burada c_i - molyar konsentrasiya, γ_i - aktivlik əmsallarıdır. Hər iki məhlulda həm a_i - nin, həm də μ_i - nin bərabər götürülməsi onu göstərir ki, hər iki məhlul üçün eyni standart hal götürülmüşdür. Bu halda standart halın təyininə duru məhlullar üçün $a_2^W = c_2^W$ qəbul etmək əlverişlidir. L-asparagin tipli aminturşular üçün aktiv-

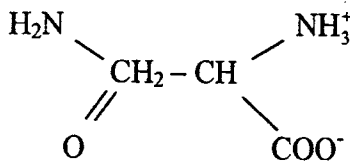
lik əmsalı konsentrasiyanın $0 \div 0,186 M$ intervalında çox az dəyişir. Odur ki, belə məhlullar üçün çox da böyük səhv etmədən $(\gamma_2^W)_{doy} = 1$ qəbul etmək olar. Analoji olaraq, *L*-asparaginin etanolda duru məhlulu üçün $(\gamma_2^A)_{doy} = (\gamma_2^A)_{m=0}$ götürmək olar. Onda (7.68) tənliyindən $(\gamma_2^A)_{doy} = (c_2^W)_{doy} / (c_2^A)_{doy} = 8100$ alınır.

Asparaginin suda və etanolda eyni molyar konsentrasiyalarında $(c_2^W = c_2^A)$ iki duru məhlullarına baxaq. $25^\circ C$ -də sonsuz az miqdarda asparagini su məhlulundan etanol məhluluna keçirək. Bu halda keçirilən asparaginin 1 moluna düşən Gibbs enerjisinin artımı

$$\Delta G = RT \ln(\gamma_2^A) = RT \ln 8100 =$$

$$= 22,31 kC / mol = 5,33 kkal / mol$$

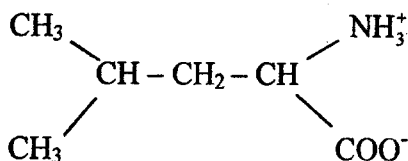
olacaqdır. Gibbs enerjisinin dəyişməsinin belə müsbət böyük qiyməti əsasən elektrostatik effekt hesabına alınmışdır. Suyun dielektrik nüfuzluğu ($25^\circ C$ -də 78,5) etanolun dielektrik nüfuzluğundan ən azı 3 dəfə çoxdur. Asparaginin molekulinin



yüklü qrupları $-NH_3^+$ və $-COO^-$ dipol əmələ gətirirlər. Yüklərin mərkəzləri arasındakı məsafə $3 \cdot 10^{-8} sm$ olduğundan, yükün elektrostatik vahidlərdə bu dipol $3 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \approx 15 \cdot 10^{-18} sm = 15 D$ dipol momentinə malik olur. Bundan başqa $CONH_2$ qrupunun yüksüz olmağına baxmayaraq güclü polyardır və $3,5 D$ dipol momen-

tinə malikdir. Belə polyar molekula kiçik dielektrik nüfuzluğuna malik olan mühitdə Gibbs enerjisinin böyük qiyməti ilə xarakterizə olunur, su molekullarının iştirakı ilə isə onlar stabiləşirlər, çünki su molekulları özü də güclü polyarlığa malikdirlər və ona görə digər polyar qruplarla çox asan hidrogen rabitəsi yaradırlar. Su molekullarının kiçik ölçüyə və güclü dipol momentinə malik olması onların kifayət dərəcədə yaxın yerləşmələrinə və öz aralarında hidrogen rabitələri yaratmağa imkan verir. Bunun da nəticəsində su böyük dielektrik nüfuzluğuna malik olur.

L-asparagin və *L*-leytsinin həllolmalarını müqayisə etmək olduqca maraqlıdır. Leytsinin suda həllolma qabiliyyəti (0,171 *M*) asparagin suda həllolma qabiliyyətindən bir az kiçikdir, lakin onun etanolda həllolma qabiliyyəti $1,28 \cdot 10^{-3} M$ -a bərabərdir ki, bu da asparagin etanolda həllolma qabiliyyətindən 69 dəfə böyükdür. Bu fərqi aydınlaşdırmaq üçün leytsinin molekulunun quruluşuna baxaq.



Bütün α -aminturşularının molekulu kimi, leytsin molekulu da yüklü amin- və karboksil qruplarının hesabına yaranan dipol momentinə malikdir ($\mu = 15D$). Lakin onun yan zənciri tamamilə qeyri-polyardır və ona görə də hidrofobdur. Leytsin molekulunun əsas xassələri onun polyar qrupu ilə əlaqədardır, ona görə də etanola nisbətən suda yaxşı həll olur: lakin qeyri-polyar yan zəncirə malik olması leytsinin asparaginə nisbətən suda zəif, etanolda isə yaxşı həllolmasına səbəb olur.

Qeyd edək ki, belə sistemlərin termodinamik tədqiqat zamanı maddənin hər hansı mühitdə həllolma qabiliyyətinin

mütləq qiyməti yox, ilk növbədə bizi nisbi həllolma qabiliyyəti maraqlandırır. Həllolmanın mütləq qiyməti həll-olan maddənin molekulları ilə həlledicinin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərlə yanaşı, həmçinin bərk fazada kristallik qəfəsdə molekullar (ionlar) arasındakı qarşılıqlı təsirdən də asılıdır. Ümumi halda kristalda molekullar (ionlar) arasında qarşılıqlı təsir nə qədər böyük olarsa həllolma da bir o qədər zəif olur. Lakin eyni bir maddə müxtəlif təcrübələrdə sabit təzyiq və temperaturda iki həlledici ilə tarazlıqda olarsa, onda belə iki ölçünün aparılması həllolan maddənin iki həlledici arasında paylanma əmsalının ölçüsünə ekvivalentdir. Həllolma qabiliyyətinin nisbətini ölçdükdə, kristallik qəfəsin enerjiyə əlavəsi aradan çıxır. Bu halda həllolan maddənin bir mühitdən digər mühitə keçdikdə kimyəvi potensialının dəyişməsinə təyin etmək olar.

Bir sıra kimyəvi yaxın birləşmələr üçün müxtəlif mühitlərdə həllolma qabiliyyətinin nisbəti bu birləşmələrin strukturu ilə sıx bağlıdır. Misal olaraq cədvəl 7.6-da bir neçə amin turşularının həllolma qabiliyyətləri verilmişdir. Bu birləşmələr üçün həllolma qabiliyyətinin suda və etanolda nisbəti 7400-dən (qlisin üçün) 83-ə (α -aminkapron turşusu üçün) qədər monoton olaraq dəyişir. Bu nisbət yan zəncirə əlavə bir CH_2 qrupunun daxil edilməsi ilə üç dəfə azalır, kimyəvi potensial isə $3,5 \text{ kC/mol}$ qədər dəyişir.

Bu effekt hidrofob qrupa malik olan bir çox sistemlərdə də müşahidə olunmuşdur. Bu növ qanunauyğunluğu molekulu polyar qrupa malik olan maddələr üçün də müəyyən etmək olar. Bu halda aydındır ki, işarə yuxarıdakının əksinə olacaqdır.

α -aminturşuları $^+ H_3NCHRCOO^-$ sırasının 25 °C -də həllolması *

R	aminturşuları	$S[H_2O],$ $mol \cdot dm^3$	$S[C_2H_5OH] \cdot 10^3$ $mol \cdot dm^3$	$\frac{S[H_2O]}{S[C_2H_5OH]} = Q$	$lg Q$	$\frac{\Delta lg Q}{\Delta m_{CH_2}}$
n	Qlisin	2,89	3,9	7400	3,87	
CH_3	α -alanin	1,66	7,6	2180	3,37	0,50
C_2H_5	α -amino-n-yağ turşusu	1,80	26	6900	2,84	0,53
C_4H_9	α -amino-n-kapron turşusu	0,0866	10,4	83	1,92	0,46

* S - verilmiş həlledicidə həllolma qabiliyyətidir.

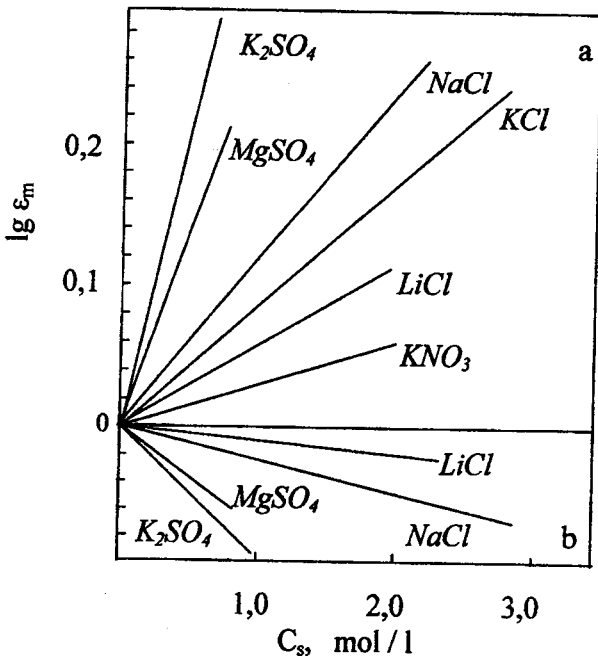
§ 7.13. İonlu məhlullar: ionların digər maddələrlə qarşılıqlı təsiri

Məhlulda ionlar öz aralarında və məhlulda olan maddələrlə elektrostatik qüvvələr vasitəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu qarşılıqlı təsir məhlulda olan maddənin kimyəvi potensiallarına kəskin təsir göstərir. Belə ki, duzları besit qazların və ya yüksüz üzvi birləşmələrin sulu məhlullarına əlavə etdikdə həmin maddələrin suda həllolması əsasən azalır. Yüksüz maddənin həllolmasının duzun konsentrasiyasından asılılığı əksər hallarda

$$\lg\left(\frac{S}{S_0}\right) = -\lg \gamma = -K_s C_s \quad (7.69)$$

sadə empirik tənliklə ifadə olunur. Burada S_0 maddənin duz olmayan halda həllolma qabiliyyəti, S isə duzun molyar konsentrasiyası C_s olduğu halda həllolma qabiliyyətləridir. K_s - adətən "həllolmanı azaltma" və ya "çökürmə" sabiti adlanır. (7.69) tənliyindən bilavasitə görünür ki, maddənin aktivlik əmsalı γ həllolma qabiliyyətlərinin S/S_0 nisbəti ilə tərs mütənasibdir: $\gamma \sim (S/S_0)^{-1}$.

Müxtəlif duzların iştirakı ilə asetonun (a) və sianid turşusunun (b) suda həllolma qabiliyyətlərini xarakterizə edən suyun dielektrik nüfuzluğunun ($\lg \epsilon_m$) müxtəlif duzların molyar konsentrasiyalarından asılılığı şəkil 7.3-də verilmişdir. Şəkildən görünür ki, asetonun sulu məhluluna daxil edilən duzların hamısı suyun məhlulda dielektrik nüfuzluğunu artırır. Bu isə asetonun suda həllolma qabiliyyətini azaldır, yəni onun məhlulda aktivlik əmsalını artırır. Lakin (7.69) tənliyinə daxil olan K_s əmsalının qiyməti müxtəlif duzlar üçün kəskin fərqlənir. Belə ki, KNO_3 duzu üçün $K_s \approx 0,03$ olduğu halda K_2SO_4 duzu üçün $K_s \approx 0,40$ -a



Şəkil 7.3 a) su - aseton - duz sistemi;
b) su - sianid turşusu - duz sistemi.

bərabərdir. Bu nəticələr duzların sulu məhlullarından müxtəlif qeyri-üzvi və üzvi birləşmələri, həmçinin bəsit qazların, o cümlədən hidrogeni, oksigeni, azotu, neonu və argonu sıxışdırıb çıxarılmalarının nisbi effektivliyi haqqında mühakimə yürütməyə imkan verir. Daha effektiv təsir qabiliyyətinə natrium və kaliumun sulfatları və fosfatlarıdır; nisbətən az effektiv xloridlərdir, daha az effektiv nitratlardır. Yodidlər və tiosianidlər isə olduqca az həllolmanı azaltma qabiliyyətinə malikdirlər, hətta bəzən onlar yüksüz maddələrin həllolmasını müyyən dərəcədə artırırlar. Adətən qazlar sudan sıxışdırılıb çıxarılır. Məsələn, oksigen üçün K_s $NaCl$ mühitində 0,14-ə, KCl mühitində isə 0,13-ə bə-

rabərdir. CO_2 üçün $25^\circ C$ -də K_s $NaCl$ mühitində 0,101-ə, KCl mühitində 0,073-ə bərabərdir. Deməli, 0,15M $NaCl$ məhlulunda (ion gücü eritrositlərdəki ion gücünə bərabər olan məhlulda) oksigenin həllolması təmiz suda həllolmasından təxminən 5% azdır. Bunu oksigenin hemoqlobinlə qarşılıqlı təsir proseslərini öyrəndikdə mütləq nəzərə almaq lazımdır.

Şəkil 7.3 b-də bir sıra duzların sianid turşusunun (HCN) suda həllolmasına təsiri göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, asetonun suda həllolmasını azaldan duzlar sianid turşusunun həllolmasını artırır. Aseton suda həll olaraq suyun dielektrik nüfuzluğunu azaldır, HCN isə artırır. Debay bu hadisələri ionun ətrafında yaranan və intensivliyi iondan olan məsafənin artması ilə kəskin azalan güclü elektrik sahələrinin təsiri ilə izah etmişdir. Belə qeyri-bircins sahədə kiçik həcmli güclü polyar molekullar, məsələn, su molekulları, sahənin intensivliyi böyük olan yerlərdə, yəni ionların ətrafında klasterlər əmələ gətirməyə çalışacaqlar. Qeyri-polyar qruplara malik olan molekullar, məsələn, aseton, ionların yaxın ətrafı oblastından "sıxışdırılıb çıxarılacaqlar". Odur ki, onların həllolması azalacaqdır. HCN -in molekullarının ölçüləri kiçik və suyun molekuluna nəzərən böyük dipol momentinə malik olduqlarından onlar ionların ətrafında yığılmağa çalışırlar ki, bu da HCN -in həllolmasını artırır. Belə sadə mənzərə mövcud olan bütün prosesləri adekvat izah edə bilməməsinə baxmayaraq o baş verən prosesləri əsasən düzgün əks etdirir.

Pis həllolan duzlar ionları bu duzların ionları ilə eyni olmayan digər duzların iştirakı ilə daha yaxşı həll olurlar. Belə duzlara misal olaraq talium xlorid, barium yodid və kobalt birləşmələrinin bir sıra kompleks duzlarını göstərmək olar. Həllolmanın bu cür artması onların aktivlik əmsalının azalması ilə müşayiət olunur: bərk faza ilə tarazlıqda olma şərtinə uyğun olaraq duzun konsentrasiyası dəyişdikdə onların aktivliyi sabit qalır. Aktivliyin sabit qalması üçün

aktivlik əmsalının azalması ilə doymuş məhlulda həll olan duzun konsentrasiyası artmalıdır.

Bu effektlər ionlar arasında mövcud olan elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin aspektlərindən biridir. Bu məsələnin nəzəri əsasları Debay və Hückel tərəfindən işlənmişdir. Yüklü ion əks işarəli ionu özünə cəzb etməyə, özü ilə eyni işarəli olan ionu isə özündən itələməyə cəhd göstərir. Beləliklə, hər bir ion əksəriyyəti əks işarəli ionlardan ibarət olan olduqca mütəhərrik "ion atmosferi" ilə əhatə olunacaqdır. Nəticədə mərkəzi ionun yükünün qismən neytrallaşması baş verir: bu isə öz növbəsində Gibbs enerjisinin və uyğun olaraq ionların aktivliyinin azalmasına gətirir, kiçik konsentrasiyalar oblastında zəif həllolan duzların orta aktivlik əmsalı (γ_{\pm}) aşağıdakı tənliklə təyin olunur:

$$\lg \gamma_{\pm} = Z_+ Z_- P J^{1/2} (1 + Q \alpha J^{1/2}) \quad (7.70)$$

Burada Z_+ və Z_- həllolan duzun kation və anionunun valentliyi (yükü), J isə

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (7.71)$$

düsturu ilə ifadə olunan ion gücüdür. (7.71)-də cəmləmə məhlulda olan bütün ionlara görə aparılır. P və Q vuruqları elektronun yük vahidinin və həlledicinin dielektrik nüfuzluğu ilə mütləq temperaturun hasilinin ($\epsilon_0 T$) funksiyalarıdır. P vuruğu ($\epsilon_0 T$)^{-3/2} ilə, Q isə ($\epsilon_0 T$)^{-1/2} ilə mütənasibdir. Beləliklə, sabit temperaturda bu hədlərin hər ikisi ϵ_0 -un azalması ilə artırlar: bununla ϵ_0 -un azalması ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirin artması faktı izah olunur. Lakin əgər həlledici su olarsa, onda 25°C-yə yaxın temperatur oblastında $\epsilon_0 T$ hasilinin temperaturundan asılılığı çox zəifdir, çünki T -nin artması ilə ϵ_0 azalır. (7.70) düsturunda a vuruğu

ruğu ionların "toqquşma diametri" ilə mütənasibdir: iki kiçik ölçülü ionlar üçün onun qiyməti $0,3 \text{ nm}$ tərtibindədir; kiçik ionların radiusu R olan sferik formalı zülallarla qarşılıqlı təsirdə a vuruğu təxminən $R + 2$ olur.

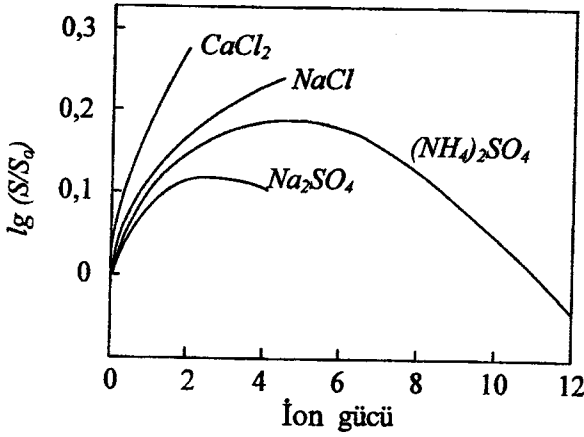
Sulu məhlullar üçün $\sim 25^\circ\text{C}$ - də (7.70) tənliyi

$$\lg \gamma_{\pm} = Z_+ Z_- (0,50) J^{1/2} (1 + 0,33\alpha J^{1/2}) \quad (7.72)$$

şəklinə düşür. Burada a anqstremlərlə ifadə olunubdur. Bu tənlik yalnız ion gücünün $J \leq 0,1 \text{ M}$ qiymətlərində yaxşı ödənilir. Qeyd edək ki, $Z_+ Z_-$ hasili həmişə mənfidir (birvalentli kation və anion üçün bu hasil -1 -ə bərabərdir). İon gücünün böyük qiymətlərində həllolmanın azalması effektləri əsas rol oynayır.

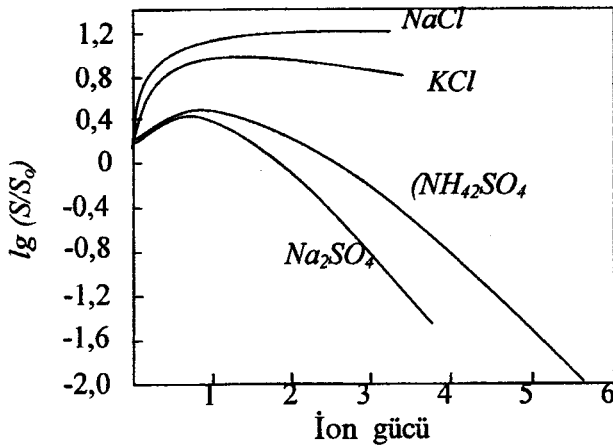
İonlar arasındakı qarşılıqlı təsir üçün ion gücünün vacibliyi ilk dəfə Lyuis tərəfindən empirik olaraq müəyyən-ləşdirilmiş və bu qarşılıqlı təsirin nəzəri əsasları isə Debay və Xyukkel tərəfindən verilmişdir.

İonlarla dipol momentləri yüklənmiş qruplar hesabına yaranan molekullar (məsələn, amin turşuları və peptidlərin molekulları) arasında qarşılıqlı təsir əsasən elektrostatik qüvvələr vasitəsi ilə həyata keçirilir. Zəif ion gücünə malik olan məhlullarda ion gücünün artması məhlullarda qlisin, asparaqin və sistin kimi dipol molekullarının həllolmasını artırır. Şəkil 7.4-də bir sıra duzların sulu məhlullarında sistinin nisbi həllolmasının ion gücündən asılılığı verilmişdir. İon gücünün kiçik qiymətlərində bütün bu duzlar amin turşularının həllolmasını artırır, lakin həllolmanın artması duzların təbiətindən asılıdır. Bu duzlardan ən effektiv CaCl_2 , ən az effektiv isə Na_2SO_4 duzudur. İon gücünün böyük qiymətlərində Na_2SO_4 və $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ üçün əyrilər maksimumdan keçir, ion gücünün sonrakı artımında bu duzların təsiri ilə sistinin çökməsi baş verir. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ məhlulunda ion gücünün $J = 12$ qiymətində sistinin həllolması duz olmayan haldakından kiçikdir.



Şəkil 7.4. Müxtəlif duzların sulu məhlullarında sistinin həll olması

İon gücünün kiçik qiymətlərində məhlula duzun əlavə olunması dipol maddələrin heç də hamısının həllolma qabiliyyətini artırmır. Məsələn, leysin ion gücünün kiçik qiymətlərində məhlulda natrium və kalium xlorid duzunun təsiri ilə çökür, yəni həllolması pisləşir, lakin $CaCl_2$ duzunun təsiri ilə onun həllolması bir qədər artır. Qeyd etmək lazımdır ki, dipol maddələrin məhlulda duzun iştirakı ilə həllolma əyrisinin meyli ion gücünün birinci tərtibi ilə mütənasibdir (bax (7.69) tənliyi). İon gücünün kvadrat kökü ilə əlaqədar olan hədd o vaxt yararır ki, qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin hər ikisi ion şəklində olsunlar (bax (7.70) tənliyi). Duzun konsentrasiyası dəyişdikdə zülalların da çökməsi baş verir. Şəkil 7.5-də bir sıra müxtəlif duz məhlullarında atın karboksihemoqlobinin həllolmasının ion gücündən asılılığı verilmişdir. Keyfiyyətə bu əyrilər şəkil 7.4-də verilən əyrilərlə eynidir, lakin duzların hemoqlobinə təsiri daha böyükdür (masştaba bax). $(NH_4)_2SO_4$ məhlulunda sistin üçün K_S -in qiyməti 0,05 olduğu halda, bu duz məhlulunda



Şəkil 7.5. Müxtəlif ion güclü duz məhlullarında atın karboksihemoqlobinin həll olması.

həmin əmsal hemoqlobin üçün 0,71-ə bərabər olur ki, bu da duz olmayan hala nisbətən 14 dəfə çoxdur.

Loqarifmik miqyasda bu fərq çox aydın görünür. İon gücünün 6M qiymətində sistinin həllolması ilkin həllolmasından təxminən iki dəfə kiçikdir: hemoqlobin üçün ion gücünü 5M-a qədər artırıqda onun həllolması təxminən 3000 dəfə azalır.

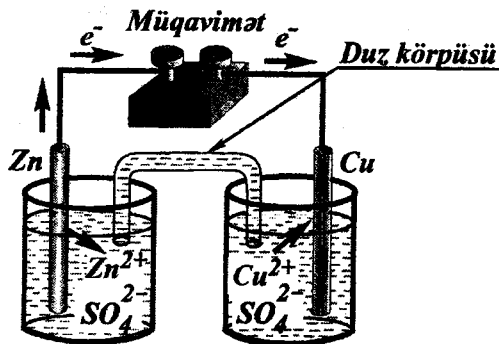
Beləliklə, məlum olur ki, həllolmanı azaltmaq və ya artırmaqla əlaqədar olan effektlər kiçik molekullara nisbətən makromolekullar üçün daha güclüdür. Zülallar çökmə əmsallarına və duru duz məhlullarında həllolmalarına görə kəskin fərqləndiyindən hələ 1850 illərdə diferensial çökmə üsulunun köməyi ilə onların fraksiyalara ayrılmasına nail olunmuşdur.

Bu hadisələrin zülallar üçün böyük əhəmiyyətə malik olmasına baxmayaraq, kristallik fazası ilə tarazlıqda olan zülalların həllolmalarına görə belə sistemlərin termodinamik parametrləri haqqında müəyyən nəticə çıxarmaqda çox

ehtiyatlı olmaq lazımdır. Zülalların kristallarında olan çoxlu miqdarda suyun bir hissəsi zülallarla möhkəm bağlıdır, digər hissəsi isə nisbətən sərbəstdirlər. Kristalda bu su zülal molekulları arasında yerləşir. Əgər maye fazada duzun ionları və ya kiçik ölçülü yüksüz molekullar mövcuddursa, onda onlar adətən kristal fazada da olurlar, lakin suyun və duzun miqdarlarının nisbətləri maye və kristal fazalarda fərqli olurlar. Deməli, müxtəlif təcrübələrdə kristalın tərkibi sabit qalmadığından kristalda zülalın kimyəvi potensialının sabit qalması haqqında fikir söyləmək düzgün olmazdı.

§7.14. Kimyəvi potensiallar və elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi

Elektrolit məhlullarda kimyəvi potensialları təyin etmək üçün elektrik hərəkət qüvvəsinin (e.h.q.) ölçülməsindən geniş istifadə olunur. Elektrolit məhlullarında e.h.q.-nin yaranmasını başa düşmək üçün qalvanik elementin işləmə prinsipinə baxaq (şək.7.6).



Şəkil 7.6. Sadə qalvanik element. Zn və Cu elektrodları öz ionlarının məhluluna salınmışdır. Məhlullar duz körpüsü ilə birləşdirilmişdir.

Metallik Zn lövhə öz ionu olan $ZnSO_4$ məhluluna, Cu lövhə isə öz ionu olan $CuSO_4$ məhluluna salınır. Məhlullar

şüşədən hazırlanmış U formalı duz körpüsü ilə birləşdirilir. Duz körpüsü 2% aqar olan KCl duzunun sulu məhlulu ilə doldurulur. Aqar gel əmələ gətirmək üçün istifadə olunur. Duz körpüsündən ionlar keçə bilər, lakin məhlulların sürətlə qarışması baş vermir. Duz körpüsü əvəzinə məsaməli ara-kəsmə də götürmək olar.

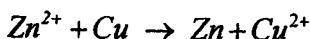
Zn lövhəsindən məhlula Zn^{2+} ionu keçir, nəticədə lövhə mənfi yüklənir. Zn^{2+} ionları mənfi yüklənmiş lövhə tərəfindən cəzb olunduqlarından, lövhənin yaxınlığında yerləşir. Bir-biri ilə bilavasitə kontaktda yerləşən maddənin oksidləşmiş (Zn^{2+}) və reduksiya olunmuş, (Zn) formaları *yarimelement* və ya *qalvanik cüt* adlanır. Analoji cüt mis ilə mis sulfat məhlullarından yarana bilər. Mis sulfat məhlulunda Cu^{2+} ionları Cu lövhəyə tərəf hərəkət edərək onun üzərində otururlar, nəticədə lövhə müsbət yüklənir. Beləliklə, elektrodlar arasında potensiallar fərqi yaranır. Bu potensiallar fərqi e.h.q. adlanır. Elektrodları xarici dövrdə metalik naqıl ilə birləşdirsək, dövrdən cərəyan keçəcəkdir: elektronlar naqillə mis elektroduna tərəf hərəkət edəcəklər və mis elektrodunda Cu^{2+} ionları ilə birləşəcəklər.

Cu^{2+} ionlarının reduksiya olunması nəticəsində metallik mis lövhənin üzərində yığılacaqdır. Baxılan qalvanik elementdə Zn elektrodunda oksidləşmə, Cu elektrodunda reduksiya prosesi baş verir. Belə oksidləşmə – reduksiya prosesi yarimelementlərdə ionların tarazlıq konsentrasiyası bərpa olunana qədər davam edəcəkdir. Şəkil 7.6-da göstərilən növ bir neçə elementləri ardıcıl birləşdirdikdə *batareya* alınır. Batareyanın gərginliyi ayrı-ayrı elementlərin gərginliklərinin cəminə bərabərdir. Belə elementlər üçün Faradey qanunu ödənilir: 1 qram – ekvivalent maddənin oksidləşməsi zamanı $6,02 \cdot 10^{23}$ elektron əmələ gəlir, onların daşdığı 96.500 Kl yük akseptorun – reaksiya məhsulunun 1 qram – ekvivalentini reduksiya edir.

Elektrokimyada müxtəlif hesablamaların aparılması üçün aşağıdakı qaydalar qəbul edilmişdir:

1. Elementdə baş verən prosesləri təsvir edən

kimyəvi reaksiyanın tənliyi hər bir elektrodada gedən iki reaksiyanı əhatə edir. Hesab edilir ki, oksidləşmə reaksiyası sol elektrodada, reduksiya reaksiyası isə sağ elektrodada baş verir. Belə yaxınlaşma yalnız tənliyin yazılma üsulu ilə əlaqədardır və reaksiyanın həqiqi istiqaməti ilə heç bir əlaqəsi yoxdur. Tutaq ki, tənlik

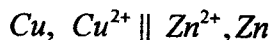


formaya malikdir (anionlar oksidləşmə-reduksiya reaksiyasında iştirak etmədiklərinə görə onlar tənliyə daxil edilmirlər).

Elektrod reaksiyalarını aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Qeyd edək ki, elektrod reaksiyalarının cəmi elementin reaksiyasını verməlidir. Elektrodlar



kimi işarə olunur. Elementin simvolik yazılışında adətən metallik elektrodlar kənarında göstərilir. \parallel işarəsi ilə yarım-elementləri birləşdirən duz körpüsü göstərilir.

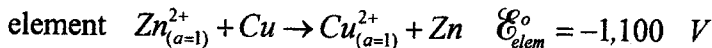
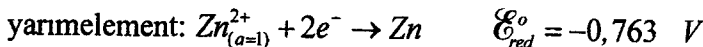
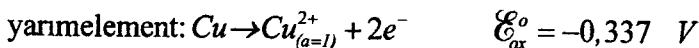
2. Bütün standart yarım-elementlər onların reduksiya potensiallarının artması sırası ilə düzülür. Standart yarım-elementlərin reduksiya potensialları Pt , H_2 standart yarım-elementinə nəzərən təyin olunur. Pt , H_2 standart yarım-elementinin reduksiya potensialı şərti olaraq $0,000 V$ qəbul olunur. Standart yarım-elementlərdə bütün ion məhlullarının aktivliyi vahidə, bütün qazların təzyiqi $1 atm$ -a bərabərdir. Mayelər və bərk cisimlər standart halda olurlar və deməli, onların da aktivliyi vahidə bərabərdir. Standart potensiallar adətən $25^{\circ}C$ -də verilir.

25 °C -də standart elektrodların reduksiya potensialları.

Elektrod	Elektrod reaksiyası	ε, V
<i>Li, Li⁺</i>	<i>Li⁺ + e⁻ → Li</i>	-3,045
<i>K, K⁺</i>	<i>K⁺ + e⁻ → K</i>	-2,925
<i>Cs, Cs⁺</i>	<i>Cs⁺ + e⁻ → Cs</i>	-2,923
<i>Ca, Ca²⁺</i>	<i>Ca²⁺ + 2e⁻ → Ca</i>	-2,87
<i>Na, Na⁺</i>	<i>Na⁺ + e⁻ → Na</i>	-2,714
<i>Al, Al³⁺</i>	<i>Al³⁺ + 3e⁻ → Al</i>	-1,66
<i>Zn, Zn²⁺</i>	<i>Zn²⁺ + 2e⁻ → Zn</i>	-0,763
<i>Fe, Fe²⁺</i>	<i>Fe²⁺ + 2e⁻ → Fe</i>	-0,440
<i>Cd, Cd²⁺</i>	<i>Cd²⁺ + 2e⁻ → Cd</i>	0,403
<i>Sn, Sn²⁺</i>	<i>Sn²⁺ + 2e⁻ → Sn</i>	0,136
<i>Pb, Pb²⁺</i>	<i>Pb²⁺ + 2e⁻ → Pb</i>	-0,126
<i>Fe, Fe³⁺</i>	<i>Fe³⁺ + 3e⁻ → Fe</i>	-0,036
<i>Pt, D₂, D⁺</i>	<i>2D⁺ + 2e⁻ → D₂</i>	-0,0034
<i>Pt, H₂, H⁺</i>	<i>2H⁺ + 2e⁻ → H₂</i>	0,000
<i>Pt, Ti³⁺, Ti⁴⁺</i>	<i>Ti⁴⁺ + e⁻ → Ti³⁺</i>	+0,040
<i>Pt, Sn²⁺, Sn⁴⁺</i>	<i>Sn⁴⁺ + e⁻ → Sn³⁺</i>	+0,15
<i>Pt, Cu⁺, Cu²⁺</i>	<i>Cu²⁺ + e⁻ → Cu⁺</i>	+0,153
<i>Ag, AgCl, Cl⁻</i>	<i>AgCl + e⁻ → Ag + Cl⁻</i>	+0,222
<i>Hg, Hg₂Cl₂, Cl⁻</i>	<i>Hg₂Cl₂ + 2e⁻ → 2Hg + 2Cl⁻</i>	+0,2800
<i>Cu, Cu²⁺</i>	<i>Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu</i>	+0,337
<i>Pt, OH⁻, O₂</i>	<i>O₂ + 2H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻</i>	+0,401
<i>Pt, I₂, I⁻</i>	<i>I₂ + 2e⁻ → 2I⁻</i>	+0,5355
<i>Pt, C₆H₄(OH)₂, C₆H₄O₂</i>	<i>C₆H₄O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → C₆H₄(OH)₂</i>	+0,7000
<i>Pt, Fe²⁺, Fe³⁺</i>	<i>Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺</i>	+0,771
<i>Ag, Ag⁺</i>	<i>Ag⁺ + e⁻ → Ag</i>	+0,791
<i>Hg, Hg²⁺</i>	<i>Hg²⁺ + 2e⁻ → Hg</i>	+0,854
<i>Pt, Hg₂²⁺, Hg²⁺</i>	<i>2Hg²⁺ + 2e⁻ → Hg₂²⁺</i>	+0,92
<i>Pt, Br₂, Br₂(m)</i>	<i>Br₂(m) + 2e⁻ → 2Br⁻</i>	+1,0652
<i>Pt, Cl₂, Cl₂</i>	<i>Cl₂ + 2e⁻ → 2Cl⁻</i>	+1,3595
<i>Pt, Ge³⁺, Ge⁴⁺</i>	<i>Ge⁴⁺ + e⁻ → Ge³⁺</i>	+1,61

3. Cədvəl 7.7-də daha çox istifadə olunan yarımelementlərin standart reduksiyaolma potensiallarının qiymətləri verilmişdir. Ən böyük mənfi reduksiyaolma potensialına $Li-Li^+$ cütü malikdir. Bu göstərir ki, gətirilən maddələrin içərisində litium reduksiyaolma formasında qalmağa daha az qabildir. Cədvəlin orta hissəsində hidrogen cütü yerləşir. Hidrogen cütündən sonra gələn yarımelementlərin elektronu itirmə qabiliyyəti azalır. Odur ki, onlar hidrogen cütünə nəzərən müsbət reduksiyaolma potensialına malikdirlər. Onu da qeyd edək ki, 5.1 cədvəlindəki sıra ümumi kimya kursundakı metalların aktivlik sırası ilə eynilik təşkil edir.

4. Hər bir yarımelementin standart potensialını və həmçinin, elementin potensiallar fərqi \mathcal{E}^0 ilə işarə olunması qəbul olunmuşdur: sol tərəfdəki elektroda nəzərən \mathcal{E}^0 oksidləşdirici potensialı (\mathcal{E}_{ox}^0), sağ tərəfdəki elektroda nəzərən isə reduksiyaedici potensialı (\mathcal{E}_{red}) göstərir. Oksidləşdirici potensial 7.7 cədvəlində reduksiyaolma potensialının işarəsini dəyişməklə alınır. Qalvanik elementin standart potensialı (\mathcal{E}_{elem}^0) yarımelementlərin \mathcal{E}^0 potensiallarının cəbri cəminə bərabərdir. Məsələn,



5. Əgər element üçün \mathcal{E} -nin qiyməti müsbətdirsə, bu onu göstərir ki, reaksiya özbaşına baş verir. Bu halda ΔG -nin qiyməti $\Delta G = -n\mathcal{E}F$ tənliyinə görə mənfi olmalıdır. Beləliklə, qalvanik elementin potensialının işarəsi reaksiyanın özbaşına getməsinin ikinci kriteriyasıdır. Əgər \mathcal{E} -nin qiymətinin işarəsi mənfidirsə, bu onu göstərir ki, reaksiya əks

istiqamətdə özbaşına gedir. \mathcal{E} -nin qiymətinin mənfi olduğu elementdə reaksiyanın getməsi üçün onu e.h.q. elementin potensialından böyük olan xarici cərəyan mənbəinə birləşdirmək lazımdır.

§ 7.15. Standart element və ya müqayisə elementi

Bəzi qalvanik elementlər yüksək stabilliyə malikdir, yəni onların e.h.q. bir neçə il müddətində sabit qalır. Standart element olaraq kadmium elementindən istifadə olunur. Bu elementin sxemi şəkil 7.7-də göstərilmişdir. Onun yarımelementlərində aşağıdakı reaksiyalar gedir:

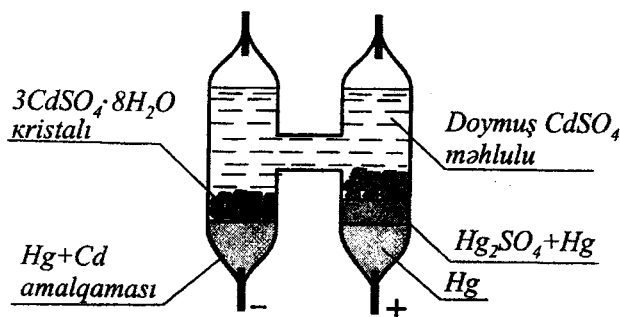
oksidləşmə: $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$

reduksiya olma: $Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$

Elementdə bu reaksiyaların cəmindən ibarət olan reaksiya gedir:



Əgər bu element Standartlar Bürosunun instruksiyasına uyğun düzəldilibsə, onda onun $25^\circ C$ -də e.h.q. 1,01463 V-a bərabər olur.



Şəkil 7.7. Kadmium elementi

§7.16. Elektrokimyəvi proseslərdə görülən iş

İzotermik şəraitdə kimyəvi sistemin görə biləcəyi faydalı iş

$$\Delta G = -2,303RT \lg K + 2,303RT \lg Q \quad (\text{kimyəvi iş}) \quad (7.73)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada K və Q təyinlərinə görə tarazlıq sabitidirlər. Bu düstur göstərir ki, sabit təzyiq və temperaturda kimyəvi sistemin görə biləcək işin miqdarı K və Q -nün qiyməti ilə təyin olunur. Əgər kimyəvi sistemdə izotermik olaraq yalnız elektrik işi görülürsə, onda faydalı işlə (ΔG) elektrik enerjisi arasındakı münasibət

$$\Delta G = -n\mathcal{E}F \quad (\text{elektrik işi}) \quad (7.74)$$

kimi olur. Burada n -oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının gedişi zamanı daşınan elektronların sayı, \mathcal{E} -sistemin elektrik potensialı (vollarla), F -Faradey ədədidir ($F=23060 \text{ kal/V}$).

(7.73) və (7.74) düsturlarının müqayisəsindən

$$-n\mathcal{E}F = -2,303RT \lg K + 2,303 RT \lg Q \quad (7.75)$$

ifadəsi alınır. Bu tənlikdə \mathcal{E} və $\lg Q$ -dən başqa qalan hədlər sabitdir. (7.75) tənliyinin sağ tərəfində birinci hədd standart Gibbs enerjisidir:

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \lg K \quad (7.76)$$

Standart Gibbs enerjisi 1 mola hesablanan kimyəvi potensialdır. (7.75) tənliyini \mathcal{E} -yə nəzərən həll etsək

$$\mathcal{E} = \frac{2,303 RT}{nF} \lg K - \frac{2,303 RT}{nF} \lg Q \quad (7.77)$$

tənliyini alırıq.

Əgər reaksiyaya girən maddələr və reaksiyanın məhsulları standart haldadırlarsa, yəni aktivlikləri 1 mola bərabərdirsə, onda $Q=1$ olur və $\lg Q = 0$ olduğundan (7.77)

tənliyini

$$\mathcal{E} = \frac{2,303}{nF} RT \lg K = \mathcal{E}^0 \quad (7.78)$$

kimi yazmaq olar. Burada \mathcal{E}^0 - standart potensial adlanır. Adətən \mathcal{E}^0 və ΔG^0 25 °C -də ölçülür.

(7.76) düsturundan $\lg K$ -ni təyin edib (7.78) düsturunda yerinə yazsaq, sərbəst standart Gibbs enerjisi üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\Delta G^0 = -n\mathcal{E}^0 F \quad (7.79)$$

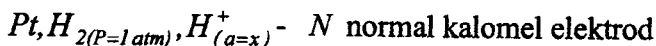
Nəhayət, (7.77) və (7.78) düsturlarının müqayisəsindən

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{2,303}{nF} RT \lg Q \quad (7.80)$$

tənliyini alırıq. Bu tənliyi ilk dəfə Nernst aldığından, onun şərəfinə *Nernst tənliyi* adlanır. Nernst tənliyi elektrokimyanın fundamental tənliklərindən biri sayılır və bir çox hesablamalar bu tənlik əsasında aparılır.

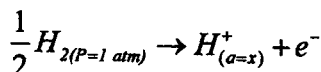
§7.17. *pH*-in təyini

pH-in ölçülməsi biokimyacıların və bioloqların demək olar ki, gündəlik işidir. Prinsipcə hidrogen-ionunun udulması və ya ayrılması ilə gedən istənilən reaksiya *pH*-in təyini üçün istifadə oluna bilər. Lakin elementin e.h.q.-nin yalnız $[H^+]$ -dan asılılığını təmin etmək üçün yarıelementin reaksiyası (7.80) düsturunda *Q*-yə daxil olan digər vuruqların vahidə bərabər olmasını təmin etməlidir. Misal olaraq hidrogen-kalomel qalvanik elementinə baxaq:

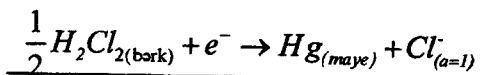


Yarıelementlərdə baş verən reaksiyaları yazaq:

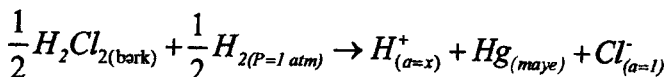
oksidləşmə:



reduksiya olma:



Elementin cəm reaksiyası



(Cəm reaksiya bir elektronlu mübadilə üçün yazılmışdır, lakin onu iki elektron mübadiləsi üçün də yazmaq olar: elementin e.h.q. elektronların sayından asılı deyildir).

Nernst tənliyinə (7.80) görə \mathcal{E} -nin ifadəsi

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{[H^+_{(a=x)}][Hg_{(\text{maye})}][Cl^-_{(a=1)}]}{[Hg_2Cl_{2(\text{bərk})}]^{1/2}[H_{2(P=1 \text{ atm})}]^{1/2}}$$

kimi olar. Bu ifadədə Q həddinə daxil olan bütün vuruqlar, ($[H^+]$ -dan başqa), vahidə bərabərdir. Odur ki, tənliyi aşağıdakı kimi yaza bilərik.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{2,303RT}{F} \lg [H^+_{(a=x)}].$$

$\lg[H^+]^{-1} - pH$ -la əvəz edib, hesablamamı 25°C -də aparsaq

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + 0,0592pH$$

alırıq. Hidrogen-kalomel qalvanik elementi üçün \mathcal{E}^0 -nin qiyməti aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}^0_{\text{ox } H_2, H^+} + \mathcal{E}^0_{\text{red norm. kalom}} = 0,0000 + 0,2800 = 0,2800V$$

Onda

$$\mathcal{E} = 0,2800 + 0,0592 pH$$

olar.

§7.18. Elektrokimyəvi potensiallar və ionların membranlardan keçməsi

18
Canlı orqanizmin membranlarından ionların və neytral maddələrin daimi daşınması baş verir. Əgər hüceyrə membranının hər iki tərəfindəki su məhlulunu standart elektrodla kontaktı olan mikroduz körpüsü ilə birləşdirilsə, onda azacıq potensiallar fərqi müşahidə olunur. Bu potensiallar fərqi membran potensialı adlanır. İonların paylanma xarakterindəki müxtəlifliyə və həllolan maddələrin aktivliklərinin müxtəlifliyi hesabına yaranan potensiallar fərqinə baxaq.

Həllolan maddələr həm aktiv, həm də passiv daşına bilər. Aktiv daşınma enerjisinin sərf olunması ilə baş verir. Biz yalnız diffuziya ilə əlaqədar olan daşınmaya, yəni passiv daşınmaya baxacağıq.

Sistemin hər hansı xassəsi X məsafəsindən asılı olaraq dəyişirsə, onda onun məsafəyə görə dəyişmə sürəti, yəni $\frac{d(xassə)}{dx}$, qradient adlanır. Məsələn, dc/dx - konsentra-

siya qradienti, $d\mathcal{E}/dx$ elektrik potensialı qradienti adlanır. Əgər içərisində a_{dax} aktivlikli qlükoza məhlulu yerləşən yarımnüfuzetdirici divarlı qabı a_{xar} aktivlikli digər qlükoza məhluluna salınsa, onda qlükozanın konsentrasiyaları fərqi hesabına yaranan sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\mu_{xar} - \mu_{dax} = \Delta \bar{G} = RT \ln \frac{a_{xar}}{a_{dax}} \cong RT \ln \frac{c_{xar}}{c_{dax}} \quad (7.81)$$

tənliyi ilə təyin olunur. Burada c_{xar} və c_{dax} - uyğun olaraq xarici və daxili məhlulların konsentrasiyaları, μ - kimyəvi

potensialdır.

Baxılan halda kimyəvi potensialın qradienti ($d\mu/dx$) baş verir. Əgər qlükozanın konsentrasiyaları özbaşına bərabərləşirsə, onda $d\mu/dx$ və ΔG sıfıra bərabər olurlar.

Əgər həllolan maddə ionlardırsa, məsələn, natrium ionları, onda membranın daxili və xarici tərəfində qeyri-bərabər paylanan iki müxtəlif potensial qradienti yaranır: konsentrasiyaların fərqi hesabına yaranan kimyəvi potensial qradienti $d\mu/dx$ və elektrik yükünün paylanması ilə təyin

olunan elektrik potensial qradienti $\frac{nFd\mathcal{E}}{dx}$. Hər iki qüvvə-

nin natrium ionuna təsiri nəticəsində elektrokimyəvi potensial qradienti dU/dx yaranır. U - ionun elektrokimyəvi potensialıdır. Beləliklə, iona təsir edən yekun qüvvə

$$\frac{dU}{dx} = \frac{d\mu}{dx} + nF \frac{d\mathcal{E}}{dx} \quad (7.82)$$

kimi təyin olunur. Əgər natrium ionlarının passiv keçidi zamanı tarazlıq yaranırsa və membranın hər iki tərəfində onların konsentrasiyaları bərabərləşirsə, onda

$$U_{Na^+_{xar}} = U_{Na^+_{dax}} \quad (7.83)$$

olar (7.82) tənliyini (7.83)-də nəzərə alsaq

$$\mu_{xar} + nF\mathcal{E}_{xar} = \mu_{dax} + nF\mathcal{E}_{dax} \quad (7.84)$$

tənliyini alırıq. (7.84) tənliyini

$$\mu_{xar} - \mu_{dax} = nF(\mathcal{E}_{dax} - \mathcal{E}_{xar})$$

yazıb, (7.81) tənliyini nəzərə alsaq

$$\mathcal{E}_{dax} - \mathcal{E}_{xar} = \mathcal{E} = \frac{kT}{nF} \ln \frac{a_{xar}}{a_{dax}} \quad (7.85)$$

tənliyini alırıq. Burada $\mathcal{E}_{dax} - \mathcal{E}_{xar}$ - tarazlıq halında membranın daxili və xarici səthi arasında elektrik potensiallar fərqi-dir. (7.85) tənliyi natrium ionlarının passiv tarazlığında Nernst tənliyidir. Canlı hüceyrələrin duru məhlullarına baxıldıqda (7.85) tənliyində aktivliyin əvəzinə konsentrasiyadan də istifadə etmək olar.

İstənilən kimyəvi tarazlıq kimi, baxılan passiv tarazlıq da dinamik xarakterə malikdir, yeni reaksiyada iştirak edən maddələrin konsentrasiyalarının cəmi sabit qalmaq şərtlə reaksiya hər iki istiqamətdə özbaşına baş verir. Lakin passiv tarazlıqda membranın hər iki tərəfində həllolan maddənin konsentrasiyası fərqli ola bilər. Passiv tarazlıqda ionların asimmetrik paylanması hüceyrədə diffuziya oluna bilməyən ionların varlığı hesabına Donnon potensialının yaranması ola bilər. Lakin canlı orqanizmdə passiv tarazlığın bir çox hallarında Donnon fenomeni, yəqin ki, ikinci dərəcəlidir. Canlı hüceyrələrdə membran potensialının yaranmasının əsas səbəbi çox ehtimal ki, ion nasoslarının varlığıdır. Öyrənilən əksər hüceyrələrdə natrium ionları xüsusi sistemlər vasitəsilə xaricə sovrulur. Natrium ionunun hüceyrənin xaricinə aktiv, daxilinə isə passiv transportu nəticəsində membran qradienti yaranır.

Membrandan nüfuz edən maddə seleni J hərfi ilə işarə edək. İonlar selinin səthə perpendikulyar istiqamətdə stasionar axınında diffuziyarı

$$J = -\frac{A}{f} \cdot c \cdot \frac{dU}{dx} \quad (7.86)$$

düsturu ilə ifadə etmək olar. Burada A – səthin sahəsi, f – ionların molyar sürütünmə əmsalı, c – konsentrasiya və dU/dx - ionların elektrokimyəvi potensialının qradientidir. İonların elektrokimyəvi potensialı U ilə ionların elektrokimyəvi aktivliyi a_{elk} arasında

$$U = RT \ln a_{elk} \quad (7.87)$$

kimi əlaqə mövcuddur. Beləliklə, (7.87)-ni (7.86)-da nəzərə alsaq,

$$J = -\frac{A}{f} \cdot c \cdot \frac{d \ln a_{\text{elk}}}{dx} \quad (7.88)$$

ifadəsini alırıq. (7.88) düsturuna daxil olan c -ni yox etmək üçün

$$RT \ln a_{\text{elk}} = RT \ln a + nF\mathcal{E} \quad (7.89)$$

münasibətindən istifadə edək. İonların kimyəvi aktivliyi a ilə onların konsentrasiyası c arasında $a = \gamma c$ münasibətini nəzərə alaraq, (7.89) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$RT \ln a_{\text{elk}} = RT \ln c + RT \ln \gamma + nF\mathcal{E} \quad (7.90)$$

Buradan

$$\ln c = \ln \frac{a_{\text{elk}}}{\gamma} - \frac{nF}{RT} \mathcal{E}$$

və ya

$$c = \frac{a_{\text{elk}}}{\gamma} \exp\left(-\frac{nF}{RT} \mathcal{E}\right) \quad (7.91)$$

alınır. c -nin bu ifadəsini (7.88) tənliyində yerinə yazsaq

$$J = -\frac{ART}{f} \cdot \frac{a_{\text{elk}}}{\gamma \exp\left[\frac{nF}{RT} \mathcal{E}\right]} \cdot \frac{d \ln a_{\text{elk}}}{dx} \quad (7.92)$$

və ya

$$J = -\frac{ART}{f \gamma \exp\left[\frac{nF}{RT} \mathcal{E}\right]} \cdot \frac{da_{\text{elk}}}{dx} \quad (7.93)$$

ifadəsini alırıq. Bu tənliyi ümumi şəkildə həll etmək olduqca çətindir, çünki tənliyə çoxlu sayda naməlumlar daxildir və onların əksəriyyəti də x -dan asılıdır. Lakin eyni ionlar üçün x -in verilmiş qiymətində A , f , γ kəmiyyətləri

eyni olduğundan sellərin nisbəti üçün (7.93) tənliyindən

$$\frac{J_{dax \rightarrow xar}}{J_{xar \rightarrow dax}} = \frac{\frac{da_{elk(dax)}}{dx}}{\frac{da_{elk(xar)}}{dx}} \quad (7.94)$$

ifadəsi alınır. Burada $a_{elk(dax)}$ və $a_{elk(xar)}$ - uyğun olaraq daxili və xarici məhlulların elektrokimyəvi aktivliyidir. Nişanlanmış atomlar üsulu təcrübədə seli ölçməyə imkan verir. Sonra inteqrallamaqla (7.94) tənliyinin sağ tərəfini qiymətləndirmək olar. Əgər xarici məhlulda verilmiş elementin bir izotopunun ionları, daxili məhlulda isə digər izotopunun ionları varsa, onda sərhəd şərtlərini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$x = 0 \text{ olduqda: } a'_{elk(dax)} = a_{elk(dax)}; \quad a_{elk(xar)} = 0$$

$$x = x \text{ olduqda: } a'_{elk(dax)} = 0; \quad a_{elk(xar)} = a'_{elk(xar)}$$

Burada ştrixlə məhlul-membran sərhədində a_{elk} -nin qiymətidir. Sərhəd şərtləri daxilində (7.94) tənliyinin sağ tərəfində sürəti və məxrəci inteqrallasaq

$$\frac{J_{dax \rightarrow xar}}{J_{xar \rightarrow dax}} = \frac{a'_{elk(dax)}}{a'_{elk(xar)}} \quad (7.95)$$

ifadəsini, və ya (7.91) tənliyindən istifadə etsək

$$\frac{J_{dax \rightarrow xar}}{J_{xar \rightarrow dax}} \cdot \frac{\gamma'_{dax}}{\gamma'_{xar}} = \frac{c'_{dax}}{c'_{xar}} \exp \left[\frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{dax} - \mathcal{E}_{xar}) \right] \quad (7.96)$$

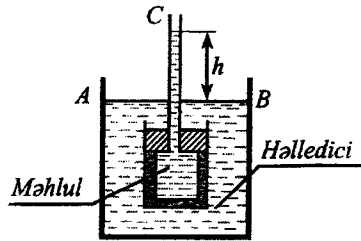
tənliyini alarıq.

Bu tənliyin sağ tərəfinə daxil olan bütün kəmiyyətləri ölçmək mümkündür. Odur ki, (7.96) tənliyindən istifadə edərək passiv keçiddə sellərin nisbətini ədədi qiymətlə qiymətləndirmək mümkündür. $J_{dax \rightarrow xar} = J_{xar \rightarrow dax}$ şərti ödə-

nühdə, yeni dinamik tarazlıq yarandıqda (7.96) tənliyi Nernst tənliyinə keçir.

§ 7.19. Osmos. Osmotik təzyiq. Kimyəvi potensialların və molekulyar kütlələrin təyini

Osmotik təzyiqin ilk tədqiqatçısı Pfeffer (1845-1920) olmuşdur. Onun istifadə etdiyi qurğunun sxemi şəkil 7.8-də göstərilmişdir. Məhlul həlledicidən yarımnüfuzetdirici arakəsmə ilə ayrılır. Əgər həlledici və məhlul eyni təzyiq altında olarsa, onda yarımnüfuzet-



Şəkil 7.8. Osmometr

dirici arakəsmədən həlledicinin molekulları nüfuz edə bilər, həllolan maddənin molekulları isə nüfuz edə bilmir. Arakəsmənin xarici tərəfində olan həlledicinin molekulları arakəsmənin daxili oblastına, yeni məhlulun olduğu oblasta daxil olur. Bu hadisə *osmos* adlanır. Osmos nəticəsində məhlulla həlledici arasında təzyiqlər fərqi yaranır. Bu təzyiqlər fərqinin müəyyən qiymətində osmos dayanır. Osmosun dayandığı təzyiqlər fərqi *osmotik təzyiq* adlanır. Şəkildən görüldüyü kimi, osmotik təzyiq h -hündürlüklü maye sütununun hidrostatik təzyiqinə bərabərdir, yəni $P_{osm} = \rho gh$ düsturu ilə təyin olunur. Bu düsturda ρ -məhlulun sıxlığı, g -sərbəst düşmə təcildir.

Beləliklə, məhlula əlavə P_{osm} təzyiqi təsir etdikdə təmiz həlledicidən məhlula həlledicinin molekullarının keçməsi dayanır. Aydınır ki, əgər həlledicinin üzərinə düşən təzyiqi P_{osm} təzyiqi qədər azaltsaq, onda yenə də osmos hadisəsi baş verməyəcəkdir.

Osmos hadisəsinin molekulların arakəsmədən keçməsi ilə əlaqədar olmasına baxmayaraq, osmotik təzyiqin molekulların arakəsmənin divarlarına göstərdiyi təzyiqlə heç bir əlaqəsi yoxdur.

Osmos yarımnüfuzetdirici arakəsmə müxtəlif konsentrisiyalı iki məhlulu bir-birindən ayırdığı hallarda da baş verir. Məsələn, spirtlə doldurulmuş heyvan kisəsi suya salındıqda şişməyə başlayır. Əgər kisə su ilə doldurulub spirtə salınsa, onda o sıxılır. Bu onunla əlaqədardır ki, heyvan kisəsi su molekulları üçün nüfuzetdirici olduğu halda, spirt molekullarını buraxmır. Analoji hadisələr bitki, meyvə və tərəvəz toxumlarını suya saldıqda da müşahidə olunur. Suya salınmış güllərin «canlanması» da osmosla izah olunur.

Bioloji proseslərdə yarımnüfuzetdirici arakəsmə termini əvəzində yarımnüfuzetdirici və ya sadəcə olaraq membran terminindən istifadə olunur. Yarımnüfuzetdirici membran dedikdə elə membran başa düşülür ki, ondan məhlulun bəzi komponentləri nüfuz edə bildiyi halda digər komponentləri nüfuz edə bilmir. Bizi bəzi həllolan maddələri selektiv buraxmayan membranlar maraqlandıracaq. Selektivlik əsasən məhlulda həllolan maddənin zərrəciklərinin ölçüsü ilə təyin olunur. Su molekulları, duzların suda həll olması zamanı yaranan sadə ionlar və kiçik molekul kütləli molekullar asan nüfuz edən, lakin molekul kütləsi 2500 və ondan yuxarı olan zülal molekullarını buraxmayan membranlar almaq nisbətən asandır. Molekul kütləsi 10.000 tərtibdə olan makromolekulları saxlayan membranlar da düzəltmək mümkündür. Belə membranlı ölçüləri çox da böyük olmayan molekulların dönmə keçid etməsinə imkan verir.

Baxılan fundamental tənliklər yarımnüfuzetdirici membranın iştirakı ilə istənilən həllediciyə tətbiq oluna bilər. Bununla belə bizi yalnız su məhlulları maraqlandıracaq. İstənilən maddənin həllediciyə daxil edilməsi həlledicinin aktivliyini azaldır. Bu isə öz növbəsində məhlulda həlledicinin təzyiqinin azalmasına səbəb olur. Çox duru məhlullarda Raul qanunu ödənilir. Əgər qəbul etsək ki, tə-

miz həlledicinin aktivliyi vahidə bərabərdir, onda məhlulda həlledicinin (komponent 1) aktivliyi onun məhlulların molyar hissəsinə (x_1) bərabər olacaqdır. İki komponentli su–həllolan maddə sistemində baxaq. Su komponentini 1, həllolan maddənin komponentini 2 ilə işarə edək. Tutaq ki, membrandan 1 komponenti nüfuz edə bilər, 2 komponenti isə nüfuz edə bilmir. Membranın daxili tərəfində 1 və 2 komponentlərindən yaranan məhlul, xarici tərəfində isə yalnız təmiz su yerləşir. Onda normal atmosfer təzyiqində məhlulda suyun aktivliyi nisbi parsial təzyiqlə ifadə oluna bilər:

$$a_1 = p_1/p_1^0 = x_1 \quad (7.97)$$

Membrandan xaricdə təmiz suda $p_1 = p_1^0$ olduğundan aktivlik vahidə bərabərdir. Əgər membranın hər iki tərəfində təzyiq eynidirsə, onda sistemdə tarazlıq olmayacaqdır: məhlulda suyun aktivliyi həmişə vahiddən kiçik olduğundan membranın xaricindən daxilinə (məhlulda) daimi su keçəcəkdir. Doğrudur, bu proses zamanı məhlul durulaşacaqdır və məhlulun durulaşması ilə suyun aktivliyi təxminən vahidə yaxınlaşacaqdır. Tarazlıq halında məhlulun təzyiqi təmiz suyun təzyiqindən böyük olacaqdır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi bu təzyiqlər fərqi osmotik təzyiqdır. Bu deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, membranın xaricindən daxilinə su keçmədən sistemi tarazlıq hala gətirmək üçün ya məhlulun üzərinə böyük təzyiqlə (osmotik təzyiqlə bərabər olan təzyiqlə) təsir etmək, ya da təmiz suyun üzərinə düşən təzyiqi azaltmaq lazımdır. Hidrostatik təzyiqi artırıqda məhlulda suyun kimyəvi potensialının sabit temperaturda artması

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = RT (\partial \ln a_1 / \partial P) = V_1 \quad (7.98)$$

münasibəti ilə ifadə olunur. Burada V_1 -suyun parsial molyar

həcmidir. V_1 -müsbət kəmiyyətdir və çox duru məhlullarda V_1 -in qiyməti təmiz suyun molyar həcminə bərabər olduğundan (7.98) ifadəsi göstərir ki, biz təzyiqli artırmaqla μ_1 -i (və a_1 -i) artırmış oluruq. Kifayət qədər böyük təzyiqli tətbiq etməklə məhlulda a_1 -in qiymətini x_1 -dən vahidə qədər artırmaq olar. Bu halda sistem tarazlıqda olacaqdır və membrandan suyun keçməsi baş verməyəcəkdir. (7.98) tənliyini $a_1 = x_1$ -dən $a_1 = 1$ -ə kimi inteqrallasaq

$$PT \int_{x_1}^1 d \ln a_1 = \int_P^{P+P_{osm}} V_1 dP = V_1 \cdot P_{osm} \quad (7.99)$$

ifadəsini alırıq. Burada P -atmosfer təzyiqli, P_{osm} -osmotik təzyiqlidir. Bir daha qeyd edək ki, P_{osm} -təzyiqli membranın hər iki tərəfində suyun aktivliyini bərabərləşdirmək üçün tələb olunan təzyiqlidir. (7.99) tənliyinin sol tərəfindəki müəyyən inteqralı açsaq

$$P_{osm} \cdot V_1 = RT \ln a_1 \approx -RT \ln x_1 \quad (7.100)$$

ifadəsini alırıq. Bu düstur osmotik təzyiqli ifadə edən fundamental münasibətdir. İki komponentli sistemə baxıldığından, $x_1 + x_2 = 1$ olduğunu nəzərə alaraq (7.100) düsturunu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$P_{osm} \cdot V_1 = RT \ln(1 - x_2) = RT(x_2 + x_2^2/2 + x_2^3/3 + \dots) \quad (7.101)$$

(7.101) tənliyinin alınmasında $\ln(1 - x_2)$ -nin sıraya ayrılmasından istifadə olunmuşdur. Duru məhlullarda sıranın birinci həddi x_2 qalan hədlərin istənilən birindən çox-çox böyükdür. Nisbətən böyük konsentrasiyada, məsələn, 1 kq suda 1 mol maddə həll olduqda, həllolan maddənin molyar hissəsi $x_2 = 0,018$ olur. Hətta bu halda ikinci hədd birinci həddin 1%-indən də kiçik olur. Bizim baxdığımız məhlullar

isə daha duru məhlullardır. Odur ki, sıranın birinci həddindən başqa qalan hədlərini atsaq, (7.101) münasibətini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$P_{osm} = \frac{PTx_2}{V_1} = \frac{PT}{V_1} \cdot \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \approx \frac{PTn_2}{n_1V_1} \quad (7.102)$$

Burada n_1 və n_2 uyğun olaraq həlledicinin (komponent 1) və həllolan maddənin (komponent 2) mollarının sayıdır. Əgər həlledicinin mollarının n_1 sayının V_1 -ə hasili, yəni n_1V_1 bir litrə (1l) bərabər olarsa, onda olduqca duru məhlullarda 1l həlledicidə 2-ci komponentin mollarının n_2 sayı praktiki olaraq 1l məhlulda 2-ci komponentin mollarının sayına, yəni c_2 molyar konsentrasiyaya bərabər olacaqdır. Onda (7.102) münasibətini

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} (P_{osm}/c_2) = RT \quad (7.103)$$

kimi yazmaq olar. Bu düstur duru məhlullar üçün *Vant-Hoff qanununu* ifadə edir. Bu qanun göstərir ki, olduqca duru məhlullarda həllolan maddənin (membrandan nüfuz etməyən) osmotik təzyiqi ədədi qiymətçə c_2 molyar konsentrasiyalı ideal qazın təzyiqinə bərabərdir. Termodinamik nöqtə-nəzərinə osmotik təzyiqin mahiyyətçə ideal qazın təzyiqindən kəskin fərqli olmasına baxmayaraq, osmotik təzyiqin ifadəsinin ideal qazın təzyiqinin ifadəsinə ekvivalentliyi məlum molekulyar kütləli maddələr üçün osmotik təzyiqin ədədi qiymətini hesablamağa imkan verir.

Osmotik təzyiqin ölçülməsi, maddələrin molekulyar kütləsinin təyində geniş istifadə olunur. Həllolan maddənin konsentrasiyası g_2 (kg/m^3) bilavasitə analiz yolu ilə təyin olunur. Həllolan maddənin molekulyar kütləsi M_2 olarsa, onda $g_2 = c_2M_2$. Buradan $c_2 = M_2/g_2$ kimi təyin

edib (7.103) ifadəsində nəzərə alsaq,

$$\lim_{g_2 \rightarrow 0} (P_{osm} / RTg_2) = \frac{1}{M_2} \quad (7.104)$$

ifadəsi alınır.

Verilmiş molekulyar kütləli molekul üçün osmotik təzyiğin qiymətinin tərtibini müəyyən edək. 1 l həcmdə yerləşən 1 mol ideal qazın 0°C -də təzyiqi 22,4 atm. bərabər olmalıdır. Bu qiymət həllolan maddənin verilmiş konsentrasiyada və temperaturda «ideal osmotik təzyiqinə» uyğundur. Tutaq ki, biz molekulyar kütləsi 10^5 olan zülalı 10 q/l konsentrasiyada və 0°C -də öyrənirik. Onda $c_2 = 10/10^5 = 10^{-4} M$ və $P_{osm} = 2,24 \cdot 10^{-3} atm. = 1,70 mm \text{ civə süt.} = 23,2 mm \text{ civə süt.}$ Əgər su monometrindən istifadə olunarsa, onda təzyiqi $\pm 0.2 mm$ xəta ilə ölçmək mümkündür. Daha dəqiq qurğulardan istifadə edərək belə məhlullarda xətanı $<1\%$ qədər azaltmaq olar. Əgər molekulyar kütləsi 10^6 olan zülal götürülsə, onda faizlə ifadə olunan xəta 10 dəfədən çox alınır. Odur ki, böyük molekulların molekulyar kütləsinin osmotik təzyiğin qiymətinə görə təyini bir o qədər dəqiq olmur.

Vant-Hoff qanunu duru məhlullar üçün ödənilir. Osmotik təzyiğin müəyyən konsentrasiya intervalında ölçülərinin nəticələrini g_2 -yə görə sıra şəklində yazmaq olar:

$$\frac{P_{osm}}{RTg_2} = \frac{1}{M_2 + Bg_2 + Cg_2^2} + \dots \quad (7.105)$$

Sonra P_{osm} / RTg_2 -nin g_2 -dən asılılıq qrafikini qurmaq olar. Bu asılılıq duru məhlullar üçün düz xətt olmalıdır. Düz xəttin bucaq əmsalı B -yə, ordinat oxundan kəsdiyi parça $1/M_2$ -yə uyğundur.

(7.105) tənliyində B və C əmsalları ikinci və üçüncü virial əmsallar adlanırlar. Adətən yalnız B -nin qiyməti ma-

raq kəsb edir. Ümumi halda bu əmsal həllolan maddənin «effektiv həcmnin» funksiyasıdır. «Effektiv həcm» dedikdə elə oblast başa düşülür ki, bu oblastın mərkəzində həllolan maddənin molekulu yerləşir və oraya həlledicinin molekulu daxil ola bilmir. Molekullar arasında cazibə qüvvələri B -nin qiymətini azaldırlar, itələmə qüvvələri isə artırirlar. Əgər cazibə qüvvələri kifayət qədər böyükdürsə, onda B mənfi ola bilər. Belə məhlulda həllolan maddə ayrı faza şəklində çöküntü kimi ayrıla bilər.

Yuxarıda yalnız iki komponentli su-həllolan maddə sisteminə baxılmışdır. Real sistemlərdə ölçü aparıldıqda ən azı bir komponenti də nəzərə almaq lazımdır. Bu komponent, məsələn, xüsusi halda, sadə duz ola bilər. Lakin, əgər zülal və ya başqa makromolekula cəm yükə malikdirsə, onda məsələ daha mürəkkəbləşir. Sadə hala baxaq. Tutaq ki, 2-ci komponent molyar konsentrasiyası c_2 və molekulunun proton vahidlərində yükü z_2 olan zülaldır. Tutaq ki, sistemə $NaCl$ duzu əlavə olunmuşdur. Məhlulda membranın daxili tərəfində Na^+ və Cl^- ionlarının konsentrasiyaları bərabər ola bilməz, çünki bu maye fazası bütövlükdə elektroneytral olmalıdır. Elektroneytrallıq şərti aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$[Na^+] + Z_2 c_2 = [Cl^-] \quad (7.106)$$

Beləliklə əgər z_2 müsbətdirsə, onda $[Cl^-] > [Na^+]$. Əgər Z_2 mənfidirsə, onda $[Na^+] > [Cl^-]$. Məhlulda membranın xarici tərəfində zülal yoxdur, odur ki, elektroneytrallıq saxlanması üçün $[Na^+] = [Cl^-]$. Qeyd edək ki, məhlulda H^+ və OH^- ionları da iştirak edirlər.

Duz ionları membrandan sərbəst keçirlər, lakin elektroneytrallığın saxlanması üçün kationların keçidi ekvivalent miqdarda anionların keçidi ilə müşayiət olunmalıdır. Membrandan Na^+ və Cl^- ionların sonsuz az miqdarda keçidlərinin tarazlıq halında $\Delta G=0$ olur. Bu onu göstərir ki, membra-

nin hər iki tərəfində məhlullarda ionların kimyəvi potensiallarının cəmi böyük dəqiqliklə bərabər olmalıdır:

$$\left(\mu [Na^+] + \mu [Cl^-] \right)_{daxildə} = \left(\mu [Na^+] + \mu [Cl^-] \right)_{xaricdə}$$

Kimyəvi potenciallardan aktivliklərə keçsək və nəzərə alsaq ki, iki kimyəvi potensialların cəmi aktivliklərin hasilinə uyğun olduğunu nəzərə alsaq,

$$(a_{c_1} \cdot a_{Na})_{daxildə} = (a_{c_1} \cdot a_{Na})_{xaricdə} \quad (7.107)$$

ifadəsini alırıq. (7.107) ifadəsində aktivliklərin nisbətini konsentrasiyaların nisbəti ilə əvəz etsək,

$$\frac{[Na^+]_{dax}}{[Na^+]_{xar}} = \frac{[Cl^-]_{xar}}{[Cl^-]_{dax}} \quad (7.108)$$

münasibətini alırıq. Bu tənlik birvalentli ionların Gibbs-Donnan tarazlığı adlanan halını təsvir edir.

(7.106) və (7.108) tənliklərinin kombinasiyası olduqca duru məhlullarda ionların qeri-bərabər paylanması nəticəsində yaranan əlavə osmotik təzyiği hesablamağa imkan verir. Bu halda P_{osm} aşağıdakı kimi hesablanır. Membranın daxili tərəfində olan məhlulda həll olan bütün maddələrin (həm makromolekulların, həm də duz ionların) molyar konsentrasiyalarının cəmi tapılır, sonra membranın xarici tərəfində olan məhlulda həllolan maddələrin (xarici məhlulda yalnız duz ionları var) molyar konsentrasiyalarının cəmi tapılır. Onların təzyiği osmotik təzyiği verir:

$$P_{osm} = RT(c_2 + [Na^+]_{dax} + [Cl^-]_{dax} - [Na^+]_{xap} - [Cl^-]_{xap}) \quad (7.109)$$

Xarici məhlulda $[Na^+]_{xap} = [Cl^-]_{xap} = c_3 \cdot RTc_2$ həddi eyni elektrik yüklü makromolekulların osmotik təzyiğidir. Duzun ionlarının daxil olduğu hədlərin cəbri cəmi Gibbs-Donnon effekti hesabına yaranan əlavə təzyiğe uyğundur.

Asanca görmək olar ki, Gibbs-Donnon effekti ilə əlaqədar olan hədd həmişə müsbətdir. (7.107) tənliyinə əsasən

$[Na^+][Cl^-]$ hasilı daxili və xarici məhlullarda eynidir, lakin bu hasilin ayrı-ayrı hədləri, yəni $[Na^+]$ və $[Cl^-]$, xarici məhlulda bərabər olduqları halda, daxili məhlulda bərabər deyillər. «Daxili» hasilin həndəsi analogi tərəfləri $[Na^+]_{dax}$ və $[Cl^-]_{xar}$ olan düzbucaqlıya, «xarici» hasil isə sahəsi düzbucaqlının daxili sahəsinə bərabər olan kvadrata uyğundur. Kvadratın perimetri eyni sahəli düzbucaqlının perimetridən həmişə kiçik olur. (7.109) tənliyində Gibbs-Donnon effekti ilə əlaqədar olan hədd «daxili» düzbucaqlının perimetrinin yarısı ilə «xarici» kvadratın perimetrinin yarısının fərqinə uyğundur. Beləliklə, bu hədd makromolekulun yükünün müsbət və ya mənfi olmasından asılı olmayaraq, həmişə müsbətdir (və ya sıfır bərabərdir).

(7.109) tənliyində osmotik təzyiğin kəmiyyətə həssablanmasında aşağıdakı tənlikdən istifadə olunur:

$$\frac{P_{osm}}{RTg_2} = \frac{1}{M_2} + \frac{z_2^2 g_2}{4M_2^2 m_3} + \dots$$

və ya

$$\frac{P_{osm}}{RT} = \frac{g_2}{M_2} + \frac{z_2^2 g_2^2}{4M_2^2 m_3} + \dots \quad (7.110)$$

Bu tənlikdə m_3 -xarici məhlulda həllolan duzun konsentrasiyasıdır. Beləliklə Gibbs-Donnon effekti ilə əlaqədar olan hədd makromolekulun yükünün kvadratı ilə düz, xarici məhlulda duzun konsentrasiyası ilə tərs mütənəsidir. Odur ki, məhlula duz əlavə etməklə bu həddin qiymətini azaltmaq olar. Məhlulda digər komponentlərin olmasından asılı olmayaraq, istənilən halda P_{osm}/RTg_2 -nin g_2 -dən asılılıq qrafikini qurmaq olar. Bu əyrinin ordinat oxundan kəsdiyi parça M_2^{-1} -ə uyğundur. Bu deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, sistemin iki və ya çox komponentli olmasından asılı olmayaraq, osmotik təzyiği ölçməklə makromolekulun həqiqi molekulyar kütləsini təyin etmək olar.

VIII FƏSİL

Kimyəvi tarazlıq və kimyəvi reaksiyalarda Gibbs enerjisinin dəyişməsi

İstənilən kimyəvi reaksiyalarda, bioloji proseslərdə gedən kimyəvi reaksiyalar da daxil olmaqla, tarazlıq halı böyük əhəmiyyət kəsb edir. Sistem özbaşına həmişə tarazlıq halına yaxınlaşır. Bir çox hallarda bu prosesin sürətini artırmaq üçün xüsusi katalizatorlardan, məsələn, fermentlərdən istifadə olunur.

$A \leftrightarrow B$ reaksiyanın tarazlıq halı A və B hallarının standart Gibbs enerjisinin fərqi ilə təyin olunur. Kimyəvi çevrilmələrdə Gibbs enerjisinin dəyişməsini tapmaq üçün tarazlıq sabiti $K = [\bar{A}]/[\bar{B}]$ kəmiyyətini təyin etmək lazımdır, burada $[\bar{A}]$ və $[\bar{B}]$ - tarazlıq konsentrasiyalarıdır. Tarazlıq halında reagentlərin konsentrasiyalarının dəyişməməsinə baxmayaraq, yadda saxlamaq lazımdır ki, tarazlıq halı dinamikdir və reaksiya hər iki istiqamətdə eyni sürətlə baş verir. Bu halda Gibbs enerjisi dəyişmir. Bu fəsildə təzyiq və temperaturun dəyişməsi tarazlıq halına necə təsir edəcəyinə baxılacaqdır.

§ 8.1. Kimyəvi tarazlıq

Tarazlıq halında sistemin Gibbs enerjisi minimum qiymət alır (şəkil 8.1) və $dx = -d[A] = d[B]$ olur. Reaksiya $A \rightarrow B$ istiqamətində getdiyi hal üçün Gibbs enerjisinin azalması $-dG = -(\mu_B dx - \mu_A dx)$ kimi təyin olunur, tarazlıqda isə $dG = 0$ olduğundan

$$\mu_A = \mu_B \quad (8.1)$$

olar.

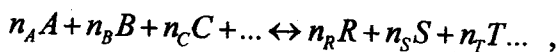
$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$ düsturundan istifadə edərək A və B

reagentlərinin kimyəvi potensiallarını $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln[A]$, $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln[B]$ kimi yazıla bilər. A və B reagentlərinin standart Gibbs enerjilərinin fərqi $\Delta G^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0$ olur. Deməli, tarazlıqda, yəni (8.1) düsturunun tətbiq olunduğu halda

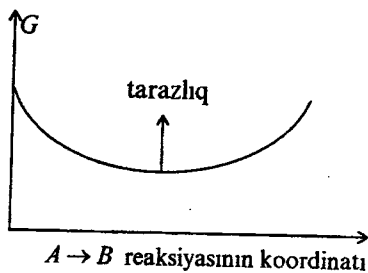
$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}]} \right) = -RT \ln K \quad (8.2)$$

olar. Burada $[\bar{B}]$ və $[\bar{A}]$ tarazlıqda reagentlərin konsentrasiyasıdır (sadəlik xatirinə sonralar tarazlıqda konsentrasiyanı göstərmək üçün hərfin üstündəki xəttədən istifadə etməyəcəyik).

(8.1) düsturunu reaksiyalar baş verən sistemlər üçün ümumiləşdirmək olar:



burada reagentlər və reaksiyanın məhsulları böyük hərflərlə işarə olunmuşdur, onlara uyğun n_A , n_B və s. stexiometrik əmsallardır. Tarazlıq halında bütün reaksiya məhsullarının kimyəvi potensiallarının stexiometrik əmsallarına hasillərinin cəmi reagentlərin kimyəvi potensiallarının öz stexiometrik əmsallarının hasillərinin cəminə bərabərdir. Əslində bu, (8.1) tənliyi ilə ifadə olunmuş prinsipin ümumiləşmiş formasıdır. Reaksiyalar baş verən sistem üçün tarazlıq sabiti kütlənin təsir qanununa uyğun olaraq



Şəkil 8.1. $A \leftrightarrow B$ reaksiyasının Gibbs enerjisi

$$K = \frac{[R]^{n_r} \cdot [S]^{n_s} \cdot [T]^{n_t} \dots}{[A]^{n_a} \cdot [B]^{n_b} \cdot [C]^{n_c} \dots} \quad (8.3)$$

kimi təyin olunmuş və (8.2) düsturu ilə birlikdə standart Gibbs enerjisinin hesablanmasında istifadə olunur.

§8.2. Tarazlıq halında alınan təcrübi nəticələrə görə Gibbs enerjisinin hesablanması

Alkoqoldehidrogenoz fermenti ilə katalizə olunan



reaksiyasını işığın udulmasına (340 nm) və NADH -nin flüoressensiyasına görə izləmək olar. Əgər NAD⁺ və etanolun hər birinin konsentrasiyası 1 mM və pH = 8 olan məhlulda fermentin katalitik miqdarı əlavə olunarsa, onda NADH - nin əmələ gəlməsi onun konsentrasiyası sabit (tarazlıq) olana qədər davam edəcəkdir. Onda

$$K = \frac{10^{-8}[X]^2}{(10^{-3} - [X])^2} \quad (8.4)$$

olar. Burada [X] - NADH və asetaldehidin tarazlıq konsentrasiyasıdır. Bu sistemin tarazlıq konsentrasiyasının [X] = [NADH] = [CH₃CHO] 25 °C -də ölçüdə alınan qiyməti 2,561 · 10⁻⁵ M olur. Bu tarazlıq sabitinin K = 6,91 · 10⁻¹² M qiymətinə uyğun gəlir.

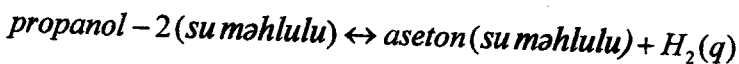
Barton



tənliyini tədqiq etmişdir və tarazlıq sabiti üçün K = 7,71 · 10⁻⁹ M (25 °C -də) qiymətini almışdır. Bu zaman Gibbs enerjisini

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298,15 \ln(7,71 \cdot 10^{-9}) = 46,31 \text{ kC/mol}$$

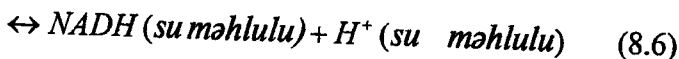
kimi hesablamaq olar.
Ədəbiyyatda



reaksiyasının etibarlı termokimyəvi xarakteristikaları məlumdur:

$$(\Delta G^0 = 24,4 \text{ kC/mol}, \Delta H^0 = 71,8 \text{ kC/mol}).$$

Onda



reaksiyanın termodinamik parametrlərini qiymətləndirmək olar

$$(\Delta G^0 = 22,2 \text{ kC/mol}, \Delta H^0 = -30,6 \text{ kC/mol}).$$

Dehidrogenazın iştirakı ilə $NAD^+ \rightarrow NADH$ -a bərpası reaksiyası K -nın çox kiçik qiyməti ilə xarakterizə olunur. Bioloji sistemlərdə H^+ ionunun konsentrasiyası kiçik olmaqla yanaşı sabit saxlanılır. Bu, digər məhsulların kifayət miqdarda alınmasına gətirir. Məlum

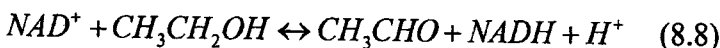


reaksiyası digər maraqlı məsələyə toxunmağa imkan verir. Reaksiyanın ilkin məhsulu olan qlükonolakton-6-fosfat fizioloji şəraitdə qlükonat və hidrogen ionuna hidroliz olunur. $NADP^+$ -in bərpası ilə əlaqədar olan reaksiyaların bəzilərində alınan məhsullar yenidən su ilə reaksiyaya girirlər.

§ 8.3. Biokimyəvi tarazlığın H^+ ionunun konsentrasiyasından asılılığı

Bir çox biokimyəvi reaksiyalar adətən bəzi ionların verilmiş sabit konsentrasiyasında öyrənilir. Bu şərait uyğun buferlərin iştirakı ilə əldə olunur.

Dehidrogenozlarla katalizə olunan reaksiyalar üçün stexiometrik reagent kimi hidrogen ionların konsentrasiyasını nəzərə almaq lazımdır: alkoqoldehidrogenozla katalizə olunan reaksiya buna misal ola bilər.



pH -in bütün dəyişmə intervalında Gibbs enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı düsturla ifadə olunur

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln \frac{[CH_3CHO][NADH][H^+]}{[CH_3CH_2OH][NAD^+]} = \\ &= -RT \ln \frac{[CH_3CHO][NADH]}{[CH_3CH_2OH][NAD^+]} - RT \ln[H^+] \quad (8.9) \end{aligned}$$

$pH = x$ qiymətində zahiri standart Gibbs enerjisini

$$\Delta G_{(pH=x)}^0 = -RT \ln \frac{[CH_3CHO][NADH]}{[CH_3CH_2OH][NAD^+]} \quad (8.10)$$

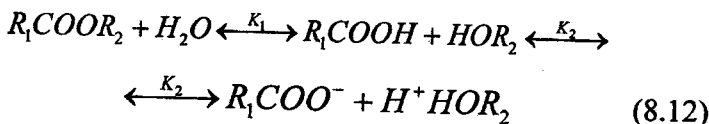
kimi təyin etsək, onda

$$\Delta G_{(pH=x)}^0 = \Delta G^0 + RTy \ln 10^{-x} \quad (8.11)$$

olar. Burada y - protonların sayıdır. Məsələn, əgər $T = 298,15 \text{ K}$, $y = 1$ və $pH = 7$ olarsa, onda (8.11) ifadəsi

$$\Delta G_{(pH=x)}^0 = \Delta G^0 - 39,95 \text{ kC}$$

olar. Başqa növ reaksiyaya misal olaraq tarazlığı pH -dan asılı olan aşağıdakı reaksiyanı göstərmək olar



Bu reaksiyalarda tarazlıq sabitləri uyğun olaraq aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$K_1 = \frac{[R_1COOH][HOR_2]}{[R_1COOR_2][H_2O]} ;$$

$$K_2 = \frac{[R_1COO^-][H^+][HOR_2]}{[R_1COOH][HOR_2]}$$

Bu reaksiyaların ümumi sabiti

$$K = K_1 K_2 = \frac{[R_1COO^-][H^+][HOR_2]}{[R_1COOR_2][H_2O]} \quad (8.13)$$

kimi təyin olunur.

Duru sulu məhlullarda suyun aktivliyi vahidə bərabər götürüldüyündən, onu nəzərə almamaq olar. Əgər reaksiyanın tarazlığı müəyyən $[H^+] \approx K_2$ fiksə olunmuş qiymətində alınarsa, onda tarazlıq halında reaksiyanın digər məhsullarının ($[R_1COOR_2]$, $[HOR_2]$ və $[R_1COOH] + [R_1COO^-]$) konsentrasiyalarını təyin etməyə imkan verir. Əgər $pH = x$ qiymətində zahiri tarazlıq sabitini

$$K'_{(pH=x)} = \frac{\{[R_1COO^-] + [R_1COOH]\} [HOR_2]}{[R_1COOR_2]} \quad (8.14)$$

təyin etsək, onda

$$\frac{K'}{K} = \frac{\{[R_1COO^-] + [R_1COOH]\} [HOR_2][R_1COOR_2]}{[R_1COOR_2][R_1COO^-][H^+][HOR_2]} =$$

$$= \frac{[R_1COO^-] + [R_1COOH]}{[R_1COO^-][H^+]} \quad (8.15)$$

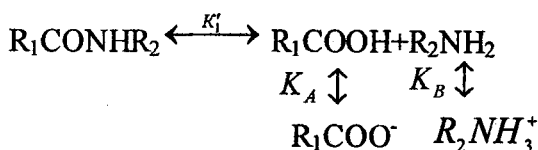
olar. Beləliklə, pH -dan asılı olan K' sabiti pH -dan asılı olmayan K sabiti ilə aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$K'_{(pH=x)} = K \left(\frac{1}{K_2} + \frac{1}{[H^+]} \right) \quad (8.16)$$

$[H^+] \gg K_2$ olduqda $K' = K/K_2 = K_1$, $[H^+] \ll K_2$ olduqda $K' = K/[H^+]$ qiymətlər alır. Bu halda zahiri standart Gibbs enerjisi

$$\Delta G'_{(pH=x)} = -RT \ln K'_{(pH=x)} \quad (8.17)$$

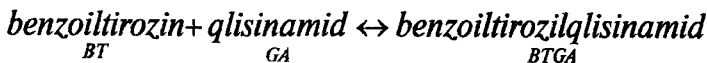
qiymətini alır. Peptid əlaqələrinin aşağıda göstərilən hidrolizində



zahiri konstant sabitinin pH -dan asılılığı

$$K'_{(pH=x)} = K'_1 \left(1 + \frac{[H^+]}{K_B} \right) \left(1 + \frac{K_A}{[H^+]} \right) \quad (8.18)$$

kimi təyin olunur.



reaksiyasında tarazlıq sabitinin pH -dan asılılığına baxaq. Suyun aktivliyi vahidə bərabər olduğundan reaksiyaya daxil edilməmişdir. Tirozinin hidroksil qrupunu nəzərə almasaq $BTGA$ -ya yüksüz birləşmə kimi baxmaq olar: BT iki formada mövcuddur ($BTCOOH$ və $BTCOO^-$), GA da iki formada mövcuddur (H_2NGA və ^+H_3NGA). Bunları nəzərə

alaraq $pH = 7,9$ üçün $25\text{ }^\circ\text{C}$ - də

$$K'_{(pH=7,9)} = \frac{[BTGA]}{\{[BTCOOH] + [BTCOO^-]\} \{[NH_2GA][^+H_3NGA]\}} = 0,256\text{ }M^{-1} \quad (8.19)$$

$pH = 7,9$ qiymətində ion formalarının konsentrasiyasını hesablamak üçün

$$K_A = \frac{[BTCOO^-][H^+]}{[BTCOOH]} = 10^{-3,7}\text{ }M$$

$$K_B = \frac{[NH_2GA][H^+]}{[^+H_3NGA]} = 10^{-7,93}\text{ }M$$

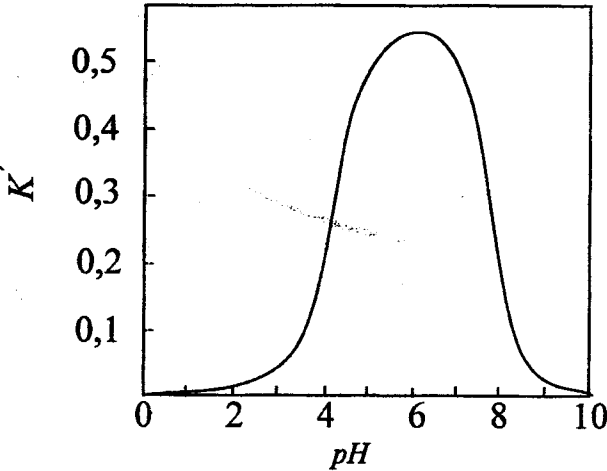
dissosiasiya sabitlərindən istifadə edərək tarazlıq sabitini aşağıdakı kimi qiymətləndirmək olar

$$K = \frac{[BTGA][BTCOO^-]}{[^+H_3NGA]} = 0,49\text{ }M^{-1} \quad (8.20)$$

K' -i hesablamaq üçün pH -dan asılı olmayan K -dan istifadə olunur. $[BTCOOH] = [BTCOO^-][H^+]/K_A$ və $[H_2NGA] = [^+H_3NGA]K_B/[H^+]$ ifadələrini (8.19) tənliyində nəzərə alsaq, aşağıdakı nəticəni alarıq:

$$K'_{(pH=x)} = \frac{K}{(1 + [H^+]/K_A)(1 + K_B/[H^+])} \quad (8.21)$$

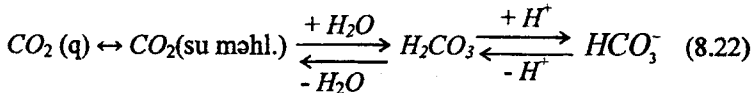
K' -in pH -dan asılılığı şəkil 8.2-də verilmişdir. $\Delta G^0 = -RT \ln K$ düsturuna görə, hesablanan standart Gibbs enerjisinin qiyməti $1,76\text{ }kJ/mol$ -a bərabərdir. Bu enerji yüksüz peptidlərin yaranmasına sərf olunur.



Şəkil.8.2. Peptid əlaqənin əmələgəlməsi prosesində tarazlıq sabiti K -in pH -dan asılılığı.

§8.4. Maddələrin su ilə özbaşına gedən reaksiyaları

Fermentlərlə katalizə olunan bir çox reaksiyalarda *substratlar* və məhsullar tarazlıqda olan iki və daha çox formada olurlar. Belə reaksiyalara misal olaraq optik izomerlərin əmələ gəlməsi, laktonların özbaşına hidrolizi və reaksiyaların ilkin məhsullarının hidratasiyasını göstərmək olar. Bu növ reaksiyaların tipik nümayəndəsi bioloji proseslərdə geniş yayılan CO_2 substratıdır. CO_2 bir-birinə tez keçən bir neçə formada mövcuddur:



Təmiz, yeni qarışığı olmayan CO_2 qazının 1 atm. təzyiqində və $25^\circ C$ -də suda həllolması $0,0339 M$ olduğu

halda, ion gücü $I = 0,1$ olan məhlulda onun həllolması $0,0328 M$ qiymətinə qədər azalır. Hava ilə tarazlıqda olan CO_2 -nin həcm payı $0,03\%$ -ə bərabərdir. CO_2 -nin havadan təmiz suya keçdikdə həllolması $10^{-5} M$ tərtibindədir. Bu CO_2 -nin ion gücü $I = 0,1$ olan məhlula keçdikdə həllolmasına uyğundur.

CO_2 qazının verilmiş təzyiqində tarazlıqda olan maddələrin yekun konsentrasiyası $\{[CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-]\}$ məhlulun turşuluğunun pH -ından asılıdır. pH titrləmə vasitəsi ilə təyin olunan dissosiasiya sabiti $K'_A = [HCO_3^-][H^+]/[CO_2] + [H_2CO_3] = 4,45 \cdot 10^{-7} M$ -a, $pK'_A = 6,352$ -yə bərabərdir.

Əgər CO_2 -nin qaz fazasında standart halının təzyiqini 1 atm . qəbul etsək və $25^\circ C$ -də həllolmaya tarazlıq prosesi kimi baxsaq, onda CO_2 -nin qaz fazasından maye fazaya keçidinin tarazlıq sabiti $K = [CO_2(\text{su məhlulu})]/[CO_2(q)] = 0,034$, standart Gibbs enerjisi isə

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = 8,24 \text{ kC/mol} \quad (8.23)$$

olar.

§ 8.5. Funksional qrupların köçürülməsi reaksiyaları

Bioloji sistemlərdə baş verən bir çox kimyəvi reaksiyalar asil ($RCO-$) (məsələn, asetil qrupu CH_3CO- , benzoil qrupu C_6H_5CO-) və ya fosforil qruplarının donor molekuldan akseptor molekuluna köçürülməsinə gətirib çıxarır. Belə proseslər metabolizm üçün vacib olması ilə yanaşı ion nəqlinin nizamlanmasında, özələ qısalmasında və siqnalla-

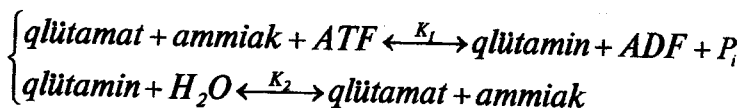
rın sinaps vasitəsi ilə ötürülməsində çox əhəmiyyətlidir. Fosfat qruplarının köçürülməsinin termodinamikası xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki qida maddələrinin aerob (oksidləşmə) və anaerob (qlikolitik) parçalanması zamanı ayrılan enerjinin əksəriyyəti orqanizmdə fosfor turşusunun bir sıra vacib efirlərinin sintezi üçün istifadə olunur.

Xüsusi hal kimi bu qrupların akseptor rolunu oynayan su molekuluna köçürülməsini təmin edən asil və ya fosfat efirlərinin hidrolizinə baxaq. Hidroliz zamanı standart Gibbs enerjisinin dəyişməsi həmin qrupların digər akseptorlara köçürüldükdəki qiymətindən böyük olur. Enerjinin bu dəyişməsi köçürülmə potensialı adlanır. Məlumdur ki, bioloji sistemlərdə *ATF* enerji balansında mühüm rol oynayır. *ATF*-nin hidrolizində enerjinin köçürülməsində iki termindən – "yüksək enerjili rabitə" və "köçürmənin yüksək potensialı" terminlərindən istifadə olunur. Aydınır ki, hidroliz zamanı enerjinin dəyişməsi bir çox proseslərin enerji dəyişmələrinin cəmindən ibarətdir. Bura rabitənin dağılması, rabitənin əmələ gəlməsi, ionlaşma və solvatasiya prosesləri daxildir. Buradan aydın olur ki, bir sıra fosfat efirlərinin və *ATF*-in hidrolizində Gibbs enerjisinin böyük dəyişməsinə "köçürülmə potensialı" termini daha uyğun gəlir.

İndi *ATF*-nin *ADF*-ə və əksinə keçidi prosesinə baxaq. Bu reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimidir:



Burada P_i - ortofosfatdır. Bu reaksiyanın tarazlıq sabitini birbaşa kifayət qədər dəqiqliklə həyata keçirmək olmur. Bunun səbəbi odur ki, fermentlə katalizə olunan bu reaksiyada tarazlıq halında bütün reagentlərin kifayət qədər böyük konsentrasiyalarda alınması üçün uyğun şəraitləri yaratmaq mümkün olmur. Tarazlıq halında bu reaksiya olduqca sağa sürüşür. Odur ki, bu reaksiyanın standart Gibbs enerjisini hesablamaq üçün bir-birilə bağlı olan sistemlərə baxılır. Bir sıra müəlliflər qlütaminsintetaza və qlütaminaza fermentləri ilə katalizə olunan reaksiyalar sisteminə baxmışlar:



Bu reaksiyaların tarazlıq sabitləri, uyğun olaraq,

$$K_1 = \frac{[qlütamin] \cdot [ADF] \cdot [P_i]}{[qlütamat] \cdot [ammiak] \cdot [ATF]}$$

və

$$K_2 = \frac{[qlütamat] \cdot [ammiak]}{[qlütamin]}$$

olur. Bu sabitlərin hasili (1) reaksiyasının K - sabitinə bərabərdir.

$$\begin{aligned} K' &= K_1 K_2 = \\ &= \frac{[qlütamin] \cdot [ADF] \cdot [P_i]}{[qlütamat] \cdot [ammiak] \cdot [ATF]} \cdot \frac{[qlütamat] \cdot [ammiak]}{[qlütamin]} = \\ &= \frac{[ADF] \cdot [P_i]}{[ATF]} = K \end{aligned} \quad (8.25)$$

Beləliklə, iki fermentin iştirakı ilə aparılan reaksiyaların köməyi ilə fizioloji şəraitdə ATF - in ADF və P_i vasitəsi ilə standart Gibbs enerjisini hesablamaq olur.

Asil və ya fosforil qruplarının köçürülməsində fermentlərin rolunun maraqlı cəhəti ondan ibarətdir ki, onlar ferment-substrat kompleksində köçürmə potensialının sabitliyini təmin edirlər. Fosforil və ya asil qruplarının donordan akseptora köçürülməsinin adətən iki mümkün sxemi fərz edilir: 1) həm donor və həm də akseptor fermentə eyni zamanda birləşmiş olduğu halda qrupların birbaşa köçürülməsi, 2) qrup əvvəlcə donordan uyğun zülalə, sonra isə zülaldan akseptora köçürülür. Qeyd etmək lazımdır ki, bu mexa-

nizmlerin hər ikisi mümkündür.

Qrupların fermentlər və kofermentlər vasitəsi ilə köçürülməsi prosesi və bu zaman köçürmə potensialının sabit qalmasının təmin olunması bir çox metabolizm və sintez reaksiyalarında çox böyük əhəmiyyət kəsb edir.

§ 8.6. Konsentrasiyalar qradienti, ardıcıl reaksiyalar və Gibbs enerjisi

Fizioloji sistemlərə uyğun olan real şəraitlərdə Gibbs enerjisinin dəyişməsinə qiymətləndirmək üçün standart Gibbs enerjisinin dəyişməsinə bilmək lazımdır.

Hüceyrədə reagentlərin konsentrasiyaları ümumiyyətlə tarazlıqda olurlar, lakin bir çox hallarda tarazlıq vəziyyətindən kənara çıxmaları kəskin fərqlənir. Demək olar ki, tarazlıq halında hüceyrə ölüdür, aktiv hüceyrədə daimi stasionar proseslər baş verir. Ümumiyyətlə desək, bioloji proseslər yalnız stasionar hallarda ola bilərlər. Real reaksiyalar üçün real Gibbs enerjisi lokal konsentrasiyaların nisbətindən asılıdır.

Xüsusi halda, 1 mol fosfatın *ATF*-dən kreatinə keçməsi ilə *ADF*-nin və kreatinfosfatın əmələ gəlməsi və ya tərs prosesdə standart Gibbs enerjisinin dəyişməsinin təyində reaksiya iştirakçılarının hər birinin konsentrasiyası 1 mol götürülür: 25 °C -də $\Delta G_{(pH=7)}^0 = 10,5 \text{ kC} / \text{mol}$. Lakin tarazlıqda, yəni $[ADF][kreatinfosfat] / [ATF][kreatin] = \exp(-10,5/2,478) = 0,0145$ olduqda qarşılıqlı çevrilmələrin Gibbs enerjisi sıfıra bərabərdir. Konsentrasiyaların nisbətinin $Q = [ADF][kreatinfosfat] / [ATF][kreatin]$ qiymətində qarşılıqlı çevrilmənin Gibbs enerjisi aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (8.26)$$

Əgər Q tarazlıq sabitinə, yəni $Q = K$ olarsa, onda $\Delta G^0 = -RT \ln K$ olduğundan $\Delta G' = 0$ olur. Ümumi halda $aA + bB + \dots \leftrightarrow mM + nN + \dots$ reaksiyası üçün $\Delta G'$ aşağıdakı kimi təyin oluna bilər:

$$\begin{aligned} \Delta G' &= \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{[M]^m [N]^n \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \right) = \\ &= -RT \ln K + RT \ln \left(\frac{[M]^m [N]^n \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \right) \quad (8.27) \end{aligned}$$

Əgər bu tənlikdə ikinci hədd $RT \ln K$ -yə bərabərdirsə, onda $\Delta G' = 0$ olur və sistem, aydındır ki, tarazlıq halında olur. Əgər bu hədd mənfidirsə və onun ədədi qiyməti $RT \ln K$ -dan böyükdürsə, onda $\Delta G'$ mənfə olacaq və proses uyğun katalizatorun iştirakı ilə özbaşına gedə bilər. Eyni zamanda bu halda $\Delta G'$ bu prosesdə görülə bilən maksimal faydalı işin ölçüsü olacaqdır.

Bu hesablamaları apararkən qəbul olunur ki, reagentlərin və reaksiya məhsullarının konsentrasiyaları (və ya kimyəvi potensialları) sabit saxlanılır. Bu o deməkdir ki, sistemə daimi reagentlər daxil olmalıdırlar və reaksiya məhsulları çıxarılmalıdır ki, reaksiya iştirakçılarının konsentrasiyası dəyişməz qalsın. Başqa sözlə, sistemə tarazlıqda deyil, stasionar halda baxılır. Stasionar hal, qeyd etdiyimiz kimi, canlı orqanizm üçün xarakterik haldır. Deməli, Gibbs enerjisinin dəyişməsinin belə hesablanması bilavasitə biokimyəvi proseslərə aiddir.

Əzələdə reagentlərin konsentrasiyalarının qiymətləri $[ATF] = 10^{-3} \text{ M}$, $[ADF] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{fosfat}] = 10^{-3} \text{ M}$ kimidir. Bu məlumatlara əsasən ADF və fosfatdan ATF -in yaranmasında Gibbs enerjisini hesablayaq. İon tərkibi fizioloji mühitə uyğun gələn mühit üçün $\Delta G_{(pH=7,2)}^0 = 30 \text{ kJ/mol}$ olduğunu qəbul etsək, ATF -in 37°C -də (310K) sintezi üçün

$$\Delta G' = 30 + RT \ln \frac{10^{-3}}{10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 30 + 2,58 \cdot 11,5 = 60 \text{ kC/mol}$$

qiyməti alırıq. 1 mol *ATF*-nin fizioloji şəraitdə hidrolizi zamanı təxminən 60 kC/mol Gibbs enerjisi ayrılır. Bu qiymətin təyində müəyyən qeyri-müəyyənlik canlı hüceyrənin tərkibinin dəqiq təyindəki çətinliklərlə əlaqədardır.

§ 8.7. Le Şatelye prinsipi

Tarazlıq halında sistemi xarakterizə edən hər hansı parametr kənar təsirlə dəyişdikdə sistemin reaksiyası ele olur ki, bu dəyişiklik azalsın. Xüsusi halda, əgər sistemdə *A* və *B* halları arasında tarazlıq mövcuddursa və *A* → *B* prosesi ΔV -nin mənfi qiyməti ilə xarakterizə olunursa, onda təzyiqin artması tarazlığı *B*-yə tərəf sürüşdürəcək ki, həcm kiçilsin. Analoji olaraq, əgər *B* → *A* prosesi ΔH -in müsbət qiyməti ilə xarakterizə olunursa, yəni istilik udulursa, onda temperaturun artması tarazlığı həmin istiqamətdə sürüşdürəcəkdir. Ümumi halda belə proseslərin istiqaməti Le Şatelye prinsipi ilə təyin olunur. Bu prinsip elastiki lifin darılmaya qarşı reaksiyasına, kimyəvi tarazlıqda olan sisteme reagentin daxil edilməsinə, hər hansı fiziki və ya kimyəvi parametrin dəyişməsi ilə baş verən çoxlu sayda hadisələrə tətbiq oluna bilər.

Le Şatelye prinsipi 1884-cü ildə fransız alimi Le Şatelye (1850-1936) tərəfindən müəyyən olunmuş və 1887-ci ildə alman alimi Braun (1850-1918) tərəfindən əsaslandırılmışdır. Odur ki, çox hallarda bu prinsipə Le Şatelye-Braun prinsipi də deyilir. Bu prinsip tarazlıqda olan sistemi xarici təsirlə tarazlıqdan çıxartdıqda sistemdə baş verəcək proseslərin hansı istiqamətdə gedəcəyini söyləməyə imkan verir. Le Şatelye prinsipi yalnız dayanıqlı tarazlıq halından çıxarılan sistemlərə tətbiq olunur. Le Şatelye prinsipi elektrodinamikada induksiya cərəyanının istiqamətini müəyyən

edən Lents (1804-1865) qaydasının termodinamik analoqudur.

Le Şatelye prinsipində deyilir: dayanıqlı tarazlıqda olan sistem xarici təsirlər nəticəsində tarazlıqdan çıxarılsa sistemdə baş verən istənilən proses elə istiqamətdə gedir ki, xarici təsirin sistemdə yaratdığı dəyişikliklər azalsın, yəni sistem bütün imkanlarından istifadə edərək öz tarazlıq halını saxlamağa çalışır.

Le Şatelye prinsipini $C_V > 0$ və $(\partial P / \partial V)_T < 0$ termodinamik bərabərsizliklərindən istifadə edərək izah etmək olar. Lakin əvvəlcə bu prinsipin riyazi ifadəsini müəyyənləşdirək. Bu məqsədlə ətraf mühitdən və cisimdən ibarət olan qapalı sistemə baxaq. Sistemin dayanıqlı tarazlıq halında entropiyası maksimumdur: $S = S_{max}$. Təbii ki, sistemin hal funksiyası onun halını təyin edən daxili parametrlərdən asılıdır. Bu parametrlərin bir hissəsi fikse oluna bilirlər, yəni xarici təsirlə dəyişmirlər. Xarici təsirlə dəyişən parametrləri sərbəst parametrlər adlandıraraq və x, y, z, \dots ilə işarə edək. Məlumdur ki, sistem bircins və izotropdursa onun sərbəst dəyişən parametrlərinin sayı 2-yə bərabər olur (məsələn, x və y). Onda sistemin entropiyası da yalnız x və y parametrlərindən asılı olacaqdır: $S = S(x, y)$. Tutaq ki, y cismi xarakterizə edən hər hansı termodinamik parametrdir. Entropiyanın artması qanununa görə cisim tarazlıqda

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0 \quad (8.28)$$

olur, lakin o mühitlə tarazlıqda olmaya da bilər. Fərz edək ki, x yenə də həmin cismə aid olan başqa termodinamik parametrdir. (8.28) şərti ilə yanaşı

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0 \quad (8.29)$$

şertinin ödənməsi göstərir ki, cisim həm öz-özlüyündə, həm də mühitlə tarazlıq halındadır.

İndi *ümumiləşmiş qüvvə* rolunu oynayan və aşağıdakı kimi təyin olunan ixtiyari termodinamik $X(x,y)$ və $Y(x,y)$ kəmiyyətləri daxil edək:

$$X(x,y) = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y, \quad Y(x,y) = -\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x \quad (8.30)$$

Sistemin tam termodinamik tarazlıq halında olması üçün (8.28) və (8.29) və ya

$$X = 0, \quad Y = 0 \quad (8.31)$$

şərtlərinin ödənməsi ilə yanaşı

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0 \quad (8.32)$$

şərtləri də ödənməlidir. $X(x,y)$ və $Y(x,y)$ kəmiyyətlərinin (8.30) ifadəsindən alınır ki, $X(x,y)$ və $Y(x,y)$ kəmiyyətləri arasında

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \quad (8.33)$$

münasibətinin olduğunu alırıq.

Yakobiannın

$$\frac{\partial(U,V)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y \quad (8.34)$$

xassəsindən istifadə edərək (8.34)-ü

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \quad (8.35)$$

kimi yazsaq və (8.33) bərabərliyini nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0 \quad (8.36)$$

bərabərsizliyini alırıq.

İndi fərz edək ki, hər hansı xarici təsir nəticəsində cisimlə mühit arasında tarazlıq pozulmuşdur. Bu zaman x parametri bir qədər dəyişir və $X=0$ şərti ödənilmir. Bu halda y parametrinin sabit qaldığı qəbul edilir. x parametrinin dəyişməsini Δx kimi qötürsək xarici təsir olduğu müddətdə X kəmiyyətinin dəyişməsi

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x \quad (8.37)$$

olar.

y -in sabit qiymətində x -in dəyişməsi $Y=0$ şərtini, yəni cismin daxili tarazlığını da pozur. Tarazlıq yenidən bərpa olunduqda X -in dəyişməsi

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x \quad (8.38)$$

olacaqdır.

ΔX -in (8.37) və (8.38) qiymətlərini müqayisə edib və yakobianın məlum xassələrindən istifadə etsək $(\partial X/\partial x)_{Y=0}$ üçün

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \quad (8.39)$$

ifadəsini alırıq. Bu ifadədə ikinci həddin məxrəcinin (8.32) şərtinə görə müsbət olduğunu nəzərə alıb və (8.36) şərtindən istifadə etsək

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T=0} > 0 \quad (8.40)$$

və ya

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{T=0}| \quad (8.41)$$

bərabərsizliklərini alarıq. (8.40) və ya (8.41) bərabərsizliyi Le Şatelye prinsipinin mahiyyətini əks etdirir.

x parametrinin ΔX dəyişməsi cismə xaricdən göstərilən təsiri, ΔX isə bu təsir nəticəsində cismin xassələrinin dəyişməsini xarakterizə edir. (8.41) bərabərsizliyindən görünür ki, xarici təsir kəsildikdən sonra cismin daxili tarazlığı bərpa olunması ΔX -in azalması ilə müşayiət olunur. Odur ki, Le Şatelye prinsipini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: *xarici təsir sistemi tarazlıq halından çıxartdıqda sistemdə həmin təsirin əksinə yönələn və onu azaldan proseslər baş verir. Başqa sözlə, sistem bütün daxili imkalarından istifadə edərək öz tarazlıq halını saxlamağa çalışır.*

Deyilənləri misallarla izah edək. Bunun üçün X və Y kəmiyyətlərinin (8.30) ifadələrini mühüt+cisim sisteminin entropiyasının dəyişməsini ifadə edən

$$\Delta S_{sis} = -\frac{A_{min}}{T_0} \quad (8.42)$$

düsturundan istifadə edərək, X və Y kəmiyyətlərini

$$X(x, y) = \frac{1}{T_0} \frac{\partial A_{min}}{\partial x}, \quad Y(x, y) = \frac{1}{T_0} \frac{\partial A_{min}}{\partial y} \quad (8.43)$$

şəklində yazaq. (8.43)-də T_0 -mühitin temperaturu, A_{min} -mühitlə tarazlıqda olan cismi verilmiş hala gətirmək üçün görülən minimal işdir.

Cismin halının sonsuz kiçik dəyişməsi üçün

$$dA_{min} = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV \quad (8.44)$$

ifadəsini yazmaq olar. Burada indeksiz kəmiyyətlər cismə, "0" indeksliyə isə mühitə aiddir.

Tutaq ki, x parametri cismin entropiyasıdır (S). Onda $X = \frac{T - T_0}{T_0}$ olar. $X=0$ tarazlıq halında $T=T_0$ olur, yəni cismin temperaturu mühitin temperaturuna bərabərdir. Onda (8.40) və (8.41) bərabərsizlikləri

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{y=0} > 0 \quad (8.45)$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{y=0}| \quad (8.46)$$

şəklinə düşərlər.

Bu bərabərsizliklərdən görünür ki, cismin entropiyasının dəyişməsi o deməkdir ki, cismə müəyyən miqdarda istilik verilir ya da ondan istilik alınır. Nəticədə cismin tarazlığı pozulur, onun temperaturu $(\Delta T)_y$ qədər dəyişir. Cismdə tarazlığın bərpa olunması prosesində cismin temperaturunun dəyişməsi mütləq qiymətə azalır və tarazlıqda $(\Delta T)_{y=0}$ qiymətini alır. Bu zaman sanki cismi tarazlıqdan çıxaran təsirin nəticəsi zəifləyir.

Göstərmək olar ki, cismin qızdırılması (soyudulması) zamanı cismdə onun temperaturunu azaldan (soyudan) proseslər meydana çıxır.

İndi tutaq ki, x parametri cismin həcmidir (V). Onda $X = -\frac{P - P_0}{T_0}$ olar. Tarazlıq halında $X=0$, yəni $P=P_0$ olur.

Bu halda (8.40) və (8.41) bərabərsizlikləri

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{y=0} < 0 \quad (8.47)$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{y=0}| \quad (8.48)$$

şəklində olar.

Əgər cisim tarazlıq halından həcmnin dəyişməsi hesabına (temperatur sabit qalmaq şərtilə) çıxarılsa, onda onun təzyiqi dəyişir: cisimdə tarazlığın bərpa olunması ona gətirir ki, onun təzyiqinin dəyişməsi mütləq qiymətcə azalır. Nəzərə alsaq ki, cismin həcmnin azalması onun təzyiqini artırır (əksinə, həcmnin artması təzyiqi azaldır), demək olar ki, cismin həcmnin azalması (və ya artması) zamanı onda elə proseslər gedir ki, onun təzyiqi azalır (və ya artır).

Le Şatlye prinsipi mühüm prinsiplərdən biri olmaqla yanaşı geniş tətbiq sahələrinə (məhlullara, kimyəvi reaksiyalara, biokimyəvi proseslərə və s.) malikdir.

Nəhayət, qeyd edək ki, (8.45) bərabərsizliyində y parametri olaraq cismin həcmi götürülsə, onda

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} \quad (8.49)$$

münasibətləri alınar. Burada $Y=0$ şərti göstərir ki, $P=P_0$, yəni təzyiq sabitdir. Beləliklə, biz yenə də məlum $C_P > C_V > 0$ münasibətini alırıq.

Analoji olaraq, əgər (8.47)-də y parametri olaraq cismin entropiyası götürülsə, onda $Y=0$ şərti $T=T_0$ olduğunu göstərəcək və yenə də məlum

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (8.50)$$

bərabərsizliyi alınır.

§ 8.8. Təzyiq və temperaturun reaksiyanın tarazlığına təsiri

İndi göstərək ki, tarazlıqda olan sistemin təzyiq və temperaturun dəyişməsinə reaksiyası termodinamik xassələr haqqında informasiya almaq üçün necə istifadə olunur. Bu

məqsədlə əvvəlki paragraflarda göstərilən nəzəri təsəvvürlərdən istifadə edək.

(2.100) və (2.101) tənliklərindən alınır ki,

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial P}\right)_T = V \quad , \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial T}\right)_P = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$
(8.51)

Bu tənliklərdən və $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ifadəsindən istifadə edərək, Gibbs enerjisinin entalpiyadan və temperaturdan asılılığını ifadə edən Gibbs–Helmholts tənliyini almaq olar.

$$\frac{\partial \Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (\text{Gibbs–Helmholts tənliyi}) \quad (8.52)$$

Sonra Vant–Hoff tənliyini almaq üçün isə $\Delta G^0/T = -RT \ln K$ ifadəsindən istifadə edərək:

$$-R \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta G^0}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P =$$

$$= -\frac{\Delta H^0}{T^2} + \frac{\Delta S^0}{T} + \frac{1}{T}(\Delta S^0) \quad (8.53)$$

ifadəsini, buradan isə bir sıra çevrilmələr etməklə

$$-R \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (\text{Vant–Hoff tənliyi}) \quad (8.54)$$

Vant–Hoff tənliyini alarıq. Sonra isə

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P \quad (8.55)$$

olduğunu nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial(1/T)}\right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad (8.56)$$

ifadəsini alarıq.

(8.56)-dan görünür ki, $\ln K$ -nın sabit təzyiqdə $1/T$ -dən xətti asılılığının meyli $-\Delta H^0/R$ olacaqdır (Vant-Hoff asılılığı). Qeyd etmək lazımdır ki, bu asılılıq yalnız və yalnız o zaman xətti ola bilər ki, ΔH^0 temperaturdan asılı olmasın. $(\partial\Delta H/\partial T)_P = \Delta C_p$ olduğundan ΔH^0 $\Delta C_p = 0$ şərti daxilində temperaturdan asılı olmur.

Aydındır ki, əgər ΔH^0 temperaturdan asılıdırsa, onda $\ln K - T^{-1}$ asılılığının meyli temperaturun dəyişməsi ilə dəyişməlidir. Bu isə o deməkdir ki, ΔC_p sonlu qiymətə malikdir.

(8.51) tənliklərindən bilavasitə alınır ki, prosesin tarazlıq sabiti təzyiqdən asılı olaraq

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (8.57)$$

kimi dəyişir. $\ln K$ -nın P -dən asılılığı yalnız və yalnız o vaxt xəttidir ki, götürülən təzyiq intervalında ΔV sabit qalsın. Bu hal o zaman mümkündür ki, izotermik diferensial sıxılma $\Delta\chi = (\partial\Delta V/\partial P)_T$ sıfıra bərabər olsun. Digər hallarda

asıllıq qeyri-xəttidir.

Mürəkkəb prosesin tarazlıq halına müxtəlif parametrlərin təsirinə baxarkən təzyiq və temperaturun dəyişməsilə yaranan effektlərin müqayisəsi olduqca maraqlıdır. Təzyiq və temperatur intensiv parametrlərdir. Canlı orqanizmə təzyiqin təsirinin öyrənilməsi həmişə diqqət mərkəzində olmuşdur və bu istiqamətdə kifayət qədər təcrübi işlər mövcuddur.

Təzyiqin kiçik dəyişmələrində (8.57) düsturunu $\Delta K/K = -\Delta P \Delta V / RT$ kimi yazmaq olar. 298 K temperaturda $RT = 24,4 \cdot 10^3 \text{ sm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$, həcmnin dəyişməsi 25 sm^3 , təzyiqin dəyişməsi 100 atm olduqda, tarazlıq sabitinin dəyişməsi ($\Delta K/K = 0,1$) 10% təşkil edir.

Temperaturun dəyişməsinin $\Delta K/K$ nisbətinin qiymətinə təsirini müqayisə etmək üçün sadələşmiş $\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{RT^2}$ tənliyindən istifadə etmək olar. Əksər qruplar üçün pK -nin qiymətinin neytral və ya qələvi oblastında entalpiyanın dəyişməsi təxminən 45 kC/mol -a bərabərdir. $\Delta H = 45 \text{ kC/mol}$ qəbul etsək, $\frac{\Delta K}{K} = 0,06 \text{ K}^{-1}$ alarıq ki, bu da temperaturun 1K dəyişməsinə tarazlıq sabitinin 6% dəyişməsinə uyğundur.

ΔV -nin qiymətinin dəqiq təyini ilə əlaqədar olaraq aparılan təcrübələrdə temperatur və təzyiqin eyni zamanda dəyişənlər kimi istifadə olunmasını aşağıdakı misalda göstərmək olar. Biopolimerin $P_N \leftrightarrow P_D$ dönmə istilik keçidinə baxaq. $\ln K = \ln([P_D]/[P_N]) = 0$ olmasına ərimə temperaturu T_m uyğundur. Bu temperaturda (T_m -də) $\Delta G^0 = 0$ və $T_m = \Delta H / \Delta S$ və ya $T_m = \Delta U / \Delta S + P \Delta V / \Delta S$. Təzyiqin dəyişməsi ilə T_m -in dəyişməsini hesablamaq üçün

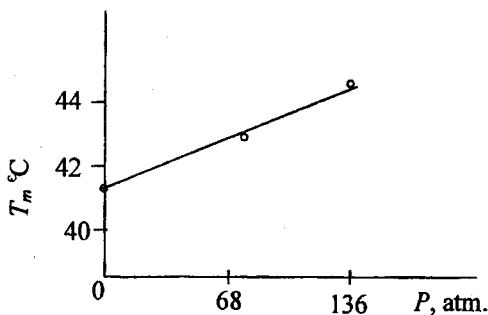
$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_m}{\Delta H_m} \text{ və ya } \frac{d(\ln T_m)}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \text{ tənliyindən istifadə}$$

etmək olar. Bu tənliyi

$$\Delta V = (\Delta H_m / T_m)(dT_m / dP) \quad (8.58)$$

kimi də yazmaq olar. Qeyd edək ki, bu tənlik bir komponentdən ibarət olan sistemi təsvir etmək üçün istifadə olunmuşdur. Bu halda isə sistem ən azı iki komponentdən ibarətdir – biopolimer və onu əhatə edən həlledici. Lakin hər iki komponentin tərkibi fiksə olunmuş və ərimə zamanı dəyişmir. Odur ki, (8.58) tənliyini bu sistemə tətbiq etmək olar.

Beləliklə, əgər prosesin ΔH - ı məlumdursa, onda T_m -in təzyiqdən asılılığına görə təcrübi olaraq ΔV -ni təyin etmək olar. Misal olaraq, dipalmitoilfosfatidilxolinin (DPFX) təzyiqdən asılı olaraq ərimə prosesinə baxaq (şəkil 8.3). Bu sistemdə təzyiq 1 atm olduqda $T_m = 313\text{ K}$, fosfolipid üçün $\Delta H^0 = 6\text{ kkal/mol}$ bərabərdir. $\frac{\Delta T_m}{\Delta P} = 0,04\text{ K/atm.}$ olduğundan hesablamada göstərir ki,



Şəkil 8.3. Dipalmitoilfosfatidilxolinin ərimə temperaturunun təzyiqdən asılılığı

$\Delta V = 26 \text{ sm}^3 / \text{mol}$ bərabərdir. Bu qiymət bilavasitə təcrübədən alınan qiymətə kifayət qədər yaxın olur.

Aydındır ki, sistemin xassələrinin təzyiq və temperaturdan asılılığını bilmək, bir tərəfdən sistemin termodinamik parametrlərinin təyini üçün, digər tərəfdən mürəkkəb biokimyəvi proseslərin xarakterizə olunmasında olduqca vacibdir.

IX FƏSİL

Liqandların termodinamikası

§9.1. Liqandların bağlanması

Kiçik molekulların bioloji makromolekullarla və moleküllü strukturun reseptor rolunu oynayan spesifik hissələri ilə qarşılıqlı təsirinə öyrənilməsi müasir biokimyayın ən aktual problemlərindən biridir. Bu istiqamətdəki tədqiqatlara zülalların əsası və turşu qruplarının protonlarının bağlanması və azad olunması; oksigenin, karbon monooksidinin və digər birləşmələrin mioqlobinlərlə və hemoqlobinlərlə dönən bağlanması; albumin zərdablarının yağ turşularının anionları ilə kovalent olmayan qarşılıqlı təsirləri, kiçik kationların, xüsusən də kalsium və maqnum ionlarının zülallarla və nuklein turşuları ilə qarşılıqlı təsir prosesləri daxildir. Bu tip qarşılıqlı təsirlərə, reagentlərin makromolekul olmasına baxmayaraq, antigen-antitel reaksiyalarını da daxil etmək olar.

Bağlanma prosesi əksər hallarda ya zülalın, ya da liqandın və ya hər ikisinin strukturlarının dəyişməsinə səbəb olur. Bu da öz növbəsində çox maraqlı funksional və energetik nəticələrə gətirib çıxarır. Bu cür konformasiya dəyişmələri informasiyanın və enerjinin ötürülməsini təmin edən katalitik komplekslərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu vacib proseslərin hesabına enerjinin dəyişməsi bir qayda olaraq kovalent olmayan qüvvələr hesabına baş verir və ona görə də kovalent rabitələrin əmələ gəlməsi və ya qırılması hesabına baş verən enerji dəyişmələrinə nisbətən kiçik olur. Bununla belə tarazlıq sabitinin çox böyük dəqiqliklə təyin oluna bilməsi enerji dəyişmələri ilə az fərqlənən prosesləri ayırmaq mümkün olur. Doğrudan da, prosesləri struktur dəyişmələrinə nisbətən enerji dəyişmələrinə görə fərqləndirmək daha asandır. Bu cür tədqiqatlar bir çox bioloji hadisələrin (fermentativ kataliz və onun nizamlanması,

qarmonal fəaliyyət, maddənin membran vasitəsilə nəqli, əsəb impulslarının ötürülməsi və s.) fiziki-kimyəvi xarakterlərinin təyininin vacib hissələrini təşkil edir.

Liqand nədir? Ədəbiyyatda liqand haqqında iki terminologiya mövcuddur:

1) metal ionunu özünə bağlaya bilən molekul liqand adlanır;

2) ionların və kiçik molekulların makromolekullarla qarşılıqlı təsirinə baxdıqda kiçik molekullar liqand adlanır. Biz ikinci terminologiyadan istifadə edəcəyik.

İon tarazlığını dissosiasiya sabiti ilə təsvir etmək qəbul edilmişdir. Məsələn, $ROH \rightarrow RO^- + H^+$ tarazlıq reaksiyasında dissosiasiya sabiti $K = \frac{[RO^-] \cdot [H^+]}{[ROH]}$ kimi təyin olunur. Qalan bütün hallarda tarazlıq bağlanmanı təsvir etmək üçün *assosiasiya sabitindən* istifadə olunur. Məsələn, mioqlobinin oksigenlə qarşılıqlı təsir reaksiyası $Mb + O_2 \leftrightarrow MbO_2$ formasında yazılır və

$$K = \frac{[MbO_2]}{[Mb][O_2]}$$

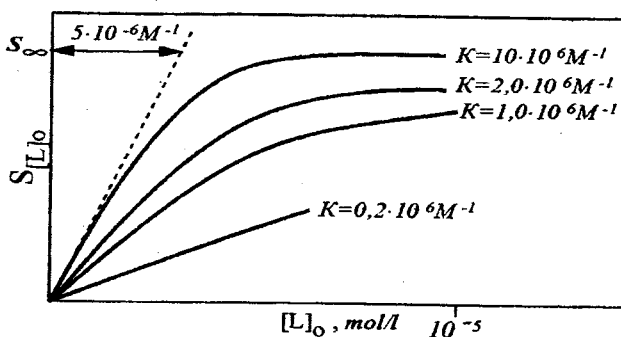
kimi təyin olunan assosiasiya sabiti ilə xarakterizə olunur. Aydın ki, assosiasiya və dissosiasiya əmsalları bir-birilə tərs mütənəsib münasibətlə bağlıdırlar. Assosiasiya və dissosiasiya üçün Gibbs standart enerjisinin işarəsi müxtəlifdir. Assosiasiya və dissosiasiya üçün uyğun olaraq *A* və *D* işarələrini qəbul etsək, yaza bilərik:

$$\Delta G_D^0 = -RT \ln K_D = RT \ln(1/K_D) = RT \ln K_A = -\Delta G_A^0$$

Liqandların bağlanmasını təhlil etmək üçün ilk növbədə yuxarıda göstərilən reaksiya tənliklərinin eyni və müxtəlif (qarşılıqlı təsirdə olmayan) hissələr üçün ödənilmədiyini müəyyən etmək lazımdır. Təcrübi nəticələrin bu tənliklərlə uyğunluğunda xeyli fərq alınarsa, onda daha mürəkkəb mexanizmləri nəzərə alan tənliklərdən istifadə etmək lazımdır. Liqandların bağlanmasının öyrənilməsinə müxtəlif təcrübi metodlar tətbiq etməklə bir sıra başlanğıc

informasiyalar əldə etmək mümkün olur. Məsələn, tarazlıq dializ metodu dializ küvetində sərbəst liqandın konsentrasiyasını və zülal məhlulunda liqandın ümumi konsentrasiyasını (sərbəst və bağlı) təyin etməyə imkan verir. pH elektrodların iştirakı ilə ionsaxlayıcı mərkəzlərin titrlənməsi metodu əlavə olunan ionların ümumi konsentrasiyasının sərbəst ionların konsentrasiyasından asılılıq qrafikini qurmaq olar. Zülalların uyğun liqandlarla spektrofotometrik titrlənməsi doyma dərəcəsinin əlavə olunan liqandın konsentrasiyasından asılılığını qurmağa imkan verir. Doğrudur, adları çəkilən təcrübə metodların hər birində liqandın verilmiş konsentrasiyasında sərbəst və bağlı liqandın konsentrasiyalarını hesablamaq olar. Lakin müxtəlif sistemlərdə liqandın bağlanması təsvir etmək üçün müxtəlif tənliklərdən istifadə olunur.

Praktiki cəhətdən böyük maraq kəsb edən məsələlərdən biri də bağlanma yerlərinin sayının və assosiasiya sabitinin qiymətinin tapılması dəqiqliyinin nə dərəcədə obyektiv olması məsələsidir. Məsələn, tutaq ki, zülal məhlulunun liqandla titrlənməsi müxtəlif yollarla (spektroskopik, elektro-



Şəkil 9.1. $[B_0] = 5 \cdot 10^{-6} M^{-1}$ bağlama yerləri olan zülal məhlullarında diferensial titrləmənin nəticələri. Sərbəst və bağlı liqandın tam konsentrasiyası $[L_0]$ -a liqandın götürülmüş konsentrasiyasında zülal məhlulu ilə bufer arasında diferensial signal $S_{[L]_0} \rightarrow$ bərabərdir.

kimyəvi və s.) tədqiq olunur. Əgər təcrübə diferensial şəkildə aparılırsa, yeni liqand həm zülal məhluluna, həm də bufərə əlavə olunursa, onda iki signal arasındakı fərq şəkil 9.1-də göstərilən tipli əyrilər verir.

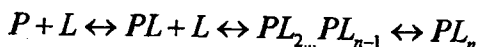
Şəkildən göründüyü kimi, zülalın müxtəlif məhlullarında assosiasiya sabiti müxtəlif olur. Assosiasiya sabitinin dəqiq qiymətini zülalın kiçik konsentrasiyalarında aşağıda verilən hesablama metodlarından istifadə edərək tapmaq olar.

§ 9.2. Stexiometriyanın və assosiasiya əmsalının təyini metodları

Liqand və molekullardan ibarət məhlula baxaq. Molekul liqandı özünə bağlaya biləcək n yerə malikdir. Adətən, belə molekullar makromolekullar olur. Məhlulda liqandın konsentrasiyası artdıqca bir makromolekul tərəfindən bağlanan liqand molekullarının orta sayı sıfırdan n -ə qədər artır. Bağlı liqandın sıfır konsentrasiyası məhlulda liqandın olmadığı hala, n konsentrasiyası isə makromolekulda olan yerlərin hamısının tutulmasına, yəni doyma halına uyğundur. Sərbəst liqandın istənilən konsentrasiyasında bağlı liqandın sayının orta qiyməti sıfırla n arasında yerləşəcəkdir. Bu orta qiyməti \bar{v} işarə edək. Digər tərəfdən bağlanmış yerlərin konsentrasiyasını (y) qiymətləndirmək olar. Aydındır ki, $y = \bar{v}/n$ kəmiyyəti sıfırla 1 arasında dəyişəcəkdir. Tutulmayan yerlərin konsentrasiyası (θ) isə uyğun olaraq $1 - y$ olacaqdır.

Bəzi hallarda n -in qiyməti məlum olur. Məsələn, oksigenin hemoqlobinlə birləşməsi prosesində $n = 4$. Digər hallarda, məsələn, qan zərdabı albuminin yağ turşularının anionları ilə qarşılıqlı təsiri prosesində n -in qiyməti daha az dəqiqliklə təyin olunur.

Sketçardın zülalların kiçik molekullarla və ionlarla qarşılıqlı təsirinə həsr olunmuş klassik işində zülallarla (P) bağlı olan liqand (L) molekullarının orta sayı (\bar{v})



reaksiyasında

$$\bar{v} = \sum_{\nu=0}^n [PL_{\nu}] \cdot \nu / \sum_{\nu=0}^n [PL_{\nu}] \quad (9.1)$$

kimi təyin edilmişdir. Burada n - bağlanma yerlərinin ümumi sayı, ν -isə hər bir zülal molekulu ilə birləşən ($0 \leq \nu \leq n$) liqand molekullarının sayıdır. (9.1) ifadəsində kəsrin məxrəci zülalın bütün formalardakı tam konsentrasiyasına (P_0) bərabərdir, sürəti isə tutulmuş yerlərin sayını göstərir:

$$\bar{v} = \frac{\text{Bağlanmış liqandların konsentrasiyası}}{\text{Zülalın tam konsentrasiyası}}$$

Liqandın yalnız bir bağlama yeri olan zülalla qarşılıqlı təsiri üçün kütlənin təsiri qanununu aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$K = [PL] / ([P]_0 - [PL]) [L] \quad (9.2)$$

Burada $[P]_0$ -zülalın tam konsentrasiyası, $[PL]$ və $[L]$ isə uyğun olaraq bağlı və sərbəst liqandların konsentrasiyasıdır. $[PL]/[P]_0 = y$ olduğunu nəzərə alsaq, (9.2) ifadəsini

$$y + yK[L] = K[L] \quad (9.3)$$

kimi yazmaq olar. Bu nəticə zülalın bir neçə tamamilə eyni bağlanma nöqtələri olan hallarına aid edilə bilər. $\bar{v} = ny$ qiymətini (9.3)-də yerinə yazsaq

$$\bar{v} + \bar{v}K[L] = nK[L] \quad (9.4)$$

ifadəsini alırıq. (9.4) tənliyini $[L]$ -ə görə həll etsək Sket-

çardın

$$\bar{v} / [L] = nK - \bar{v}K \quad (9.5)$$

tənliyini alarıq. Bağlanma yerlərinin identikliyi və qeyri-asılılığını yoxlamaq və bir zülal molekuluna düşən yerlərin sayını qiymətləndirmək üçün bu tənlikdən istifadə etmək olar. Əgər $\bar{v} / [L]$ -in \bar{v} -dən asılılığını qursaq, ordinat oxunda kəsilən parça nK , absis oxunda kəsilən parça n olar. Bu cür asılılığın xətti olması bağlanma yerlərinin identik və qeyri asılı olduğunu göstərir.

Əgər makromolekul bir neçə bir-birindən asılı olmayan bağlanma yerlərinə malikdirsə, onda belə makromolekulaya bir bağlanma yerli molekulardan təşkil olunmuş sistem kimi baxmaq olar. Əgər sistemdə qeyri-asılı bağlanma yerləri olan j qədər siniflər mövcuddursa və bu sistemlərin hər biri K -in istənilən qiyməti ilə xarakterizə olunursa, onda bağlanma əyrisi

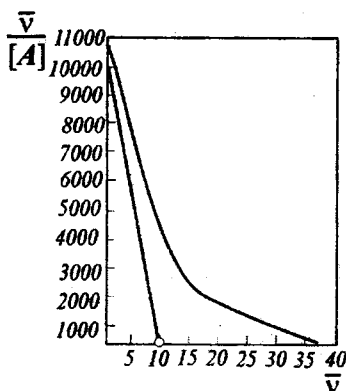
$$\bar{v} = \sum_{i=1}^j \frac{n_i K_i [L]}{1 + K_i [L]} \quad (9.6)$$

şəklində olur. Burada n_i -verilmiş növ (sinif) bağlanma yerlərinin sayı, K_i isə uyğun assosiasiya sabitidir.

Sketçarda görə, bir-birindən asılı olmayan identik bağlanma yerlərinə malik olan qrup üçün bağlanma əyrisi mənfi bucaq meyli düz xətdən ibarət olacaqdır. Əgər sistemdə başqa qrup yerlər (yenə də identik və asılı olmayan, lakin başqa kiçik bağlanma sabitli) varsa, onda qrafik \bar{v} -nün böyük qiymətlərində absisə yaxınlaşdıqca əyiləcəkdir. Bu hal qrafiki olaraq şəkil 9.2-də verilmişdir. Bu qrafikdə tiosianat ionunun insanın qan zərdabının albumini ilə bağlanması göstərilmişdir.

Əvvəlcə qrafik düz xəttə uyğundur və ordinatdan kəsdiyi parçanın qiyməti təxminən 10750-yə bərabərdir. Lakin tiosianatın konsentrasiyası artdıqca əyri düz xətdən kənara çıxır, bu onu göstərir ki, sistemdə ikinci növ bağlanma yerləri mövcuddur və onların bağlanma sabiti

birincinininkinden kiçikdir. Təcrübənin xətası daxilində şəkil 9.2-də verilən məlumatları sistemdə iki sinif bağlanma yerlərinin olmasını qəbul etməklə izah etmək olar: birinci sinif $k_2=1000M^{-1}$ sabitli 10 qrupdan, ikincisi $k_1=25M^{-1}$ sabitli 30 qrupdan ibarətdir.



Şəkil 9.2. Tiosianat ionlarının insanın qan zərdabının albumini ilə bağlanmasının Sketçard əyrisi.

Bağlanma yerlərinin sayının və onların xassələrinin müəyyən olunmasında digər yanaşmadan da istifadə etmək olar. Bu zaman müəyyən məlumatları zülalın konsentrasiyası məlum olduqda şəkil 9.1-də göstərilən növ spektrofotometrik titrənmə əyrilərindən istifadə etməklə almaq olar. Bu metod bağlanma nöqtələrinin ümumi konsentrasiyasını və bir zülal molekuluna düşən yerlərin sayını hesablamağa imkan verir. Zülalların liqandlarla dolma dərəcəsi və ya bağlanma yerlərinin doyma dərəcəsi olan y kəmiyyəti sıfırla 1 arasında dəyişir. Zülalın hər bir konsentrasiyası üçün bu kəmiyyət liqandın verilmiş konsentrasiyasında $S_{[L]}$ signalının zülalın liqandla doymuş halındakı S_{max} -a nisbəti kimi hesablanabilir

$$y = \frac{S_{[L]}}{S_{max}} = [BL]/[B_0]$$

Burada $[BL]$ -liqandla tutulmuş yerlərin konsentrasiyası, $[B_0]$ -bağlanma yerlərinin tam konsentrasiyasıdır. Onda küt-
lənin təsiri qanunu

$$K = [BL] / ([B_0] - [BL])([L] - [BL]) \quad (9.7)$$

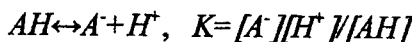
kimi olur. Burada $[L_0]$ - əlavə olunan liqandın konsentrasi-
yasıdır. $[BL] = y[B_0]$ olduğunu nəzərə alsaq, (9.7) düsturu

$$1/(1-y) = K[L_0]/y - K[B_0] \quad (9.8)$$

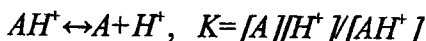
kimi olar. $1/(1-y) - [L_0]/y$ asılılıq qrafikinin bucaq əmsalı K -
ya, absis oxundan kəsdiyi parça isə $[B_0]$ -a, yəni bağlanma
yerlərinin sayına bərabərdir.

§9.3. Hidrogen ionlarının əmələ gəlməsi ilə dissosiasiya

Məlum olduğu kimi, turşu-əsas tarazlığı prosesi adə-
tən dissosiasiya sabitləri ilə göstərilir. Neytral turşular üçün
bu tarazlıq reaksiyası və onun dissosiasiya sabiti



kimi, müsbət yüklənmiş turşular üçün isə



kimi olur.

Bu növ tarazlıqların öyrənilməsi bioloji sistemlərdə
iştirak edən çoxlu sayda birləşmələrin reaksiyalarda iştirak
etmə qabiliyyətlərini və ümumiyyətcə bu proseslərdə baş
verən enerjetik dəyişikləri izah etmək üçün böyük əhəmiy-
yət kəsb edir. Hidrogen ionlarının əmələ gəlməsilə müşa-
yət olunan tarazlıq dissosiasiya ionlaşmış qrupların pK -
lərinin qiymətləri ilə xarakterizə olunur. $pK = -\lg K$ mü-
nasibəti

$$pH = pK + \lg \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad (9.9)$$

tənliyinin çıxarılışında istifadə olunur. Dissosiasiya dərəcəsi $\theta(\theta \rightarrow 1)$ neytral turşular üçün

$$\theta = [A^-] / ([A^-] + [AH])$$

müsbət yüklənmiş turşular üçün isə

$$\theta = [A] / ([A] + [AH^+])$$

kimi təyin olunduqlarından (5.9) tənliyini

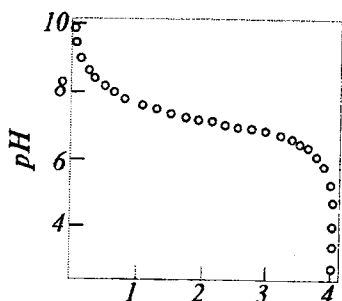
$$pH = pK + \lg \{ \theta / (1 - \theta) \}$$

şəklində yazmaq olar.

Şəkil 9.3-də tris (hidroksilmetil) aminometanın titrlənmə əyrisi verilmişdir. Bu əyridən istifadə edərək $\lg \{ \theta / (1 - \theta) \}$ -nın pH -dan asılılıq qrafikini qurmaq olar. Bu qrafik dissosiasiya dərəcəsi 0,5, yəni $[A] = [AH^+]$ olduqda absislə (pH oxu ilə) $pH = pK$ olduqda kəsişir.

pK -nın standart Gibbs dissosiasiya enerjisi ilə əlaqəsi aşağıdakı düsturla təyin olunur:

$$pK = -\lg K = \Delta G / 2,303RT$$



Əlavə olunmuş turşu, mekv

Şəkil 9.3. Tris(hidroksilmetil) amino-metanın titrlənmə əyrisi. 4 mekv tris olan 40 ml məhlul 25°C-də 1,0N. HCl-la titrlənmişdir. KCl-u nəzərə almaqla məhlulun konsentrasiyası 0,6 M olmuşdur.

25°C-də $pK = \Delta G / 5,71 \text{ kC/mol}$ olar. pK -nın bir vahid dəyişməsi (tarazlıq sabitinin bir tərtib sürüşməsi) Gibbs enerjisinin $5,71 \text{ kC/mol}$ dəyişməsinə uyğundur. Məsafədə kiçik dəyişmələr və dielektrik nüfuzluğunun lokal qiyməti elektrostatik enerjide böyük dəyişiklərə səbəb ola bilər. İri polielektrolit molekullarının, məsələn, zülalların və ya nuklein turşularının, ən maraqlı xüsusiyyətlərindən biri onların olduqları mühitdə lokal şərait yaratmaq qabiliyyətinə malik olmalarıdır. Bu lokal şərait isə öz növbəsində iri molekulların tərkibinə daxil olan müxtəlif növ ion qruplarının xassələrinə güclü təsir göstərir. Məsələn, karboksil turşularının pK -nin qiymətinə qonşu yüklü qrupların təsirini aşağıdakı sıradan aydın görmək olar. Bu sırada pK -nin qiyməti sağ (düsturda) protonun dissosiasiyasına uyğundur.

Sirkə turşusu	CH_3COOH	$pK = 4,75$
Amin sirkə turşusu (qlisin) $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$		$pK_2 = 2,35$
Malon turşusu	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$pK_1 = 2,82$
Malon turşusunun anionu $^-\text{OOCCH}_2\text{COOH}$		$pK_2 = 5,69$

NH_3^+ ionu ilə qlisinin karboksil qrupuna birləşən protonu arasındakı qarşılıqlı təsir itələmə qüvvəsi protonun birləşmə Gibbs enerjisinin mütləq qiymətini $27,3 \text{ kC/mol}$ qiymətindən $13,5 \text{ kC/mol}$ qiymətinə qədər azaldır. Malon turşusunun ($pK_1 = 2,82$) ilk ionlaşmasında qonşu yüksüz karboksil qrupu ionlaşan qrupun turşuluğunu artırır. Əksinə, birinci qrupun ionlaşması zamanı yaranan mənfi yük rabitə enerjisini artırır və digər karboksil qrupun protonunun turşuluğunu azaldır.

Neytral turşularda yüklərin ayrılması dissosiasiya nəticəsində baş verdikdə lokal dielektrik nüfuzluqlarının qiymətləri böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bunu yüklər arasında Kulon qarşılıqlı təsir qüvvəsinin varlığından aydın görmək olar. Məlum olduğu kimi, dielektrik nüfuzluğu ϵ olan mühitdə aralarındakı məsafə r olan iki e_1 və e_2 yükləri

arasında qarşılıqlı təsir Kulon qüvvəsi $F=ke_1e_2/\varepsilon r^2$ düsturu ilə ifadə olunur. Yüklər arasındakı məsafənin r_1 -dən r_2 -yə qədər dəyişməsi zamanı görülən iş

$$A = \int_{r_1}^{r_2} F dr = \frac{ke_1 \cdot e_2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (9.10)$$

kimi təyin olunur. *BS* sistemində $k=9 \cdot 10^9 N \cdot m^2 \cdot Kt^2$ elektronun və ya protonun yükü $1,6 \cdot 10^{19} Kl$ -a bərabərdir. e_1 və e_2 yükləri əks işarəli olduqda onların cəzb olunması müşahidə olunur: bu zaman təsir qüvvəsi və görülən iş mənfi olur. Mərkəzləri arasındakı məsafə $0,3mm$ olan müxtəlif işarəli iki ionu vakuumda ($\varepsilon=1$) bir-birindən sonsuzluğa qədər aralamaq üçün sərf olunan iş $463kC/mol$ -a bərabər olur. Lakin $\varepsilon=80$ olan sulu məhlulda bağlanma enerjisi $5,8 kC/mol$ -a qədər azalır ki, bu da molekulun kinetik enerjisindən dörd dəfə böyükdür.

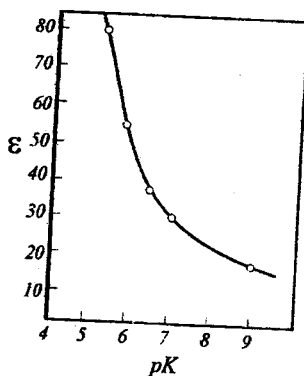
İonlaşmış qrupların dissosiasiya sabitini və ionların makromolekulun səthindəki yüklü qruplarla bağlanma enerjisini hesabladıqda qonşu yüklərin və dielektrik sabitinin təsirini nəzərə almaq lazımdır. Aydın ki, zülalın strukturunu təşkil edən çoxlu sayda qeyri-polyar və yüklü qruplar müxtəlif əhatələr yarada bilər. Nəzərə almaq lazımdır ki, mühit faktoru makromolekullarda baş verən konformasiya dəyişikləri nəticəsində asanlıqla dəyişə bilər. Bir çox hallarda liqandın makromolekulaya bağlanması yaxın əhatənin dəyişməsi nəticəsində konformasiya dəyişiklərinə gətirir.

Şəkil 9.4-də dielektrik nüfuzluğunun dəyişməsinin suya qeyri-polyar həllediciləri daxil etməklə asetatın pK -sına təsir effekti göstərilmişdir. Analoji təsiri neytral turşuların pK -nın qiymətinə ion gücünün artması da göstərir.

İonlaşma enerjisini isə ya kalorimetrdə titrləmə vasitəsi ilə ya da pK -nın temperatur asılılığından təyin etmək olar. Məlum olduğu kimi pK -nın qiyməti üçün iki müxtəlif temperaturda Vant-Hoff tənliyi

$$\Delta H = (pK_{T_1} - pK_{T_2}) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot 19,14 \quad (9.11)$$

kimi yazıla bilər. Bu tənlik ionlaşma istiliyinin qiymətini C/mol -la verir. Karboksil qruplarının ionlaşma enerjisi çox kiçik olduğu halda ($5 kC/mol$ -dan kiçik), OH^- və NH_3^+ qrupları üçün bu kəmiyyət $30-50 kC/mol$ intervalında dəyişir. Gibbs enerjisi kimi ionlaşma istiliyi də mühitdən asılı olaraq dəyişə bilər, lakin cədvəl 9.1-dən görüldüyü kimi, bu dəyişmə bir o qədər də böyük deyildir.



Şəkil 9.4. Dielektrik nüfuzluğunun asetatın pK -sına təsiri

Cədvəl 9.1
Bir sıra ionlaşmış qrupların termodinamik funksiyaları ($25^{\circ}C$ -də)

Madde	pK	ΔG kC/mol	ΔH° kC/mol
Sirkə turşusu	4,756	27,14	-0,385
Süd turşusu	3,860	22,04	-0,414
Yantar turşusu	{4,207	24,02	3,188
	{5,636	32,19	-0,452
Fosfor turşusu	{2,148	12,26	-7,648
	{7,198	41,10	4,109
Ammonium ionu	9,245	52,78	52,216

Tris (hidroksimetil aminometan)	8,075	46,10	45,606
Qlisin		13,41 55,81	4,837 55,815
Karbon turşusu	{6,352 10,329	36,26 58,96	9,372 15,075
<i>Amin turşularının yan zəncirləri və onlarla bağlı qruplar</i>			
Lizin pK_3 (ϵ -ammoniy)	10,79		
Lizillizin(ϵ -ammoniy)	{10,05 11,01		
Arginin pK_3 (quanidiniy) Tirozin pK_3 (hidroksil)	12,5 10,0		
Qlislilqlisin	{3,148 8,252	17,96 47,09	3,62 44,3
Ala-Ala-Ala-Ala	{3,42 7,94		
Karbobenzoksi – Pro-His-Glu (imidazol)	6,42	36,64	33
<i>N</i> -Asetil- <i>L</i> -izoasparaqin	4,08		
<i>N</i> -Asetil- <i>L</i> -izoqlutamin	4,50		
Metiltioqlikolat	{7,8 9,5		
Sistein	{8,3 10,8		

§ 9.4 Çoxsaylı bağlanma yerləri. Statistik faktor

Tutaq ki, HAH tamamilə eyni ionlaşa bilən iki qrupa malikdir və bu qruplar bir-birindən kifayət qədər elə uzaq məsafədə yerləşirlər ki, yüklərin qarşılıqlı təsirini nəzərə almamaq olar. Belə iki əsaslı turşunun güclü əsasla titrlənməsi bir dissosiasiya sabitli əyri verir, lakin $\theta=1$ olması üçün əsasın miqdarını iki dəfə çox götürmək lazımdır. Bu halda titrlənmə əyrisinin forması bir ekvivalent HAH -ın və ya iki ekvivalent AH -in titrlənməsindən asılı olmayacaqdır. Bu halda iki dissosiasiya sabitləri arasındakı əlaqə daha çox maraq kəsb edir:

$$K_1 = [HA^-][H^+]/[HAH], \quad K_2 = [A^-][H^+]/[HA^-]$$

AH və HA^- bir-birindən fərqlənmədiyinə görə K_1 və K_2 üçün yuxarıdakı ifadələri aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$K_1 = ([HA^-] + [AH])[H^+]/[HAH],$$

$$K_2 = [A^-][H^+]/([HA^-] + [AH])$$

Dörd eyni $k_a = k_b = k_c = k_d = k_0$ mikroskopik dissosiasiya sabitli sxeminə əsasən

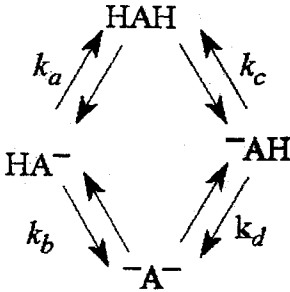
$$k_a = [HA^-][H^+]/[HAH], \quad k_c = [AH][H^+]/[HAH]$$

olur. Beləliklə, $K_1 = k_a + k_c = 2k_0$, $1/K_2 = 1/k_b + 1/k_d$ və $K_2 = (1/2)k_0$, yəni, $K_1 = 4K_2$ olur. Mikroskopik dissosiasiya əmsallarını təcrübədə dəqiq təyin etmək mümkün olmasına baxmayaraq, onların fiziki mənası müəyyən maraq kəsb edir. Liqandı identik bağlanma yerləri olan bir sıra sistemlər üçün özündə müxtəlif miqdarda liqandı bağlayan molekulların P , PL_1 , PL_2 və s. paylanmasını hesablamaq olar. $k_0 = k_i/k_i$ sabiti ilə təyin olunan kinetik sxemdən tarazlıq halında dissosiasiya sabitlərini

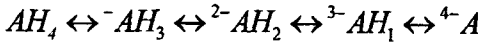
$$d([HA^-] + [AH])/dt = 2k_1[HAH] - k_{-1}([HA^-] + [AH])[H^+] = 0$$

$$d[A^-]/dt = k_1([HA^-] + [AH]) - 2k_{-1}[A^-][H^+] = 0$$

$$K_1 = 2k_1/k_1, \quad K_2 = k_1/2k_1$$



kimi təyin etmək olar. HAH iki üsulla dissosiasiya oluna bildiyi halda, ^{-}AH və ya HA^{-} üçün yalnız bir assosiasiya yolu var. Daha sonra alırıq ki, protonların ^{-}AH və ya HA^{-} halından dissosiasiyası üçün yalnız bir imkan olduğu halda, $^{-}A^{-}$ ilə assosiasiyası üçün iki imkan var. Bu növ mülahizəni dördmərhləli dissosiasiya üçün tətbiq edək:



Beləliklə,

$$K_1 : K_2 : K_3 : K_4 = \frac{4}{1} : \frac{3}{2} : \frac{2}{3} : \frac{1}{4}, \text{ yəni } K_1/K_4 = 16$$

n mərhələli ardıcılıqda i -ci dissosiasiya sabiti K_i aşağıdakı kimi təyin olunur.

$$K_1 = \frac{n}{1} k_0, \quad K_2 = \frac{n-1}{2} k_0, \dots, \quad K_n = \frac{1}{n} k_0$$

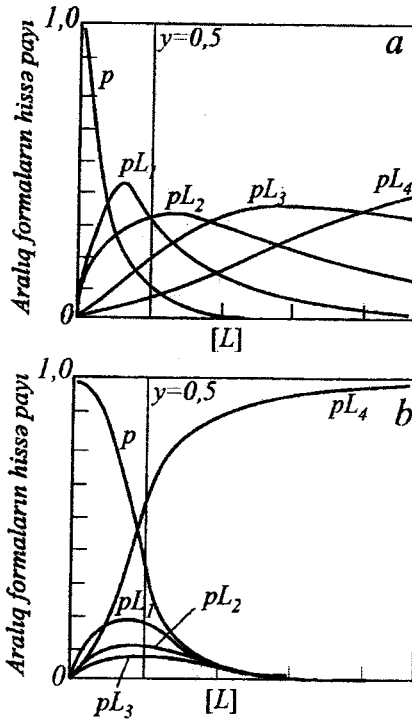
Aydın ki, ümumi tarazlıq sabiti

$$K = \prod_{i=1}^n K_i \quad \text{və} \quad K_i = k_0(n-i+1)/i \quad (9.12)$$

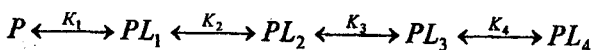
ifadəsi ilə verilir. Burada K_i -makroskopik dissosiasiya sabiti, k_0 -mikroskopik (daxili) dissosiasiya sabitidir. k_0 fərdi bağlanma prosesləri üçün hərsliliyi göstərir.

§ 9.5. Çoxsaylı bağlanma yerlərinin titrlənməsi zamanı aralıq halları

Tutaq ki, liqandla dörd eyni və qeyri-asılı bağlanma yeri olan molekullar sistemi verilmişdir. Tamamilə dolmamış, özünə bir, iki, üç və dörd liqand bağlayan molekulların hissə payının (məsələn, bir liqandla bağlanan molekulların sayının ümumi molekulların sayına olan nisbəti və s.) liqandın konsentrasiyasından asılılığı şəkil 9.5-də göstərilmişdir. Bu növ sistemdə



Şəkil 9.5. a) $K_1=4, K_2=\frac{3}{2}, K_3=\frac{2}{3}, K_4=\frac{1}{4}$ sistemləri üçün qarşılıqlı təsirdə olmayan aralıq formalarının hissə payı; b) oksigenin hemoqlobinlə bağlanması aralıq formalarının hissə payı



olur. P-nin ümumi konsentrasiyası

$$[P] + [PL_1] + [PL_2] + [PL_3] + [PL_4] = 1 \text{ (normallaşma şərti)}$$

kimi ifadə olunur. Beləliklə, normallaşma tənliyində y -in qiyməti 1-ə bərabər götürülür, Sketçarda görə isə $y=4$:

$$y = \frac{\text{bağlanmış yerlərin sayı}}{\text{yerlərin ümumi sayı}} =$$

$$= \frac{(1/4)[PL_1] + (2/4)[PL_2] + (3/4)[PL_3] + [PL_4]}{[P_0]}$$

$$\bar{v} = \frac{L \text{ liqandla bağlı molların sayı}}{\text{zülalın mollarının ümumi sayı}} =$$

$$= \frac{[PL] + 2[PL_2] + 3[PL_3] + 4[PL_4]}{[P_0]}$$

Sərbəst liqandın istənilən konsentrasiyasında hər bir bağlanma formasının konsentrasiyasını tapmaq üçün dörd makroskopik assosiasiya sabitindən istifadə olunur. $K_1=4k$, $K_2=3k/2$, $K_3=2k/3$ və $K_4=k/4$

$$[PL_1] = [P]K_1[L] = 4[P]k[L]$$

$$[PL_2] = [PL_1]K_2[L] = (3/2)[PL_1]k[L] = 6[P]k^2[L]^2$$

(9.13)

$$[PL_3] = [PL_2]K_3[L] = (2/3)[PL_2]k[L] = 4[P]k^3[L]^3$$

$$[PL_4] = [PL_3]K_4[L] = (1/4)[PL_3]k[L] = [P]k^4[L]^4$$

Beləliklə, $[P_0]$ tam konsentrasiya

$$[P_0] = [P] \{1 + 4k[L] + 6k^2[L]^2 + 4k^3[L]^3 + k^4[L]^4\} = [P](1 + k[L])^4$$

ifadəsi ilə verilir. Buradan

$$[P] = [P_0] / (1 + k[L])^4$$

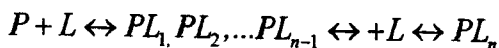
olar. $[L]$ -i bilməklə bütün bağlanma formalarının konsentrasiyasını hesablamaq olar. Molekulun liqandla bağlanma dərəcəsinin ifadəsini (9.13) tənliyindən istifadə etməklə almaq olar:

$$\begin{aligned} y &= \frac{[PL_1] + 2[PL_2] + 3[PL_3] + 4[PL_4]}{4[P](1 + K[L])^4} = \\ &= \frac{4[P]k[L] + 12[P]k^2[L]^2 + 12[P]k^3[L]^3 + 4[P]k^4[L]^4}{4[P](1 + k[L])^4} = \\ &= \frac{k[L](1 + k[L])^3}{1 + k[L]^4} = \frac{k[L]}{1 + k[L]} \end{aligned}$$

§ 9.6 Liqandların bağlanma probleminə ümumi yanaşma

Əvvəlki paragraflarda liqandların identik və asılı olmayan yerlərlə bağlanması və bu prosesin müzakirə olması fenomenoloji mövqedən baxılmışdır. İndi isə bir neçə misallarla ümumi statistik yanaşmanın sadə aspektlərinə baxaq. Bu cür baxım statistik termodinamikanın əsas kəmiyyətlərindən biri olan paylanma funksiyasını daxil etməyə imkan verir.

Biz gördük ki, n bağlanma yeri olan P molekulu ilə L liqandının bağlanma reaksiyası



şəklində olur. Reaksiyanın bütün mərhələlərində tarazlıq sabiti, yəni j molekulu ilə liqandın bağlanma sabiti

$$K_j = [PL_j] / [PL_{j-1}][L] \quad (9.14)$$

kimi olur. Digər tərəfdən

$$[PL_j] = K_j [PL_{j-1}][L] \quad \text{və} \quad [PL_{j-1}] = K_{j-1} [PL_{j-2}][L]$$

olduğundan

$$[PL_j] = K_1 \cdot K_2 \cdots K_j [L][P]$$

alınar. Əgər j -ci mərhələ üçün assosiasiyanın mikroskopik sabitləri eynidirsə, onda bu tənlik (9.13) tənliklər sistemi ilə ekvivalentdir. Buradan bir P makromolekulu ilə bağlanan liqand molekullarının sayının orta konsentrasiyası üçün Sketçard düsturunu alırıq. Qarşılıqlı təsirdə olmayan makromolekulların (onların eyni bağlanma yerinə malik olmaları məcburi deyil) ümumi konsentrasiyası

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^n [PL_\nu] &= [P] + [PL_1] + \cdots + [PL_n] = \\ &= [P] \left(1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + \cdots + K_1 K_2 \cdots K_n [L]^n \right) \end{aligned}$$

və bağlı liqandların ümumi konsentrasiyası

$$\sum_{\nu=0}^n \nu [PL_\nu] = [PL_1] + 2[PL_2] + \cdots + n[PL_n] = [P] \sum_{\nu=0}^n \bar{K}_\nu [L]^\nu$$

kimi təyin olunur. Burada $\bar{K}_\nu = \prod_{j=1}^{\nu} K_j$, $K_0 = 1$

Beləliklə, bir makromolekula düşən bağlı liqand molekullarının orta sayı üçün

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= [P] \sum_{\nu=0}^n \nu \bar{K}_\nu [L]^\nu / [P] \sum_{\nu=0}^n \bar{K}_\nu [L]^\nu = \\ &= \sum_{\nu=0}^n \nu \bar{K}_\nu [L]^\nu / \sum_{\nu=0}^n \bar{K}_\nu [L]^\nu \quad (9.15) \end{aligned}$$

tənliyini alırıq.

Bu tənliyi eyni bağlanma yerlərinə malik olan cisim üçün \bar{v} -nün (9.1) ifadəsi ilə müqayisə etmək maraq kəsb edir. Bu tənlik ümumi şəkildə oksigenin hemoqlobinlə qarşılıqlı təsirinin tədqiqi zamanı Adayr tərəfindən alınmışdır. Bu qarşılıqlı təsirdə $n=4$. Adayr osmotik təzyiqli ölçməklə ilk dəfə göstərmişdir ki, hemoqlobin oksigeni özündə bağlaya bilən dörd qrupa (hemoqrup) malikdir.

$$Q_{(n)} = 1 + \bar{K}_1[L] + \bar{K}_2[L]^2 + \dots + \bar{K}_n[L]^n = \sum_{\nu=0}^n \bar{K}_\nu[L]^\nu \quad (9.16)$$

funksiyası statistik mexanikada paylanma funksiyasına analogidir. Bu funksiya sistemin müəyyən standart hala nəzərən təyin olunan bütün halların ehtimallarının cəmini ifadə edir. Liqandla müəyyən dolma dərəcəsinə malik olan hər bir formanın ehtimalı aşağıdakı ifadə ilə verilir.

$$[PL_\nu] / [P]_{\text{üm.}} = \bar{K}_\nu[L]^\nu / Q_{(n)}$$

Burada, $K_0 \equiv \bar{K}_0 = 1$. Beləliklə, $Q_{(n)}$ sırasında birinci hədd 1-ə normallaşmış, ν -sü $\nu=0$ olan makromolekulların nisbi sayını verir. Sıranın sonrakı $\bar{K}_1[L]$ həddi $\nu=1$ üçün makromolekulların sayını və bu qayda ilə sonrakı hədlər daha yüksək tərtibə uyğundur. Göstərmək olar ki,

$$\bar{v}_L = \frac{d(\ln Q_{(n)})}{d(\ln[L])} = \sum_{\nu=0}^n \nu \bar{K}_\nu[L]^\nu / \sum_{\nu=0}^n \bar{K}_\nu[L]^\nu \quad (9.17)$$

Uimen bağlanma potensial funksiyası daxil etmişdir. Bu funksiyayı Λ ilə işarə edək. Bu potensial n komponentli sistemlər üçün sabit təzyiqli və temperaturda sistemin bir komponentindən başqa qalan bütün komponentlərin kimyəvi potensialları funksiyalarıdır. Bir komponent standart kimi seçilir, qalan bütün komponentlər onunla ifadə olunur. Onda istənilən (L) komponenti üçün \bar{v} -nün qiyməti bağlanma potensialının həmin komponentin kimyəvi potensialına görə diferensiallanması yolu ilə alınır:

$$v_L \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \mu_L} \right)_{P,T,\mu_K} = \frac{\partial \Lambda}{RT \partial (\ln[L])} \dots \quad (9.18)$$

Burada L -in konsentrasiyası komponentin aktivliyinə bərabər götürülür, odur ki, onun kimyəvi potensialının $d\mu_L$ artımı $RTd(\ln[L])$ -ə bərabər olur. (9.17) və (9.18) tənliklərinin müqayisəsindən göstərmək olar ki, baxdığımız növ sistemlərdə bağlanma potensialı Λ sadəcə $RT \ln Q_{(n)}$ -yə bərabərdir. Uymen Q_n -i "bağlanma polinomu" adlandırmışdır.

İndiyə qədər aparılan təhlillərdə bəzi riyazi hesablamalardan istifadə olunmuşdur. Bunlar fiziki hadisələrin başa düşülməsində və ya təcrübi nəticələrin təhlilində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, buna misal olaraq fərdi halların ehtimal paylanma funksiyasının tapılmasında zamana və molekullar ansabına görə orta qiymətlər arasındakı əlaqəni göstərmək olar. Zamana görə orta qiymət dedikdə molekulun hər bir hissəsinin liqandla bağlı halda yaşama müddətinin tam müşahidə müddətinin hansı hissəsi olduğu nəzərdə tutulur. Ehtimalın bu hissəsi (9.17) və (9.1) ifadələri ilə təyin olunur. Digər tərəfdən verilmiş zaman anında hər bir molekul üçün v -nün ani qiymətini nəzərə almaqla bütün molekullara görə ortalaşdıraraq bütövlükdə sistem üçün \bar{v} -ni və ya $y = \frac{\bar{v}}{n}$ tapmaq olar. Əgər sistemdə

molekulların sayı kifayət qədər çoxdursa, onda istənilən zaman anında bütün molekullara görə ortalaşdırılmış y -in qiyməti hər bir molekula üçün böyük zaman intervalında ortalaşdırılmış y -in qiymətinə bərabər olacaqdır.

Praktikada baxılan sistemlərdə dəqiq tarazlıq hallarında zamana və ansabla görə ortalaşmadan istifadə etmək eyni nəticələr verir. Lakin vacib bioloji reaksiyalarla bağlı olan problemlərdə bu qaydadan kənara çıxmanı yaddan çıxarmaq olmaz. Məsələn, tutaq ki, proton fermentin əsas qrupu ilə qarşılıqlı təsirdə olub, onu aktiv hala keçirir, ancaq hidrogen ionlarının konsentrasiyası elədir ki, $pH = pK$. Əgər

ansambla görə, orta qiymətə baxsaq və o nəticəyə gəlsək ki, ferment molekulalarının yarısı aktiv haldadır, onda bu səhv kinetik nəticələrə gətirə bilər. Bu halda düzgün mülahizə ondan ibarətdir ki, hər bir ferment molekulu müəyyən zaman intervalında aktivdir.

§9.7. Bağlanma yerləri qarşılıqlı təsirdə olan və liqanda müxtəlif hərislik göstərən hissələrə malik olan sistemlər

Əksər real hallarda bioloji makromolekullarda bağlanma yerləri ekvivalent və qeyri-asılı olurlar. Ümumi halda verilmiş liqand üçün sistemdə müxtəlif assosiasiya sabitli bir-birindən fərqli bir neçə qrup bağlanma yerləri olur. Başqa hallarda, məsələn, dörd oksigen atomlarının və ya CO molekulalarının hemoqlobinlə qarşılıqlı təsirində bağlanma yerlərinin ekvivalent olduğunu qəbul etmək olar, lakin onlar arasında mövcud olan güclü qarşılıqlı təsir hesabına bir hissədə liqanda hərisliyin artması, digər yerlərdə azalmasına səbəb olur. Hemoqlobin misalında bağlanma kooperativ adlanır. Kofermentlərin müəyyən fermentlərlə bağlanması üçün xarakter olan hallarda qarşılıqlı təsir antikooperativ adlanır.

Zülallarda turşu-əsas tarazlığı

Protonun zülal molekulaları və nuklein turşuları ilə tarazlıq bağlanması, protona hərisliyi kəskin fərqlənən iki növ bağlanma yerli qarşılıqlı təsire ən yaxşı misaldır. Zülallarda amin turşu qalıqlarının yan zənciri, ümumiyyətlə, protonları bağlaya və ya azad edə bilən yeddi növ ionlaşma qruplarına malikdir. Bunlar aşağıdakılardır: asparaqın və qlütamin turşularının karboksil qrupları, lizinin ϵ -amin qrupu, histidinimimidazol qrupu, arqinin guanid qrupu, sistemin sulfhidril qrupu və tirozinin hidroksil qrupu. Bundan başqa

peptid zəncirlərinin sonlarında sərbəst α -amin qrupları NH_2 və sərbəst α -karboksil $COOH$ qrupları var. Beləliklə, cəmi doqquz növ qruplar mövcuddur. Cədvəl 9.1-də sadə peptidlərdə hər bir qrup növü üçün pK -nın xarakterik qiymətləri verilmişdir.

Ümumiyyətlə desək, zülallar yuxarıda adı çəkilən sinif maddələrin bəzilərinin daha çox qruplarına malikdir. Məsələn, öküz zərdabının albominin (molekulyar kütləsi təxminən 6500) tərkibinə təxminən 100 asparaqin və qlütamin qrupu, 16 imodozol qrupu, 22 quanidin qrupu, 19 fenol tirozin qrupu, lizinin 57 ε -amin qrupu, bir α -amin qrupu, bir α -karboksil və bir sulfhidril qrupu daxildir. Təxmini hesablama aparmaq üçün qəbul etmək olar ki, bütün bir sinif qrupları üçün, əgər onlar eyni və asılı deyillərsə, pK -nın qiyməti eynidir. Lakin belə yaxınlaşma yalnız ilkin qiymətləndirmə üçün mümkündür, sonra alınan nəticələrə ən azı iki səbəbdən düzəliş etmək lazımdır:

1) pH -ın verilmiş qiymətində protonun zülalə birləşməsi onun müsbət yüklərinin cəmini bir proton vahidi qədər artırır (və ya mənfi yükünün cəmini azaldır). Bu molekulun yükünü daha müsbət edir və sonrakı protonun digər bağlanma yerlərinə birləşməsi üçün lazım olan elektrik işini artırır. Beləliklə, bağlanma yerlərinin tamamilə qeyri-asılı olduğunu qəbul etmək olmaz: onların arasında elektrostatik qüvvələr hesabına mənfi qarşılıqlı təsir yaranır, nəticədə \bar{V}_H -in pH -dan asılılıq əyrisinin forması bu qüvvələr olmayan hala nisbətən daha az kəskin olur; 2) zülalın bükülü strukturunda bəzi qrupların spesifik yerləşməsi onların pK -nın qiymətini kəskin dəyişdirə bilər. Məsələn, toyuq yumurtasının lizosimində pK -nın qiyməti təxminən 6 olan karboksil qruplarına rast gəlinir. Bu sərbəst karboksil qrupları üçün pK -nın qiymətindən kəskin fərqlənir. Prinsipcə ionlaşa bilən bəzi qruplar nativ zülalın dərinliklərində "gizləne" bilərlər və pH -ın aşağı və ya yuxarı qiymətinin təsiri ilə nativ struktur pozulana qədər qeyri-

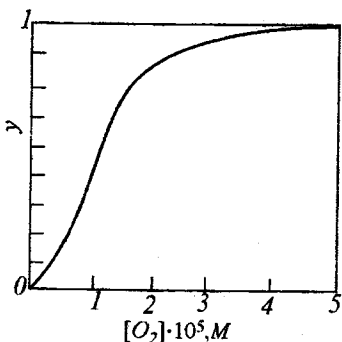
aktiv halda qalırlar. Bu mioqlobinin və hemoqlobinin əksər imidazol qrupları üçün xarakterdir; onlar zülalın strukturu pozulmayana qədər, yəni pH -ın təxminən 4 və aşağı qiymətlərində özlərinə proton birləşdirmirlər. Buna oxşar, albumində və digər zülallarda tirozinin çoxlu hidroksil qrupları zülal açılana qədər ionlaşmamış halda qalırlar. Məsələn, albumin üçün bu hal pH -ın 12-yə yaxın qiymətinə uyğundur.

Bununla belə, cədvəl 9.1-də pK -nın göstərilən qiymətləri pH -ın fizioloji qiymətlərində zülalların elektrik yükü haqqında müəyyən təsəvvürlərə malik olmağa imkan verir. Gözləmək olar ki, pH -ın təxminən 7 qiymətində bütün karboksil qrupları protonsuzlaşsınlar və mənfi yükləniblər. Arqinin guanid qrupları müsbət yüklənirlər, çünki onların pK -sı olduqca böyükdür. Lizinin ϵ -amin qrupları da əsasən müsbət yüklənirlər, tirozinin hidroksil qrupları və sisteinin sulfhidril qrupları neytral qalırlar. Histidin imidazol qrupları üçün pK -nın qiyməti təxminən 7-yə bərabərdir, odur ki, pH -ın neytral qiymətində onlar qismən yüklənmiş, qismən isə neytral halda olurlar. Ümumiyyətlə, bu qruplar zülalların bufer funksiyalarının əsas hissəsini təmin edirlər. Zülalların peptid zəncirlərinin uclarındakı α -amin qrupları üçün də pK -nın qiyməti 7 və 8 arasında olur. Hemoqlobin molekulunda bu qruplar həm bufer təsirinin təmin olunmasında, həm də CO_2 -nin karbomid formasında daşınmasında böyük rol oynayırlar.

İstənilən halda zülalların müxtəlif qruplarının protona hərisliyi kəskin fərqlənir. Məsələn, mənfi yüklənmiş tirozin ionu (pK -sı təxminən 10) karboksil anionuna (pK -sı təxminən 4) nisbətən protonları özündə 10^6 dəfə güclü bağlayır. Beləliklə, titrləmə əyrisi qrupların bufer qabiliyyətlərinin yüksək, aşağı və aralıq hallarına uyğun olan bir neçə hissədən ibarətdir.

§ 9.8. Ekvivalent bağlanma yerləri arasında qarşılıqlı təsir: kooperativ və antikooperativ qarşılıqlı təsir

İndi kooperativ və antikooperativ qarşılıqlı təsire baxaq; biz müəyyən sayda eyni (və ya təxmini eyni) bağlanma yerlərinə malik olan sistemlərə baxacağıq. İlk növbədə kooperativ qarşılıqlı təsire malik olan sistemlərə baxaq.



Şəkil 9.6. İnsan hemoqlobininin oksigenlə doyma əyrisi

Oksigenin hemoqlobinlə bağlanması kooperativ qarşılıqlı təsire klassik misal ola bilər. Şəkil 9.6-da xarakterik bağlanma əyrisi göstərilmişdir; ordinat oxunda γ -in qiyməti, absis oxunda isə oksigenin konsentrasiyası, yəni $[O_2]$ verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, bu əyri hiperboladan kəskin fərqlənir.

$y=0$ nöqtəsi yaxınlığında əyri kiçik meyllə yuxarıya doğru gedir; oksigenin təzyiqinin (aktivliyinin) artması ilə əyri daha kəskin yuxarı qalxır və doymaya yaxınlaşdıqca əyilərək asimptotik $y=1$ limit qiymətinə yaxınlaşır. Liqandın aktivliyi sıfırdan böyük olduqda əyrinin kəskin qalxması faktı qarşılıqlı təsirin kooperativ xarakterli olmasının əsas əlamətidir. Belə əyrini, məsələn, mioqlobin molekulu üçün almaq olmaz, çünki mioqlobində hemoqlobində olan bağlanma növünə uyğun yalnız bir bağlanma yeri var. Məlumdur ki, mioqlobin üçün bağlanma əyrisi dekart koordinat sistemində hiperbola şəklində olmalıdır. Bu o deməkdir ki, mioqlobin üçün bağlanma əyrisi $y=0$ yaxın oblastda əyri kəskin artmalı və sonra isə $A_{[O_2]}$ -nin artması ilə əyrinin meyli azalmalıdır.

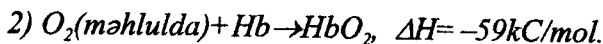
Hemoqlobinin bağlanma əyrisinə oxşar əyri almaq üçün liqandı bağlayan ən azı iki yer olmalıdır. Hemoqlobində isə belə yerlərin sayı 4-ə bərabərdir.

Kooperativliyin spesifik xüsusiyyəti liqandın konsentrasiyasının kiçik dəyişmələrinə sistemin verdiyi reaksiyadır. Ekvivalent və asılı olmayan bağlanma yerlərinə malik olan sistemlərdə isə bu mənzərənin tamamilə əksi müşahidə olunur. Belə sistemdə y -in 0,1-dən 0,9-a kimi artması üçün liqandın konsentrasiyasının dəyişməsi ilə y arasındakı münasibət $y = K[L]/(1 + K[L])$ düsturu ilə ifadə olunur. $y = 0,1$ olduqda $[L] = (1/9)K$, $y = 0,9$ olduqda isə $[L] = 9/K$ olur. Beləliklə, y -in qiymətini 0,1-dən 0,9-a kimi dəyişmək üçün liqandın konsentrasiyası $[L]$ 81 dəfə dəyişməlidir. İnsan hemoqlobinində y -in bu qədər dəyişməsi üçün, şəkil 9.6-dan görüldüyü kimi, oksigenin konsentrasiyası 3,5 dəfə artmalıdır. Bu hadisə böyük fizioloji əhəmiyyətə malikdir. Bu o deməkdir ki, arterial qan kapillyarlara düşdükdə oksigenin təzyiqinin nisbətən kiçik azalması zamanı qan toxumalara böyük miqdarda oksigen verir. Beləliklə, kooperativlik oksigenin toxumalara lazım olan yerdə verilməsinin effektivini kəskin artırır. Qeyd etmək lazımdır ki, oksigenin toxumalara verilməsi onun təzyiqinin ehtiyatları oblastında baş verir ki, bu hal toxumalarda adi şəraitə uyğun gəlir. Qanda oksigenin bağlanması ilə protonların, CO_2 -nin və üzvü fosfatların qırmızı qan hüceyrələrində (eritrositlərdə) bağlanmaları arasında heterogen qarşılıqlı təsirlər O_2 və CO_2 -nin nəfəsalma prosesində aktiv nəqlinə fundamental təsir göstərir. Bəzi hallarda sistemdə ekvivalent yerlərin bağlanması antikooperativ xarakter daşıyır: bu o deməkdir ki, əgər bir yer liqandla tutulubsa, onda qonşu bağlanma yerlərinin liqanda hərisliyi azalır.

§9.9. Qazların hemoqlobinlə bağlanması tədqiqində konsentrasiyanın vahidinin seçilməsi: temperatur effektləri

Oksigenin aktivliyi ya maye fazada sərbəst oksigenin konsentrasiyası $[O_2]$ və ya məhlulla tarazlıqda olan oksigenin parsial təzyiqi (P_{O_2}) götürülməsi qəbul edilmişdir. Hər bir verilmiş temperaturda Henri qanununa ((7.59)-cu tənlik) görə bu kəmiyyətlər bir-biri ilə mütənasibdir. Beləliklə, bağlanma sabitlərinin nisbəti (K -nın qiymətləri) konsentrasiyanın vahidinin seçilməsindən asılı olmayaraq eyni olacaqdır, lakin mütləq qiymətləri bizim hansı vahidlə – təzyiqlə və ya konsentrasiya ilə işləməyimizdən, həmçinin maye fazada oksigenin həllolma əmsalından asılı olacaqdır. Oksigenin suda həllolma əmsalının temperaturdan asılılığı cədvəl 7.4-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, oksigenin 50°C -də suda həllolması 0°C -də həllolmasının yarısına bərabərdir. Bu, digər qazlar üçün də doğrudur. $Hb + O_2 \rightarrow HbO_2$ reaksiyasında ölçü vahidi olaraq konsentrasiya vahidi götürüldükdə K reaksiya sabiti C^{-1} vahidi ilə, ölçü vahidi olaraq təzyiq vahidi götürüldükdə isə p^{-1} vahidi ilə ölçülür.

Müxtəlif temperaturlar üçün alınan nəticələri müqayisə etmək üçün qazın aktivliyinin (və ya konsentrasiyasının) hansı vahidlə ifadə olunduğu dəqiq məlum olmalıdır, çünki Henri qanununa daxil olan k əmsalı temperaturdan asılıdır. Oksigenin qaz fazasından məhlula keçməsi və məhlulda hemoqlobinlə bağlanma reaksiyalarında entropiyanın dəyişməsi aşağıdakı kimidir:



Reaksiyanın entalpiyasını $d(\ln K)/dT = \Delta H/RT^2$ Vant-Hoff tənliyindən istifadə etməklə təyin etmək olar. Əgər bu tənlikdə $K (P_{O_2})^{-1}$ vahidləri ilə ölçülərsə, onda reaksiyanın

entalpiyası 1) və 2) reaksiyalarının entalpiyalarının cəmi kimi təyin olunur: $\Delta H = -71 \text{ kC/mol}$. Əgər $K (C_{O_2})^{-1}$ vahidləri ilə ifadə olunursa, onda tam ΔH yalnız 2) reaksiyasının ΔH -ına uyğun olur. Adətən ΔH -ın 2-ci reaksiya üçün qiyməti maraq kəsb edir, lakin ümumi halda hesablamaya hansı ΔH -ın daxil olduğunu bilmək vacibdir.

§ 9.10. Homotrop və heterotrop qarşılıqlı təsir

Oksigenin hemoqlobinlə bağlanması təsvir edən 9.6 əyrisi homotrop qarşılıqlı təsirlərə misal ola bilər: bu halda verilmiş növ bir molekulun bağlanması digər həmin növ molekulların bağlanmasını asanlaşdırır. Heterogen qarşılıqlı təsirdə bir neçə növ molekullar və ya ionlar iştirak edir. Başqa növ molekulların və ya ionların konsentrasiyasının dəyişməsilə uyğun bağlanma əyrilərinin forması kəskin dəyişə bilər.

Uyğun bağlanma əyriləri başqa növ molekulların və ya ion konsentrasiyaları dəyişdikdə öz formasını kəskin dəyişə bilərlər. Bu heterotrop qarşılıqlı təsir yaranması hesabına baş verir. Heterotrop qarşılıqlı təsir varlığı oksigenin bağlanma əyrisinin formasına təsir edir. Oksigenin bağlanması üçün xarakter olan əyri öz formasını saxlayaraq CO_2 -nin parsial təzyiqinin artması ilə sağa sürüşür. Bu göstərir ki, P_{O_2} -nin verilmiş qiymətində CO_2 -nin əlavə olunması oksigenin tutulmasını azaldır. Bu hadisə qanda O_2 və CO_2 -nin daşınmasında böyük fizioloji əhəmiyyət kəsb edir. Toxumalardan qan kapillyarlarına CO_2 -nin axını qanın oksigeni bağlanma qabiliyyətini azaldacaqdır və deməli, oksigenin böyük miqdarda azad olmasına və onun toxumalara keçməsinə şərait yaradacaqdır. Ciyərlərdə qan CO_2 -dən təmizlənir, odur ki, P_{CO_2} azalır və qanın oksigeni bağlama qabiliyyəti artır.

Bu müşahidələrdən aşağıdakı məntiqi nəticə edilmişdir: əgər CO_2 molekulu O_2 molekulunun bağlanması təsir edərsə, onda O_2 də öz növbəsində CO_2 -nin bağlanmasına təsir etməlidir: iki effektlər arasında termodinamik münasibət (2.72) tənliyi ilə verilir.

Heterotrop effektini eyni yer tutan liqandların konkurensiyasından fərqləndirmək lazımdır. Konkurensiyaya klassik misal O_2 və CO_2 -nin hemoqrupla konkurent bağlanmasını göstərmək olar. "Heterotrop qarşılıqlı təsir" termini adətən makromolekulun müxtəlif hissələri ilə bağlanan liqandların qarşılıqlı təsirinə aiddir, lakin bu halda birinin birləşməsi digərinin bağlanmasına təsir edir.

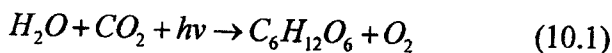
X FƏSİL

Sərbəst enerji, termodinamika və bioloji proseslər

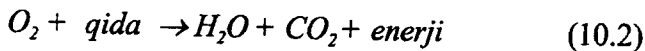
§ 10.1. Sərbəst enerji bioloji sistemin hal funksiyasıdır

Bütün canlı ələm Günəşdən aldığı enerji hesabına fəaliyyət göstərir. Günəşdə kəsilməz olaraq hidrogen atomu helium atomuna çevrilir. Dörd hidrogen atomundan bir helium atomunun əmələ gəlməsi prosesində kütlənin bir hissəsi "itir" (daha dəqiq desək, 4,003 q helium yarandıqda 0,029 q kütlə itir). Bu "itən" kütlə Eynşteynin məşhur düsturuna uyğun ($E=mc^2$, m – "itən" kütlə, c – işıqın sürətidir) enerjiyə çevrilir və elektromaqnit dalğaları şəklində ətrafa şüalanır.

Hər dəqiqədə Günəşdə yüz milyon tonlarla kütlə itdiyindən böyük miqdarda enerji şüalanır. Canlılar və bütövlükdə biosfera həm görünən, həm də görünməyən elektromaqnit dalğalarını qəbul edir. Məsələn, yaşıl bitkilər Günəş enerjisini udaraq, onu enerjinin əsas kimyəvi mənbəyi olan şəkərlər formasında toplayırlar. Bu proses fotosintez adlanır və



tənliyi ilə təsvir olunur. Sonra işə bitkilər və canlılar şəkərlərdə və başqa qida maddələrində cəmlənən enerjini oksigen mühitində "yandıraraq" istifadə edirlər. Bu proses



tənliyi ilə təsvir olunur.

Orqanizmin aldığı enerji bioloji işlərin görülməsində istifadə olunur, lakin onun əksər hissəsi istilik formasında sərf olunur. Məsələn, ürək nasos kimi işləyərək qanı orqanizmin müxtəlif sahələrinə ötürür, mədə-bağırsağ sistemi qida maddələrinin udulması prosesində çox əhəmiyyətli iş görür. Orqanizm yüksək səviyyəli (nizamlı) genetik sistemlər yaratmaq üçün də müəyyən iş görür. Bir sözlə, orqanizm

bioloji sistemlərin fəaliyyət göstərməsi üçün lazım olan proqramların yaradılması, bu proqramları yaratmaq üçün lazım olan məlumatların yığılması və istifadə olunması, enerjinin sərf olunması ilə bağlı bütün proseslərin getməsi üçün lazım olan işi görür.

Canlı hüceyrənin tərkib hissələri olan orqanizmlər iş görmək hesabına müxtəlif bioloji funksiyalar yerinə yetirirlər:

1. Mitoxondriya – hüceyrənin "enerji stansiyası" qida maddələrinin enerjisini hüceyrənin istifadə edə biləcəyi formaya çevirir.
2. Bitki hüceyrələrində xloroplast özünün xlorofill adlanan pıqmenti vasitəsilə Günəş enerjisini udur.
3. Hüceyrə nüvəsində yerləşən və genetik informasiyanı saxlayan xromosomlar hüceyrənin strukturunu və funksiyasını müəyyən edir.
4. Ribosomlar hüceyrənin sitoplazmasına daxil olan genetik informasiyanı struktur və funksiya dilinə çevirir.
5. Hüceyrə membranı hüceyrədaxili strukturlarla ətraf mühit arasında sədd yaradır, ionları və qida maddələrini daşıyır və vacib kimyəvi proseslərin getməsi üçün şərait yaradır.

Orqanizmin təşkil olunduğu bütün elementlər dəfələrlə biosferada digər orqanizmlər tərəfindən istifadə olunur. Yer nəzərə çarpacaq miqdarda kütlə almır və itirmir. Odur ki, Yer şəraitində enerjinin kütləyə spontan çevrilməsi baş vermir.

Biokimyəvi reaksiyalarda iştirak edən kütlə digər orqanizmlər tərəfindən təkrarən istifadə olunur. K. Villi qeyd edir ki, bütün vaxtlarda Yerdə mövcud olan canlıların kütləsi Yer kütləsindən çoxdur, ona görə onların dəfələrlə istifadə olunması zəruridir. Ola bilsin ki, hər hansı bir insanın bezi atomları müəyyən vaxtda yaşamış hansısa dinavırın, bitkinin və s. canlıların atomları olmuşlar. Dəfələrlə istifadə olunan elementlərə karbonu, oksigeni, hidrogeni, azotu və

kükürdü misal gətirmək olar. Bu elementlər dəfələrlə və böyük miqdarda istifadə olunduqları üçün həmişə olmalıdır. Əgər təsadüfən bu elementlərdən birinin təchizatı qurtarsa onda həmin an həyat dayanar. Xoşbəxtlikdən bu təhlükə ciddi deyildir, çünki tsiklik proseslərdə elementlərin mübadiləsi həm canlı, həm də cansız aləmlər arasında baş verir və bu proseslər biogeokimyəvi tsikllər yaradır.

Ekosistemdə enerji mübadiləsi maddələr mübadiləsindən bir qədər fərqlənir. Ekosistemə daxil olan enerji qapalı tsikl boyunca tam qayıtmır, onun bir hissəsi ətraf fəzaya səpilir. Ona görə də Yerdə həyat fəaliyyətini saxlamaq üçün Günəş enerjisinin kəsilməz olaraq yerə gəlməsi zəruridir. Enerjinin təkrar tam istifadə oluna bilməməsinin səbəbi Kainatda enerjinin deqradasiya olunması tendensiyası ilə əlaqədardır. Bu termodinamikanın ən vacib problemlərindəndir.

Qeyd etmək lazımdır ki, termodinamikanın əsas prinsipi olan enerjinin saxlanması qanunu həm canlı, həm də cansız sistemlər üçün doğrudur. Enerji adlanan bu fiziki kəmiyyətin müxtəlif dəyişmə formaları olan istilik və iş arasında müəyyən ekvivalentlik mövcuddur. Termodinamikanın əsas prinsiplərini canlı aləmə tətbiq etmək üçün qəbul edilir ki: 1) bütün bioloji aləm asanlıqla təsvir oluna bilən və ayrılıqda hər biri bir sıra çox vacib prosesləri əhatə edən kiçik sistemlərdən ibarətdir; 2) sistem zamanın əksər hissəsini statistik halda olur. Lakin məlumdur ki, bioloji nöqtəyindən hər iki fərziyyə bir o qədər də düzgün deyildir. Çünki bir tərəfdən çox nadir hallarda bioloji sistemin hissələrinin cəmi bioloji bütöv sistem ola bilər, digər tərəfdən bioloji sistemlər yalnız ölü halında statistik halda olurlar. Deyilənlərə baxmayaraq hər iki fərziyyə qəbul olunur və canlı aləmin dinamik təbiəti müxtəlif üsullarla nəzərə alınır.

Termodinamikanın II qanunu bütün sistemlər üçün doğrudur, lakin dəyişən termodinamik funksiyaların hesablanması bir sıra çətinliklərlə rastlaşır. Ona görə hallarda sistemin tarazlıqda olması və ya onda hansısa proseslərin baş

verdiyini bilmək üçün entropiyanın dəyişməsi ilə yanaşı sistemin halını xarakterizə edən başqa funksiyalar daxil edilir. Yeni müstəqil dəyişənlərə keçməklə sistemin halını xarakterizə edən sonsuz sayda funksiyalar daxil etmək olar. Bu funksiyaların konkret seçilməsi sistmə qoyulan məhdudiyyətlərlə əlaqədardırlar. Xüsusi halda, bioloji sistemlərdə gedən proseslərin əksəriyyəti sabit temperatur və təzyiqdə baş verirlər. Sabit temperatur və təzyiqdə baş verən proseslər üçün əvvəlki fəsildə qeyd olunduğu kimi yeni Gibbs sərbəst enerjisi adlanan

$$G = U + PV - TS \quad (10.3)$$

hal funksiyası daxil edilir.

Bir daha xatırladaq ki, sabit temperatur və təzyiqdə baş verən dönməyən proseslərdə sərbəst enerji azalır, bu şəraitdə görülən maksimal iş sərbəst enerjinin azalmasına bərabərdir və

$$\Delta G = -T \Delta S - A_{fay} \quad (10.4)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada ΔS - prosesin dönməyən olması hesabına yaranan daxili əlavə entropiyadır, A_{fay} - bütün görülən işlə sabit təzyiqdə genişlənmə zamanı görülən işin fərqinə bərabər olan faydalı işdir:

$$A_{fay} = A_{um} - P \Delta V \quad (10.5)$$

Bioloji sistemlərdə daha iki növ iş çox mühüm rol oynayır: maddənin kütləsinin artıq bu maddədən müəyyən miqdarda olan oblasta köçürülməsi zamanı görülən iş və elektrik yükünün artıq bu yükədən olan oblasta köçürülməsi zamanı görülən iş. Ümumi halda hər iki növ iş baxılan sistemin həndəsi konfigurasiyasından, tərkibindən və bəzi başqa faktorlardan asılıdır.

Kütlənin və yükün köçürülməsi üçün görülən işin ifadəsini genişlənmə zamanı görülən işin tapılması üsulu ilə almaq olar. Bildiyimiz kimi genişlənmə zamanı görülən iş

intensiv kəmiyyət olan daxili təzyiqin ekstensiv kəmiyyət olan həcmnin dəyişməsinin hasilinə bərabərdir. Analoji olaraq elektrik işi gördükdə ekstensiv kəmiyyət olaraq sistemin yükü q , intensiv kəmiyyət kimi isə elektrik potensialı φ götürülür. Onda elektrik işi

$$A_{el} = -\varphi\Delta q \quad (10.6)$$

düsturu ilə təsvir olunur. Burada mənfi işarəsi onu göstərir ki, sistemdə müsbət yük azaldıqda sistem ətraf mühit üzərində iş görür. Analoji olaraq müəyyən miqdar kütlə köçürüldükdə görülən iş

$$A_{küt} = -\mu\Delta n \quad (10.7)$$

kimi olar. Burada μ - kimyəvi potensial, Δn - sistemin kütləsinin dəyişməsidir. Burada da mənfi işarəsi göstərir ki, kütləni sistemdən ətraf mühitə köçürmək üçün sistem iş görməlidir.

Bütün görülən iş növlərini nəzərə alsaq, termodinamiikanın I qanununu (dönen proseslər üçün)

$$\begin{aligned} \Delta U = Q_{dön} - A_{dön} &= T\Delta S - (P\Delta V - \mu\Delta n - \varphi\Delta q - F\Delta l) = \\ &= T\Delta S - P\Delta V + \mu\Delta n + \varphi\Delta q + F\Delta l \end{aligned} \quad (10.8)$$

kimi yazmaq olar. (10.8) ifadəsini sabit təzyiqdə və temperaturda sərbəst enerjinin dəyişməsinin

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (10.9)$$

ifadəsində yerinə yazsaq,

$$\Delta G = \mu\Delta n + \varphi\Delta q + F\Delta l \quad (10.10)$$

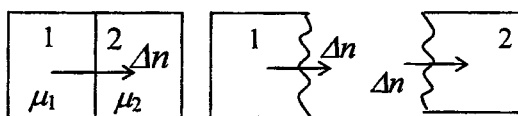
alırıq. Xüsusi halda, əgər yalnız kütlənin köçürülməsi üçün iş görülsə, sabit təzyiq və temperaturda sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G = \mu\Delta n \quad (10.11)$$

olar. Burada Δn - əvvəldə olduğu kimi, sistemə daxil olan

maddenin mollarının sayı, μ -sistemin kimyəvi potensialıdır.

Δn mol maddenin kimyəvi potensialı μ_1 olan altsistemdən kimyəvi potensialı μ_2 olan altsistemə keçdikdə sistemin sərbəst Gibbs enerjisinin dəyişməsinə hesablayaq. Bu halda sərbəst enerjinin dəyişməsinin hesablanması iki mərhələdən ibarətdir: a) Δn mol maddə 1 altsistemindən çıxarıldıqda sərbəst enerjinin dəyişməsi; b) sonra isə Δn mol maddə 2 altsisteminə daxil olduqda sərbəst enerjinin dəyişməsi (şəkil 10.1).



$$\mu_1 > \mu_2$$

Şəkil 10.1. Spontan prosədə maddə kimyəvi potensialın qiymətinin böyük olduğu oblastdan onun qiymətinin kiçik olduğu oblasta keçir

Bu dəyişikliklər

$$\Delta G_1 = -\mu_1 \Delta n \quad (10.12)$$

və

$$\Delta G_2 = \mu_2 \Delta n \quad (10.13)$$

tənlikləri ilə təsvir olunur. Bu düsturların sağ tərəfində mənfi və müsbət işarəsi maddenin hansı altsistemə keçməsi və ya çıxması ilə əlaqədardır. Sərbəst enerjinin tam dəyişməsi

$$\Delta G_{tam} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -\mu_1 \Delta n + \mu_2 \Delta n \quad (10.14)$$

və ya

$$\Delta G_{tam} = (\mu_2 - \mu_1) \Delta n \quad (10.15)$$

olar. Sərbəst enerjinin dəyişməsinin üç halına baxaq.

1) Tarazlıq halında $\Delta G = 0$, onda $\mu_1 = \mu_2$.

2) Qeyri-tarazlıq proseslərdə sərbəst enerjinin dəyişməsi mənfi olur ($\Delta G < 0$), yeni sərbəst enerji azalır. Δn - müsbət kəmiyyət olduğundan $\mu_2 - \mu_1 < 0$, yəni $\mu_1 > \mu_2$ olur.

3) Prosesdə sərbəst enerjinin dəyişməsi müsbətdir ($\Delta G > 0$). Bu halda proses özbaşına gedə bilməz, çünki bir tərəfdən $\Delta G > 0$ olduqda sərbəst enerjinin qiyməti son halda başlanğıc haldakına nisbətən böyük olar ki, bu da termodinamikanın II qanununa ziddir, digər tərəfdən $\Delta G > 0$ olduqda $\mu_2 > \mu_1$ olardı. Bu isə o deməkdir ki, maddə özbaşına kimyəvi potensialı az olan yerdən kimyəvi potensialı çox olan yerə keçir. Lakin qeyd edək ki, kimyəvi potensial şaquli istiqamətdə qaldırılmış cismin potensial enerjisi kimi, təbii proseslərdə maddə selinin istiqamətini göstərir və maddə kimyəvi potensial böyük olan yerdən kiçik olan yerə keçir.

Daha bir misal olaraq cismin Yer in cazibə sahəsindəki yerdəyişməsini götürmək olar. Məlumdur ki, cisim özbaşına yuxarı istiqamətdə yerini dəyişə bilməz. Bunun üçün müəyyən qədər iş görülməlidir. Belə prosesdə görülən dönnən minimal iş

$$A_{\text{dön}} = -\Delta G = (\mu_1 - \mu_2) \Delta n \quad (10.16)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Başqa sözlə gesək, cismi bir altsistemdən kimyəvi potensialı böyük olan digər altsistemə köçürmək üçün görülən iş kimyəvi potensialların fərqi böyük olduqca böyük olur.

§10.2. Kimyəvi potensialın tam və aşkar ifadələri

Biz VII fəsildə kimyəvi potensialı real ölçülə bilən kəmiyyətlərlə (temperatur, təzyiq və konsentrasiya) ifadə etmişik. Digər tərəfdən aydındır ki, əgər sistemin tempera-

turu, təzyiqli və elektrik potensialı sabit olarsa və yeganə dəyişən kütlədirsə, onda struktur sıx qablaşdıqda ona daha müəyyən miqdarda maddənin əlavə olunması çətin olur. Maddənin hissəciklərinin qablaşma dərəcəsi onun ümumi kütləsi ilə yox, vahid həcmdə olan miqdarı ilə, yeni konsentrasiyası ilə müəyyən olunur.

Təcrübi olaraq müəyyən olunmuşdur ki, kiçik konsentrasiyalarda kimyəvi potensialın dəyişməsi

$$\Delta\mu = RT \frac{\Delta c}{c} \quad (10.17)$$

düsturu ilə ifadə olunur. (10.17)-dən görünür ki, konsentrasiyanın cüzi dəyişməsi (Δc) kimyəvi potensialı böyük konsentrasiyalarda kiçik konsentrasiyalara nisbətən daha az dəyişdirir. Adətən kimyəvi potensialın konsentrasiyadan asılılığı

$$\mu = RT \ln c \quad (10.18)$$

ifadəsi ilə təsvir olunur.

Kimyəvi potensialların fərqi nisbi kəmiyyət olduğundan onun "sıfırıncı" səviyyəsi ixtiyarı seçilə bilər. Onda verilmiş temperaturda və təzyiqdə kimyəvi potensialı

$$\mu = RT \ln c + \mu^0 \quad (10.19)$$

kimi götürmək olar. Burada μ^0 verilmiş T , P -də "sıfırıncı" səviyyəni təyin edən potensialın standart qiymətidir. Onda konsentrasiyaları c_1 və c_2 olan iki altsistemlərin kimyəvi potensiallarının fərqi

$$\mu_1 - \mu_2 = (\mu_1^0 - \mu_2^0) + RT \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (10.20)$$

olar. $T = const$ və $P = const$ olduqda μ_1^0 və μ_2^0 yalnız temperaturdan və təzyiqdən asılı olduqlarından (10.20)

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (10.21)$$

şəklinə düşür.

Göstərmək olar ki, $\Delta P = P_1 - P_2$ təzyiqlər fərqi $\Delta\mu$ -nü $\tilde{V} \cdot \Delta P$, temperaturlar fərqi isə $\tilde{S} \cdot \Delta T$ qədər dəyişdirir. Burada \tilde{V} - həllolan maddənin parsial molyar həcmi, \tilde{S} - isə parsial molyar entropiyasıdır. Beləliklə, kimyəvi potensialın tam dəyişməsi

$$\Delta\mu = \tilde{V} \Delta P - \tilde{S} \Delta T + RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (10.22)$$

kimi olar.

Əksər hallarda bioloji proseslərdə iştirak edən molekullar müəyyən qədər yük daşıyırlar. Ona görə bu proseslərdə yüklənmiş kütlə daşınanda ətraf yüklü molekullarla elektrik qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaq lazımdır. Müsbət q yükünü potensialı φ olan oblasta göçürmək üçün görülən iş

$$A = \varphi \cdot q \quad (10.23)$$

düsturu ilə təyin olduğundan, q yükünü potensialı φ_1 olan oblastdan potensialı φ_2 olan oblasta köçürmək üçün görülən iş isə

$$A = -q\varphi_1 + q\varphi_2 = q(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (10.24)$$

kimi olar. n molun tam yükünün

$$q = eN_0zn \text{ və ya } q = Fzn \quad (10.25)$$

olduğunu nəzərə alsaq, elektrokimyəvi potensialın tam dəyişməsi $\Delta\tilde{\mu}$ üçün

$$\Delta\tilde{\mu} = \tilde{V} \Delta P - \tilde{S} \Delta T + RT \ln \frac{c_2}{c_1} + zFn\Delta\varphi \quad (10.26)$$

alırıq. Burada e - elektronun yükü, z - elektronların sayı, F - Faradey ədədi, N_A - Avoqadro ədədidir.

§10.3. Molekulyar biologiyada sərbəst enerji

Əksər bioloji proseslər sabit təzyiqdə və temperaturda baş verdiyinə görə bu sistemlərdə özbaşına gedən proseslər sərbəst enerjinin azalması ilə müşayiət olunmalıdır. Əks halda termodinamikanın II qanunu pozulardı. Təcrübələr göstərir ki, doğrudan da, özbaşına gedən proseslərdə sərbəst enerji azalır, görülən maksimal iş sərbəst enerjinin bu azalmasına bərabər olur və sistemin tarazlıq halında sərbəst enerji minimal qiymət alır.

Biokimyəvi reaksiyalarda, məsələn, A və B molekulu birləşərək AB molekulunu əmələ gətirən



reaksiyasında sabit təzyiq və temperaturda sərbəst enerjinin dəyişməsi, bildiyimiz kimi aşağıdakı düsturla ifadə olunur

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (10.28)$$

Burada ΔG^0 - standart hala uyğun sərbəst enerjinin dəyişməsi, $K = \frac{[AB]}{[A][B]}$ - tarazlıq sabitidir. (10.27)-yə gö-

rə komponentlərin (A , B və AB) konsentrasiyasından asılı olaraq sərbəst enerjinin tam dəyişməsi (ΔG_{tam}) həm böyük, həm də kiçik ola bilər (şəkil 10.2).

Xüsusi halda sistem tarazlıqda olduqda $\Delta G = 0$ olur və

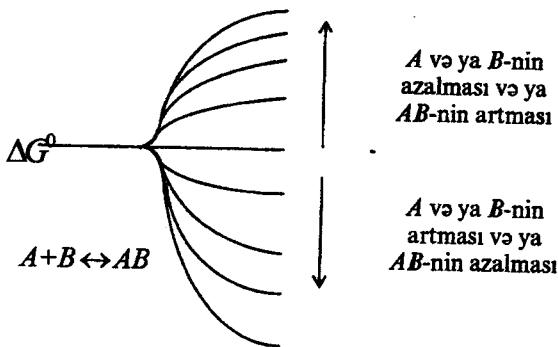
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{tar} \quad (10.29)$$

$$K = \frac{[AB]_{tar}}{[A]_{tar}[B]_{tar}}$$

olur. (10.29)-dan tarazlıq sabiti üçün

$$K_{tar} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (10.30)$$

ifadəsini alarıq. Bu asılılıq qrafik olaraq şəkil 10.3-də göstərilmişdir.



$$\Delta G_{tam} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[AB]}{[A][B]}$$

Şəkil 10.2. Reaksiya gedən maddələrin və ya reaksiya məhsullarının konsentrasiyasını dəyişməklə kimyəvi reaksiyanın sərbəst enerjisini artırmaq və ya azaltmaq olar

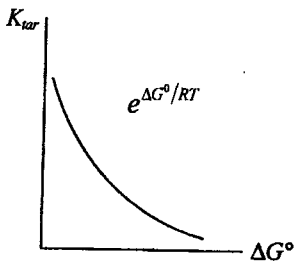
K_{tar} - ΔG^0 asılılığı çox güclü asılılıqdır və bu bilavasitə cədvəl 10.1-dən də görünür.

Biologiyada sərbəst enerjinin dəyişməsi hidrogenin konsentrasiyası $[H^+] = 10^{-7} M$ ($pH7$) və $t=25^\circ C$ olduqda təyin olunur. Bu standart halda olan dəyişmə $\Delta G'$ kimi işarə olunur.

Beləliklə, əgər sadə



reaksiyasında sərbəst enerjinin dəyişməsi -4089 kal/mol olarsa, B -nin tarazlıq konsepsiyası A -nın konsepsiyasından 1000 dəfə, əgər -1363 kal/mol olarsa, cəmi 10 dəfə böyük olacaqdır. Yuxarıda baxılan



Şəkil 10.3. Sərbəst enerjinin dəyişməsinin artması ilə tarazlıq sabiti azalır

Standart hala uyğun sərbəst enerji ilə tarazlıq sabiti arasında münasibət

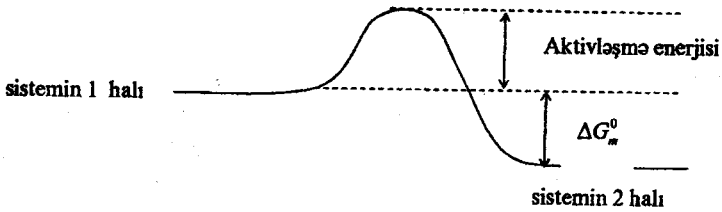
K_{tar}	ΔG° , <i>kal/mol</i> ($t=25^{\circ}\text{C}$)
0,001	4089
0,01	2726
0,1	1363
1,0	0
10,0	-1363
100,0	-2726
1000,0	-4089

$A + B \rightleftharpoons AB$ reaksiyasında başlanğıc halda 1 mol A molekulu, 1 mol B molekulu varsa və standart sərbəst enerjinin dəyişməsi $\Delta G^{\circ} = -4089 \text{ kal/mol}$ olarsa, bu o deməkdir ki, tarazlıq AB -nin yaranması istiqamətində güclü sürüşmüşdür.

Termodinamikaya görə, sərbəst standart enerjinin (ΔG°) kəskin azaldığı kimyəvi reaksiyalarda reaksiyanın məhsullarının tarazlıq konsentrasiyalarının qiymətləri reaqentlərin konsentrasiyalarının qiymətlərindən qat-qat böyük olur (10.29 düsturu). Lakin tarazlığın bərpa olunma müddəti və mexanizmi haqqında termodinamika heç nə deyə bilmir.

Doğrudan da, elə reaksiyalar mövcuddur ki, standart sərbəst enerjinin mənfi dəyişikliklərinin ($\Delta G < 0$) olmasına baxmayaraq sistem illərlə tarazlıq halına gələ bilmir. Bu reaksiyaların mikroskopik mexanizminin xüsusiyyətləri ilə bağlıdır və termodinamik yanaşma çərçivəsindən kənardadır.

Məsələ burasındadır ki, yeni molekulun əmələ gəlməsi üçün iki atomun və ya iki molekulun görüşməsi kifayət deyil. Onlar toqquşduqda standart sərbəst enerjinin dəyişməsindən artıq əlavə enerjiyə – aktivləşmə enerjisinə malik olmalıdırlar. Bu sxematik olaraq şəkil (10.4)-də göstərilmişdir.



Şəkil 10.4. Sistemin müxtəlif termodinamik halları

Tutaq ki, 1 halında sistemin sərbəst enerjisi 2 halındakı sərbəst enerjisindən çoxdur. Termodinamikaya görə sistem mütləq keç də olsa 1 halından 2 halına keçəcəkdir. Bununla yanaşı verilmiş reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin qiymətini tapmaq üçün reaksiyanın getmə mexanizmi haqqında tam məlumat olmalıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, enerji baryerinin hündürlüyü (aktivləşmə enerjisi) nə qədər böyük olsa belə reaksiya keç də olsa baş verəcəkdir. Bu onunla əlaqədardır ki, maddədə elə atom və ya molekullar vardır ki, onların sürətləri (enerjiləri) reaksiyanın getməsi üçün lazım olan enerjiden çox-çox böyükdürlər. Vaxtaşırı bu növ molekullar toqquşaraq yeni maddenin molekullarını əmələ gətirirlər.

Deyənlərdən belə nəticə çıxır ki, reaksiyanın enerji baryerinin hündürlüyü azaldılmasa reaksiya çox ləng gedər, çünki yüksək sürətə malik olan molekulların toqquşma ehtimalı çox kiçikdir.

Lakin, məlum olmuşdur ki, reaksiyanın komponentlərinin molekullarını məhlulun elə yerlərində, elə xüsusi formalı hissələrində yerləşdirmək olar ki, onların effektiv toqquşma ehtimalları artsın. Reaksiyanın sürətini artırmaq üçün belə üsul biologiyada çox geniş istifadə olunur. Məlum olmuşdur ki, məhlulda belə xüsusi formalı hissələr xüsusi zülalların – fermentlərin molekullarında aşkar olunmuşdur. Əksər biokimyəvi reaksiyalar reaksiyanın katalizatoru rolunu oynayan fermentlərin olduğu mühitdə aparılır. Qeyd etmək lazımdır ki, hər reaksiyanın öz fermenti var və bu ferment olmasa reaksiya gedə bilməz və ya çox ləng gedər.

Aktivləşmə enerjisi və fermentlər canlı həyatın fəaliyyəti üçün əvəzəlməz rol oynayırlar. Əgər müəyyən aktivləşmə enerjisi olmasaydı bütün kimyəvi reaksiyalar qısa müddətdə tarazlığa gələrdilər və canlı sistemlər ən ehtimallı hala, yəni maksimal entropiyaya malik nizamsız hala keçərək deqradasiyaya uğrayardılar. Fermentlər isə həm reaksiyaların sürətini, həm də həyata keçmə ardıcılığını nizamlamaq üçün çox vacibdirlər.

Bioloji makromolekullar bir-biri ilə kovalent rabitələrlə birləşən kiçik molekulardan ibarət polimer molekulardır. Məhz bu kovalent rabitələr makromolekulun bütövlüyünü təmin edirlər. Lakin makromolekullar arasında gədən reaksiyalar yalnız onların arasında əlavə kovalent rabitələrin əmələ gəlməsi demək deyil. Bioloji makromolekulların əsas xüsusiyyəti onların müxtəlif formalarda və ya konformasialarda olmasıdır.

Makromolekulun vacib biokimyəvi funksiyalarından biri onun başqa molekuları (böyük və ya kiçik) "tanınmasıdır". Ferment, məsələn, iki kiçik molekulu "tanınmalıdır". Fermentin təsirinin kifayət qədər effektiv olması üçün o substratı (və ya substratları) "tanıdıqdan" sonra reaksiya başa çatan kimi reaksiyanın yekun məhsulunu azad etməlidir. Göstərilmişdir ki, fermentlər çox böyük sürətlə işləyir, onların bəziləri bir saniyədə 10^6 molekulu tanıya bilir. Buradan belə nəticə çıxır ki, fermentlə kiçik molekul arasındakı rabitə enerjisi kovalent rabitənin enerjisindən qat-qat kiçikdir. Doğrudan da, kovalent rabitənin yaranmasında sərbəst enerjinin dəyişməsi -50 -dən -110 *kcal/mol* intervalında olduğu halda, ferment tərəfindən substratın tanınması reaksiyasında sərbəst enerjinin dəyişməsi -5 *kcal/mol*-dan -10 *kcal/mol*-a qədər qiymətlər alır.

Atomlararası və molekullarası qarşılıqlı təsirlər içərisində güclü kovalent rabitələrlə yanaşı maddənin strukturunu müəyyən edən elektrik təbiətli zəif rabitələr də böyük əhəmiyyət kəsb edirlər. Bunlardan dispersiya və bəzən London qarşılıqlı təsirlər adlanan cazibə qüvvələrini və ki-

çik məsafələrlə meydana çıxan Van-der-Vaals qüvvələrini göstərmək olar. Bu qüvvələr sabit yüklər arasında olan Kulon qarşılıqlı təsirlərindən fərqli olaraq, elektronların hərəkəti nəticəsində yüklərin fluktuasiyası hesabına əmələ gələn dipollar arasında yaranan qarşılıqlı cazibə təsirləridir. Atomlar arasındakı kiçik məsafələrdə Van-der-Vaals itələmə qüvvələri meydana gəlir. Hər iki qarşılıqlı təsirlərin enerjisi çox kiçikdir ($\Delta G' = 1 \div 2 \text{ kkal/mol}$). Atomlararası məsafənin müəyyən qiymətində bu iki qüvvələr bir-birini tarazlayırlar. Hər bir atom üçün xarakterik olan bu məsafə *Van-der-Vaals radiusu* adlanır. Bir sıra atomlar üçün Van-der-Vaals radiuslarının qiymətləri cədvəl 10.2-də verilmişdir.

Cədvəl 10.2

Bəzi atomlar üçün xarakter olan Van-der-Vaals radiusu

Atom	Van-der-Vaals radiusu, Å
H	1,2
N	1,5
O	1,4
P	1,9
S	1,85
CH ₃ qrupu	2,0

Qeyd etmək lazımdır ki, məsafələr atomlararası kovalent rabitənin uzunluğundan böyükdür. Məsələn, su molekulunda oksigen atomu ilə hidrogen atomu arasındakı kovalent rabitənin uzunluğu $0,95 \text{ Å}$ -dır.

Biologiyada hədsiz böyük rol oynayan zəif rabitələrdən biri hidrogen rabitəsidir. Hidrogen rabitəsinin enerjisi ($5 \div 10 \text{ kkal/mol}$) London və Van-der-Vaals rabitələrinin enerjisindən xeyli böyük, kovalent rabitənin enerjisindən isə xeyli kiçikdir. Hidrogen rabitəsi mənfi yüklənmiş atomla müsbət yüklənmiş və digər mənfi yüklü atomla kovalent

rabitədə olan hidrogen atomu arasında əmələ gəlir.

Van-der-Vaals, hidrogen və ion rabitələri zəif olduqlarından bu rabitələrlə yaranan molekulyar assosiatlar yalnız bu rabitələrin sayı çox olduqda kifayət qədər stabil olurlar. Bu stabillik qarşılıqlı təsirdə olan makromolekulların müəyyən konfigurasiyasında əldə oluna bilər. Belə strukturlara misal olaraq *DNT*-nin hidrogen rabitələri ilə stabilləşən spiralvari strukturunu, ferment – substrat komplekslərini və s. göstərmək olar.

§10.4. Bioloji sistemlərdə sərbəst enerji mənbələri

Orqanizmə müxtəlif bioloji funksiyaları yerinə yetirməsi üçün lazım olan enerjinin əksər hissəsi qida maddələri vasitəsilə daxil olur. Bu enerji bu və ya digər yolla əldə olunmuş Günəş enerjisidir. Qida maddələrinin "yanma" prosesi sərbəst enerjinin azalması ilə müşayiət olunur. Məsələn, orqanizmdə əsas enerji mənbələrindən olan qlükozanın oksidləşməsi



tənliyi ilə təsvir olunur. Fizioloji şəraitdə bu reaksiyanın sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta G = -686 \text{ kkal} / \text{mol}$$

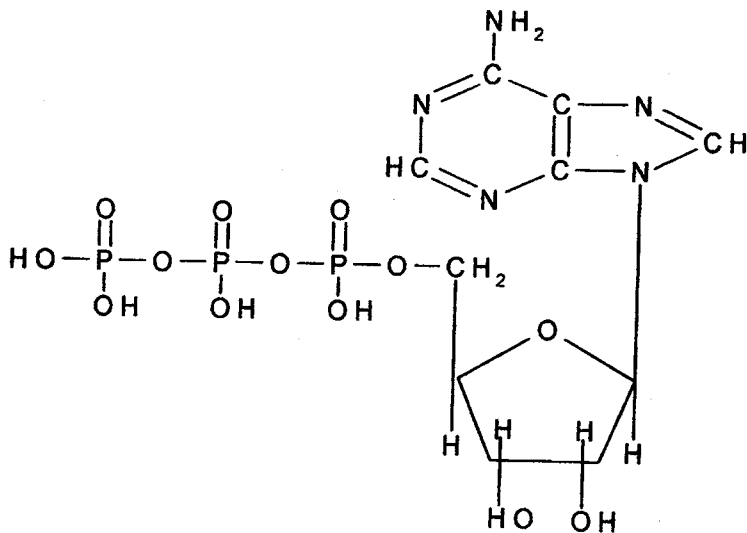
olur. Lipidlərin tərkibinə daxil olan palmitin turşusunun oksigen mühitində yanması zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G = -2338 \text{ kkal} / \text{mol}$$

qədər olur. Bu rəqəmləri insanın müxtəlif fəaliyyəti zamanı sərf etdiyi enerji ilə müqayisə etmək çox maraqlıdır. Məsələn, 70 *kq*-lıq insanın pilləkənlərlə bir saat ərzində qalxması zamanı 1000 *kkal* enerji sərf olunur. Sözsüz ki, insanın gördüyü iş sərf olunan enerjiden qat-qat kiçikdir, çünki dönməyən proseslərdə sərbəst enerjinin dəyişməsinin hamısı işə çevrilir. Bu çevrilmənin real effektivliyi təqribən

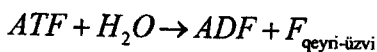
40%-ə qədər olur. Bundan əlavə qida maddəsi ani olaraq və bilavasitə oksigendə "yanaraq" istiliyə çevrilmir, enerjinin ayrılması müxtəlif olduqca mürəkkəb kimyəvi çevrilmələrdən keçərək mərhələlərlə baş verir.

Biz gördük ki, sabit təzyiqdə və temperaturda yalnız bir növ faydalı iş – elektrokimyəvi iş görülməlidir. Xüsusi halda belə şəraitdə istilik hesabına iş görmək mümkün deyil. Ona görə bioloji sistemlərdə iş kimyəvi enerjinin çevrilmələri hesabına görülür. Qidanın enerjisi bu enerjini saxlaya bilən molekulları verir və orqanizmdə iş görülmə zəruriyyəti meydana çıxana qədər saxlanılır. Bu molekulların içərisində xüsusi yeri adenozintrifosfatın (*ATF*) molekulları tutur (şəkil 10.5).



Şəkil 10.5. *ATF*-nin kimyəvi strukturu

Suyun iştirakı ilə hidroliz reaksiyasında *ATF* qeyri-üzvi fosfata və adenzindifosfata (*ADF*) çevrilir



Bu reaksiya standart sərbəst enerjinin kifayət qədər böyük dəyişməsi ilə müşayiət olunur ($\Delta G = -7 \text{ kkal/mol}$). Əksər hallarda bioloji sistemlərdə görülən iş *ATF*-in hidrolizi zamanı ayrılan enerjinin hesabına görülür. *ADF*-in toplanması enerjinin sərf olunması, *ATF*-in toplanması isə enerji ehtiyatının yaranması deməkdir. Odur ki, *ATF* və *ADF* molekullarına enerjini «toplamaq» və «sərf» etmək formaları kimi baxmaq olar. Qeyd etmək lazımdır ki, *ADF* molekulu özü də hidrolizə uğrayaraq adenozinmonofosfat (*AMF*) molekuluna çevrilə bilər. Bu molekulların hər üçü dəfələrlə təkrarən enerji toplamaq və enerji vermək qabiliyyətinə malikdirlər.

Enerjinin toplanması və sərf olunması proseslərini başa düşmək üçün bir necə mərhələdən ibarət olan reaksiyalara – qoşma kimyəvi reaksiyalara baxaq. Tutaq ki, iki kimyəvi reaksiya baş verir.



Bu reaksiyaları birləşdirsək



reaksiyasını alırıq. Tutaq ki, sabit təzyiq və temperaturda birinci reaksiyada sərbəst enerjinin dəyişməsi -10 kkal/mol , ikinci reaksiyada isə $+5 \text{ kkal/mol}$ olur. Hər iki reaksiyadakı sərbəst enerjinin dəyişmələrini toplasaq 5 kkal/mol alırıq. Beləliklə, birinci reaksiya özbaşına gedə bilər, ikinci reaksiya özbaşına gedə bilməz, lakin ikisi bir yerdə, yəni qoşma reaksiya özbaşına gedə bilər. Bu göstərilən üsul bioloji enerjinin çevrilməsinin əsas üsuludur, yəni sərbəst enerjinin dəyişməsi əlverişli olmayan reaksiyanı sərbəst enerjinin dəyişməsi əlverişli olan reaksiyaya qoşmaqla tam reaksiyanın getməsinə və bioloji enerjinin çevrilməsini təmin etmək olar. *ATF*-in hidrolizi bu tələbi ödəyir. Bu reaksiyada sərbəst enerjinin azalması o qədər böyükdür ki, onun digər reaksiyalara qoşulması digər reaksiyaların da getməsinə təmin

edir. Bu qoşulma fosfat qrupunun verilməsi vasitəsi ilə həyata keçir. Hüceyrədə çoxlu sayda kiçik molekullar mövcuddur ki, onlar *ATF*-dən fosfat qrupu alaraq enerji ilə "yükənlər"lər. Məsələn, qlükoza fosforlaşdıqda qlükoza-6-fosfata çevrilir. Kiçik molekulların fosfatlı törəmələrinin əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, fosfatsız qrupalar hüceyrəni sərbəst tərk edə bildikləri halda, fosfatlaşmış halda hüceyrəni tərk edə bilmirlər. Enerji ilə yüklənmiş bu kiçik molekullar hüceyrədə qalırlar və sonradan müəyyən reaksiyalarda istifadə olunurlar. Cədvəl 10.3-də *ATF*-lə müqayisə üçün bəzi yüksək enerjili birləşmələrin hidrolizi zamanı sərbəst enerjinin dəyişmələri verilmişdir.

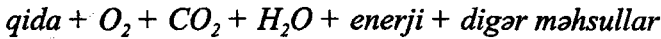
Cədvəl 10.3.

Fosfat birləşmələrinin hidrolizi zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi

	$\Delta G', kkal / mol$
Fosfoenolpiruvat	-128000
1,3 difosfoqliserat	-11800
Fosfokreatin	-10500
Asetilfosfat	-10100
<i>ATF</i>	-7000
Qlükoza-1-fosfat	-5000
Fruktoza-6- fosfat	-3800
Qlükoza-6-fosfat	-3300
3-fosfoqliserat	-3100
Qliserol-1- fosfat	-2300

Fosfat qruplarının köçürülməsi monomerlərdən makromolekulun yığılması kimi mürəkkəb qoşma reaksiyalarda böyük rol oynayır. Lakin *ATF*-in hidrolizinin sərbəst enerjisi bir çox bioloji reaksiyalarda da istifadə olunur. Bunlara misal olaraq əzələlərin qısalması və hərəkəti, həll olmuş maddələrin elektrokimyəvi potensialın qradiyentinin əksinə köçürülməsi və s. göstərmək olar.

Müxtəlif orqanizmlərdə *ATF* müxtəlif üsullarla sintez olunur. Bəzi hallarda *ADF*-dən və qeyri-üzvi fosfatdan *ATF*-in əmələ gəlməsi üçün lazım olan enerji kimi qida maddəsinin "yanma"sından ayrılan enerji istifadə olunur. Fotosintez prosesi gedən bitkilərdə lazım olan enerji Günəş şüalarından alınır. Aerob orqanizmlərdə nəfəs prosesində reaksiyanın ümumi formulu



kimi olur. Bu proses çoxlu sayda fermentativ reaksiyalardan ibarət olur. Qida maddələri (karbohidratlar, yağ turşuları, amin turşuları və s.) bir sıra reaksiyalara girirlər, bu reaksiyalarda molekulun karbohidrat özəyi parçalanaraq CO_2 əmələ gətirir. Lakin bu zaman *ATF* əmələ gəlmir. Fosforlaşmanın oksidləşmə reaksiyalarının sonrakı mərhələlərində xüsusi fermentlərin (nəfəs zənciri) köməyi ilə elektronların köçürülməsi baş verir. Bu mərhələdə *ATF* sintez olunur və axırncı mərhələdə elektronlar molekulyar oksigenlə birləşərək O^- və su əmələ gətirirlər.

§10.5. Bioloji tarazlıq və elektrokimyəvi potensial

Sabit təzyiqlik və temperaturda bioloji sistem üçün tarazlıq şərti onun sərbəst enerjisinin dəyişməməsidir.

$$\Delta G = 0 \quad (10.34)$$

Bu ifadə

$$\Delta G = \mu_1 \Delta n_1 + \mu_2 \Delta n_2 + \mu_3 \Delta n_3 + \dots \quad (10.35)$$

kimi də yazıla bilər. Buradan görünür ki, xüsusi halda sistemin kimyəvi potensialı μ_1 olan altsistemindən Δn mol maddə kimyəvi potensialı μ_2 olan altsistemə keçdikdə sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G = (\mu_2 - \mu_1) \Delta n \quad (10.36)$$

olur. (10.36) və (10.34)-cü şərtlərdən görünür ki, tarazlıqda

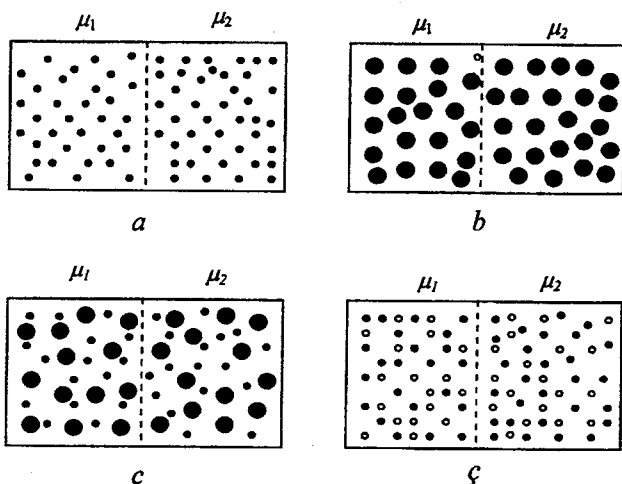
$$\mu_2 = \mu_1 \quad (10.37)$$

şerti ödənilir. Əgər maddə yüklüdürsə, onda (10.37) şərti

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1$$

$$\Delta\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2 = 0 \quad (10.38)$$

kimi modifikasiya olunur. Bu şərt bir sıra fizioloji məsələlərin həllində mühüm rol oynayır. Buna misal olaraq yüklü və neytral komponentlərin hüceyrə membranından keçməsi prosesini göstərmək olar. Şəkil 10.6-da $\mu_1 = \mu_2$ tarazlıq şərtinə aid misallar göstərilmişdir: *a* halında molekullar alt sistemləri aralayan çəpərdən keçə bilirlər, onların kimyəvi potensialları çəpərin solunda və sağında eyni olur; *b* halında çəpər molekullar üçün keçilməzdir. Onun μ_1 və μ_2 potensialları arasındakı münasibətdən danışmaq olmaz; *c* halında çəpər bir növ molekullar üçün keçilən, digər növ molekullar üçün isə keçilməzdir. Onda çəpərin şəffaf olduğu molekul-



Şəkil 10.6. $\mu_1 = \mu_2$ tarazlıq şəraitinə aid misallar

ların kimyəvi potensialları bir-birinə bərabər olacaqdır; nəhayət ç halında çəpər hər iki növ molekullar üçün şəffafdır və onda hər iki növ molekulların kimyəvi potensialları çəpərin solunda və sağında bərabər olacaqlar.

"Canlı hüceyrə – ətraf mühit" sistemində həmişə müəyyən potensiallar fərqi mövcud olur. Bu potensiallar fərqi *sükunət potensialı* adlanır.

Bu potensiallar fərqi (sükunət potensialı) fiziki təbiəti bütün hallarda eynidir. Məlumdur ki, hüceyrənin daxilində kalium ionların konsentrasiyası çox, natrium ionlarının konsentrasiyası az, hüceyrə xaricində isə əksinədir. Hüceyrənin və ətraf mühitin elektrik neytrallığını təmin edən digər ionlar da mövcuddur. Lakin birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, sükunət halında membrandan yalnız K^+ ionları keçə bilər. Hüceyrədə kalium ionunun konsentrasiyası hüceyrədən kənar mühitdəki konsentrasiyasından böyük olduğu üçün bu müsbət ionlar hüceyrəni tərk edə bilərlər. Mənfi yüklərdə də hüceyrəni tərk etmək meylı olmasına baxmayaraq onlar hüceyrəni tərk edə bilmirlər. Beləliklə, hüceyrədən çıxan hər bir müsbət iona hüceyrədaxili kompensə olunmayan mənfi yük uyğun gələcəkdir. İonun özü isə hüceyrəxarici mühitdə kompensə olunmayan müsbət yük olacaqdır. Hüceyrəxarici müsbət yükün olması nəticəsində digər müsbət yüklərin hüceyrədən çıxmağına mane olan qüvvələr meydana gələcəkdir. Nəhayət, bu qüvvələr o qədər böyüyəcəkdir ki, K^+ ionlarının konsentrasiyalarının bərabərləşməsinə yönəlmiş termodinamik qüvvələri kompensə edəcəklər və tarazlıq yaranacaqdır. Hüceyrədaxili və hüceyrəxarici yüklərin toplanması nəticəsində ölçülə bilən elektrik potensiallar fərqi yaranacaqdır.

Bu halda hüceyrədaxili (hd) və hüceyrəxarici (hx) K^+ ionlarının tarazlıq şərti

$$\tilde{\mu}_{K^+}^{hd} = \mu_{K^+}^{hx} \quad (10.39)$$

olacaqdır. Başqa sözlə, K^+ -un hüceyrənin daxili və xarici divarları arasındakı elektrokimyəvi potensiallar fərqi sifra bərabər olacaqdır:

$$0 = \tilde{\mu}_{K^+}^{hd} - \tilde{\mu}_{K^+}^{hx} = RT \ln \frac{(K^+)^{hd}}{(K^+)^{hx}} + zF(\phi^{hd} - \phi^{hx}) \quad (10.40)$$

(10.40)-da K^+ -ionu üçün $z=1$ yazıb, bəzi çevrilmələr apararaq,

$$\Delta\phi = \phi^{hx} - \phi^{hd} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(K^+)^{hd}}{(K^+)^{hx}} \quad (10.41)$$

ifadəsini alırıq. Bu tənlik Nernst tənliyi adlanır. $(K^+)^{hd} > (K^+)^{hx}$ olduğu üçün onların nisbətinin logarifması və deməli, potensiallar fərqi $\Delta\phi = \phi^{hx} - \phi^{hd} > 0$ olur. Beləliklə, elektrokimyəvi potensial hüceyrədən kənarında hüceyrə daxili olduğundan böyük olur, başqa sözlə hüceyrənin daxili daha çox mənfi yüklənmiş olur. Müxtəlif canlıların hüceyrələrində ionların miqdarları müxtəlif olur.

Cədvəl 10.4-də müxtəlif heyvanların hüceyrədaxili və hüceyrəxarici mühitlərində olan əsas ionların *mmol/l*-lərlə miqdarının dəniz suyunun ion tərkibi ilə müqayisəsi verilmişdir.

Cədvəl 10.4
Müxtəlif heyvanların hüceyrədaxili və hüceyrəxarici mühitlərində əsas ionların *mmol/l*-lərlə miqdarının dəniz suyunun ion tərkibi ilə müqayisəsi

Heyvanlar və orqanın adı	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl
Sıçovulun əzələsi,	27	101	1,5	11,0	16
qan plazması	145	6,2	3,1	1,6	116
Qurbağanın əzələsi,	24	85	2,5	11,3	10
qan plazması	104	2,5	8,5	11,2	74
Osminoqun əzələsi,	81	101	3,7	12,7	93
qan plazması	525	12,2	11,6	57,2	480
Dəniz suyu	440	9,5	9,6	56,0	535

İonların hüceyrədaxili və hüceyrəxarici mühitlərdə asimmetrik paylanması əsəb və əzələ hüceyrələrində hə-

yəcanlanmaların yaradılmasında istifadə olunur. Məlumdur ki, hüceyrə metabolizmini təmin etmək üçün sitoplazmaya həyat fəaliyyətini təmin edən substratlar – şəkərlər və amin turşuları daxil olmalıdırlar. Bu molekulların nəqli sadəcə diffuziya ilə təmin oluna bilməz. Bu proses hərəkət etdirici qüvvəsi hüceyrənin daxilində və xaricində Na^+ ionlarının konsentrasiyalarının fərqi olan zülallar – daşıyıcılar vasitəsilə həyata keçirilir. Bu halda orqanizmə lazım olan substratlar hüceyrəyə matrisa ionları ilə birlikdə daşınır. Beləliklə, hüceyrə membranının xarici və daxili hissəsində ionların asimmetrik paylanması orqanizmdə əlavə enerji mənbəyi rolunu oynayır və metabolizmin dayanıqlığını təmin edir.

Orqanizmdə ionların konsentrasiya qradientinin əksinə fəal nəqlini hüceyrədə olan ATF təmin edir. Məsələn, beyin neyrolarında ionların nəqlinə ATF -in ehtiyatının 30%-i sərf olunur. Qeyd edək ki, bir valentli kationların neyronun daxilində və xaricində paylanmasının fərqi sabit saxlamaq üçün yatmış və ayıq beyin eyni miqdarda ATF sərf edir.

Membranın daxili mühiti ilə xarici mühit arasında $\Delta\phi$ potensiallar fərqi yaranması üçün membrandan müəyyən miqdar yük daşınmalıdır. Bu yükün miqdarını təyin etmək üçün membran *tutumu* anlayışından istifadə olunur. Membran tutumu C potensiallar fərqi yaradan yükün miqdarının potensiallar fərqi nisbətə təyin olunur:

$$C = \frac{q}{\Delta\phi}, \quad (10.42)$$

burada q – yüküdür.

Xüsusi cihazlar vasitəsilə hüceyrənin tutumunu ölçmək olar. Məsələn, aksonun 1 sm^2 membranının tutumu $C=0,000001 \text{ F}$ və ya $C=1 \text{ mkF}$ olmuşdur. Hüceyrənin bu tutumunu bilərək hüceyrədaxili mühitlə hüceyrəxarici mühit arasında $0,001 \text{ V}$ (1 mV) potensiallar fərqi yaranması üçün lazım olan yükün miqdarını hesablayaq:

$$q = C \cdot \Delta\varphi = 10^{-6} F \cdot 10^{-3} V = 10^{-9} Kl$$

Məlumdur ki, bilyüklü ionların 1 molu 96500 Kl yük daşıyır. Onda yuxarıda alınan yük $10^{-9}/96500$ mola, yeni membrandakı ionların 10^{-14} mol/sm² qiymətinə uyğun gəlir. Bu çox kiçik kəmiyyətdir. Başqa sözlə, 1 mV potensiallar fərqi yaratmaq üçün membranın səthinin hər bir kvadrat santimetrindən $6 \cdot 10^{-9}$ molekul keçməlidir.

Tutaq ki, hər hansı ionun hüceyrədəki konsentrasiyası c_1 -dir və xarici mühitə nəzərən müəyyən potensiallar fərqi mövcuddur. İonun hüceyrəxarici mühitdəki konsentrasiyasını dəyişməklə potensiallar fərqi Nernst tənliyinə (10.41) tabe olub-olmadığını yoxlamaq olar. Əgər Nernst tənliyi ödənirsə, onda üç cür nəticə alınır:

a) hüceyrənin örtüyü (membran) verilmiş ionlar üçün şəffafdır;

b) onlar örtükdən müstəqil keçirlər;

v) təcrübədə tarazlıq yaranır.

Uyğun hesablamaları bir hüceyrəli yosun üçün aparaq. Tutaq ki, hüceyrənin daxilində K^+ ionunun konsentrasiyası 500 mM, hüceyrənin xarici mühitində isə 0,5 mM-dir. Əgər hüceyrənin örtüyü kalium ionları üçün şəffafdırsa, onda tarazlıq halında potensiallar fərqi 178 mV olmalıdır. Bu qiymət potensiallar fərqi təcrübədən alınan qiyməti ilə üst-üstə düşür. Bu o deməkdir ki, membrandan yalnız K^+ ionları keçir və göstərilən konsentrasiya tarazlıq halına uyğundur. Lakin eyni hesablamaları dovşan ödünün hüceyrəsi üçün aparsaq, potensiallar fərqi alınan qiyməti (28 mV), təcrübədən alınan qiymətlə (16 mV) üst-üstə düşür. Bu fərqi onunla izah etmək olar ki, elektrokimyəvi potensial üçün yazılmış

$$\Delta\bar{\mu} = RT \ln \frac{c_1}{c_2} + z \cdot F \Delta\varphi \quad (10.43)$$

tənliyi məhlulun ideal hesab olunduğu hal üçün alınmışdır. Real məhlullarda isə (10.43) tənliyinin konsentrasiyadan

asılı olan birinci həddi müəyyən qədər dəyişir və (10.43) tənliyi

$$\Delta\tilde{\mu} = RT \ln \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2} + z \cdot F \Delta\varphi \quad (10.44)$$

şəklinə düşür. Burada γ_1 və γ_2 ionun birinci və ikinci məhlulda aktivlik əmsallarıdır ($\gamma \cdot c = a$ - aktivlik və ya effektiv konsentrasiyadır). a -nın qiymətini (10.44)-də yazsaq,

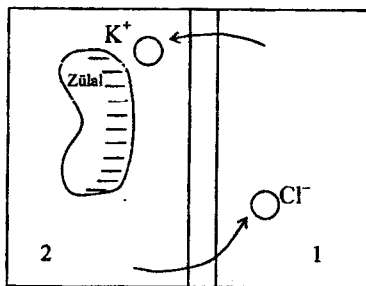
$$\Delta\tilde{\mu} = RT \ln \frac{a_1}{a_2} + z \cdot F \Delta u \quad (10.45)$$

alırıq.

Deyilənləri nəzərə alsaq, dovşanın ödünün hüceyrəsi üçün nəzəri hesablamalar təcrübə nəticələri ilə üst-üstə düşür.

§10.6. Gibbs–Donnan tarazlığı

Özündə həm kiçik ionlar, həm də çox böyük yüklənmiş molekullar olan məhlullar üçün xarakterik olan başqa bir biofiziki tarazlığa nəzər salaıq. Sadəlik xatirinə konkret sistem götürək. Bu sistem iki hissədən ibarətdir və onun hər iki hissəsində (1 və 2) konsentrasiyası uyğun olaraq c_1 və c_2 olan KCl olduğunu təsəvvür edək. Tutaq ki, sistemin ikinci hissəsində (2) elektrik yükü daşıyan makromolekul-zülal vardır. Qeyd edək ki, bu hüceyrələrə xas olan tipik haldır. Zülalın hər bir molekulu mənfi q yükü daşıyarsa müsbət K^+ ionları zülalə cəzb olunacaq, mənfi Cl^- ionları isə ondan itələ-nəcəkdirlər (şəkil 10.7).



Şəkil 10.7. Donnan tarazlığı.

Tarazlıq halında sistemin iki hissəsi arasında potensial fərqi yaranacaqdır (zülal olan yerdə "+" işarə ilə).

Yüklərin saxlanması qanununa görə hər iki hissədə müsbət və mənfi yüklərin cəmi bir-birinə bərabər olur:

$$[K^+]_1 = [Cl^-]_1 \quad (10.46)$$

$$[K^+]_2 = [Cl^-]_2 + [zülal]q \quad (10.47)$$

Mötərizələrdə uyğun komponentlərin mol/l-lərlə konsentrasiyaları göstərilmişdir. Aşağıdakı kimi təyin olunan Donnan nisbəti

$$r = \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} \quad (10.48)$$

daxil edək və hesab edək ki, Nernst tənliyi həm K^+ , həm də Cl^- ionlarına tətbiq oluna bilər.

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} \quad (10.49)$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} \quad (10.50)$$

(10.49) və (10.50)-dən

$$\frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} = \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = r \quad (10.51)$$

alanıq. Bu ifadəni

$$[Cl^-]_2 \cdot [K^+]_2 = [K^+]_1 \cdot [Cl^-]_1 \quad (10.52)$$

kimi də yaza bilərik.

Beləliklə, Donnan tarazlığı zamanı sistemin müxtəlif hissələrində hər iki ionun konsentrasiyalarının hasilini sabit kəmiyyətə bərabərdir. (10.46) və (10.47)-dən istifadə edərək Donnan nisbətini zülalın yükündən və konsentrasiyasından, həmçinin

nin K^+ ionunun sistemin zülal olmayan hissəsindəki konsentrasiyasından asılılığını alarıq:

$$r = \frac{q[\text{zülal}]}{2[K^+]_i} + \sqrt{\left(\frac{q[\text{zülal}]}{2[K^+]_i}\right)^2 + 1} \quad (10.53)$$

Əgər $q[\text{zülal}] \ll 2[K^+]_i$ şərti ödənirsə, onda r – üçün

$$r = 1 + \frac{q[\text{zülal}]}{2[K^+]_i} \quad (10.54)$$

ifadəsini alarıq.

Eritrositdə Gibbs–Donnan tarazlığı hemoqlobinin membrandan keçə bilməməsi ilə əlaqədardır; bu zaman digər zülalların və ionların təsirini nəzərə almamaq olar. Məsələn, K^+ və Na^+ Donnan effektinə təsir göstərmirlər. Bu onların hüceyrə örtüyündən keçə bilmələri və onların təsirlərinin bir-birini qarşılıqlı kompensə etmələri ilə əlaqədardır. Eritrositlərdə və qan plazmasında həllolan bəzi maddələrin miqdarı cədvəl 10.5-də verilmişdir.

Cədvəl 10.5

Qan plazmasında və eritrositlərdə həllolan maddələrin konsentrasiyası

	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	qlükoza
Plazma	5,35	144	3,2	111	4,3
Eritrosit	150	12-30	-	73,5	4,3

§10.7. Osmotik təzyiq və onun bioloji sistemlərdə rolu

22.23

VII fəsildə osmos hadisəsi və osmotik təzyiq geniş şərh edilmişdir. Hüceyrələri ətraf mühitdən ayıran membranalara müxtəlif maddələr müxtəlif cür nüfuz edə bilirlər. Ona görə də maddələr mübadiləsi proseslərində osmos hadisəsi xüsusi vacib rol oynayır. Misal olaraq sabun köpü-

yünü götürək və onu CO_2 qazı atmosferində yerləşdirək. Karbon qazının konsentrasiyası köpükdən kənar atmosferdə köpüyün daxilindəkindən böyük olduğundan (köpük hava ilə doldurulmuşdur) o osmos hadisəsinə uyğun olaraq köpüyün daxilinə nüfuz edəcəkdir və bunun nəticəsində köpüyün həcmi böyüyəcəkdir. Əgər köpükdən kənarada karbon qazının başlanğıc konsentrasiyası kifayət qədər böyük deyilsə, onda köpüyün daxilinə nüfuz edən qazın kiçik miqdarı kifayət edəcəkdir ki, köpüyün daxilində və xaricində tezliklə tarazlıq yaransın. Bu halda köpüyün həcmi bir qədər böyüyəcək, lakin tarazlıqda səth qüvvələri köpüyün bütövlüyünü təmin edəcəkdir. Təcrübədən məlumdur ki, sabun köpüyü həcmnin artımının müəyyən qiymətindən sonra partlayır. Əgər tərsinə (əksinə) sabun köpüyünü karbon qazı ilə doldurub adi atmosferdə yerləşdirsək onun həcmi kiçiləcəkdir.

Bioloji membranlar bir çox xassələrinə görə sabun köpüyünün örtüyünə bənzəyirlər. Burada su əsas nüfuz edən komponentdir. Duzlar və suda həll olmuş digər komponentlər adi yolla membrandan keçə bilmirlər. Heyvan hüceyrəsi hər iki tərəfdən zülalla örtülmüş ikiqat lipid layı olan membranla əhatə olunmuşdur. Bu membran kifayət qədər elastik olmasına baxmayaraq, çox böyük qüvvələrə qarşı davam gətirə bilmir. Ona görə membranaxili və membranxarici çox böyük konsentrasiyalar fərqi membranın dönməyən deformasiyasına gətirib çıxara bilər. Membrandan xaricdəki mühitdə həllolan və membrandan keçə bilən maddələrin konsentrasiyaları hüceyrədaxili mühitdəki konsentrasiyalarından çox-çox böyük və ya çox-çox kiçik olması bu hüceyrənin tam susuzlaşmasına gətirib çıxara bilər. Bu səbəbdən dənizlərdə qəzaya uğramış insanlara dəniz suyu içmək məsləhət görülmür. Bu zaman orqanizmə daxil olan çoxlu miqdarda dəniz suyu toxumaların susuzlaşmasına səbəb olur. Bundan əlavə, "natrium nasoslarının" intensiv işləməsi nəticəsində böyrəklərin iş rejimi pozulur.

Heyvanların hüceyrələrindən fərqli olaraq bitki hüceyrələri çox möhkəm (bərək) divarlara malikdirlər və bütün molekullar üçün şəffaf olmalarına baxmayaraq membranın ölçülərinin çox böyüməsini məhdudlaşdırırlar. Bunun nəticəsində hipoosmotik mühitdə yerləşdirilmiş (duzun konsentrasiyası kiçik olan mühit) bitki hüceyrəsində osmotik təzyiq artır, lakin örtüyün möhkəmliyi nəticəsində hüceyrə dağılmır. Buna görə bitkilərdə təzyiq qradiyenti 150 atmosfərə qədər qiymət ala bilir.

§10.8. Kimyəvi potensial və bioloji sistemlərdə diffuziya

Məlumdur ki, termodinamik tarazlıq halında bütün hal funksiyalarının qiymətləri sabit olur. Başlanğıc halda qeyri-tarazlıqda olan sistemdə isə termodinamik qüvvələrin təsiri ilə sistem bir sıra dinamik hallardan keçərək tarazlığa gəlməyə çalışır. Bioloji sistemlər heç vaxt tarazlıq halına çata bilmirlər, lakin müəyyən stasionar hallarda olurlar. Bu hallarda elə proseslər baş verir ki, sistem tarazlıq istiqamətinə yönəlmiş olur. Sistemi tarazlığa gətirməyə çalışan qüvvələrə və bu qüvvələrin təsiri nəticəsində baş verən proseslərə baxaq.

Əvvəllər göstərmişdik ki, iki altsistemdən ibarət sistem tarazlıqda olduqda və maddə altsistemlər arasında köçürüldükdə sərbəst enerjinin dəyişməsi sıfıra bərabər olur. Bu o deməkdir ki, altsistemlərdə maddənin kimyəvi potensialları bir-birinə bərabər olur və onun köçürülməsi üçün iş görmək tələb olunmur. Əgər bu potensiallar bir-birinə bərabər deyildirlərsə, onda maddəni potensialı kiçik olan yerdən böyük olan yerə köçürmək üçün iş görmək lazımdır. Maddənin n molunu kimyəvi potensialı kiçik olan yerdən böyük olan yerə köçürmək üçün lazım olan iş

$$A = -n\Delta\mu \quad (10.55)$$

şəklində olur. Digər tərəfdən, cismi F qüvvəsinin təsiri ilə d

məsafəsinə köçürmək üçün görülən iş

$$A = F \cdot d \quad (10.56)$$

ifadəsi ilə tapılır. (10.55) və (10.56)-nin bərabərliyindən

$$F \cdot d = -n\Delta\mu \quad (10.57)$$

və ya

$$\frac{F}{n} = -\frac{\Delta\mu}{d} \quad (10.58)$$

alarlıq. Analoji olaraq, q elektrik yükünün yerdəyişməsi zamanı görülən iş üçün

$$A_{el} = -q \cdot \Delta\varphi \quad (10.59)$$

$$A_{el} = F_{el} \cdot d \quad (10.60)$$

və

$$\frac{F_{el}}{q} = -\frac{\Delta\varphi}{d} \quad (10.61)$$

alarlıq. Aydındır ki, əgər sistem sərbəst (özbaşına) tarazlıq halına gəlsə, onda maddə və ya elektrik yükü potensialın azalması istiqamətində hərəkət edəcək və bu zaman ətraf mühit üzərində iş görəcəkdir.

Hər iki halda təsir edən qüvvələr intensiv kəmiyyətlərin (kimyəvi potensial və ya elektrik potensialı) qeyri-bircinsliyi və ya həyəcanlanmaları ilə əlaqədardır. Yekunda isə sistemdə ekstensiv kəmiyyətlərin (kütlənin və elektrik yükünün) paylanması dəyişir. Maddənin və ya elektrik yükünün yerdəyişməsinin stasionar olma halı (təcil olmayan halı) təsir edən xarici qüvvənin sürtünmə qüvvəsinə bərabər olduqda olur:

$$F_{sür} = -F \quad (10.62)$$

$F_{sür} = -k\nu$ -ni nəzərə alsaq (k - mütənəsiblik əmsalıdır),

$$F = k \cdot \nu_{st} \quad (10.63)$$

olar. Buradan stasionar axmanın sürəti

$$v_{st} = \frac{F}{k} \quad (10.64)$$

və ya

$$v_{st} = \omega \cdot F \quad (10.65)$$

olar. Burada $\omega = \frac{1}{k}$ - yürüklük adlanır.

Beləliklə, biz sistemin bir halından digər halına keçən molekullarının sayını (J) - hissəciklərin stasionar selinin qiymətini tapa bilərik:

$$J = c \cdot F \cdot \omega S \quad (10.66)$$

Burada c – maddənin konsentrasiyası, S – sistemin iki halını ayıran səthin sahəsidir.

(10.66)-da 1 mol üçün $F = -\frac{\Delta\mu}{d}$ ifadəsini nəzərə alsaq,

$$J = -\omega c \frac{\Delta\mu}{d} S \quad (10.67)$$

alırıq. Duru məhlullarda konsentrasiya ilə kimyəvi potensial arasında

$$\Delta\mu = RT \frac{\Delta c}{c} \quad (10.68)$$

münasibətindən istifadə etsək, hissəciklər seli üçün

$$J = -\frac{\omega c}{d} RT \frac{\Delta c}{c} S \quad (10.69)$$

alırıq. Yekunda (10.69) ifadəsi

$$J = -S \frac{\omega RT}{d} \Delta c \quad (10.70)$$

şəklinə düşər. Bu Fik qanunudur.

Fik qanununa görə sistemin konsentrasiyaları sabit olan iki oblast arasında maddənin stasionar seli bu oblastları ayıran səthin sahəsi ilə düz, bu səthin qalınlığı ilə tərs mütənasibdir. Bu sel eyni zamanda (Eynşteyn düsturu)

$$D = \omega R \cdot T \quad (10.71)$$

kəmiyyəti ilə də düz mütənasibdir. Bu kəmiyyət *diffuziya əmsalı* adlanır. (10.71)-i (10.70)-də nəzərə alsaq,

$$J = -\frac{S}{d} D \cdot \Delta c \quad (10.72)$$

olar.

Cədvəl 10.6-da bəzi makromolekulların suda $t=20^{\circ}\text{C}$ -də diffuziya əmsallarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 10.6

Bəzi makromolekulların 20°C -də suda diffuziya əmsalları

Makromolekulun adı	Molekul kütləsi	D , sm^2/san
Qemoqlobin	68000	$6,9 \cdot 10^{-7}$
Kollagen	345000	$6,9 \cdot 10^{-8}$
Katalizator	250000	$4,1 \cdot 10^{-7}$
DNT	60000000	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Aydındır ki, tarazlıqda olan sistemin bütün oblastlarının elektrokimyəvi potensialları eynidir. Əgər hər hansı sistemdə başlanğıc anda elektrokimyəvi potensial qeyri-bircinsdirsə bu sistemdə sistemi tarazlığa gətirməyə çalışan kütlə, istilik və elektrik yükü seli yaranacaqdır. Beləliklə, oblastlarının strukturları eyni olan sistemdə heç bir oblast üstünlük təşkil etmir, bir sözlə təbiət fəza qeyri-bircinsliyini qəbul etmir. Sadə halda, əgər sabit temperaturda və təzyiqdə sistemdə konsentrasiya qradient varsa, zaman keçdikdə həll olan maddə bütün həcm boyu bərabər paylanacaqdır. Məsələn, bir stəkan suya bir damcı rəngli mürəkkəb tökül-sə, o zaman keçdikcə həcmə bütün hissələrinə yayılacaq və

nəhayət bütün su rəngli olacaqdır. Burada eyni zamanda iki proses baş verir: təmiz su olan yerdə onun elektrokimyəvi potensialı mürəkkəb olan oblastdakından böyük olduğu üçün su molekulları mürəkkəb olan oblasta, mürəkkəb olan yerdə isə mürəkkəbin elektrokimyəvi potensialı təmiz su olan yerdəkindən böyük olduğundan onun molekulları su çox olan oblasta tərəf hərəkət edəcəklər.

Qeyd etmək lazımdır ki, diffuziya ilə osmos arasında sıx asılılıq mövcuddur. Həllolan maddə (mürəkkəb) təmiz su istiqamətində hərəkət edə bilmir (su ilə mürəkkəb arasındakı arakəsmə imkan vermədikdə), o təmiz su olan oblasta yayıla bilməyəcəkdir. Lakin su özünün elektrokimyəvi potensialının qradiyenti hesabına mürəkkəb olan oblasta nüfuz edəcəkdir və onun hər iki oblastdakı konsentrasiyalarının bərabərləşmək prosesi baş verəcəkdir. Əgər su istiqamətlənən oblastın (mürəkkəb olan oblastın) həcmi məhduddursa, onda su bu oblasta daxil olduqda suyun osmotik təzyiği artacaqdır və bu da suyun sonrakı hərəkətini dayandıracacaqdır. A.Eynşteyn 1905-ci ildə Broununun müşahidə etdiyi suda həll olmuş maddələrin hissəciklərinin xotik, qeyri-requlyar hərəkətlərinin (Broun hərəkəti) səbəblərini istiliyin molekulyar-kinetik nəzəriyyəsinə əsaslanaraq izah etdi. O, eyni zamanda göstərdi ki, diffuziya və osmos hadisələri ümumi bir fiziki prinsipə əsaslanırlar.

Qeyd edək ki, ideal qaz da Fik qanununa tabedir. Lakin burada diffuziya hərəkətini konsentrasiyanın qeyri-bircinsliliyi (qradiyenti) ilə deyil, parsial təzyiqlərin qradiyenti ilə əlaqələndirmək daha əlverişlidir.

Asanlıqla göstərmək olar ki, qaz qarışığında i -ci komponentin kimyəvi potensialının kiçik artması ($\Delta\mu_i$) parsial təzyiğin ΔP_i dəyişməsi ilə

$$\Delta\mu_i = \frac{RT\Delta P_i}{P_i} \quad (10.73)$$

kimi ifadə olunur. Burada P_i -parsial təzyiqdır, (10.73)-dən

göründüyü kimi, bu ifadə kimyəvi potensialın Fik qanununu çıxartdıqda istifadə olunan ifadəsi ilə analojidir (burada konsentrasiya əvəzinə parsial təzyiq götürülür). (10.73)-dən istifadə edərək qazlar üçün Fik qanununun modifikasiya olunmuş ifadəsini alırıq:

$$J_i = -\frac{A}{d} \omega \Delta P_i \quad (10.74)$$

Baxılan bu qanunauyğunluqlar qanda qaz mübadiləsi proseslərini başa düşməyə imkan verir.

Orqanizmdə qida maddəsinin «yanması» prosesi toxumalara kəsilməz olaraq oksigen və qida maddəsinin verilməsini, karbon qazının (CO_2) və işlənmiş məhsulların isə uzaqlaşdırılmasını tələb edir. Bəzi maddələrin köçürülməsi metabolik reaksiyalarla əlaqədardır. Lakin qaz mübadiləsi təmiz diffuziya vasitəsilə özbaşına gedir – qaz təzyiq çox olan oblastdan kiçik olan oblastlara gedir.

Ağ ciyərdə oksigenləşmiş qan toxumalara arteriyalar vasitəsilə, oksigensizləşmiş qan isə venalarla ürəyə qayıdır. Oksigenin toxumalara özbaşına diffuziya etməsi üçün qazın ağ ciyər alveollarındakı parsial təzyiqi arterial qandakı parsial təzyiqindən, bu təzyiq isə öz növbəsində oksigenin toxumadakı təzyiqindən böyük olmalıdır. Doğrudan da, bu təzyiqlər uyğun olaraq 105 (ağ ciyər), 100 (arteriya) və 40 (toxuma) *mm.c.s.* bərabərdirlər. Karbon qazının təzyiqi isə toxumada vena kapillyarlardakından, vena kapillyarlarda isə ağ ciyərdəkindən böyük olmalıdır. Bu təzyiqlərin qiymətləri toxumada 60 *mm.c.s.*, venada 47 *mm.c.s.*, ağ ciyərdə isə 36 *mm.c.s.* olur. Beləliklə, oksigen ağ ciyər → qan → toxuma, karbon qazı isə toxuma → qan → ağ ciyər istiqamətində kimyəvi potensialın azalması istiqamətində diffuziya hərəkətində olurlar. Əslində isə nəfəs alma prosesi bu sadələşdirilmiş diffuziya sxemindən daha mürəkkəbdir. Oksigen və karbon qazı qanda sadəcə olaraq həll olurlar, onlar qanın tərkibində olan hemoqlobin tərəfindən udulurlar. Hemoqlobin xüsusi hüceyrələrdə – eritrositlərdə yerləşirlər. Hər bir

eritrosit hüceyrəsinin $3 \cdot 10^{-10}$ q hemoqlobini olur. Oksigen və karbon qazları eritrosit hüceyrəsinin membranından sərbəst keçirlər.

Ağ ciyəərə daxil olan hava bronx sistemindən keçərək alveola çataraq kiçik qan damarlarına toxunurlar (ağ ciyər kapillyarı ilə). Kapillyarların en kəsiyində yalnız bir eritrosit olur. «Nəfəs alma» səthinin sahəsi təqribən $100 m^2$ olur. Fik qanununa görə mübadilə sahəsi böyük olduqda diffuziyanın effektliliyi artır. Ona görə də eritrositlər ağ ciyəərdə az müddətdə qalırlar. Kapillyarların en kəsiyi çox kiçik olduğundan eritrosit onun divarları ilə çox sıx kontaktda olur və oksigeni istifadə edən, karbon qazını isə ayıran toxumalara çox yaxın olur. Diffuziyanın böyük olması üçün bəzi hallarda membranın səthinin sahəsini süni olaraq artırırırlar.

Molekulların membranlardan keçməsinin digər mexanizmləri də mövcuddur. Diffuziyanın spesifik xüsusiyyətlərindən biri odur ki, onu tədqiq edərkən sistemdə hansı proseslərin baş vermədiyini əvvəlcədən söyləmək olur. Əgər, məsələn, sabit temperatur və təzyiqdə maddə konsentrasiyanın kiçik qiymətləri olan oblastdan böyük olan oblasta köçürülsə, onda, aydındır ki, bu proses diffuziya ola bilməz, çünki $T=const$, $P=const$ olduqda konsentrasiya qradientinin əksinə maddənin köçürülməsi üçün metabolik iş görülməlidir. Ona görə hər hansı bir metabolik «nasos»-un mövcudluğunu qəbul etməliyik. Köçürülmə prosesini metabolik enerji sərf etməklə baş verən «aktiv» və elektrokimyəvi potensialların qradienti hesabına (konsentrasiya, təzyiq, yük və s.) baş verən «passiv» köçürülmələr kimi iki qrupa bölmək olar. Qeyd edək ki, orqanizmin aktiv köçürülmə olan hissələrində çoxlu miqdarda mitoxondrik və $ATF \rightarrow ADF$ reaksiyasını təmin edən fermentlər olur.

XI FƏSİL

Kalorimetriya

§ 11.1. Biokimyəvi reaksiyaların istilik effektləri

Bioloji sistemlərin öyrənilməsində kalorimetriya metodu geniş tətbiq sahələrinə və yüksək həssaslığa malikdir. Aktiv əzələlərdə və hiss liflərində udulan və ayrılan istiliyin ölçülməsində kalorimetriya metodunun böyük rolu olmuşdur.

Biokimyəvi sistemlərin kalorimetrik tədqiqlərində temperatur qeyd ediciləri kimi əsasən termocütlərdən və ya termobatareyalardan istifadə olunur. Kalorimetrik ölçülər əsasən aşağıdakı iki üsuldan biri ilə aparılır. Birinci üsulda bilavasitə temperaturun özü və adiabatik şəraitdə istilik selinin yaranması ilə əlaqədar olaraq onun dəyişilməsi ölçülür. İkinci üsulda sistemə daxil olan və ya sistemdən çıxan istilik selinin zamana görə inteqralı qeydə alınır.

Adiabatik kalorimetriya metodunda bir-birindən tam təcrid olunmuş iki kameradan istifadə olunur. Hər bir kamerada termocütün və ya elektrik qızdırıcısının bir ucu yerləşir. Bu kameralardan biri müqayisə kamerası rolunu oynayır, digər kamerada isə tədqiq olunan obyekt yerləşir. Bu sistemin köməyi ilə müqayisə kamerası ilə reaksiya gedən kamera arasında temperaturlar fərqi təyin olunur. Temperaturlar fərqiindən istifadə edərək bu və ya digər kamerada elektrik qızdırıcısının işini idarə etmək mümkündür. Temperaturlar fərqiinə görə entalpiyanı hesablamaq üçün reaksiya qarışığının sabit həcmdə xüsusi istilik tutumunu bilmək vacibdir. Bundan ötrü məlum həcmə temperaturunu 1K qızdırmaq üçün lazım olan elektrik enerjisini təyin etmək lazımdır. Əksər hallarda xüsusi istilik tutumu $4,184 \text{ kC} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}^{-1}$ qiymətindən kəskin fərqlənməməlidir. Bu 1 l suyun temperaturunu 1K qaldırmaq üçün lazım olan enerjiyə uyğundur. Qeyd edək ki, reaksiya qarışığının həcmi

nə qədər kiçik olarsa, kameranın özünü qızdırmağa sərf olan enerjinin miqdarı bir o qədər çox olar.

Kalorimetrləri kalibrovka etmək üçün iki növ kimyəvi reaksiyalardan istifadə etmək olar. Bunlardan biri $NaOH$ və HCl -un duru məhlullarını qarışdırıqda ani müddətdə ayrılan istilik miqdarının $\Delta H = -55,85 \pm 0,1 \text{ kC/mol}$ məlum qiymətindən istifadə etməklə, digəri isə katalizator rolunu oynayan ΔH^- ionlarının iştirakı ilə etilasetatın hidroliz reaksiyasıdır. Bu reaksiya entalpiyanın dəyişməsinin $\Delta H = -54,4 \text{ kC/mol}$ qiyməti ilə xarakterizə olunur və onun sürət sabitini ($t_{1/2}$), KOH -ın konsentrasiyasını dəyişməklə, geniş intervalda (1-dən 100 *san* qədər) dəyişmək olar.

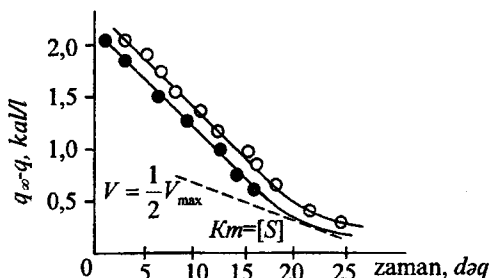
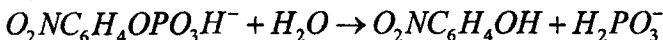
Reaksiya kamerasında (həcmi 0,1 *dl*) istilik effektlərini qeyd etmək üçün istifadə olunan 10 qaynaqlı mis-konstantan batareyasının gərginliyi təxminən 0,04 *mV/K* qədər dəyişir (məlumdur ki, müasir mikrovoltmetrlərin köməyi ilə gərginliyi 0,1 *mkV* dəqiqliyi ilə ölçü aparmaq mümkündür). Əgər baxılan reaksiya entalpiyanın dəyişməsinin 50 *kC/mol* qiyməti ilə xarakterizə olunursa, onda reagentin konsentrasiyasının $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ qiymətində temperaturun ölçülməsindəki dəqiqlik $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ tərtibində olur. Bu onu göstərir ki, reagentin konsentrasiyasının 2 *mM* qiymətində reaksiyanın entalpiyası 1% dəqiqliyi ilə ölçülə bilər. Nəzəri olaraq kalorimetrdə temperaturun dəyişməsinə həcm deyil, yalnız molyar konsentrasiyanın dəyişməsi müəyyən edir. Təcrübə isə göstərir ki, reaksiya həcmi nə qədər böyük olarsa, kameranın özünün və termocütlərin qızması ilə əlaqədar istilik itkilərinə edilən düzəliş kiçik olur.

Kalorimetrik tədqiqatlar entalpiyanın ölçülməsi ilə yanaşı tarazlıq sabitinin hesablanması üçün də istifadə olunur. Bu halda udulan və ya ayrılan istilik reaksiyanın gedişinin zamandan və ya reagentlərin konsentrasiyasından asılılığını

izləmək üçün istifadə olunur. Bu hallarda kalorimetr əsasən analitik cihaz kimi istifadə olunur. Məsələn, makromolekul məhlulunun liqandla titrlənməsi zamanı istiliyin dəyişməsi liqandla makromolekul arasında baş verən qarşılıqlı təsirin intensivliyi ilə mütənasib olur. Ayrılan və ya udulan istiliyin liqandın konsentrasiyasından asılılığını qurmaq olar və alınan nəticələri spektrofotometrik məlumatlarda olduğu kimi analiz etmək olar. Təbiidir ki, istənilən tədqiqat işində müxtəlif metodlardan istifadə olunması tədqiqat obyektində proseslərin başa düşülməsində olduqca faydalıdır. Mümkün olan metodlardan yalnız birindən istifadə etməklə müəyyən bir xassəni aşkar etmək olar.

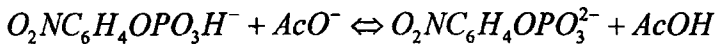
Reaksiyanın gedişinin fasiləsiz zamandan və ya reagentlərin konsentrasiyadan asılılığını izləməyə imkan verən metodlar, aydındır ki, ayrı-ayrı nümunənin analizinə əsaslanan metodlardan böyük üstünlüyə malikdir. Kalorimetriyə əksər sistemlər üçün fasiləsiz ölçülər aparmağa imkan verir. Klinik və toksikologik analizlər üçün xüsusi kalorimetrlər hazırlanmışdır. Bu kalorimetrlər optik metodla reaksiyanın gedişini izləmək mümkün olmayan hallarda olduqca faydalıdır. Kalorimetrdə reaksiyalar müxtəlif bufer mühitlərində öyrənilir. Belə bufer mühitləri tədqiq olunan proses haqqında əlavə informasiya almağa imkan verir. Biokimyəvi reaksiyaların tədqiqində əsasən iki növ bufer məhlullarından istifadə olunur: fosfat və tris (hidroksimetil) aminometan. Onlardan birincisinin ionlaşma entalpiyası çox kiçikdir; belə ki ikinci protonun bağlanması pK -sı $\Delta H = -3,43 kC/mol$ qiymətinə uyğun olduğu halda, protonun tris-bufer tərəfindən bağlanması istiliyi isə $\Delta H = -47,45 kC/mol$ qiyməti ilə xarakterizə olunur. Belə kiçik və böyük istilik ionlaşmasına malik olan buferlərdə reaksiyanın gedişini izləyərək ionlaşma dərəcəsinin dəyişməsini müəyyən etmək olar.

Biokimyəvi reaksiyaların tədqiqi üçün istifadə olunan ən əlverişli kalorimetrlər Bazel və Styurtevantın yaratdıqları kalorimetrlərdir. Bu kalorimetrlərdə signalı qeydə almaq üçün ilk dəfə elektron qurğusundan istifadə olunmuşdur. *n*-nitrofenilfosfatın müxtəlif şəraitdə hidroliz reaksiyasını tədqiq edərək Styurtevant istilik effektini ölçmüşdür. Təcrübənin nəticələri şəkil 11.1-də göstərilmişdir. *pH* -ın kiçik qiymətlərində reaksiya əsasən aşağıdakı kimi gedir.



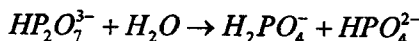
Şək.11.1. *n*-nitrofenilfosfatın hidroliz prosesində ayrılan istiliyin kinetik asılılığı $[S_0]=0,43mM$, $pH=5,27$; ●-kalorimetr A; ○ -kalorimetr B

Bu reaksiya üçün $25^\circ C$ -də $\Delta H = -26,28 \text{ kC/mol}$ -dur. Bu reaksiya həmçinin asetat buferində *pH* -ın müxtəlif qiymətlərində (3,62-5,85) tədqiq olunmuşdur (şəkil 11.2).



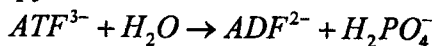
prosesi üçün $\Delta H = -11,3 \text{ kC/mol}$ və $pK = 5,4$. Asetatın dissosiasiya entalpiyasını ($\Delta H = -0,38 \text{ kC/mol}$) nəzərə almamaq olar.

Styurtevant yuxarıda alınan qiymətləri pirofosfatın hidroliz prosesinin

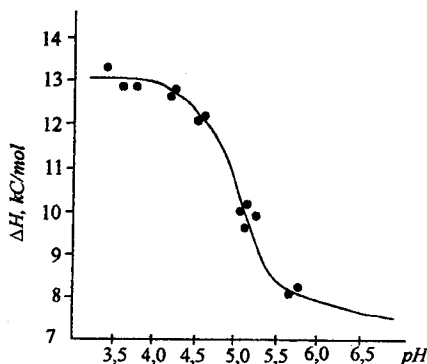


entalpiyası ilə ($pH=7,3$ qiymətində) müqayisə etmişdir. Bu proses üçün $\Delta H = -24,27 \text{ kC/mol}$ qiyməti alınmışdır.

Buna çox yaxın qiymət



prosesi üçün də alınmışdır.



Şəkil 11.2. 25 °C-də *n*-nitrofenilfosfatın hidroliz istiliyinin *pH*-dan asılılığı

Termodinamik parametrlərin ölçülməsindəki çətinliklərə baxmayaraq, bu parametrlər reaksiyaların molekulyar mexanizmini müəyyən etmək üçün olduqca vacibdir. Gibbs enerjisini həmişə tarazlıq ölçülərinin köməyi və $\Delta G^0 = -RT \ln K$ münasibətinə görə hesablamaq olar. Standart entalpiyanın dəyişməsinin qiymətini müxtəlif temperaturlarda tarazlıq ölçmələrindən istifadə edərək Gibbs-Helmholts düsturundan

$$\frac{(\partial \Delta G/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

və ya ona ekvivalent Vant-Hoff düsturundan

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$$

hesablamaq olar və ya bilavasitə kalorimetrik ölçmələrin-dən almaq olar. Hər iki halda standart termodinamik para-metrlərin standart hala aid olduqlarına əmin olmaq lazımdır. Reaksiyada entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

düsturu ilə təyin olunur.

Prosesin molekulyar mexanizminin müəyyən edilmə-sində istilik tutumunun də-yişməsini bilmək olduqca vacib-dir. Vant-Hoff düsturunda $\ln K$ -nin $1/T$ -dən asılılıq qrafiki o temperatur intervalında xəttidir ki, bu temperatur interva-lında ΔH^0 temperaturdan asılı olmasın. Makromolekulların iştirakı ilə sulu məhlullarda mürəkkəb reaksiyaların gedişi zamanı, adətən, sistemin istilik tutumu dəyişir.

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (11.1)$$

münasibəti göstərir ki, sabit təzyiqdə prosesin gedişi zamanı entropiyanın dəyişməsi $\ln K$ -nin $1/T$ -dən qeyri-xətti asılı-lığına səbəb olur. İstilik tutumu ilə entropiya arasında əlaqə §2.11-də verilmişdir. Xüsusi istiliyin dəyişməsini sadə bir misalda izah etmək olar. §2.10-da qeyd edildiyi kimi, zülalın qeyri-polyar qrupunun hidrofob mühitdən su fazasına keçidi artan hidrofob səthdə su molekullarını immobilizasiyası hesabına entropiyanın azalmasına gətirib çıxarır. Temperatu-run artması ilə hidrofob səthdə su molekullarının strukturu dəyişir (su «əriyir»). Deməli, əgər reaksiya (daxilimolekulyar qeyri-polyar qrupun su mühitinə keçməsi) daha yüksək temperaturda baş verirsə, onda entropiyanın qiy-mətcə dəyişməsi az olacaqdır. Entropiyanın dəyişməsi isti-lik tutumunun dəyişməsi ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır.

$$T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (11.2)$$

Entalpiya sərbəstlik dərəcələrinə görə paylanır. İstilik

tutumu isə sərbəstlik dərəcələrinin sayı ilə əlaqədardır. Reaksiyanın gedişi zamanı istilik tutumunun dəyişməsi bir çox hallarda entropiya və entalpiyanın dəyişməsi hesabına kompensasiya effektlərinin yaranmasına gətirir ki, bunun da nəticəsində Gibbs enerjisi təxminən sabit qalır.

Molekulyar qarşılıqlı təsir zamanı istilik tutumunun dəyişməsinə (11.1) düsturundan istifadə edərək kalorimetrik ölçülərə görə təyin etmək olar və ya ümumiləşmiş Gibbs – Helmholtz tənliyindən

$$T_1\Delta G^0(T_2) - T_2\Delta G^0(T_1) = \\ = \Delta H(0)(T_1 - T_2) - T_1T_2\Delta C_p \ln(T_1/T_2) \quad (11.3)$$

istifadə edərək hesablamaq olar. Burada $\Delta H(0)$ - mütləq sıfırda entalpiyanın hipotetik dəyişməsidir.

Cədvəl 11.1

25°C- də biokimyəvi reaksiyaların gedişi zamanı istilik tutumunun dəyişməsi

Sistem	$\Delta C_p,$ $C \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Ürəyin laktatdehidrogenazası+NAD ⁺ (bağlanma)	-351
Avidin+biotin	-1004
α -xemotripsinin (pH7) açılması	+12887
Aldolaza+heksitol-1,6 difosfat (bağlanma)	-1715
Lizosimanın (pH7) açılması	+6527
Hemoqlobinin S jəlatinləşməsi	-837
Flagellinanın polimerləşməsi	-12719

Zülalların iştirakı ilə gedən reaksiyalarda ΔC_p -nin ti-pik qiymətləri (cədvəl 11.1) göstərir ki, zülalların açılması ΔC_p -nin böyük müsbət qiymətlərinə gətirir ki, bu da hidrofob qrupların su əhatəsinə çıxması ilə əlaqədardır. Bundan fərqli olaraq liqandların bağlanması ilə əlaqədar olan əksər proseslər ΔC_p -nin mənfi qiymətlərinə gətirir. Bu, daha sıx strukturun əmələ gəlməsi hesabına su ilə kontaktda olan səthin azalması ilə izah olunur. Məsələn, nukleotidlərin

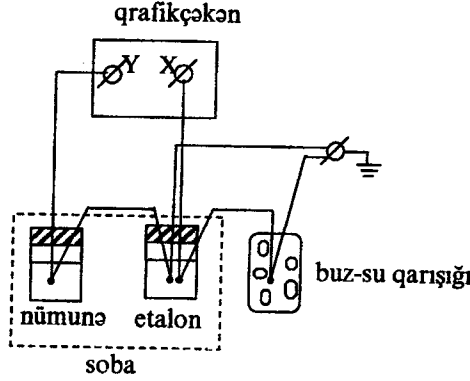
miozinə birləşməsi hesabına nəinki entalpiya, həmçinin istilik tutumu da kəskin azalır ($\Delta C_p = -1,4 \text{ kC} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

(11.1) və (11.2) tənliklərindən alınır ki, temperaturun artması ilə ΔC_p -nin müsbət qiyməti ΔH və ΔS -in artmasına gətirir. Odur ki, temperaturun dəyişməsi ilə entropiya və entalpiyanın dəyişmələri bir-birini qarşılıqlı kompensasiya edə bilərlər. Bunun nəticəsində Gibbs enerjisinin dəyişməsi üçün kifayət qədər sabit qiymət alınır. Məsələn, 273,15K temperaturda *ADF*-nin miozinlə birləşməsində $\Delta H = -57,1 \text{ kC/mol}$ və $\Delta G^0 = -33,58 \text{ kC/mol}$, 285,15K temperaturda isə $\Delta H = -73,1 \text{ kC/mol}$ və $\Delta G^0 = -33,21 \text{ kC/mol}$ olur. Bu kompensasiya effekti müxtəlif temperaturlarda standart entropiyanın müxtəlif dəyişmələri ilə əlaqədardır: 273,15K-də entropiyanın dəyişməsi $-86,0 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 285,15K-də isə $-140,0 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ olur.

Təbiidir ki, istilik tutumunun dəyişməsi məlumatlarına görə mürəkkəb proseslər haqqında müəyyən birqiymətli nəticəyə gəlmək mümkün deyildir. Əlavə informasiya *skanedic* kalorimetrin köməyi ilə almaq olar.

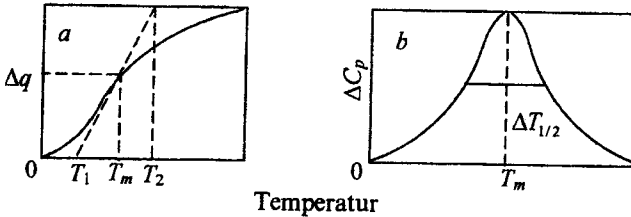
§11.2. Diferensial skanedic kalorimetr

Skandedic kalorimetrin spesifik xüsusiyyətləri ondan ibarətdir ki, tədqiq olunan material sabit sürətlə qızdırılır və temperaturun dəyişməsi qeydə alınır. Bu metodun dəqiqliyini artırmaq üçün diferensial üsuldan istifadə olunur. Diferensial üsulda tədqiq olunan materialın entalpiyasının dəyişməsi eyni enerji təsirinə məruz qalan müqayisə materialının, məsələn, həlledicinin, entalpiyasının dəyişməsi ilə müqayisə olunur (şəkil 11.2). Enerji olduqca yavaş-yavaş verilir ki, bu da bütün təcrübənin gedışı zamanı tarazlıq halının saxlanması imkan verir (şəkil 11.3 və 11.4).

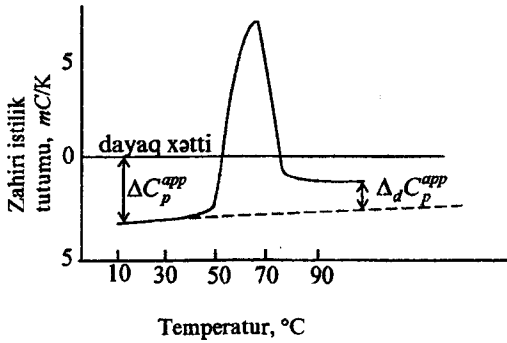


Şəkil 11.2. Diferensial skanedici kalorimetrin prinsipial sxemi

Diferensial skanedici kalorimetrlər bioloji sistemlərdə struktur dəyişmələri və faza keçidləri haqqında informasiya almaq üçün geniş istifadə olunur. Bu hadisələrin hər ikisi kristal quruluşlu bərk cisimlərin əriməsi ilə əlaqədardır. Ərimə prosesi kooperativ keçidlərin termodinamik qanunauyğunluğunu öyrənməyə imkan verən ən yaxşı prosesdir. T_m ərimə temperaturunda iki faza tarazlıqda yerləşir və kristal \leftrightarrow maye keçidinin Gibbs enerjisi sıfıra bərabərdir. T_m ərimə temperaturunda



Şəkil 11.3. Ümumi istilik tutumunun dəyişməsi baş verməyən iki hal arasında baş verən keçid prosesinin entalpiyasının artımına (a) və istilik tutumuna (b) temperaturun təsiri



Şəkil 11.4. Duru zülal məhlulunun geniş temperatur intervalında qızdırılması zamanı skanedici mikrokalorimetrdə zahiri istilik tutumunun yazılması

$$K = \frac{[m\ddot{a}y\ddot{e}]}{[kristal]} = 1 \quad \text{v}\ddot{e} \quad \Delta G^0 = -RT_m \ln K = 0$$

olur. Ərimə temperaturunda $\Delta H = T_m \Delta S$ olduğundan, ərimə istiliyi ilə ərimə entropiyası arasında əlaqə $\Delta H_f / T_m = \Delta S_f$ kimi olacaqdır. Ərimə prosesində gizlin ərimə istiliyinə bərabər olan istilik miqdarı temperaturun sabit qiymətində sistem tərəfindən udulur. Analoji proses mayenin qaz halına keçməsi prosesində də baş verir, lakin bu halda proses yüksək kooperativliyə malik olmur. Kristalın qızdırılması zamanı molekulların kinetik enerjisinin ($kT/2$) artması ərimə temperaturunda kristallik quruluşun kooperativ dağılmasına səbəb olur.

ΔS_f və ΔH_f müsbət kəmiyyətlərdir –ərimə prosesində istilik udulur. Məhlulu qızdırdıqda böyük molekullar (məsələn, zülallar və nuklein turşuları) kooperativ keçidə məruz qalırlar. Requlyar quruluşa malik olan ayrı-ayrı molekullar özlərini mikrokristallar kimi aparırlar. Makromolekulun spiralında bir hidrogen rabitəsinin qırılması digər rabitələrin qırılmasını asanlaşdırır, spiralın bir dolağının dağılması ilə bütün struktur daha labil hala keçir. Analoji olaraq,

spiral strukturunun əmələ gəlməsi kooperativ xarakterə malikdir: spiralın bir dolağı spiral quruluşlu molekulun əmələ gəlməsi üçün özek rolunu oynaya bilər.

Kristalın və ya spiral quruluşlu molekulun kooperativ əriməsi çoxlu sayda rabitələrin eyni zamanda qırılması ilə müşayiət olunur. Bu işə öz növbəsində ΔH və ΔS -in böyük müsbət qiymətinə gətirib çıxarır.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tənliyindən bilavasitə alınır ki, əgər ΔH və ΔS praktiki olaraq temperaturdan asılı olmadıqlarını qəbul etsək, onda ΔG -nin temperaturdan asılılığını $T\Delta S$ həddi müəyyən edəcəkdir. ΔS -in böyük müsbət qiymətə malik olması hesabına T_m - ə yaxın temperatur intervalında temperaturun azacıq dəyişməsi Gibbs enerjisinin böyük müsbət qiymətindən böyük mənfi qiymətinə qədər dəyişməsinə səbəb ola bilər.

Faza və struktur keçidlərinin tədqiqi müxtəlif bioloji sistemlərin quruluşu, tərkibi və xassələri haqqında informasiya almağa imkan verir. Bioloji prosesləri idarə edən belə keçidlər əksər hallarda temperaturun dəyişməsi ilə deyil ətraf mühitdəki dəyişikliklər və molekulyar qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Bu halda keçid temperaturu orqanizmin temperaturuna bərabər olur.

Şəkil 11.4-də göstərilən faza keçidinin formasını analiz etməzdən əvvəl faza keçidlərinin təsnifatını yada salaq. V fəsildə faza keçidləri şərh olunmuşdur. Bir daha xatırladaq ki, əksər hallarda faza keçidinin «növu» kimyəvi potensialın temperatura görə törəməsi ilə təyin olunur. Əgər $d\mu/dT$ sıçrayışla dəyişirsə, onda birinci növ faza keçidi, $d^2\mu/dT^2$ sıçrayışla dəyişirsə, onda ikinci növ faza keçidi baş verir və s. Yüksək tərtib faza keçidlərinin nəzəriyyəsi olduqca mürəkkəbdir. Lakin yüksək tərtib faza keçidlərinin bioloji sistemlərdə qeyri mümkünlüyünü söyləməyə heç bir əsas yoxdur.

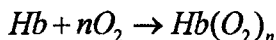
§11.3 Stexiometriyanın tədqiqi

Termodinamik məlumatlara əsaslanaraq Braun və Hill oksigenin hemoqlobinlə bağlanması reaksiyasının stexiometriyasını təyin etməyə cəhd göstərmişlər. Dəmirin miqdarının təyində analitik metodlardan istifadə edərək müəyyən edilmişdir ki, 16,7 kq zülalə hemoqlobində bir ekvivalent *gem* düşür. Hesab edilir ki, bu kütlə hemoqlobinin bir subvahidinə uyğundur, hemoqlobin özü isə belə subvahidlərin aqreqatıdır. Oliqomerin molekulyar kütləsi məlum olmamasına baxmayaraq, onun oksigenlə bağlanma stexiometriyası məlum idi. Braun və Hill kalorimetrik üsulla bir qram oksigenin bağlanmasının istilik effektinin qiymətini təyin etmişdilər. Onlar molyar entalpiyanın qiymətini isə tarazlıq sabitinin temperatur asılılığından istifadə edərək Vant-Hoff tənliyindən istifadə edərək hesablamışlar.

Braun və Hill S -ə bənzər bağlanma əyrilərini təsvir edən, məlum

$$\frac{y}{(1-y)} = K[O_2]^n$$

tənliyindən istifadə edərək



reaksiyasının oksigenin konsentrasiyasına nəzərən tərtibini müəyyən etməyə cəhd göstərmişdilər. Onlar oksigenin bağlanma reaksiyasının istilik effektini

$$\frac{q}{(g - \text{bağlanan oksigenlərin miqdarı})} = q_g$$

kimi, istiliyi (ΔH_{VH}) isə Vant-Hoff tənliyinə əsasən bağlanmanın tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığına görə hesablayaraq

$$\frac{\Delta H_{VH}}{q} = n \cdot 32$$

münasibətini almışlar. Braun və Hill müəyyən etmişlər ki, n -in qiyməti təxminən 2,3-ə bərabərdir. Sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, fizioloji şəraitlərdə bağlanma yerlərinin kooperativ qarşılıqlı təsiri zamanı hemoqlobin tetramerdir və özünə dörd oksigen molekulu birləşdirir.

Entalpiyanın Vant-Hoff tənliyinə görə hesablanmış qiyməti ilə kalorimetrik ölçülərdən alınan qiymətinin müqayisəsi bir sıra kooperativ hadisələrin təhlilində geniş istifadə olunur. Entalpiyanın bu və ya digər yolla təyin olunmuş qiymətini diferensial skanedici kalorimetrdə ölçülər aparmaqla da almaq olar.

Sistemi $T = 0$ (bərk hal) temperaturdan T' temperaturuna (maye hal) qədər qızdırdıqda entalpiyanın dəyişməsi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$H_L(T') - H_S(0) = \\ = \int_{T=0}^{T_m} C_p^S(T) dT + [H_L(T_m) - H_S(T_m)] + \int_{T_m}^{T'} C_p^L(T) dT ,$$

burada kvadrat mötərizədəki hədd – ərimə istiliyidir.

Şəkil 11.3-də faza keçidi oblastında entalpiyanın və xüsusi ərimə istiliyinin temperaturdan asılılığı verilmişdir. Bu ideal halda xüsusi istilik faza keçidindən əvvəl və sonra eyni olur. Əksər real sistemlərdə xüsusi istiliyin müəyyən dəyişməsi və onun törəməsinin temperaturdan asılılığı müşahidə olunur (şəkil 11.4).

İki $A \leftrightarrow B$ halları arasındakı keçidə baxaq. Əgər bu keçid zamanı istilik tutumunun ümumi dəyişməsi baş vermirsə, yəni keçiddən əvvəl və sonra istilik tutumu eynidirsə (şəkil 11.3), onda udulan istiliyin reaksiyasının α dərəcə-sindən asılılıq funksiyası haqqında informasiya almaq olar. Şəkil 11.3-də T_m $\alpha = 0,5$ olduqda temperaturun qiymətidir. Belə sistemlərdə kalorimetrik tədqiqatlardan alınan məlumatları analiz etmək üçün Styurtevant aşağıdakı üsulu təklif etmişdir. Temperaturun T_m qiymətində əyriyə çəkilən toxu-

nan T_1 və T_2 temperaturunu aşağıdakı kimi təyin edir:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{(T_2 - T_1)}$$

Molların sayının dəyişməsi baş verməyən proses üçün tarazlıq sabiti $K = \alpha/(1 - \alpha)$ olduğundan

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \left[\frac{1}{\alpha(1 - \alpha)} \right] \frac{d\alpha}{dT} = \frac{\Delta H_{VH}}{RT^2} \quad (11.4)$$

olar. $T = T_m$ temperaturda $\alpha = 0,5$ olduğundan Vant-Hoff tənliyinə görə hesablanmış entalpiya

$$\Delta H_{VH} = \frac{4RT_m^2}{(T_2 - T_1)} \quad (11.5)$$

Şəkil 11.3, b -də entalpiyadan temperatura görə törəmə əlavə istilik tutumunu (C_{ex}) verir. Bu istilik tutumu bezən keçidin anomal istilik tutumu adlanır. $(C_{ex})_{\max}$ $\alpha = 0,5$ qiymətinə uyğun olduğundan

$$\frac{C_{ex}}{(C_{ex})_{\max}} = 4\alpha(1 - \alpha) \left(\frac{T_m}{T} \right)^2$$

olar. Təcrübənin bütün gedişi zamanı T təxminən T_m -ə bərabər olduğundan, α -nın $\alpha \approx 0,147$ və $0,853$ qiymətlərində

də $\frac{C_{ex}}{(C_{ex})_{\max}} = 0,5$ olur.

Bu qiymətləri (11.4) tənliyinin

$$\ln \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) = \frac{\Delta H_{VH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)$$

inteqral formasında yerinə yazsaq, 350 K-nə yaxın temperaturda T_m qiymətli reaksiya üçün aşağıdakı münasibəti alarıq:

$$\Delta H_{vH} \approx 6,9 \frac{T_m^2}{\Delta T_{1/2}}$$

A və *B* halları arasında ideal kooperativ keçid üçün $\Delta H_{vH} / \Delta H_{kal}$ nisbəti çevrilən maddənin qram-ekvivalentlərinin sayına bərabər olmalıdır (ΔH_{vH} - bir kooperativ vahidə düşən molyar istilik, ΔH_{kal} - 1*q* maddəyə düşən istiliktir).

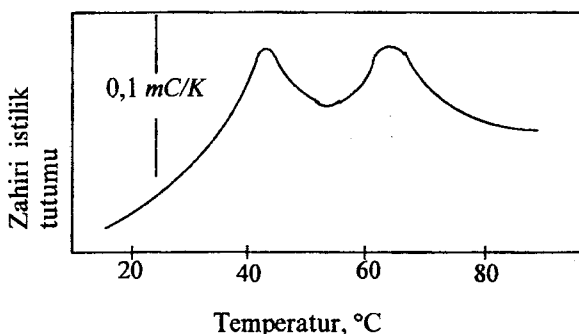
Aydındır ki, keçid nə qədər kəskin ifadə olunarsa $\Delta T_{1/2}$ də bir o qədər kiçik və deməli, qarşılıqlı təsirdə olan qruplar da o qədər çox olar.

Yuxarıda şərh olunan yaxınlaşmanın bərk cisimlərin eriməsi zamanı faza keçidlərinə tətbiqi molekullar arasında qarşılıqlı təsirin intensivliyi haqqında informasiya almağa imkan verir. Hüceyrənin lipid əhatəsində baş verən proseslərin öyrənilməsində də bu yaxınlaşma tətbiq oluna bilər. Molekuldaxili keçidləri izah etmək üçün molekulun müxtəlif hissələrinə sərbəst subvahid kimi baxılır. Bu subvahidlər strukturun spiral halından yumaq halına keçidi proseslərində qarşılıqlı təsirdə ola bilərlər. Belə proseslərin termodinamikası olduqca mürəkkəb olduğundan yalnız təxmini həllə malikdir. Lakin diferensial skanedic kalorimetrdən istifadə edərək müxtəlif bioloji sistemlərdə çox maraqlı nəticələr alınmışdır. Bu işlərdən bəzilərinin analizini verək.

Temperaturun dəyişməsi ilə təmiz zülalların məhlullarında baş verən keçidlər hansı prosesin molekulların bir mərhələdə (iki hallar arasında keçid) denaturasiya etdiyini və ya bir sıra «domenlərin» müxtəlif temperaturlarda «eridiklərini» müəyyənləşdirməyə imkan verə bilər. İki hal arasında keçid prosesinə misal olaraq qızdırılma zamanı turş mühit məhlullarında lizosimin açılma prosesini göstərmək olar (şəkil 11.4). Bütün şəraitlərdə yalnız bir keçid müşahidə olunur, ΔH_{vH} və ΔH_{kal} -in qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, molekul vahid kooperativ keçidə məruz qalır. Şəkil 11.4-dən həmçinin alınır ki, zülalın açılmış halda isti-

lik tutumu nativ haldakı istilik tutumundan böyükdür. Bu, zülalın açılmış vəziyyətdə daha çox mütəhərriyyə malik olması və su əhatəsi ilə kontaktda olan hidrofob hissələrin payının artması hesabına ola bilər.

Lizosim üçün alınan nəticələrdən fərqli olaraq, Tiktopulo və Privalov göstərmişlər ki, papainin qızdırılması zamanı keçid iki hallar arasında baş vermir. Diferensial kalorimetrik əyrilərin analizi göstərir ki, $\Delta H_{kal} / \Delta H_{VH}$ nisbəti təxminən 0,56-ya bərabərdir, deməli zülal molekulunda bir-birindən asılı omayaraq iki domen keçidə məruz qalır. Analoji nəticə pepsinogen molekulunda da müşahidə olunmuşdur. Lakin pepsinogen pepsinə keçdikdə domenlərin keçidi müxtəlif temperaturlarda baş verir (şəkil 11.5).



Şək. 11.5. Pepsinin denaturasiya prosesində udulan istiliyin kalorimetrik yazısı. Məhlulda 1,42 q/ml zülal, 5 mM natrium fosfat, 0,1 M NaCl (pH 6,5) olmuşdur

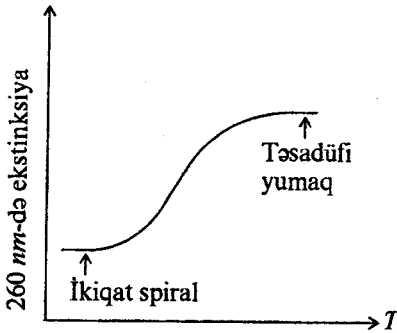
Əgər zülalda müxtəlif temperaturlarda bir neçə keçidlər baş verirsə, onda bu keçidlər ya molekulun müxtəlif hissələrinin müxtəlif temperaturlarda açılışı hesabına, ya da bütün molekulun çoxlu sayda keçidləri nəticəsində ola bilər. Kalorimetrik məlumatların dəqiq analizi bu iki mümkün halı fərqləndirməyə imkan verir.

Bir sıra mühüm bioloji proseslərdə faza keçidlərinin tədqiqində optik metodlardan da istifadə etmək olar.

DNT məhlullarında istilik faza keçidlərinin tədqiqi faydalı informasiya almağa imkan verir. Nuklein turşularının temperaturdan asılı olaraq əriməsi prosesini 260 nm-də ekstinksiyanı yazmaq üçün proqramlaşdırılmış spektrometrin köməyi ilə izləmək olar. İkiqat spiralın əriməsi (və ya açılması) iki əsaslı sistemdə xarakter hipoxrom sürüşməsinin itməsi ilə müşayiət olunur (şəkil 11.6). Quanin-sitozin (*QS*) və adenin-timin (*AT*) cütələrinin sayının nisbəti ilə ərimə temperaturu (T_m - selsi dərəcələri) arasında empirik əlaqə müəyyən edilmişdir. Hər bir ikiqat spiralda *QS*-cütündə üç hidrogen rabitəsi, *AT*-cütündə isə iki hidrogen rabitəsi mövcuddur. İstifadə olunan ifadə aşağıdakı kimidir:

$$DNT \text{ üçün } T_m = 69 + 41 f_{QS},$$

$$PNT \text{ üçün } T_m = 62 + 78 f_{QS}$$



Şəkil 11.6. 260 nm-də ekstinksiyanın artması göstərir ki, *DNT* əridikdə hipoxrom effekti olur

Burada f_{QS} - *QS* cütünün pay hissəsidir (qeyd edək ki, *PNT*-də urasil timini əvəz edir). Digər mühüm münasibət ərimə temperaturu ilə tərkib arasında tapılan münasibətdir. Bu münasibət ikiqat spiralın iki teli arasında homolojiyanı təyin etməyə imkan verir. Əgər iki qohum genlərin müqayisəsində əvəz olunmuş əsasların sayının müəyyən edilməsi tələb olunursa, onda tamamilə homoloji olan ikiqat spiralla-

rın və süni olaraq formalaşdırılmış iki *DNT* tipli ikiqat heterogen spiralların ərimə temperaturları müqayisə olunur. Müqayisə nəticəsində alınan ΔT_m (selsi dərəcələri ilə) temperatur fərqi əvəz olunan əsasların hissə payına uyğun olur.

DNT-nin iştirakı ilə bir çox proseslər ikiqat spiralın açılması və spiral strukturdan təsadüfi yumağa keçidi ilə idarə olunur. Bu proseslərə mühitin ion tərkibi güclü təsir edir. Müxtəlif mühitlərdə ərimə temperaturunun tədqiqi müxtəlif şəraitlərdə *DNT*-nin açılması üçün lazım olan enerji haqqında informasiya almağa imkan verir. Artıq məlumdur ki, *DNT*-də struktur dəyişikləri *ATF*-in hidrolizi zamanı ayrılan enerjiden istifadə edən fermentlərin köməyi ilə baş verir.

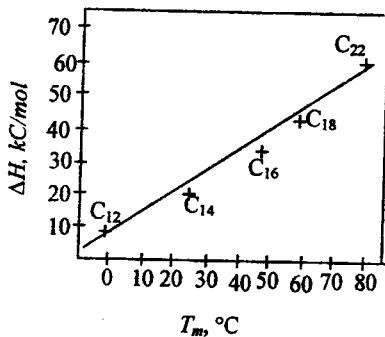
§11.4. Sulu lipid sistemlərində faza keçidləri

Skanedici kalorimetrdən istifadə edərək lipidlərin faza keçidinə çoxlu sayda tədqiqatlar həsr edilmişdir. Təmiz lipidlərin və müxtəlif hüceyrə membranlarının xassələri haqqında kifayət qədər informasiya toplanmışdır. Fosfolipidlərin bərk fazadan maye fazaya keçid temperaturunun qiyməti zəncirin uzunluğundan, doyma dərəcəsi, digər komponentlərin, xüsusən xolesterinin iştirakından asılıdır. Zəncirin uzunluğunun keçid temperaturunun qiymətinə təsiri şəkil 11.7-də göstərilmişdir.

Şəkildə verilən məlumatlar duru su suspenziyalarında yerləşən lipidlərin faza keçidlərinə aiddir.

Lipidlərin tərkibinə həm doymuş, həm də doymamış karbohidrogenlər daxil olur. Doymamış karbohidrogen zəncirləri çoxlu izomerlərə malikdirlər, az nizamlı bərk faza əmələ gətirirlər ki, bu da ərimə temperaturunun azalmasına səbəb olur. Membranlar özlərinin bir çox funksiyalarını yalnız maye halında yerinə yetirə bilirlər. Ona görə kiçik temperaturlarda yaşayan heyvanlarda doymamış karbohidrogenli lipidlərin miqdarı daha çoxdur. Məsələn, laurin turşusu-

nun (C_{12}) ərimə temperaturu 43,5 °C olduğu halda, bir ikiqat rabitəyə malik olan linderin turşusunun (C_{12}) ərimə tetperaturu təxminən 1 °C - yə bərabərdir. Heyvan təbiətli canlıların lipidlər qarışığında tez-tez rast gəlinən xolesterin isə bütün sistemin ərimə temperaturunu azaldaraq keçidin temperatur intervalını daha da genişləndirir.



Şəkil 11.7. Müxtəlif asilin qrupu fosfatidilxolillərin faza keçidlərində entalpiyanın dəyişməsinin keçidlərinin temperaturundan asılılığı

Bir sıra tədqiqatçılar göstərmişlər ki, funksional membranlar üçün onların membranlarının maye halında olması çox əhəmiyyətlidir. Bunu təsdiq edən təcrübə faktlarından zülalların lipid membranında böyük diffuziya əmsalına malik olduğunu göstərmək olar. Mikroorqanizmlərdə lipidlərin qida mühiti ilə mübadilədə olması nəticəsində və yaranan mutasiya hesabına membran lipidlərinin tərkibi dəyişir. Hər iki halda faza keçidlərinin temperaturunun azalması orqanizmlərin daha aşağı temperaturlarda yaşamasına imkan verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Д.В.Сивухин. "Общий курс физики, т. II (термодинамика и молекулярная физика), Изд. "Наука", М., 1979, 552с.
2. И.К.Кикоин, А.К.Кикоин. "Молекулярная физика", М., Физматгиз., 1963, 500с.
3. И.В.Савельев. "Курс общей физики", т. I, Механика. Молекулярная физика, Изд. "Наука", М., 1977, 416с.
4. Дж. Эдсолл, Х. Гатфренд. Биотермодинамика, Изд. "Мир", М., 1986, 296с.
5. Д.В.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, Изд. "Наука", М., 1964, 567с.
6. В.М.Əsgərov. Termodinamika və statistik fizika, BDU-nun nəşriyyatı, Bakı, 2005, 631s.
7. Э.А.Масимов, Б.Ю.Засловский, А.У.Махмудов "О гидрофобности растворов полимеров", Изд. БГУ, Баку, 1991, 59с.
8. Э.А.Масимов. "Вода и живой организм", Изд. БГУ, Баку, 2007, 106с.
9. В.Уильямс, Х.Уильям. "Физическая химия для биологов", Изд. "Мир", М., 1976.
10. С.П.Габуда. "Связанная вода, факты и гипотезы", Изд. "Наука", М., 1982.
11. Е.Ə.Мəsimov, Т.Н.Мүрсəlov. "Nüvə maqnit rezonans spektroskopiyası", BDU-nun nəşriyyatı, Bakı, 2006, 343s.
12. Л.Певзнер. "Основы биоэнергетики" Изд. "Мир", М., 1977, 310с.
13. Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин. "Термодинамика, статистическая физика и кинетика", Изд. "Наука", М., 1972, 400с.
14. А.Ленинджер. "Основы биохимии", т. I, II. Изд. "Мир", М., 1985, 731с.
15. А.Б.Рубин. "Биофизика", т. I, II. Изд. "Высшая школа", М., 1987, 662с.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz	3
Giriş	5
I Fəsil. Termodinamik anlayışlar. Temperatur.....	11
§1.1 Sistemlər və effektivlik	11
§1.2 Müxtəlif enerji formalarının qarşılıqlı çevrilmələri	12
§1.3 Komponent və faza.....	18
§1.4 Ekstensiv və intensiv parametrlər	19
§1.5 Temperatur və termodinamik tarazlıq	20
§1.6 Termoskop və temperatur nöqtələri	23
§1.7 Empirik temperatur şkalası	24
§1.8 İdeal qaz temperatur şkalası	28
§1.9 Termometrlərin növləri	33
§1.10 Beynəlxalq praktik temperatur şkalası	38
II Fəsil. Termodinamikanın qanunları	41
§2.1 Sistemin daxili enerjisi	41
§2.2 Termodinamikanın birinci qanunu	41
§2.3 Həcmə dəyişməsi zamanı görülən iş	45
§2.4 Termodinamikanın ikinci qanunu.....	49
§2.5 Entropiyanın termodinamik təyini	50
§2.6 Termodinamikanın ikinci qanununun ifadə olunma formaları	55
§2.7 Sərbəst enerji.....	57
§2.8 Entropiyanın dəyişməsinin hesablanması... ..	58
§2.9 Termodinamikanın üçüncü qanunu. Nernst teoremi	60
§2.10 Qalıq entropiya	68
§2.11 Termodinamik münasibətlər	72
§2.12 Termodinamik funksiyaların xüsusi tөрəmələri arasında əlaqə.....	76

§2.13	Maksvell münasibətlərinə görə su və digər mayelərin xassələrinin izahı.....	84
III Fəsil. İdeal qazlar		89
§3.1	İdeal qaz qanunları	89
§3.2	Qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsi və ideal qazın hal tənliyi	91
§3.3	Sonsuz kiçik proseslərə hal tənliyinin tətbiqi	95
§3.4	Makroskopik parametrlər	99
§3.5	İdeal qazın daxili enerjisi	102
§3.6	İdeal qazın istilik tutumu.....	103
§3.7	İki və çoxatomlu qazların istilik tutumu	107
§3.8	Enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanma qanunu. Çoxatomlu qazların istilik tutumu.....	109
§3.9	Hidrogenin istilik tutumu	114
§3.10	İdeal olmayan qazların istilik tutumu.....	116
§3.11	İstilik funksiyası	119
§3.12	Puasson tənliyi	120
§3.13	Politrop tənlik.....	123
§3.14	İdeal qazın müxtəlif proseslərdə gördüyü iş	125
IV Fəsil. Real qazlar		130
§4.1	İdeal qaz qanunlarından kənara çıxmalar....	130
§4.2	Van-der-Vaals tənliyi.....	135
§4.3	Real qazın izotermləri	138
§4.4	Böhran halı	139
§4.5	Van-der-Vaals izotermlərinin təcrübi izotermlərlə müqayisəsi.....	141
§4.6	Böhran halının parametrləri	144
§4.7	Real qazların daxili enerjisi. Coul-Tomson effekti	149

V Fəsil. Fazaların tarazlığı. Faza keçidləri.....	157
§5.1 I növ faza keçidləri.....	157
§5.2 Üç fazanın tarazlığı.....	167
§5.3 II növ faza keçidləri.....	168
§5.4 Çoxkomponentli sistemlər. Fazalar qaydası.....	170
VI Fəsil. Suyun strukturu və xassələri	174
§6.1 Təbiətdə suyun yayılması	174
§6.2 Suyun fiziki xassələri	176
§6.3 Hidrogen rabitəsi	180
§6.4 Suyun struktur modelləri.....	187
§6.5 Buzun strukturu	190
§6.6 Suyun strukturu və xassələrindəki anomallıqlar.....	193
§6.7 Klaster növlü hidratlar	195
§6.8 Su qeyri-adi həlledicidir	197
§6.9 Bioloji sistemlərdə suyun halı və yürüklüyü.....	204
§6.10 Canlı orqanizmlərdə "bağlı" su və narkoz	206
§6.11 Suyun dissosiasiyası	223
§6.12 Suda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları. pH şkalası	226
VII Fəsil. Məhlulların termodinamikası.....	229
§7.1 Kimyəvi potensial	229
§7.2 Parsial molyar kəmiyyətlər	232
§7.3 Zahirli molyar həcm	239
§7.4 İdeal qazların kimyəvi potensialı	242
§7.5 Kimyəvi potensial və aktivlik əmsalı.....	245
§7.6 Müxtəlif komponentlərin kimyəvi potensialları arasındakı münasibətlər.....	248
§7.7 İdeal məhlullar.....	251
§7.8 Duru məhlullar	253

§7.9	Real məhlullar. Aktivlik əmsalları.....	254
§7.10	Hidrofob maddələrin sulu məhlullarının termodinamik parametrlərinin dəyişməsi ...	257
§7.11	Qazların sulu məhlullarının termodinamik xassələri	261
§7.12	Kimyəvi potensiallar və həllolma.....	266
§7.13	İonlu məhlullar: ionların digər maddələrlə qarşılıqlı təsiri	272
§7.14	Kimyəvi potensiallar və elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi	279
§7.15	Standart element və ya müqayisə elementi	284
§7.16	Elektrokimyəvi proseslərdə görülən iş.....	285
§7.17	pH-ın təyini	286
§7.18	Elektrokimyəvi potensiallar və ionların membranlardan keçməsi	288
§7.19	Osmos. Osmotik təzyiq. Kimyəvi potensialların və molekulyar kütlələrin təyini.....	293

VIII Fəsil. Kimyəvi tarazlıq və kimyəvi reaksiyalarda Gibbs enerjisinin dəyişməsi. 302

§8.1	Kimyəvi tarazlıq.....	302
§8.2	Tarazlıq halında alınan təcrübi nəticələrə görə Gibbs enerjisinin hesablanması.....	304
§8.3	Biokimyəvi tarazlığın H^+ ionunun konsentrasiyasından asılılığı	306
§8.4	Maddələrin su ilə özbaşına gedən reaksiyaları	310
§8.5	Funksional qrupların köçürülməsi reaksiyaları.....	312
§8.6	Konsentrasiyalar qradienti, ardıcıl reaksiyalar və Gibbs enerjisi.....	314
§8.7	Le Şatelye prinsipi.....	316
§8.8	Təzyiq və temperaturun reaksiyanın tarazlığına təsiri.....	323

IX Fəsil. Liqandların termodinamikası.....	328
§9.1 Liqandların bağlanması	328
§9.2 Stexiometriyanın və assosiyasiya əmsalının təyini metodları.....	331
§9.3 Hidrogen ionlarının əmələ gəlməsi ilə dissosiasiya	335
§9.4 Çoxsaylı bağlanma yerləri. Statistik faktor.....	341
§9.5 Çoxsaylı bağlanma yerlərinin titrlənməsi zamamı aralıq halları	343
§9.6 Liqandların bağlanma probleminə ümumi yanaşma	345
§9.7 Bağlanma yerləri qarşılıqlı təsirdə olan və liqandla müxtəlif hərislik göstərən hissələrə malik olan sistemlər.....	349
§9.8 Ekvivalent bağlanma yerləri arasında qarşılıqlı təsir: kooperativ və antikoopere- rativ qarşılıqlı təsir	352
§9.9 Qazların hemoqlobinlə bağlanmasının tədqiqində konsentrasiyanın vahidinin seçilməsi: temperatur effekləri.....	354
§9.10 Homotrop və heterotrop qarşılıqlı təsir	355
X Fəsil. Sərbəst enerji, termodinamika və bioloji proseslər.....	357
§10.1 Sərbəst enerji bioloji sistemin hal funksiyasıdır	357
§10.2 Kimyəvi potensialın tam və aşkar ifadələri	363
§10.3 Molekulyar biologiyada sərbəst enerji	366
§10.4 Bioloji sistemlərdə sərbəst enerji mənbələri	372
§10.5 Bioloji tarazlıq və elektrokimyəvi potensial.....	376
§10.6 Gibbs–Donnan tarazlığı.....	382

§10.7	Osmotik təzyiq və onun bioloji sistemlərdə rolu	384
§10.8	Kimyəvi potensial və bioloji sistemlərdə diffuziya	386
XI Fəsil. Kalorimetriya		393
§11.1	Biokimyəvi reaksiyaların istilik effekti.....	393
§11.2	Diferensial skanedici kalorimetr	400
§11.3	Stexiometriyanın tədqiqi.....	403
§11.4	Sulu lipid sistemlərində faza keçidləri.....	410

257-266
 293-302.
 72-84
 57-59,
 125-149.

} 1 kopya,

Məsimov Eldar Əli oğlu, Həsənov Həsən Şirin oğlu

BİOLOJİ SİSTEMLƏRİN TERMODİNAMİKASI

Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti

418 səh., Bakı 2007.

«Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya» MMC-də çap edilmişdir

Yığılmağa verilib: 18.05.2007. Çapa imzalanıb: 01.10.2007.

Formatı: 60x84 $\frac{1}{16}$. Əla növ kağız. Rizoqraf çap üsulu.

Şərti çap vərəqi 26,1. Tirajı 300 nüsxə. Sifariş №35