

Mövzu № 1. Giriş. Biotermodinamikanın inkişaf tarixi. Temperatur.

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 metodudur.

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 oblasında ilkin tədqiqatlara 1784-cü ildə Lavuazye 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 Mayerə (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 əsaslandırmışdır. 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, yəni 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 fərqlərində baş verir, yəni 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 amerikalı 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 Arrhenius (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 msan 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 mexanizmin 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 spesifikasiyə 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 fiziologiyayın 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.

§1.5. Temperatur və termodinamik tarazlıq

Temperatur cismin qızma dərəcəsini təyin edən parametrdir. Temperatur anlayışı bizim hiss üzlərimizin vasitəsilə yaranmışdır. Hiss üzlərimiz qızmanın dərəcəsini keyfiyyətcə müəyyən etməyə imkan verir: isti, soyuq, qaynar və s. Lakin hiss üzləri subyektivdir, cismin qızmasını birmənalı təyin edə bilməz. Temperaturun kəmiyyətcə təyini hiss üzlərimizdən 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 üzlərimizin 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 yaransın. 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 reaksiyanın 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. Kontaktı 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 molekulalar 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 müəyyən olunacaqdır.

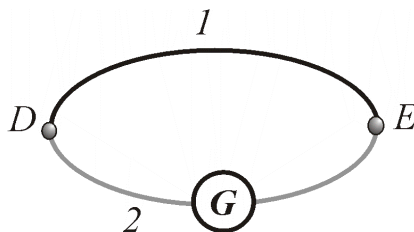
Sistemin özbaşına termodinamik tarazlıq halına gəlməsi prosesi *relaksasiya*, buna sərf olunan zaman müddəti isə *relaksasiya müddəti* adlanır. Relaksasiya müddəti dəqiq təyin oluna bilməyən anlayışlara aiddir. Onun ölçülməsində sistemin tam termodinamik tarazlıq hala gəlməsi gözlənilmir. Oudur ki, relaksasiya müddətinin təyini təxminidir. Termodinamik tarazlıq halında kontaktı 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 ki, sistemin ölçüləri azaldıqca relaksasiya müddəti də azalır. Tarazlıqda olmayan sistemi xəyalən kifayət qədər kiçik makroskopik hissələrə ayıraraq. 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 cismi 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 cismi B cismi ilə kontakta gətirək. Əgər bu halda C cisminin temperaturu dəyişmirsə, onda deyirlər ki, A və B cisimləri eyni temperaturlara malikdirlər, əks halda onların temperaturları fərqlidir.

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

Termoskopun özünün temperaturu onun fiziki xassələrini 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 göstəriləndi kimi qalvanometrə birləşdirək. Əgər D və E birləşmə nöqtələrində naqillərin temperaturu eynidirsə, onda qalvanometr elektrik cərəyanı göstərmir. Əgər birləşmə nöqtələrindən birini qızdırsaq və ya soyutsaq, onda dövredə elektrik cərəyanı yaranır. Bu cərəyan termoelektrik cərəyanı adlanır. Müxtəlif növ naqillərin uclarının qaynaq edilməsi ilə alınan sistemə *termoelektrik cütü* və ya *termocüt* deyilir. Bütün bu növ fiziki hadisələr 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 təzyiq sabit qalır. Təcrübə göstərir ki, yalnız müəyyən temperaturda hər iki proses – ərimə və qaynama – bir-birini kompensasiya edirlər. Bu halda maye və bərk cisim faza tarazlığında 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 aralığı 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. Termometre 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, cıvə), 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 $T_{\text{яп}}$ –görə qurulurdu. Qəbul edilmişdir ki, $T_q - T_{\text{яп}} = 100^{\circ}$. Onda (1.8) düsturuna görə

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

Burada a_q və $a_{\text{яп}}$ uyğun reper nöqtələrində a termometrik parametrlərinin qiymətləridir.

Lakin sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, suyun üçlük nöqtəsi ($T_{\text{тч}}$) 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:

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

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

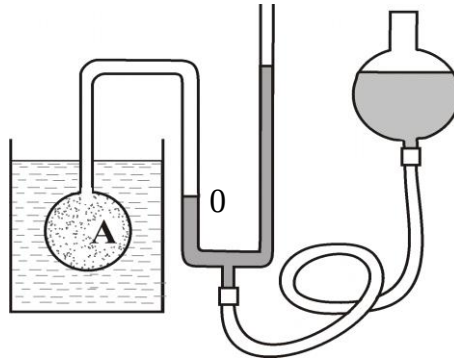
Kifayət qədər seyrəlmiş qazlara ideal qazlar kimi baxmaq olar. İdeal qazlar böyük dəqiqliklə Boyle-Mariott qanununa tabe olurlar: *verilmiş kütləli qazın V həcmi ilə onun P təzyiqinin hasilı yalnız temperaturdan asılıdır*. Bu hasil termometrik kəmiyyət, qazın özünü isə termometrik cisim kimi götürmək 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 termometrlərinin 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 termometrinin 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 termometrinin prinsipial sxemi şəkil 1.2-də göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, qaz termometrində içərisi qazla doldurulmuş sabit həcmli A balonu kapillyar vasitəsilə manometrə birləşdirilir. Ölçü zamanı balonda qazın həcmi sabit saxlamaq üçün manometrə təzyiqi elə dəyişdirirlər ki, onun sol dirşeyində 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 təzyiqin dəyişməsinə görə hesablanır. (1.11) tənliyində $T = 0$ olduqda $PV = 0$ olur. $V \neq 0$ olduğundan $T = 0$ temperaturda qazın təzyiqi $P = 0$ olur.

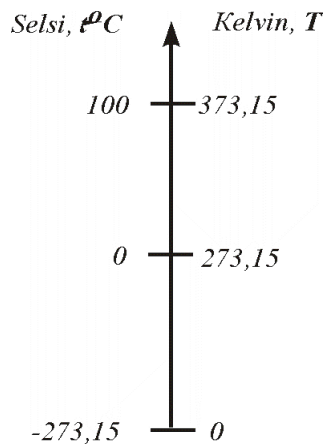
$T = 0$ temperaturu mümkün ola biləcək ən aşağı temperatur hesab edilir və bu temperatur *mütləq sıfır temperaturu* adlanır. Mütləq sıfır temperaturunun dəqiq isbatı termodinamikanın ikinci qanununa əsaslanır.

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 (buxarlanma 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 bərki- yir.

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



Şəkil 1.3. Selsi və Kelvin şkalaları arasında əlaqə

nöqtələrinə görə qurulur. Selsi şkalası mütləq şkaladan sıfırın vəziyyətinə görə fərqlənir. Bu şkalalar arasında əlaqə şəkil 1.3-də göstəriləndi kimi. 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:

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

burada P_0 və V_0 qazın $t = 0^{\circ}\text{C}$ temperaturunda təzyiq və həcmdir, α -sabit əmsal olub, ədədi qiymətcə 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 qaldırdıqda 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 düşmürlər. 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 olmayaraq onlar Boyle-Mariott qanununa tabe olmur. Bu o deməkdir ki, yuxarı temperaturlarda qaz termometrleri temperaturu təyin etmək üçün yaramırlar. Qaz termometrleri həmçinin aşağı temperaturlar üçün də yararsızdırlar, çünki kifayət qədər aşağı temperaturlarda bütün qazlar kondensasiya olunurlar. Aşağı təzyiqdə heliumla doldurulmuş qaz termometri vasitəsilə ölçülə biləcək ən aşağı temperatur 1K -nə 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, $4 \div 1338\text{ K}$ (qızılın bərkimə temperaturu) temperatur oblastında mütləq temperatur şkalası qaz termometri ilə qurulur.

§ 1.9. Termometrlerin növləri

Termometrlerin aşağıdakı növləri mövcuddur: qaz termometrleri; maye (əsasən civə) termometrleri; müqavimət termometrleri; termocütlər. Qaz termometrleri haqqında yuxarıda məlumat verilmişdir. İndi maye, müqavimət və termocüt müqavimətləri haqqında qısa məlumat verək. Maye termometrleri çox da böyük dəqiqliyə malik deyildirlər. Bəzi səbəblərdən maye termometrleri fiziki tədqiqatlarda az tətbiq olunur. Aşağı temperaturlarda mayenin xassəsinin dəyişməsi, yuxarı temperaturlarda isə şüşənin yumşalması hesabına maye termometrleri kifayət qədər aşağı və yuxarı temperaturlarda tətbiq oluna bilmirlər. Maye termometrleri -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 termometrleri 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 kapilyarda 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 mayelər 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 mütənasib dəyişir.

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

və ya

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

Burada R_0 - °C -də, $R - t$ temperaturda naqilin müqavimətidir. Naqilin temperaturunu bir dərəcə qaldırıqda müqavimət artımının ($\Delta R = R - R_0$) naqilin °C -dəki müqavimətinə ($R_0 - a$) olan nisbətə α -kəmiyyəti naqilin müqavimətinin temperatur əmsalı adlanır. Otaq temperaturuna yaxın temperaturlarda əksər metallar üçün bu əmsal 0,4%-ə bərabərdir.

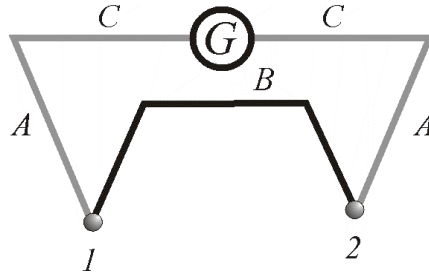
Metalların müqavimətinin temperaturdan xətti asılılığı yalnız təxmini ödənilir. Xüsusən aşağı temperaturlarda kənara çıxma daha çox özünü göstərir. Ona görə də müqavimət termometri qeyri-xətti şkalaya malikdir və daimi qaz termometrinə görə dərəcələnməyə ehtiyacı olur.

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 dəmirlə 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 sxeminə, 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 yarımkeçirici maddələrin elektrik müqavimətinin temperaturdan asılılığına əsaslanmışdır. Onlarda termometrik cisim yarımkeçiricilərdir (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 yarımkeçirici 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 termometrindən 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÷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 ucları xüsusi qurğu vasitəsilə qaynaq edilir (şəkil 1.4). Şəkil 1.4-də göstərilən termocüt termometri diferensial termocüt termometri adlanır. Əgər qaynaq uclar (şəkil 1.4-də 1 və 2 uclar) müxtəlif temperatura malikdirsə, onda termocüt dövrəsində elektrik cərəyanı yaranır.



Şəkil 1.4. Diferensial termocüt: *A* və *B* termocüt yaranan 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 dərəcələndir. Termocütün dərəcələnməsi qaz və maye termometrinin köməyi ilə aparılır.

Termocütlər həm əlvan, həm də qeyri-əlvən metallardan hazırlanır. Qeyri-əlvən 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).

Əlvən 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 $4 \div 300$ K-nə qədər) çox böyük dəqiqliklə (bir çox hallarda $\pm 0,01$ °C dəqiqliyi ilə) temperaturu ölçmək mümkündür. Termocüt termometrləri kiçik temperatur fərqlərini ölçmək üçün ideal cihazlardır. Onların köməyi ilə bir çox hallarda temperatur fərqlərini $\pm 0,001$ °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 sıfıra bərabər olur. Bu da termocütün həssaslığının azalmasına səbəb olur. Məsələn, aşağı temperatur oblasında ən çox işlədilən mis-konstantan termocütünün həssaslığı otaq temperaturunda təxminən 40 ; 90 K-də təxminən 17 ; 20 K-də isə 5 mV/K olur.

1000 °C və ondan yüksək temperaturları ölçəndə başlıca çətinlik yüksək temperaturlara davam gətirən termocütlərin olmasıdır. Kifayət qədər yüksək temperaturlarda 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 üzləşir. 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.

Mövzu № 2. Termodinamikanın qanunları.

Termodinamikanın qanunları

§2.1. Sistemin daxili enerjisi

İxtiyari cismin daxili enerjisi onu təşkil edən hissəciklərin – molekulların, atomların, atom nüvələrinin və s. xaoslu 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 cisimlər 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.

§2.2. Termodinamikanın birinci qanunu

Termodinamikanın birinci qanunu enerjinin saxlanması qanununun 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' iş 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' iş görür. Nyutonun üçüncü qanununa görə qaz da öz növbəsində porşen üzərində $A = -A'$ iş 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 $1q$ suyu $19,5$ -dən $20,5^{\circ}\text{C}$ -yə kimi qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarı qəbul olunur. Təcrübi yolla müəyyən edilmişdir ki, 1 kalori $4,184 \text{ C}$ -a ekvivalentdir. Deməli, 1 C $0,24$ kaloriyə ekvivalentdir. $I = 0,24 \text{ C} / \text{kal}$ 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 funksi-yası deyildirlər. Bu kəmiyyətlər sistemin bir haldan digər hala hansı yolla keçməsinə asılıdırlar. Odur ki, sistemin verilmiş halında onun istilik miqdarı ehtiyatına və görülən iş ehtiyat işə malik olduğunu söyləmək olmaz. Beləliklə, ΔU - daxili enerjinin dəyişməsinə, $\Delta'Q$ və $\Delta'A$ 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:

$$\begin{aligned} \int_1^2 d'A &= A_{12} \\ \int_1^2 d'Q &= Q_{12} \end{aligned} \quad (2.8)$$

(2.8) ifadəsində A_{12} -cismin 1 halından 2 halına keçməsi prosesində gördüyü iş, Q_{12} - bu proses zamanı cismin 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. Həcmə dəyişməsi zamanı görülən iş

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 təzyiq qüvvəsidir. Təzyiq 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 daşıdığına inanmaq üçün daha bir misala baxaq. Maye və ya qaz mühitində yerləşən ixtiyari formalı bərk cisim götürək (şəkil 2.2).

Mühit bərk cismin bütün nöqtələrdə eyni P təzyiqi göstərir. Tutaq ki, cismin həcmi elə 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 iş 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 həcm V_1 -dən V_2 -yə qədər dəyişməsi zamanı görülən iş

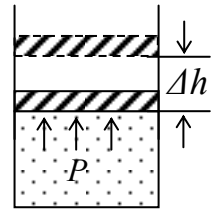
$$A_{12} = P(V_2 - V_1) \quad (2.13)$$

olar. Əgər həcmnin dəyişməsi zamanı təzyiq sabit qalmırsa, onda (2.13) düsturunu tətbiq etmək üçün həcm 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

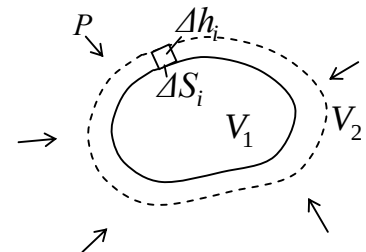
$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.14)$$

integralını hesablamaq lazımdır.

(2.14) integralının hesablanması yalnız təzyiqin 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 $P = P(V)$



Şəkil 2.1. Qazın genişlənməsi



Şəkil 2.2. Bərk cismin həcmnin genişlənməsi

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 göstərildiyi 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.

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 görülən

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

iş A işindən böyük olur.

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 görülən iş ədədi qiymətcə əyri ilə məhdudlanan sahəyə (şəkildə xətlənmiş) bərabərdir.

Onu da qeyd edək ki, P, V müstəvisində çəkilən əyrilərin 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:

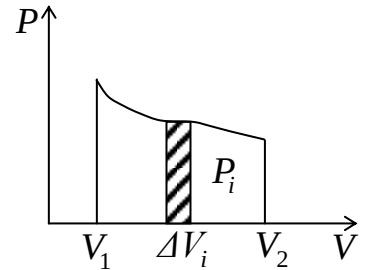
$$dQ = dU + PdV \quad (2.17)$$

Bioloji sistemlərdə termodinamikanın I qanunu

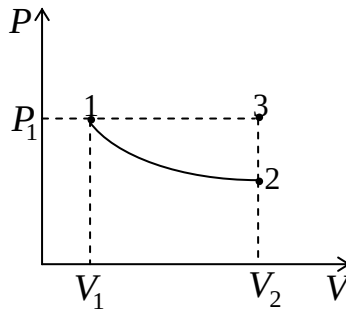
$$dQ = dU + PdV + dA_{max} \quad (2.18)$$

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

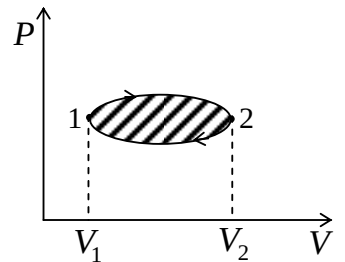
Termodinamikanın I qanununun təcrübi yoxlanması xüsusi kalorimetrlərdə aparılmışdır. Metabolizm proseslərində, buxarlanmalarda, ifraz məhsulları ilə birlikdə ayrılan istilik miqdarı ölçülmüşdür. Məlum olmuşdur ki, orqanizmdə ayrılan istilik miqdarı qida maddələri ilə udulan enerjiyə tam uyğun gəlir.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



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



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



Şəkil 2.5. P, V müstəvisində izotermik dairəvi proses

deyildir.

§2.4. Termodinamikanın ikinci qanunu

Termodinamikanın ikinci qanunu çoxlu sayda təcrübi faktlara əsaslanaraq yaranmışdır: bütün sistemlərdə öz- başına 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 parametrlər 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 gəlməsini təyin etmir.

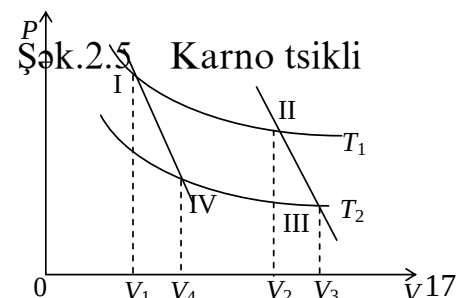
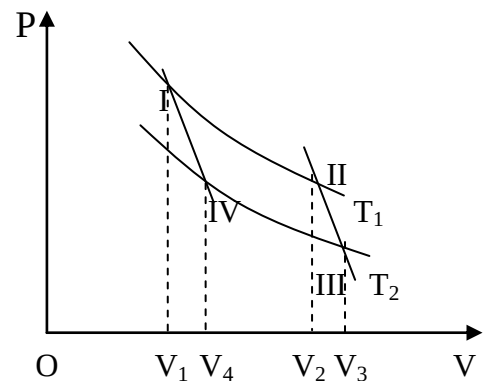
İntuitiv olaraq hiss olunur ki, entropiya sistemin hal funksiyası olmalıdır. Həmçinin yuxarıdakı mülahizələrdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, sistemin halının özbaşına dəyişməsi kriteriyası olaraq Q istiliyi ola bilər. Nəhayət, Klauzius prinsipini yada salaq: «Sistemin üzərində iş görmədən istilik özbaşına 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 parametrlər kimi Q istiliyi və T temperaturu ilə təyin olunmalıdır.

§2.5. Entropiyanın termodinamik təyini

Entropiyanın termodinamik mənasını müəyyən etmək məqsədilə Karno tsiklinə baxaq (şəkil 2.6). Bu tsikl dörd mərhələdən ibarətdir: 1) izotermik genişlənmə, 2) adiabatik genişlənmə, 3) izotermik sıxılma, 4) adiabatik sıxılma. Karno tsiklinə işçi maddə, qaz, istilik mühərrikin və s. xarici mühit kimi qəbul olunur.

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



Şəkil 2.6. Karno tsikli

1-ci mərhələ: I halında yerləşən qaz Q_1 istilik miqdarı olaraq T_1 temperaturda döən izotermik genişlənərək I halından II halına keçir. Bu halda qaz xarici mühit üzərində A_1 işi görür. İdeal qazın döən 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 döən adiabatik genişlənərək 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 döən izotermik sıxılaraq 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 döən adiabatik sıxılaraq 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 tsikldə görülmüş 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 yazsaq. 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 $\sum \frac{Q_{\text{AİQH}}}{T} = 0$ olur. Xatırladaq ki,

$\oint d(funksiya) = 0$ şərtini ödəyən funksiya sistemin hal funksiyasıdır. Deməli, döən prosesdə 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. döən

proseslərin f.i.ə.-dan kiçikdir, yəni (реалдјнм яјян процес) $\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ (идеалдјнм процес) (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 (dönən proses) qaydır.

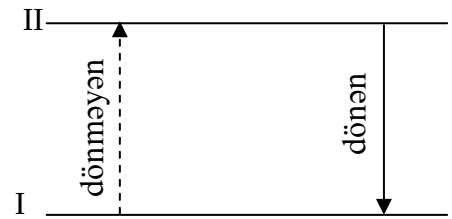
İkinci keçidin baş verdiyi müddətdə sistem ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirdə olur və $\int_{II}^I dQ_{dön}/T$ sonlu qiymət alır. Bu tsiklik proses üçün onun dönməzliyi nəzərə alaraq (2.26) tənliyini tətbiq etsək,

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

bərabərsizliyini alırıq.

Dönməyən proses zamanı sistem ətraf mühitdən izolə 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 $dQ_{dön}/T$ funksiyasının qiyməti azalsın. Bu isə öz növbəsində onu göstərir ki, $dQ_{dön}/T$ 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 izolə etmək mümkün deyildir, lakin təcrübənin xətası daxilində buna yol vermək olar. Ümumi mənada biz hesab edirik ki, Kainat izolə edilmiş sistemdir. Buradan alınır ki, özbaşına dəyişmənin kriteriyası $\int dQ_{dön}/T$ kəmiyyətinin maksimuma yaxınlaşmasıdır. Sistemin halının dəyişməsi zamanı entropiyanın dəyişməsi $\int dQ_{dön}/T$ kəmiyyəti ilə təyin olunur.

Daxili enerjiden (U), entalpiyadan (H) fərqli olaraq entropiyanın (S) vahidi sadəcə 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.



Şəkil 2.7. Dönən və dönməyən proseslərin xəyali sxemi

Fənnin adı: Biotermodinamika

Mövzu № 3. Entropiya. Qalıq entropiya.

§2.7. Sərbəst enerji

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 təzyiq 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 göründüyü kimi, sabit temperaturda Gibbs enerjisinin ΔG artımı entalpiyanın və entropiyanın uyğun olaraq ΔH və ΔS artımlarından asılıdır. Bioloji sistemlərdə həcm və təzyiq 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 təzyiq və temperaturda $\Delta G < 0$ olması prosesin özbaşına getdiyini 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-getmədiyini 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 dönən proseslə əvəz etmək olar ki, yekunda yenə də 323,15 K temperaturda 2 mol su alınar. Soyuq su çox kiçik sürətlə dönən qızdırılır, isti su isə dönən 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 ümumiləşdirsək

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

alar. 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 dəyişməsinə 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 isə 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.

§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 alına bilmədiyindən onu termodinamikanın üçüncü qanunu adlandırırlar.

Nernst teoremi iki hissədən ibarətdir. Birinci hissədə göstərilir ki, *temperatur mütləq sıfıra yaxınlaşdıqda entropiya müəyyən sonlu limitə yaxınlaşır*. Odur ki, mütləq sıfır temperaturunda cismin entropiyasından danışmaq olar. Bu müddəanın trivial olmadığını döən proseslər üçün entropiyanın termodinamik təyini 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 sıfıra 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 sıfıra 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 sıfıra 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 axırıncı 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 enerjinin mümkün olan ən kiçik qiymətini alır. Əgər cismin enerjisində 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. Mütləq sıfır temperaturunu almaq mümkün deyil, yalnız ona asimptotik yaxınlaşmaq olar.

Bu nəticə termodinamikanın üçüncü qanununun təriflərindən biridir. Əslində Nernst öz prinsipini bu şəkildə ifadə etmişdir.

Bu nəticənin doğruluğunu yoxlamaq üçün kifayət qədər təcrübi işlər aparılmışdır. Aşağı temperatur almaq üçün ən müasir metod adiabatik maqnitizləşdirmə metodu hesab olunur. Bu metoddan 0,3 K-dən aşağı temperatur almaq üçün istifadə olunur. Bu metodla $\sim 10^{-6}$ K-ə qədər yaxınlaşmaq mümkün olsa da, 0 K almaq mümkün olmamışdır. Sual oluna bilər ki, bəlkə müasir metodlar mütləq sıfır temperaturu almağa imkan vermir? Bu suala cavab vermək üçün bunun tərsini, yəni temperaturu mütləq sıfır olan cismin olduğunu fərz edək. Həmin cisimdən Karno tsiklinə soyuducu 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).

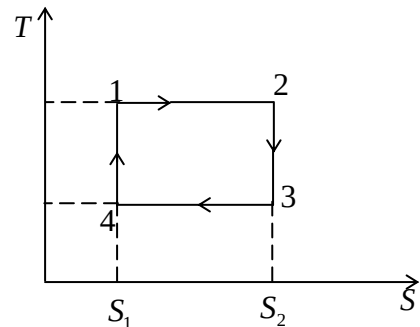
$$1 \rightarrow 2 \text{ izotermik prosesdə } \Delta S_{12} = \frac{AQ_{12}}{T_1}$$

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

$3 \rightarrow 4$ adiabatik prosesdə $\Delta S_{34} = 0$ ($3 \rightarrow 4$ izotermik sıxılma prosesi $T_2 = 0$ halında getdiyindən üçüncü qanuna görə həm də adiabatikdir).

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

Onda tam bir tsikldə entropiyanın dəyişməsi



Şəkil 2.8. T , S müstəvisində Karno tsikli

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

olar. Digər tərəfdən, məlumdur ki, istənilən dairəvi tsikldə $\Delta S = \oint \Delta S = 0$ olmalıdır. Beləliklə, bir tərəfdən alınır ki, entropiyanın dəyişməsi sıfıra bərabərdir, digər tərəfdən sonludur. Bu isə 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 maşının faydalı iş əmsalı $\eta=1$ olardı. Bu isə termodinamikanın ikinci qanununa ziddir.

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

Əgər şərtləşsək ki, tarazlıqda olan istənilən sistemin mütləq sıfır temperaturda entropiyası sıfıra 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) integrallamaq 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

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

olacaqdır.

Əgər maddəni ərimə temperaturundan T_2 temperaturuna kimi qızdırsaq entropiyanın sonrakı artımı

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

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) tənliliklərindəki 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, məhlullarda entropiyanın dəyişməsinin

konsentrasiyadan asılılığını 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 $40,88 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ -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 alırıq.

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 olmur. 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.

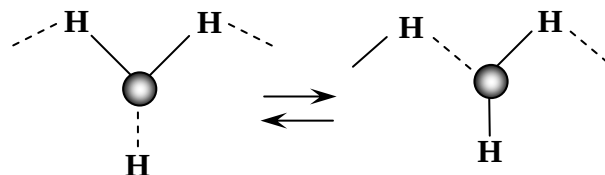
Buna oxşar nəticələr o hallarda da alınır ki, kristalda "donmuş" qeyri-nizamlılıq halları mövcud olsun. Kristalda "donmuş" qeyri-nizamlılıq o zaman yaranır ki, maddənin kristal hala keçmə prosesi kifayət qədər yavaş sürətlə getmir.

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 mayelərə nəzərən 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 molekulunun

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 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 kC·mol⁻¹ enerji sərf olunur. 6 kC 38 kC-un ~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 paylanmasını şəkil 2.9-daki kimi təsəvvür etmək olar:

O-H hidrogen rabitəsinin uzunluğu 0,177 nm, həmin atomlar arasında kovalent rabitənin uzunluğu 0,099 nm-dir. Sxemdən göründüyü kimi, hidrogen atomlarının nüvələri bir növ rabitəni digər növlə dəyişdirə bilirlər. Bu prosesin tezliyi 10¹¹san⁻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 məhdudiyyət var. Bu məhdudiyyət 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 · 2^{2N} = (3/2)^N və



Şəkil 2.9. Buz kristalında hidrogen və kovalent rabitələrin paylanması

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

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 itələnir, yəni su molekulları qeyri-polyar qrupları xoşlamırlar. Bu hadisə “hidrofob effekt” adlanır. Hidrofob effektin varlığı hesabına qeyri-polyar qruplara malik olan molekullar elə 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 -in 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 göstərirlər 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.

Fənnin adı: Biotermodinamika

Mövzu № 4. Komponent və faza. İntensiv və ekstensiv parametrlər.

§1.3. Komponent və faza

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 ikifazalı 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 sistemində yalnız bir faza mövcud olur. Kiçik yağ damcılarının suda emulsiyasına ikifazalı sistem kimi baxmaq lazımdır; belə sistem dayanıqlı olmur: yağ damlaları birləşərək suyun səthində yağ təbəqəsi yaradırlar, nəticədə sistemin ikifazalı olması tam aydın görünür. Bəzən yağın suda uzun müddət dayanıqlı olan emulsiyasını düzəltmək mümkün olur: bu halda yağ və su fazalarını ayıran səth olduqca böyük olur və səth enerjisi sistemin ümumi enerjisinə nəzərə cəpəq dərəcədə pay verir. Biz bu hala baxmayacağıq. Sistemdə fazaların yalnız təzyiq, temperatur, həcm və tərkiblə müəyyən olunduğunu qəbul edəcəyik. Bu həlda 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 məhlulda dörd növ ion var, lakin onlar iki komponentə uyğundur, çünki $[Na^+]=[Cl^-]$ və $[Mg^{2+}]=[SO_4^{2-}]$ (kvadrat mütərizə ilə ionların konsentrasiyası işarə olunmuşdur). Bir növ ion komponent sayıla bilməz, çünki onu digər ionun iştirakı olmadan nə sistemə 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 sistemə baxaq. Əgər bizi sistemin ölçüsü yox, yalnız onun kimyəvi tərkibi maraqlandırırsa, 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 fərqin varlığı aydın olur. Verilmiş tərkibli sistemdə sistemin ölçüləri ilə düz mütənəşib 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.

Fənnin adı: Biotermodinamika

Mövzu № 5. Faza keçidləri. Gibbsin fazalar qaydası.

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 alırıq. 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

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T, P, n_2}, \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{T, P, n_1} \quad (5.2)$$

fazaların kimyəvi 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 $n_1 + n_2 = \text{const}$ 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 kimyəvi potensialı böyük olan fazadan kimyəvi 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 kimyəvi potensialları bərabər olur.

Beləliklə, parametrlərin uyğun bərabərləşmə proseslərində istilik seli üçün temperaturun, qaz seli üçün təzyiqin 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

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1(P, T) &= \mu_2(P, T) \end{aligned} \quad (5.5)$$

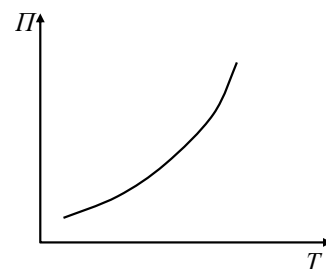
olar.

Bu ifadə, prinsipcə, kimyəvi potensialın ifadəsində arqumentin 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) və molyavr entropiyaya (S_M) bərabər olan törəmələri

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P &= -S_M \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T &= V_M \end{aligned} \quad (5.6)$$



Şəkil 5.1. Tarazlıq əyrisi.

faza keçidində sıçrayışla (I fazanın molyar həcmi və molyar entropiyası II fazanın molyar həcminə və molyar entropiyasına bərabər olmurlar) dəyişirlər.

$$\begin{aligned} V_M^I &\neq V_M^{II} \\ S_M^I &\neq S_M^{II} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Belə keçidlər I növ faza keçidləri adlanırlar. Faza keçidi sabit temperaturda baş verdiyindən məlum $dS = dQ/T$ düsturundan molyar keçid istiliyi (q) üçün

$$q = T(S_M^{\text{II}} - S_M^{\text{I}}) \quad (5.8)$$

alırıq. Bu ifadədən görünür ki, $S_M^{\text{II}} - S_M^{\text{I}} \neq 0$; $S_M^{\text{II}} \neq S_M^{\text{I}}$ şərti $q \neq 0$ şərtinə ekvivalentdir. Beləliklə, I növ faza keçidləri həcmın sıçrayışla dəyişməsi və istilik udulması və ya ayrılması ilə müşayiət olunurlar. Belə keçidlərə cisimlərin aqreqat hallarının dəyişməsi (qaynama, ərimə və s.) misal ola bilər.

Faza keçidi əyrisində bir nöqtədən ona yaxın digər nöqtəyə keçdikdə (5.5) ifadəsinə görə

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P) \quad (5.9)$$

olar.

Təzyiqin asılı olmayan dəyişən, lakin temperaturun funksiyası olduğunu qəbul edib, (5.9) ifadəsinin hər iki tərəfini temperatura görə diferensiallasaq:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT} \quad (5.10)$$

alırıq. (5.10) ifadəsində (5.6) düsturundan istifadə etsək, faza keçidi əyrisinin diferensial tənliyini alırıq.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_M^{\text{II}} - S_M^{\text{I}}}{V_M^{\text{II}} - V_M^{\text{I}}} \quad (5.11)$$

(5.8) ifadəsindən istifadə etməklə bu tənliyi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_M^{\text{II}} - V_M^{\text{I}})} \quad (5.12)$$

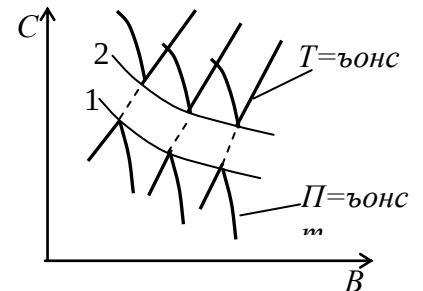
kimi yazmaq olar. Bu tənlik Klapayron–Klauzius tənliyi adlanır. Klapayron–Klauzius tənliyi tarazlıq əyrisi üzrə temperaturun dəyişməsi ilə təzyiqin dəyişməsini ifadə edir. Bu düsturu aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_M^{\text{II}} - V_M^{\text{I}})}{q} \quad (5.13)$$

Bu düstur təzyiqin 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 $V_M^{\text{II}} > V_M^{\text{I}}$ olduqda $dT/dP > 0$ və $V_M^{\text{II}} < V_M^{\text{I}}$ olduqda $dT/dP < 0$ olur. Başqa sözlə, həcmın artması ilə gedən proseslərdə keçid temperaturu təzyiq artdıqca artır (məs., mayelərin qaynaması) və əksinə, həcmın azalması ilə gedən proseslərdə isə keçid temperaturu təzyiqin artması ilə azalır. Alınan nəticələr Le-Şatelye prinsipi ilə tam uyğunluq təşkil edir. Məsələn, öz doymuş buxarı ilə tarazlıqda olan mayeyə baxaq. Təzyiq artdıqda qaynama temperaturu artmalıdır. Bu halda buxarın bir hissəsinin mayeyə çevrilməsi hesabına təzyiq azalır, yəni sistem onu tarazlıqdan çıxaran təsire 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 keyfiyyətcə nəzərdən keçirək. Şəkil 5.2-də S, V müstəvisində hər iki faza üçün izobarlar və izotermilər göstərilmişdir. Göründüyü kimi, 1 əyrisini təşkil edən nöqtələrdə faza keçidi baş verir. Entropiya və həcm sıçrayışla dəyişir (qırıq xətlər) və 2 əyrisində II fazanın izobar və izotermiləri başlayır. 1



Şəkil 5.2. S, V müstəvisində izobarlar və izotermilər

və 2 əyriləri arasında S və V -nin qiymətlərinin qadağan olunmuş zonası yerləşir.

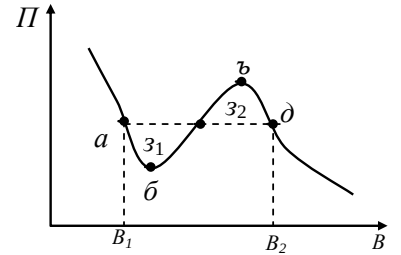
Konkret Van-der-Vaals qazı modeli üçün S, T və P, V diaqramlarında I növ faza keçidinə baxaq. Məlumdur ki, Van-der-Vaals tənliyi

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4.1)$$

müəyyən yaxınlaşmada eyni zamanda maddənin həm qaz, həm də maye halını xarakterizə edir. Bu tənliyin izotermi şəkil 5.3-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



Şəkil 5.3. Van-der-Vaals izoterm

$$A = \int_{abcd} PdV_M = F_M^I - F_M^{II} \quad (5.15)$$

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

$$\int_{abcd} PdV_M = P(V_M^{II} - V_M^I) \quad (5.17)$$

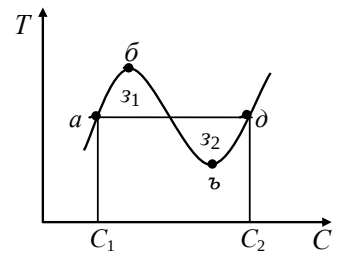
alırıq. Göründüyü kimi, Van-der-Vaals əyrisi boyu inteqral ad izobarının altında yerləşən aV_1dV_2 düzbucaqlısının sahəsinə bərabər olur. Bu o deməkdir ki, z_1 və z_2 sahələri bir-birinə bərabərdir.

Beləliklə, P, V diaqramında həcmnin ($V_M^{II} - V_M^I$) sıçrayışını müşahidə edirik.

İndi isə maddənin maye haldan qaz halına keçidinə (Van-der-Vaals qazı üçün) T, S müstəvisində baxaq. Bu müstəvidə keyfiyyətcə 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 olduğunu göstərək. Entalpiyanın (H) diferensialının

$$dH = TdS + VdP \quad (5.18)$$

ifadəsindən göründüyü kimi, izobarik proseslərdə sistemə gətirilən istiliyin miqdarı dQ onun dəyişməsinə bərabərdir. Ona görə də 1 mol qaz üçün $abcd$ izobari üzrə Q



Şəkil 5.4. T, S müstəvisində Van-der-Vaals izotermi

$$Q = \int_{abcd} TdS_M = H_M^{II} - H_M^I \quad (5.19)$$

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

$$\int_{abcd} T dS_M = T (S_M^H - S_M^I) \quad (5.21)$$

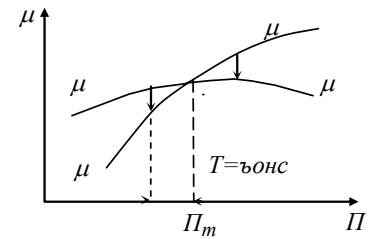
alırıq. Son nəticə göstərir ki, $abcd$ izobarının altındakı sahə adS_1S_2 düzbucaqlısının sahəsinə bərabərdir. Beləliklə, biz T, S müstəvisində I növ faza keçidi zamanı (mayenin qaz halına keçdiyi halda) entropiyanın $(S_M^H - S_M^I)$ sıçrayışını müşahidə edirik.

Nəhayət, $\mu_1(T, P)$ və $\mu_2(T, P)$ əyrilərinin $T = \text{const}$ və ya $P = \text{const}$ 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 $T = \text{const}$ olduqda $\mu_1(P)$ və $\mu_2(P)$ əyriləri şəkil 5.5-də göstərildiyi kimi olurlar.

Əyrilərin kəsişmə nöqtəsinin absisi (P_T) verilmiş T temperaturunda faza keçidində təzyiqin qiymətini göstərir. Tarazlıq halı termodinamik potensialın minimumuna uyğun olduğundan, təzyiqin $P > P_T$ 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.



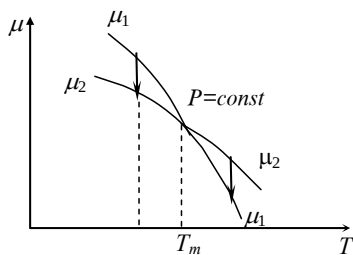
Şəkil 5.5. Fazaların kimyəvi potensiallarının təzyiqdən asılılığı

Beləliklə, sistemin təzyiqi artdıqda molyar həcmi böyük olan faza molyar həcmi kiçik olan fazaya keçir ki, bu da təzyiqin 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.



Şəkil 5.6. Fazaların kimyəvi potensialının temperaturdan asılılığı

Kimyəvi potensialların $P = \text{const}$ halı üçün $\mu_1(T)$ və $\mu_2(T)$ qrafikləri şəkil 5.6-da göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, I fazanın molyar entropiyası II fazanındakından böyükdür.

Əyrilərin kəsişmə nöqtəsinin absisi verilmiş təzyiqdə faza keçidinin temperaturunu verir. Keçid 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.

$$q = T(S_M^I - S_M^{II}) > 0, \quad (5.24)$$

yəni 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, yəni 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_t) 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 sıfıra bərabər olur.

§ 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

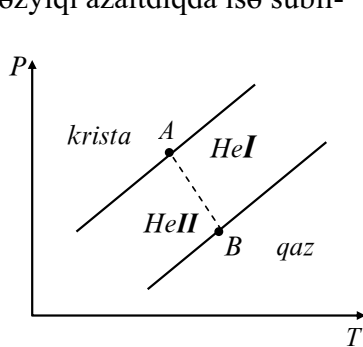
$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T) \quad (5.26)$$

tənliyi ilə xarakterizə olunur. Əgər bu əyrilər (P_0, T_0) nöqtəsində kəsişirlərsə, onda bu nöqtədə

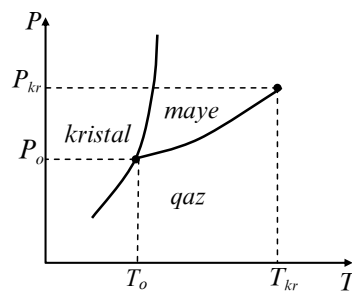
$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0) = \mu_3(P_0, T_0) \quad (5.27)$$

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, təzyiqin $P < P_0$ qiymətlərində buz qızdırıldıqda birbaşa buxar halına keçir, yəni sublimasiya edir. Temperaturun $T < T_0$ qiymətlərində təzyiqi artırırdıqda buz əriyir, təzyiqi azaltdıqda isə sublimasiya edir.



Şəkil 5.8. Maye heliumun faza diaqramı.



Şəkil 5.7. Bərk, maye və qaz fazalarının tarazlıq əyriyyələri
qaz helium heç bir vaxt eyni zamanda tarazlıqda olmurlar (şəkil 5.8).

Heliumun hal diaqramındakı AB əyrisi onun normal (HeI) və ifratəxici (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 ayrılır, 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.

Axıncı bərabərlik tarazlıq əyrisinin diferensial tənliyidir. 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. İkikomponentli binar sistemə duzun suda məhlulu misal ola bilər. Belə sistem bir fazalı (homoqen, fiziki bircinsli) iki komponentli sistemdir. Əgər məhlul doymuş məhlul olarsa və onda duzun kristalları varsa, sistem ikifazalı ikikomponentli 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 paragrafın nəticələrini ümumiləşdirərək n komponentdən və r fazadan ibarət sistemin tarazlıq tənliklərini yazmaq olar. Qeyd edək ki, bu paragrafda səth enerjisinin mövcudluğu ilə bağlı səth effektlərini nəzərə almayacağıq.

Sistemin mexaniki tarazlığı (fazalar arasındakı sərhədin dəyişməzliyi) bütün fazalarda təzyiqin 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 təzyiq, temperatur və n kimyəvi potensialla xarakterizə olunacaqdır. Bir komponentli sistemdə artıq bizə məlumdur ki, kimyəvi tarazlıq şərti təzyiq, temperatur və kimyəvi potensialların bərabərliyindən ibarətdir.

Aydındır ki, çox komponentli sistemdə fazaların tarazlıq şərti onların temperaturlarının, təzyiqlərinin və hər bir komponentin fazalarda kimyəvi potensiallarının bərabərliyindən ibarət olacaqdır. Tutaq ki, bütün fazalarda təzyiq 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).

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = . . . = \mu_1^r \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = . . . = \mu_2^r \\ \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = . . . = \mu_n^r \end{aligned} \tag{5.35}$$

$n(r-1)$ 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.

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

Buradan

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.

$$f = n + 2 - r \quad (5.37)$$

Aydındın 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.

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. $P_{\text{doy.}} = f_1(T)$, əgər sistemdə maye və bərk fəzalar tarazlıqdadırsa ərimə temperaturu təzyiqin funksiyası olur $T_{\text{ər.}} = f_2(P)$.

$$P_0 = f_1(T_0), \quad T_0 = f_2(P_0) \quad (5.38)$$

tənlikləri ilə təyin olunan müəyyən qiymətlər alırlar. Dörd fazanın ($r = 4$) tarazlıqda olması prinsipcə mümkündür (məsələn, maye, qaz və iki bərk fazanın tarazlığı), lakin Gibbsin fazalar qaydası belə bir tarazlığı qadağan edir.

§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 qalmaq) sistemin xassəsinin necə dəyişəcəyini bilmək böyük maraq kəsb edir. Riyazi baxımdan bu xüsusi törəmənin tapılmasından ibarətdir.

Xüsusi törəmənin tapılmasında əvvəlcə sadə misaldan 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 qalmaq V dəyişirsə, onda P -nin V -yə görə dəyişməsi

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

olur.

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

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

olur.

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 fiksə 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 əyrilərin 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 mütənəsb olacaqdır və mütənəsblik əmsalları xüsusi törəmələrlə veriləcəkdir:

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

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. Məsələn 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 diferensiallamaq olar:

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

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

Həmçinin əvvəlcə bir dəyişənə görə, sonra digər dəyişənə görə diferensiallamaq 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 konsentrasianın sabit qaldığını fərz edək. Bu halda P təzyiqi V həcmnin və T temperaturunun funksiyası olacaqdır: $P=f(V,T)$

$$dP = \left(\partial P / \partial T\right)_V dT + \left(\partial P / \partial V\right)_T dV \quad (2.71)$$

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

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

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

$$(\partial V / \partial T)_p = V/T \quad (2.73)$$

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.

Mövzu № 7. Termodinamik funksiyaların xüsusi törəmələri arasında əlaqə.

§2.12. Termodinamik funksiyaların xüsusi törəmələri arasında əlaqə

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. cütləri 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 yazı bilərik:

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

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

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

kimi yazı bilərik. (2.77) və (2.78) münasibətlərindən

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

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 təzyiq və temperatur götürülür. Canlı orqanizmlər əsasən sabit təzyiqdə fəaliyyət göstərir. Məməlilərdə həmçinin temperatur da sabit qalır. Sistemin tarazlıq halında sabit təzyiq 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 təzyiqdə gedən istənilən prosesdə entalpiyanın dəyişməsi (ΔH) bu proses zamanı udulan istiliyə bərabərdir. Bunu entalpiyanın $H = U + PV$ təyininə görə görmək olar:

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

digər tərəfdən $dU = TdS - PdV$ olduğundan

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

olar. $P = \text{const}$ olduqda $dH = TdS$ olar, yəni dönmə prosesdə 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 təzyiqdə 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. Oudur ki, biokimyəvi termodinamikada entalpiya mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Sabit təzyiqdə 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 təzyiqdəki 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 Helmholtzun sərbəst enerjisi. Helmholtzun 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 təzyiq və entropiyanın Helmholtz 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 təzyiqin 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 $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ törəməsi ilə əlaqəsini tapmaq üçün V həcmində 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 sisteminə 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 məhdudiyyət qoyulur. Belə ki, tarazlıqda olan fazaların kimyəvi potensialları μ bərabər olmalıdır: μ (maye) = μ (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 istiliyinin 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 düşür.

Beləliklə, $R \ln P$ -in $1/T$ -dən asılılıq qrafikini qursaq, onda istənilən nöqtədə əyriyə çəkilən toxunan, yəni əyrinin meyli həmin temperaturda $-\Delta H_{bux}$ -ın 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 temperaturları və təzyiqləri bərabər olsun.

Əgər belə üç fazalar adi buz, su və su buxarı olarsa, onda tarazlıq halına uyğun gələn temperaturun qiyməti $0,0075^\circ\text{C}$, təzyiqin 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 təzyiqin 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 alırıq. (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 alırıq.

(2.102) tənliyi *Maksvellin ikinci münasibəti* adlanır. Bu münasibət istidən genişlənmə əmsalının qiymətini bilərək sabit temperaturda təzyiqin dəyişməsilə entropiyanın dəyişməsinə 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

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

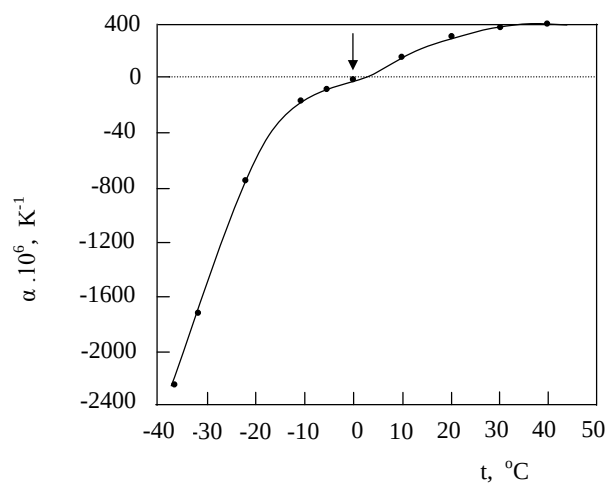
Əgər α və κ müsbətdirlərsə, onda (2.91) düsturundan alınır ki, sabit temperaturda sistemin həcmi artması ilə entropiya da artır.

Statistik nöqtəy-nəzərindən bu ağılabatandır. Ümumi halda həcm artması sistemdə mövcud ola biləcək mikrohəllərin sayını artırır, bu isə öz növbəsində entropiyanı artırmalıdır. Eynilə gözləmək olardı ki, sabit temperaturda (2.102) düsturuna görə təzyiqin artması mikrohəllərin 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 qərribə 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/κ nisbətinin qiyməti mənfidən müsbətə keçir (cədvəl 2.1).

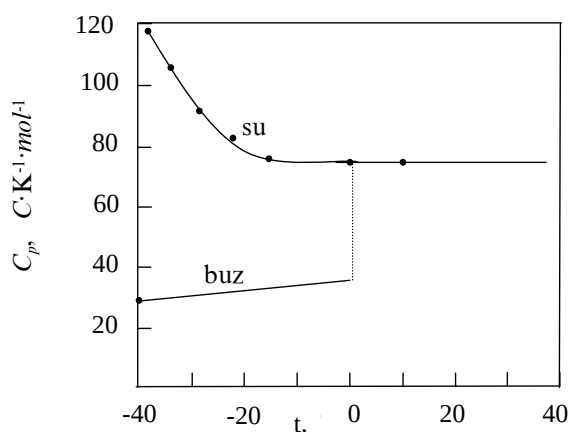
(2.102) münasibətindən görünür ki, α -nın qiymətinin mənfi olduğu temperatur oblastında təzyiqin artması ilə suyun entropiyası da artmalıdır. Molekulyar səviyyədə bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar. Qeyd edək ki, adi buzun suya nəzərən sıxlığı kiçikdir. Suyun sıxlığı 1 q/sm^3 olduğu halda buzun sıxlığı təxminən $0,92 \text{ q/sm}^3$ -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 əridildə bu nizamlı struktur dağılır, lakin lokal tetraedrik struktur qismən saxlanılır. Bu lokal tetraedrik strukturlar olduqca qeyri-rəqulyar 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 temperaturlarda mayenin genişlənməyə meyli sıxılma meyli ilə 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 1 q/sm^3 qiymətindən -35°C-dəki $0,973 \text{ q/sm}^3$ 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 $(\partial S/\partial V) = (\partial P/\partial T) = \alpha/\alpha$



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

tənliyi ilə hesablanmış qiymətləri

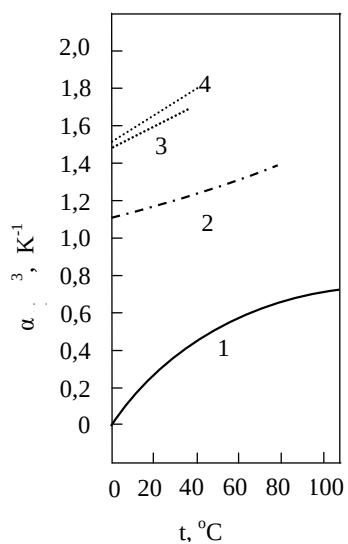
$t,$ °C	$\alpha \cdot 10^6,$ K^{-1}	$\alpha \cdot 10^{11},$ Pa^{-1}	$(\alpha/\alpha) \cdot 10^{-5},$ Pa/K
-20	-680	61,9	-11,0
-10	-215	55,5	-5,32
0	-68	51,0	-1,33
+10	+88	47,9	+1,84
+20	+207	45,9	+4,51
+30	+303	44,8	+6,76
+40	+385	44,2	+8,71
+50	+458	44,2	+10,36
+60	+523	44,5	+11,75

da olduğu kimi çalışırlar ki, daha böyük həcm tutsunlar. Təzyiqin artması belə nizamlı strukturların yaranmasına mane olur, çünki nizamlı strukturun yaranması üçün həcmnin artması tələb olunur. Beləliklə, 0-4°C intervalında sabit temperaturda təzyiqin artması ilə entropiya artır, odur ki, $(\partial S/\partial P)_T$ müsbət olur, həcmnin 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.

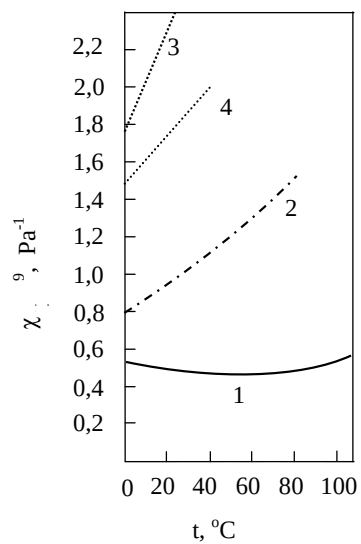
Suyun soyudulması prosesində (0°C-dən aşağı temperaturalarda) onun istilik tutumu (C_p) 0°C-dəki $76 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ qiymətindən -38°C -dəki $117 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ qiymətinə kimi artır. Müqayisə üçün deyək ki, buzun istilik tutumunun -38°C -dəki qiyməti təxminən $30 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ -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.

Adi təzyiqlərdə su və bir sıra üzvi mayelərin 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



Şəkil 2.12. Atmosfer təzyiqində 0 – 100 $^{\circ}C$ temperatur intervalında istidən genişlənmə əmsalı: 1 – su, 2 – benzol, 3 – n-pentan, 4 – dietil efiri



Şəkil 2.13. Atmosfer təzyiqində 0 - 100 $^{\circ}C$ temperatur intervalında sıxılma əmsalı: 1 – su, 2 – benzol, 3 – n-pentan, 4 – dietil efiri

100 $^{\circ}C$ -də sıxılması donma temperaturunda sıxılmasından kiçikdir. Suyun digər xassələri ilə yanaşı bu xassəsi də özünün adekvat izahını gözləyir.

VII FƏSİL

Məhlulların termodinamikası

§7.1. Kimyəvi potensial

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 -nün 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 şərtlə, 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 hasili kimi göstərmək olar: məsələn, mexaniki enerjini fdl , elektrik enerjisini Udq , maqnit enerjisini BdI (dI - 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 təzyiqə 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 Helmholtzs 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 təzyiq 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 sistemə 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 dəyişməsinə 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 həcmə 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 həcmə 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 integrallamaq 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 həcmələri dəyişməzlər

və integrallama 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 integrallasaq, 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 integrallamanı 0-dan n_i -yə qədər də aparmaq olardı. Nəticədə yenə də (7.20) ifadəsi alınardı.

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 funksiyadır, əgər onun hər bir dəyişənini ixtiyari λ vuruğuna vurduqda 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 funksiyadır.

XVIII əsrin dahi riyaziyyatçısı Leonard Eyler bircinsli funksiyalara aid olan fundamental teoremi isbat etmişdir. Eyler teoremini iki dəyişənli funksiya üçün yada salaq: buradakı mühakimələr istənilən sayda dəyişənlər üçün də istifadə oluna bilər. Eyler teoremində deyilir ki, əgər $f(x, y)$ n tərtibli bircinsli funksiyadırsa, 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, yazı 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 alınar. λ ixtiyari seçilən parametr olduğundan, $\lambda=1$ götürmək olar. Onda (7.24) və (7.21) düsturları eyni olurlar. Bununla da Eyler 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, Eyler 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

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \bigg/ \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} = -n_1/n_2 \quad (7.28)$$

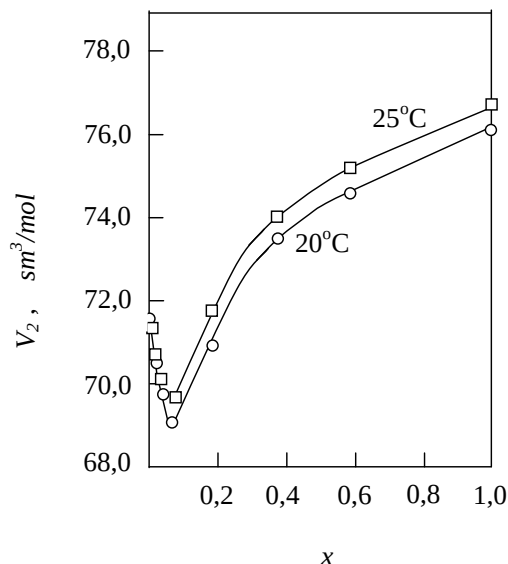
münasibətini alırıq.

(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 molekulalarının xassələri bir-birinə o qədər yaxındır ki, benzol molekulu toliol molekulunu elə «qəbul» edir ki, sanki o benzol molekuludur. Bu məhlul ideal məhlulə 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 həcmnin 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 etanoldakı $V_2^0 = 61 \text{ sm}^3/\text{mol}$, 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, propanolda propil (C_3H_7) qrupu) 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.



Şəkil 7.1. Propanol-2 -nin güman olunan molyar həcmi V_2 -nin onun molyar x hissəsindən asılılığı

Doğrudur, heç bir maddə mənfi həcm tuta bilməz, lakin parsial molyar həcmələri 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 – $8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 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 hesablama da 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. Zəhəri molyar həcm

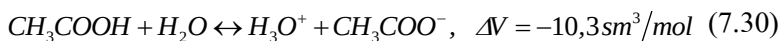
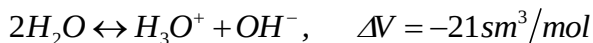
Olduqca duru məhlullarda suda həllolan maddələrin parsial molyar həcmələrinin təyininə təcrübi nəticələri əksər hallarda nisbi kəmiyyətin köməyi ilə – zəhəri molyar həcm ilə ifadə etmək əksər hallarda əlverişli olur. Zəhəri molyar həcmi əksər hallarda V_2^φ ilə işarə edirlər. Onu aşağıdakı kimi təyin edirlər; məhlulun həcmi (V) çıxmaq məhluldakı həlledicinin həcmi və bu fərq həllolan maddənin (2-ci komponentin) mollarının sayına bölünür:

$$V_2^\varphi = (V - n_1 V_1^0) / n_2 \quad (7.29)$$

Sulu məhlullarda V_2^0 baxılan təzyiq və temperaturda 1 mol suyun həcmidir. V_2^φ -nin qiymətini

həllədicinin və məhlulun sıxlığını ölçməklə hesablamaq olar. Duru məhlullarda V_2^φ -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^φ -ni təyin edib, V_2^φ -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 konsentrasiyasında alınan V_2^φ -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 həcmə azalması ilə müşayiət olunur. Məsələn, suyun özü və sirkə turşusunun sulu məhlulu üçün həcmə azalması aşağıdakı kimidir:



İon qruplarına malik olan molekullar, məsələn, aminturşuları, su mühitində su molekullarının elektrostriksiyasını yaradırlar. Cədvəl 7.1-də verilən məlumatlar bu faktın doğruluğunu təsdiq edir. Cədvəldən göründüyü 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 ilə onların yüklü izomerlərinin parsial molyar həcmələrinin fərqinə bərabərdir. İon qrupları müxtəlif sayda atomlarla ayrılan izomerlərdə ion qrupları arasındakı məsafənin artması ilə elektrostriksiyanın 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.

Mövzu № 9. İdeal qazların kimyəvi potensialı. Aktivlik.

§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) düsturunu

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 \quad (7.31)$$

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 yazı 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 müddəə 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 məhdudiyyət 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

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_1^0} \right) = RT \ln \left(\frac{0,1}{1} \right) = -5,72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

olar. Burada μ_1^0 , P_1^0 - standart halda, μ_1 , P_1 - baxılan halda uyğun olaraq kimyəvi potensiallar və təzyiqdirlər. 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

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln \left(\frac{c_1}{c_1^0} \right) = RT \ln(2,45) = +2,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

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 əmsalı

Məhlulda i -ci komponentin aktivliyi a_i bu komponentin molekulları arasında rəqəbinin n dərəcəsini xarakterizə edir. Əgər məhlulda verilmiş komponentlə hər hansı birləşmə əmələ gəlsə, onda onun aktivliyi azalır, əksinə, əgər komponentin assosiasiya dərəcəsi azalırsa, 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 parsial 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 konsentrasiyasıdır. Adətən standart halın konsentrasiyası 1 mol/l qəbul olunduğundan, sadəlik xatirinə tənlikdə c_i^0 yazılır.

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:

$$m_i = \frac{n_i}{\text{kq } H_2O} = \frac{i - c_i \text{ komponentin molları}}{55,51 \text{ mol } H_2O} \quad (7.41)$$

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 bərabədirsə, 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 diferensiallasaq,

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i \quad (7.47)$$

alırıq. (7.47)-dən (7.45)-i çıxsaq,

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (7.48)$$

alırıq.

Bu tənliyi ilk dəfə Gibbs almışdır. Adətən ona *Gibbs-Dyuyem* tənliyi deyilir, çünki bu tənlikdən ilk dəfə fransız alimi Dyuyem 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,

$$n_1 d(\ln a_1) + n_2 d(\ln a_2) = 0 \quad (7.50)$$

alırıq.

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 alırıq.

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 müşayiət 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 yazıya bilərik:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j}$$

$$\mu_k = \left(\frac{dG}{dn_k} \right)_{P,T,n_j}$$

Bu ifadələri çarpaz diferensiallasaq

$$\left(\frac{d\mu_i}{dn_k} \right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{d^2 G}{dn_i dn_k} \right) = \left(\frac{d\mu_k}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (7.53)$$

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 artırısaq, 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 yaradan 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 mütənasibdir, 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 yaxındırlar: məsələn, benzol-toluol, n -heksan- n -oktan sistemləri ideal məhlullara çox yaxındırlar. 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 dəyişməməsilə müşayiət olunmalıdır. Hər bir komponentin parsial molyar həcmi uyğun təmiz mayenin molyar həcminə bərabər olmalıdır. İdeal məhlulda komponentlər qarışdıqda 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:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = x_i \quad (7.58)$$

Burada P_i^0 təmiz i -ci komponentdən ibarət olan maddenin doymuş buxarının təzyiqidir. P_i məhlulda i -ci komponentin parsial təzyiqidir. Odur ki, həmişə $P_i > P_i^0$ olur. (7.58) münasibəti əksər real məhlullar üçün ödənilir, lakin müəyyən şərt daxilində, yəni x_i vahidə yaxın olduqda bu münasibət ödənilir. İndi duru məhlullar üçün Raul qanunu ilə Henri qanunu arasındakı əlaqəni müəyyən edək.

§ 7.8. Duru məhlullar

Henri qanunu həllolan maddəyə, Raul qanunu həll-ediciyə aiddir. Təcrübi yolla müəyyən olunmuşdur ki, duru məhlulda dissosiasiya olmayan maddələr Raul qanununa tabe olurlar: həlledicinin molyar hissəsi $x_1 \rightarrow 1$ olduqda həllolan uçuucu 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

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{a_2}{x_2} \right) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_2}{P_2^0 x_2} \right) = k \quad (7.59)$$

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 yazı 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 integralladıqdan 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 $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_2}{P_2^0} \right) = 14,4 x_2$, suyun propanolda məhlulu üçün

($x_1 \rightarrow 0$) $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{P_1}{P_1^0} \right) = 3,7 x_1$ kimi ifadələr alınır.

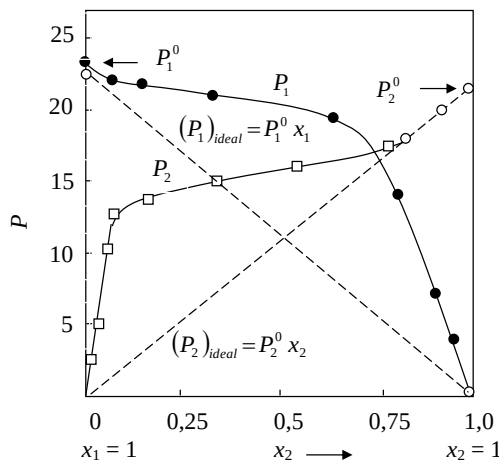
Beləliklə, hər iki halda Raul qanunundan kənara çıxma müsbətdir, yəni Henri qanununda k əmsalı vahiddən böyükdür. Belə müsbət meyletmə tərkibində alkil qrupları olan maddələrin sulu məhlulları üçün xarakterikdir və alkil qrupların sayı artdıqca bu meyletmə də bir o qədər böyük olur.

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 olmurlar: 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



Şəkil 7.1. Su-n-propil spirti sistemi üçün P, x diaqramı. Qırıq xətlər ideal məhlullara aiddirlər. $t = 25^\circ C$.

xloroform molekulu hidrogeni aseton molekulu $C-O$ 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 təyini uyğun olaraq n -propanolun olduqca 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:

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln a_2 = RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2 = \Delta G_{ideal} + RT \ln \gamma_2 \quad (7.63)$$

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 ($6,62 C \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

§ 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 həcmərin 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 məhlula 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 göründüyü 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 mənfiyyəti tədricən azalır və çox ehtimal ki, müəyyən keçid temperaturunda müsbət olacaqdır. Qaz fazasından duru məhlula 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.

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 ~ 23 °C -dən aşağı temperaturlarda 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.

Mövzu № 11 Hidrofob maddələrin sulu məhlulları.

§ 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 həcmərin 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 məhlula 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 göründüyü 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 mənfiyyəti tədricən azalır və çox ehtimal ki, müəyyən keçid temperaturunda müsbət olacaqdır. Qaz fazasından duru məhlula 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.

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 mənfiyyət 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**

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 di-gər 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 olduqca 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 molekulalı 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, məhlulda 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 $25^\circ C$ və $40^\circ C$ -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 mənfiyyəti 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 $43-44$

sm^3/mol olduğu halda, suda $32 sm^3/mol$ qiymətinə qədər azalır. Metanın CCl_4 mühitindən suya keçdikdə V_2 -nin azalması $-22,7 sm^3/mol$ təşkil edir.

Karbon qazı spesifik xüsusiyyətlərə malikdir. Onun molekulu ikili $C=O$ rabitəli xətti simmetriyaya malikdir və ($O=C=O$, $C=O$ arasında məsafə $0,116 nm$ -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 $C-O$ rabitələri ($H-O-C-OH$) 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. Güclüliyünə görə karbon turşusu qarışıqda turşusu ilə müqayisə oluna bilər ($25^\circ C$ -də $pK=3,8$).

Digər tərəfdən, adətən ölçülən dissosiasiya əmsalı

$$K_{1(karbon\ turşusu)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = 10^{-6,35}$$

tənliyi 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 həllolan 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

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln(\gamma_i c_i)_{1, doy} = RT \ln(\gamma_i c_i)_{2, doy} \quad (7.66)$$

ifadəsini yazmaq olar. Standart götürülmüş halda kimyəvi potensialın μ_i^0 qiyməti aşağıdakı misalda göstərilən üsulla təyin edilmişdir.

$25^\circ C$ 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

$$(\mu_2^A)_{\text{doy}} = (\mu_2^W)_{\text{doy}} = RT(a_2^W)_{\text{doy}} = RT(a_2^A)_{\text{doy}} \quad (7.67)$$

$$(a_2^W)_{\text{doy}} = (c_2^W)_{\text{doy}}(\gamma_2^W)_{\text{doy}} = (a_2^A)_{\text{doy}} = (c_2^A)_{\text{doy}}(\gamma_2^A)_{\text{doy}} \quad (7.68)$$

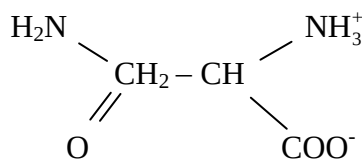
ifadələrini yazı bilərik. Burada c_i - molyar konsentrasiya, γ_i - aktivlik əmsallarıdır. Hər iki məhlulda həm a_i - nin, həm də μ_i - nin bərabər götürülməsi onu göstərir ki, hər iki məhlul üçün eyni standart hal götürülmüşdür. Bu halda standart halın təyininə duru məhlullar üçün $a_2^W = c_2^W$ qəbul etmək əlverişlidir. *L*-asparagin tipli amin turşular üçün aktivlik əmsalı konsentrasiyanın $0 \div 0,186 M$ intervalında çox az dəyişir. Odur ki, belə məhlullar üçün çox da böyük səhv etmədən $(\gamma_2^W)_{\text{doy}} = 1$ qəbul etmək olar. Analoji olaraq, *L*-asparaginin etanolunda duru məhlulu üçün $(\gamma_2^A)_{\text{doy}} = (\gamma_2^A)_{m=0}$ götürmək olar. Onda (7.68) tənliyindən $(\gamma_2^A)_{\text{doy}} = (c_2^W)_{\text{doy}} / (c_2^A)_{\text{doy}} = 8100$ alınır.

Asparaginin suda və etanolunda eyni molyar konsentrasiyalarında ($c_2^W = c_2^A$) iki duru məhlullarına baxaq. 25°C -də sonsuz az miqdarda asparagini su məhlulundan etanol məhluluna keçirək. Bu halda keçirilən asparaginin 1 moluna düşən Gibbs enerjisinin artımı

$$\Delta G = RT \ln(\gamma_2^A) = RT \ln 8100 =$$

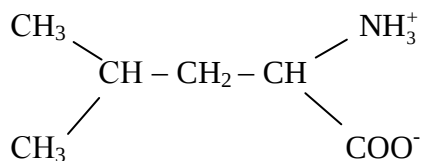
$$= 22,31 \text{ kJ} / \text{mol} = 5,33 \text{ kkal} / \text{mol}$$

olacaqdır. Gibbs enerjisinin dəyişməsinin belə müsbət böyük qiyməti əsasən elektrostatik effekt hesabına alınmışdır. Suyun dielektrik nüfuzluğu (25°C -də 78,5) etanolun dielektrik nüfuzluğundan ən azı 3 dəfə çoxdur. Asparaginin molekulunun



yüklü qrupları $-\text{NH}_3^+$ və $-\text{COO}^-$ dipol əmələ gətirirlər. Yüklərin mərkəzləri arasındakı məsafə $3 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$ olduğundan, yükün elektrostatik vahidlərdə bu dipol $3 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \approx 15 \cdot 10^{-18} \text{ sm} = 15 D$ dipol momentinə malik olur. Bundan başqa CONH_2 qrupunun yüksüz olmağına baxmayaraq güclü polyardır və $3,5 D$ dipol momentinə malikdir. Belə polyar molekula kiçik dielektrik nüfuzluğuna malik olan mühitdə Gibbs enerjisinin böyük qiyməti ilə xarakterizə olunur, su molekullarının iştirakı ilə isə onlar stabilləşirlər, 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 ($0,171 M$) asparaginin suda həllolma qabiliyyətindən bir az kiçikdir, lakin onun etanolunda həllolma qabiliyyəti $1,28 \cdot 10^{-3} M$ -a bərabərdir ki, bu da asparaginin etanolunda 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 tədqiqi 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 kristallıq 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, kristallıq 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.

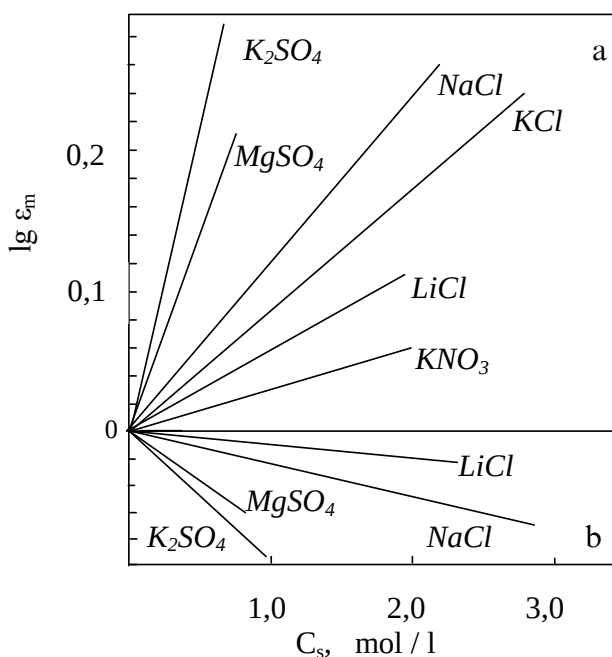
Mövzu № 13. İonlu məhlullar. İonların digər maddələrlə qarşılıqlı təsiri.

§ 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 bəsit 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 "çəkdürmə" sabiti adlanır. (7.69) tənliyindən bilavasitə görünür ki, maddənin aktivlik əmsalı γ həllolma qabiliyyətlərinin S/S_0 nisbəti ilə tərs mütənasibdir: $\gamma \sim (S/S_0)^{-1}$.



Şəkil 7.3 a) su – aseton – duz sistemi;
b) su – sianid turşusu – duz sistemi.

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 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 artırır. Adətən qazlar sudan sıxışdırılıb çıxarılır. Məsələn, oksigen üçün K_S $NaCl$ mühitində

0,14-ə, KCl mühitində isə 0,13-ə bərabərdir. 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 göründüyü 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 ($\gamma_{\pm}$) aşağıdakı tənliklə təyin olunur:

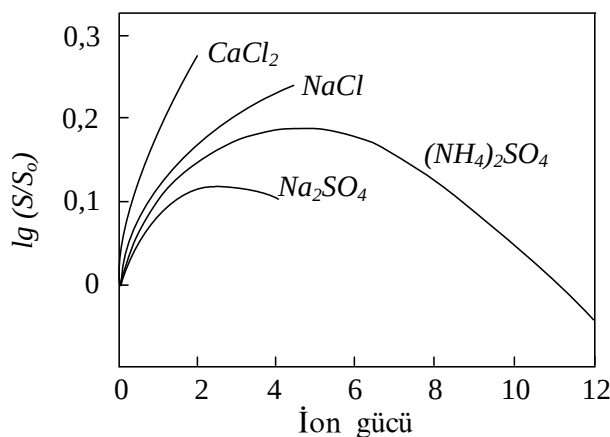
$$\lg \gamma_{\pm} = Z_+ Z_- P J^{1/2} (1 + Q \alpha J^{1/2}) \quad (7.70)$$

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 $25^\circ C$ -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 ionların "toqquşma diametri" ilə mütənasibdir: iki kiçik ölçülü ionlar üçün onun qiyməti 0,3 nm tərtibindədir; kiçik ionların radiusu R olan sferik formalı zülallarla qarşılıqlı təsirində a vuruğu təxminən $R + 2$ olur.

Sulu məhlullar üçün $\sim 25^\circ C$ - də (7.70) tənliyi



Şəkil 7.4. Müxtəlif duzların sulu məhlullarında sistinin həll olması

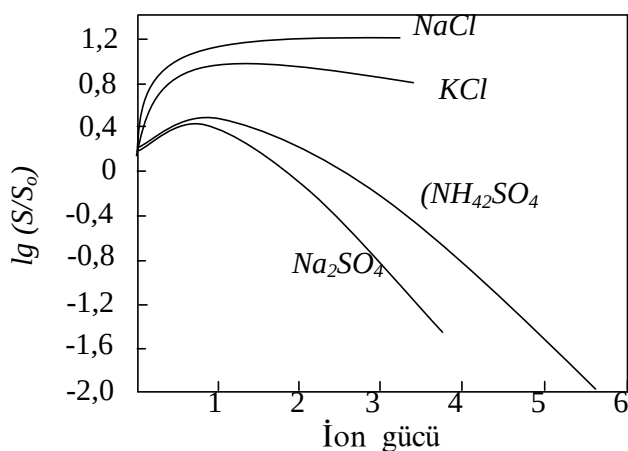
tərəfindən verilmişdir.

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 $(NH_4)_2SO_4$ üçün əyrilər maksimumdan keçir, ion gücünün sonrakı artımında bu duzların təsiri ilə sistinin çökməsi baş verir. $(NH_4)_2SO_4$ məhlulunda ion gücünün $J = 12$ qiymətində sistinin həllolması duz olmayan haldakından kiçikdir.

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 mütənəsbidir (bax (7.69) tənliyi). İon gücünün kvadrat kökü ilə əlaqədar olan hədd o vaxt yaranır ki, qarşılıqlı

ion

baş
duz



Şəkil 7.5. Müxtəlif ion güclü duz məhlullarında atın karboksihemoqlobinin həll olması.

$$\lg \gamma_{\pm} = Z_+ Z_- (0,50) J^{1/2} (1 + 0,33 \alpha J^{1/2}) \quad (7.72)$$

şəklinə düşür. Burada α anqstremlərlə ifadə olunubdur. Bu tənlik yalnız ion gücünün $J \leq 0,1M$ 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 müəyyənəndirilmiş və bu qarşılıqlı təsirin nəzəri əsasları isə Debay və Hückel

təsirdə olan maddələrin hər ikisi şəklində olsunlar (bax (7.70) tənliyi). Duzun konsentrasiyası dəyişdikdə zülalların da çökməsi verir. Şəkil 7.5-də bir sıra müxtəlif məhlullarında atın karboksihemoqlobinin həllolmasının ion gücündən asılılığı verilmişdir. Keyfiyyətcə 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 həmin əmsal hemoqlobin üçün 0,71-ə bərabər

olur ki, bu da duz olmayan hala nisbətən 14 dəfə çoxdur.

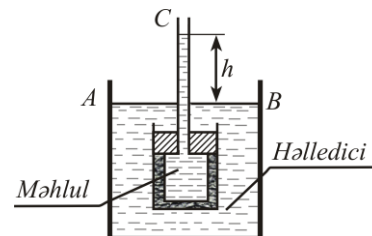
Loqarifmik miqyasda bu fərq çox aydın görünür. İon gücünün 6M qiymətində sistinin həllolması ilkin həllolmasından təxminən iki dəfə kiçikdir: hemoqlobin üçün ion gücünü 5M-a qədər artırıdıda onun həllolması təxminən 3000 dəfə azalır.

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 bağlıdırlar, 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.

§ 7.19. 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 yarımnüfuzetdirici arakəsmədən həlledicinin molekulları nüfuz edə bilər, həllolan maddənin molekulları isə nüfuz edə bilmir. Arakəsmənin xarici tərəfində olan həlledicinin molekulları arakəsmənin daxili oblastına, yəni məhlulun olduğu oblasta daxil olur. Bu hadisə *osmos* adlanır. Osmos nəticəsində məhlulla həlledici arasında təzyiqlər fərqi yaranır. Bu təzyiqlər fərqi müəyyən qiymətində osmos dayanır. Osmosun dayandığı təzyiqlər fərqi *osmotik təzyiq* adlanır. Şəkildən göründüyü kimi, osmotik təzyiq h -hündürlüklü maye sütununun hidrostatik təzyiqinə bərabərdir, yəni $P_{osm} = \rho gh$ düsturuna əsasən təyin olunur. Bu düsturda ρ -məhlulun sıxlığı, g -sərbəst düşmə təcilidir.



Şəkil 7.8. Osmometr

Beləliklə, məhlula əlavə P_{osm} təzyiqi təsir etdikdə təmiz həlledicidən məhlula həlledicinin molekullarının keçməsi dayanır. Aydın ki, əgər həlledicinin üzərinə düşən təzyiqi P_{osm} təzyiqi qədər azaltsaq, onda yenə də osmos hadisəsi baş verməyə bilər.

Osmos hadisəsinin molekulların arakəsmədən keçməsi ilə əlaqədar olmasına baxmayaraq, osmotik təzyiqin molekulların arakəsmənin divarlarına göstərdiyi təzyiqlə heç bir əlaqəsi yoxdur.

Osmos yarımnüfuzetdirici arakəsmə müxtəlif konsentrasiyalı 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. Suyu 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 molekulyar kütləli molekullar asan nüfuz edən, lakin molekulyar kütləsi 2500 və ondan yuxarı olan zülal molekullarını buraxmayan membranlar almaq nisbətən asandır. Molekulyar kütləsi 10.000 tərtibdə olan makromolekulları saxlayan membranlar da düzəltmək mümkündür. Belə membranlar ölçüləri çox da böyük olmayan molekulların dənən 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, təmiz həlledicinin aktivliyi vahidə bərabərdir, onda məhlulda həlledicinin (komponent 1) aktivliyi onun məhlulların molyar hissəsinə (x_1) bərabər olacaqdır. İki komponentli su-həllolan maddə sisteminə 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 olunacaqdır:

$$a_1 = p_1 / p_1^0 = x_1 \quad (7.97)$$

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 (məhlulə) 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 təzyiqdir. Bu de-yilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, membranın xaricindən daxilinə su keçmədən sistemi tarazlıq hala gətirmək üçün ya məhlulun üzərinə böyük təzyiqlə (osmotik təzyiqə bərabər olan təzyiqlə) təsir etmək, ya da təmiz su-yun 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 təzyiqi artırmaqla μ_1 -i (və a_1 -i) artırmış oluruq. Kifayət qədər böyük təzyiq 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 integrallasaq

$$PT \int_{x_1}^1 d \ln a_1 = \int_P^{P+P_{osm}} V_1 dP = V_1 \cdot P_{osm} \quad (7.99)$$

ifadəsini alırıq. Burada P -atmosfer təzyiqi, P_{osm} -osmotik təzyiqdir. Bir daha qeyd edək ki, P_{osm} -təzyiq membranın hər iki tərəfində suyun aktivliyini bərabərləşdirmək üçün tələb olunan təzyiqdir. (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 təzyiqi ifadə edən fundamental münasibətdir. İki komponentli sistemə baxıldığından, $x_1 + x_2 = 1$ olduğunu nəzərə alaraq (7.100) düsturunu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$P_{osm} \cdot V_1 = RT \ln(1 - x_2) = RT(x_2 + x_2^2/2 + x_2^3/3 + ...) \quad (7.101)$$

(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:

$$P_{osm} = \frac{PTx_2}{V_1} = \frac{PT}{V_1} \cdot \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \approx \frac{PTn_2}{n_1 V_1} \quad (7.102)$$

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 $n_1 V_1$ 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 etmə-yən) osmotik təzyiqi ədədi qiymətcə c_2 molyar konsentrasiyalı ideal qazın təzyiqinə bərabərdir. Termodinamik nöqteyi-nəzərincə osmotik təzyiqin mahiyyətcə 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 (kq/m^3) bilavasitə analiz yolu ilə təyin olunur. Həllolan maddənin molekulyar kütləsi M_2 olarsa, onda $g_2 = c_2 M_2$. 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 alınar.

Verilmiş molekulyar kütləli molekul üçün osmotik təzyiqin qiymətinin tərtibini müəyyən edək. 1l həcmdə yerləşən 1mol ideal qazın $0^\circ C$ -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 10q/l konsentrasiyada və $0^\circ C$ -də öyrənirik. Onda $c_2 = 10/10^5 = 10^{-4} M$ və $P_{osm} = 2,24 \cdot 10^{-3} atm. = 1,70 \text{ mm civa süt.} = 23,2 \text{ mm civa süt.}$ Əgər su monometrindən istifadə olunarsa, onda təzyiqi $\pm 0.2 \text{ mm}$ 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 molekulaların molekulyar kütləsinin osmotik təzyiqin qiymətinə görə təyini bir o qədər dəqiq olmur.

Vant-Hoff qanunu duru məhlullar üçün ödənilir. Osmotik təzyiqin 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 maraq 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 artırırırlar. 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, membranın hər iki tərəfində məhlullarda ionların kimyəvi potensiallarının cəmi böyük dəqiqliklə bərabər olmalıdır:

$$\left(\mu[Na^+] + \mu[Cl^-] \right)_{\text{дахия}} = \left(\mu[Na^+] + \mu[Cl^-] \right)_{\text{харья}}$$

Kimyəvi potensiallardan aktivliklərə keçsək və nəzərə alsaq ki, iki kimyəvi potensialların cəmi aktivliklərin hasilinə uyğun olduğunu nəzərə alsaq,

$$(a_{c_1} \cdot a_{Na})_{\text{дахия}} = (a_{c_1} \cdot a_{Na})_{\text{харья}} \quad (7.107)$$

ifadəsini alırıq. (7.107) ifadəsində aktivliklərin nisbətini konsentrasiyaların nisbəti ilə əvəz etsək,

$$\frac{[Na^+]_{\text{дах}}}{[Na^+]_{\text{хар}}} = \frac{[Cl^-]_{\text{хар}}}{[Cl^-]_{\text{дах}}} \quad (7.108)$$

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 təzyiqi

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 təzyiqi osmotik təzyiqi 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 təzyiqidir. Duzun ionlarının daxil olduğu hədlərin cəbri cəmi Gibbs-Donnon effekti hesabına yaranan əlavə təzyiqə 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 analoji tərəfləri $[Na^+]_{dax}$ və $[Cl^-]_{xar}$ olan düzbucaqlıya, «xarici» hasil isə sahəsi düzbucaqlının daxili sahəsinə bərabər olan kvadrata uyğundur. Kvadratin perimetri eyni sahəli düzbucaqlının perimetrindən həmişə kiçik olur. (7.109) tənliyində Gibbs-Donnon effekti ilə əlaqədar olan hədd «daxili» düzbucaqlının perimetrinin yarısı ilə «xarici» kvadratin 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 təzyiqin kəmiyyətə hesablanmasında 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

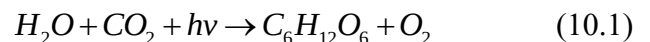
$$\frac{P_{osm}}{RT} = \frac{g_2}{M_2} + \frac{z_2^2 g_2^2}{4M_2^2 m_3} + \dots \quad (7.110)$$

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 mütənasibdir. 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 təzyiqi ölçməklə makromolekulun həqiqi molekulyar kütləsini təyin etmək olar.

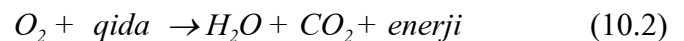
§ 10.1. Sərbəst enerji bioloji sistemin hal funksiyasıdır

Bütün canlı aləm 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 – işığın 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 isə 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-bağırsaq 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 pigmenti 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 cəpacaq 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 Yerin kütləsindən çoxdur, ona görə onların dəfələrlə istifadə olunması zəruridir. Ola bilsin ki, hər hansı bir insanın bəzi 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 olmalıdırlar. Əgər təsadüfən bu elementlərdən birinin təchizatı qurtararsa 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 degradasiya 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 nəzərdən 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 ölüm 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 sistemə qoyulan məhdudiyyətlərlə əlaqədardır. 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

$$\Delta G = -T \Delta S - A_{\text{fay}} \quad (10.4)$$

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:

$$A_{\text{fay}} = A_{\text{um}} - P \Delta V \quad (10.5)$$

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 yükə 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

$$A_{\text{el}} = -\varphi \Delta q \quad (10.6)$$

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

$$A_{\text{kit}} = -\mu \Delta n \quad (10.7)$$

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, termodinamikanın I qanununu (dönən proseslər üçün)

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_{\text{dön}} - A_{\text{dön}} = T\Delta S - (P\Delta V - \mu\Delta n - \varphi\Delta q - F\Delta\ell) = \\ &= T\Delta S - P\Delta V + \mu\Delta n + \varphi\Delta q + F\Delta\ell\end{aligned}\quad (10.8)$$

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,

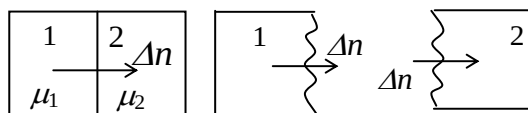
$$\Delta G = \mu\Delta n + \varphi\Delta q + F\Delta\ell \quad (10.10)$$

alırıq. Xüsusi halda, əgər yalnız kütlənin köçürülməsi üçün iş görülürsə, sabit təzyiq və temperaturda sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G = \mu\Delta n \quad (10.11)$$

olar. Burada Δn - əvvəldə olduğu kimi, sistemə daxil olan maddənin mollarının sayı, μ -sistemin kimyəvi potensialıdır.

Δn mol maddənin 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 altsistemində daxil olduqda sərbəst enerjinin dəyişməsi (şəkil 10.1).



$$\mu_1 > \mu_2$$

Şəkil 10.1. Spontan prosesdə 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 maddənin hansı altsistemə keçməsi və ya çıxması ilə əlaqədardır. Sərbəst enerjinin tam dəyişməsi

$$\Delta G_{\text{tam}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -\mu_1 \Delta n + \mu_2 \Delta n \quad (10.14)$$

və ya

$$\Delta G_{\text{tam}} = (\mu_2 - \mu_1) \Delta n \quad (10.15)$$

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 ($\Delta G < 0$), yəni 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 Yerin cazibə sahəsindəki yerdəyişməsinə götürmək olar. Məlumdur ki, cisim özbaşına yuxarı istiqamətdə yerini dəyişə bilməz. Bunun üçün müəyyən qədər iş görülməlidir. Belə prosesdə görülən dönən 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 kö-çürmək 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 temperaturu, təzyiqi 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, yəni 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 ixtiyari 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. $T = \text{const}$ və $P = \text{const}$ 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

sabitdir. (10.27)-yə görə 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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{tar} \quad (10.29)$$

$$K = \frac{[AB]_{tar}}{[A]_{tar}[B]_{tar}}$$

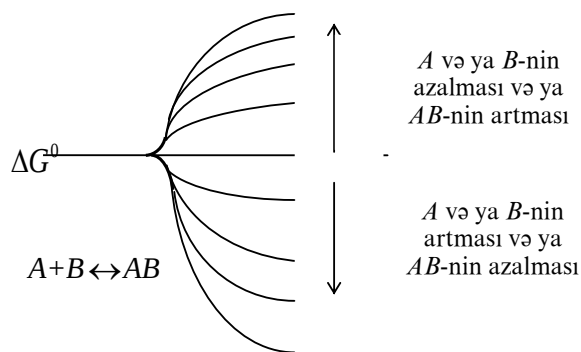
olur. (10.29)-dan tarazlıq sabiti üçün

$$K_{tar} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (10.30)$$

ifadəsini alırıq. Bu asılılıq qrafik olaraq şəkil 10.3-də göstərilmişdir.

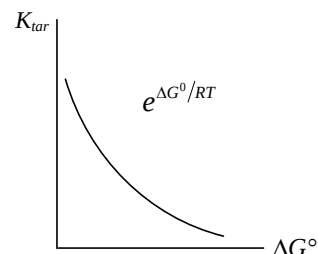
K_{tar} - ΔG^0 asılılığı çox güclü asılılıqdır və bu bilavasitə cədvəl 10.1-dən də görünür.

Biologiyada sərbəst enerjinin dəyişməsi hidrogenin konsentrasiyası $[H^+] = 10^{-7} M$ ($pH 7$) və $t = 25^\circ C$ olduqda təyin olunur. Bu standart halda olan dəyişmə $\Delta G'$ kimi işarə olunur.



$$\Delta G_{tam} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[AB]}{[A][B]}$$

Şəkil 10.2. Reaksiya gedən maddələrin və ya reaksiya məhsullarının konsentrasiyasını dəyişməklə kimyəvi reaksiyanın sərbəst enerjisini artırmaq və ya azaltmaq olar



Cədvəl 10.1

Standart hala uyğun sərbəst enerji ilə tarazlıq sabiti arasında münasibət

K_{tar}	$\Delta G^0, \text{kal/mol } (t=25^\circ C)$
0,001	4089
0,01	2726
0,1	1363
1,0	0
10,0	-1363
100,0	-2726
1000,0	-4089

Şəkil 10.3. Sərbəst enerjinin dəyişməsinin artması ilə tarazlıq sabiti azalır

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

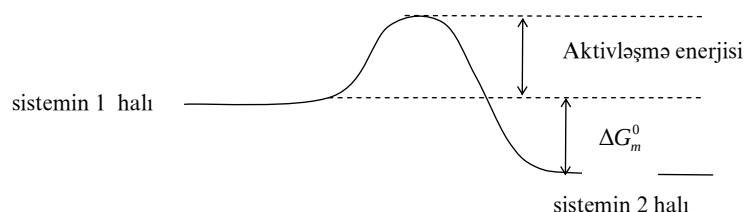
$A + B \rightleftharpoons AB$ reaksiyasında başlanğıc halda 1 mol A molekulu, 1 mol B molekulu varsa və standart sərbəst enerjinin dəyişməsi $\Delta G^0 = -4089 \text{ kal/mol}$ olarsa, bu o deməkdir ki, tarazlıq AB -nin yaranması istiqamətində güclü sürüşmüşdür.

Termodinamikaya görə, sərbəst standart enerjinin (ΔG^0) 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 kifa-yət deyil. Onlar toqquşduqda standart sərbəst enerjinin də-yişməsindən 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 maddənin molekullarını əmələ gətirirlər.

Deyilənlərdən 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 əvəzedilməz 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 degradasiyaya 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 molekullardır. Məhz bu kovalent rabitələr makromolekulun bütövlüyünü təmin edirlər. Lakin makromolekullar arasında gedən reaksiyalar yalnız onların arasında əlavə kovalent rabitələrin əmələ gəlməsi demək deyil. Bioloji makromolekulların əsas xüsusiyyəti onların müxtəlif formalarda və ya konformasiyalarda olmasıdır.

Makromolekulun vacib biokimyəvi funksiyalarından biri onun başqa molekulları (böyük və ya kiçik) "tanımasıdır". Ferment, məsələn, iki kiçik molekulu "tanımaldır". 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 *kkal/mol* intervalında olduğu halda, ferment tərəfindən substratın tanınması reaksiyasında sərbəst enerjinin dəyişməsi -5 *kkal/mol*-dan -10 *kkal/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 kiçik 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 ($\Delta G' = 1 \div 2$ *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 $0,95$ Å - dır.

Biologiyada hədsiz böyük rol oynayan zəif rabitələrdən biri hidrogen rabitəsidir. Hidrogen rabitəsinin enerjisi ($5 \div 10$ *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 sabillik 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

$$\Delta G = -686 \text{ kkal / mol}$$

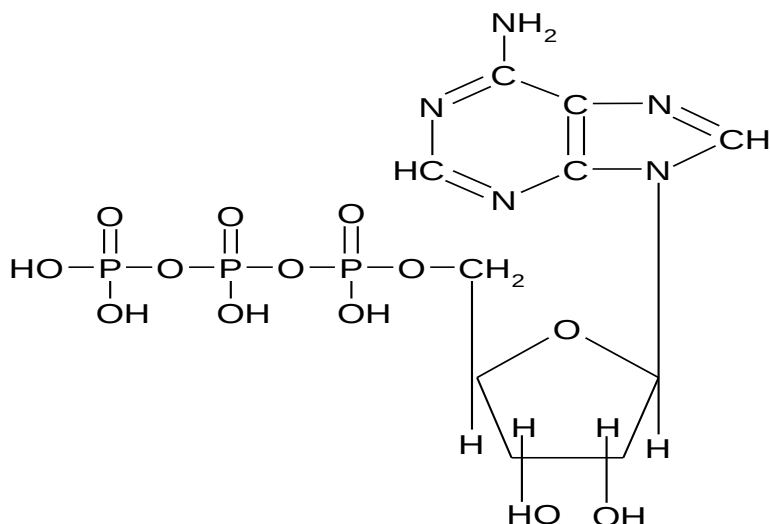
olur. Lipidlərin tərkibinə daxil olan palmitin turşusunun oksigen mühitində yanması zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G = -2338 \text{ kkal / mol}$$

qədər olur. Bu rəqəmləri insanın müxtəlif fəaliyyəti zamanı sərf etdiyi enerji ilə müqayisə etmək

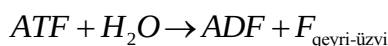
çox maraqlıdır. Məsələn, 70 *kq*-lıq insanın pilləkənlərlə bir saat ərzində qalxması zamanı 1000 *kcal* enerji sərf olunur. Sözsüz ki, insanın gördüyü iş sərf olunan enerjiden qat-qat kiçikdir, çünki dönməyən proseslərdə sərbəst enerjinin dəyişməsinin hamısı işə çevrilir. Bu çevrilmənin real effektivliyi təqribən 40%-ə qədər olur. Bundan əlavə qida maddəsi ani olaraq və bilavasitə oksigendə "yanaraq" istiliyə çevrilir, 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 görülmə bilər. 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 verilir və orqanizmdə iş görülmə zəruriyyəti meydana çıxana qədər saxlanılır. Bu molekulların içərisində xüsusi yeri adenosintrifosfatın (*ATF*) molekulları tutur (şəkil 10.5).



Şəkil 10.5. *ATF*-nin kimyəvi strukturu

Suyun iştirakı ilə hidroliz reaksiyasında *ATF* qeyri-üzvi fosfata və adenosindifosfata (*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 adenosinmonofosfat (*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 çevrilməsinə 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 hə-yata keçir. Hüceyrədə çoxlu sayda kiçik molekullar mövcuddur ki, onlar *ATF*-dən fosfat qrupu alaraq enerji ilə "yüklənir"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, fosfatlanmış 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.

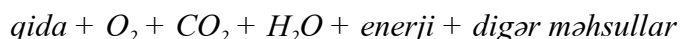
Cədvəl 10.3.

Fosfat birləşmələrinin hidrolizi zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi

	$\Delta G', kkal / mol$
Fosfoenolpiruvat	-128000
1,3 difosfoqliserat	-11800
Fosfokreatin	-10500
Asetilfosfat	-10100
ATF	-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, həllolmuş maddələrin elektrokimyəvi potensialın qradientinin əksinə göçürülməsi 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.