Д.Б. ТАҒЫЈЕВ

БИОФИЗИКИ КИМЈА

Д.Б. ТАҒЫЈЕВ БИОФИЗИКИ КИМЈА

Дәрслик Н.Нәриманов адына Азәрбајчан Тибб Университетинин Елми Шурасынын гәрарына әсасән чап олунур.

Редактор: Азәрбајчан ЕА-нын мүхбир үзвү проф. Т.М.Нағыјев

Рә'јчиләр: проф. М.Бабанлы, проф. Н.Верди-задә

Тағыјев Д.Б. Биофизики кимја. "Али мәктәбләр үчүн дәрсликләр вә дәрс вәсаитләри" серијасындан. Бакы, Тәбиб. 1998. 216 сәh.

Дәрслик Тибб Университетиндә тәдрис олунан биофизики кимја фәнниннн програмына әсасән тәртиб едилмишдир. Дәрсликдә маддә гурулушунун, кимјәви вә биоложи термодинамиканын, мәhлуллар hаггында тә'лимин, биоложи системләрин електрокимјасынын, биокимјәви реаксијаларын кинетикасынын, дисперс системләрин вә биополимер мәhлулларынын физики-кимјасынын әсаслары верилмишдир.

Дәрсликдән Тибб университетинин тәләбәләри илә јанашы, дикәр али мәктәбләрин биолокија, кәнд тәсәррүфаты вә башга ихтисасларына јијәләнән тәләбәләри дә истифадә едә биләрләр.

$$Т \frac{1708000000}{Т\ 038 - 062}\ 98$$ е'лансыз

ISBN 5-8035-0179-4

© "Тәбиб" нәшријјаты, 1998

КИРИШ

Тибб елминин, хүсусилә нәзәри вә клиник тәбабәтин сон илләрдә сүр'әтли инкишафы али тибб тәһсилиндә мүәјјән ислаһатларын һәјата кечирилмәсини зәрури едир. Мүасир дөврүн тәләбләринә ујғун олараг, Тибб Университетиндә кимја фәнләринин јүксәк сәвијјәдә вә тибби истигамәтдә тәдриси һәмин фәнләрин дәрс програмларынын јенидән бахылмасыны вә даһа да тәкмилләшдирилмәсини тәләб едир. Бу бахымдан орта мәктәбләрдә өјрәнилән үмуми, гејри-үзви вә үзви кимја фәнләринин али тибб мүәссисәләриндә бир гәдәр јүксәк сәвијјәдә олса белә, тәкрарән тәдриси мүасир тәләбләрә чаваб вермир, чүнки орта мәктәбләр үчүн јени програмда һәмин фәнләрии тәдрисини даһа да кенишләндирмәк нәзәрдә тутулур.

Тибб Университетләриндә фуидаментал елмләрин ихтисас јөнүмлү тәдрисини тә'мин етмәк үчүн мәзмунча тибби-биоложи проблемләр әтрафында формалашан вә мәгсәди чанлы организмдә баш верән биоложи просесләри кимјәви, физики-кимјәви вә физики аспектләрдән өјрәнән фәнләрин тәдриси даһа мәгсәдә ујғун сајылмалыдыр, чүнки мәһз биоүзви кимја илә биоложи кимја, биофизики кимја вә биофизика чанлы организмдә баш верән просесләрин кимјәви, физики-кимјәви вә физики ганунаујғунлугларыны ачыгламаға имкан верир. Дикәр тәрәфдән материјанын биоложи һәрәкәт формасы маһијјәтчә чох мүрәккәб олдуғундан чанлы организмдә баш верән просесләри дәрк етмәк үчүн кимјәви чеврилмәләр, физики һадисәләр вә физики-кимјәви гаиунаујғунлуглар бир-бирилә әлагәдар шәкилдә тәдгиг едилмәлидир.

Организмдә баш верән метаболизм просесләрини өјрәнмәк үчүн физики вә физики-кимјәви тәдгигат үсулларындан истифадә етмәк вачибдир. Биофизика елминин вә сон 30-35 илдә ајрыча елм кими формалашан биофизики кимјанын јаранмасы да бунунла изаһ едилир.

Физики кимја - кимјәви һадисәләри изаһ едән вә онларын ганунаујғунлугларыны физиканын принсипләри әсасында мүәјјән едән елмдир. Физики кимјанын тәдгигат објекти кәмијјәтчә өјрәнилә билән бүтүн кимјәви һадисәләрдир. Физики кимјанын биоложи системләрә тәтбиги һәкимләр вә биологлар үчүн бөјүк мараг доғурур. Лакин физики вә кимјәви системләрә нисбәтән,

биоложи системләр даһа мүрәккәб вә мүтәшәккил олдуғундан, материјанын садә һәрәкәт формасы үчүн мүәјјән едилән ганунлары онун али һәрәкәт формасына аид етмәк олмаз. Она көрә дә физики кимјанын биоложи системләрә тәтбиги өзүнәмәхсус хүсусијјәтләрлә сәчијјәләнир. Бу бахымдан биофизики кимја чанлы организмләрдә кедән һадисәләрн идарә едән вә низамлајан физики-кимјәви ганунаујғунлуглары енеркетика вә кинетика нөгтеји - нәзәриндән өјрәнән елмдир.

Биоложи системләри тәдгиг едәркән гаршыја чыхан ән актуал проблемләрдән бири физики вә кимјәви һадисәләрин гаршылыглы әлагәсидир. Физики кимја классик кимја илә физиканын сәрһәдиндә јарандығы кими, биофизики кимја да биокимја илә биофизиканын сәрһәдиндә мүстәгил елм кими тәшәккүл тапыб инкишаф етмишдир.

Әввәлләр биофизикаја чанлы организмләрдә чәрәјан едән просесләрин әсасыны тәшкил едән физики вә физики-кимјәви һадисәләр һаггында олан елм кими тә'риф верирдиләр. Лакин биофизиканын мәзмунуну белә кенишләндирмәк әсассыздыр. Физики кимја физикаја аид едилмәдији кими, биофизики кимјаны да биофизиканын тәркиб һиссәси сајмаг олмаз, чүнки биокимја, биофизики кимја вә биофизика физиоложи просесләрин кимјәви, физики-кимјәви вә физики аспектләрини өјрәнән үч мүстәгил елм саһәләридир.

Кимја елминин нәзәри мәсәләләрн илә мәшғул олан физики кимјадан фәргли олараг биофизики кимјаја нәзәри биокимја кими бахылмамалыдыр. Биофизики кимја материјанын али һәрәкәт формасы илә әлагәдар олдуғундан бурада елә сәчијјәви хүсусијјәтләр мејдана чыхыр ки, онлара чансыз материјада тәсадүф едилмир. Лакин нәзәрә алмаг лазымдыр ки, чанлы материјанын хассәләринин, физиоложи вә биокимјәви просесләрин маһијјәтинин дәрк едилмәси әввәлчә нисбәтән садә системләрин өјрәнилмәсиндән башланыр. Бу исә әввәлчә физики кимјанын әсас анлајышлары вә ганунлары илә танышлығы, сонра һәмин ганунларын биоложи системләрин хүсусијјәтләрини нәзәрә алмагла онлара тәтбигини тәләб едир.

Тибб Университетинин биринчи курсунда биофизики кимјанын тибби биофизика вә биоүзви кимја илә паралел тәдриси јухары курсларда биокимја, нормал вә патоложи физиолокија, фармаколокија, мәһкәмә експертизасы вә дикәр фәнләрин јүксәк елми сәвијјәдә мәнимсәнилмәси үчүн тәмәл ролуну ојнајыр. Дикәр тәрәфдән, нәзәри вә клиник тәбабәтин инкишафы мүасир физики-кимјәви тәдгигат үсулларынын мәнимсәнилмәсини вә мүхтәлиф мәсәләләрин һәллиндә онларын тәтбигини өн плана чәкир. Бу үсулларын нәзәри әсаслары вә потенсиал имканлары исә биофизики кимја курсунда верилир. Вә нәһајәт, биоложи просесләрин һүчејрә вә молекул сәвијјәсиндә тәдгиги, ахырынчы

һалда исә чанлы илә чансыз арасында сәрһәддин силинмәси, мүхтәлиф хәстәликләрин патокенезини молекулјар сәвијјәдә өјрәнмәјә имкан верир. Сон илләрдә мејдана чыхан вә перспективли елм саһәләриндән бири сајылан физики-кимјәви патолокија мәһз физики кимја илә тибб елмииин сых әлагәси сајәсиндә сүр'әтлә инкишаф едир.

Ахыр вахтларда биофизики кимјанын башга фәнләрлә интеграсијасы вә онун сәрһәдләринин кенишләнмәси нәтичәсиндә әввәлләр гејри-үзви вә үзви кимјаја мәхсус олан координасион бирләшмәләр һаггында тә'лим, ферментатив просесләрин механизми вә дикәр саһәләр һазырда биофизики кимјаја даһа чох аид едилир. Бу, мүхтәлиф просесләрин механизминин ачыгланмасында биофизики кимјанын кетдикчә артан ролуну бир даһа сүбут едир.

Биофизики кимја курсу мәзмунча кифајәт гәдәр мүхтәлиф проблемләри әһатә едир. Лакин Тибб Университетләриндә бу фәннин тәдрисинә ајрылан вахт мәһдуд олдуғундан, дәрслијә јалныз ән вачиб бөлмәләр дахил едилмиш вә тәбабәт үчүн мараг доғуран бә'зи јени мөвзулара да тохунулмушдур (мәсәлән, лиганд патолокијасы, дөнмәјән просесларни хәтти вә гејри-хәтти термодинамикасы, енеркетик метаболизм, Доннан таразлығы, мембранларын ион кечиричилији вә с.).

Дәрслик мүәллифин сон илләрдә Азәрбајчан Тибб Университетиндә охудуғу мүһазирәләр әсасында јазылмышдыр. Она көрә бә'зи мәсәләләрин дискуссија характери дашымасы истисна олунмур.

Дикәр тәрәфдән мүхтәлиф елмләрин сәрһәддиндә јаранан фәнләр һаггында азәрбајчан дилиндә дәрсликләрин јазылмасы терминолокија илә әлагәдар мүәјјән чәтинликләрлә растлашдығындан өз тәклиф вә арзуларыны билдирән бүтүн охучулара мүәллиф әввәлчәдән өз миннәтдарлығыны билдирир.

I ФӘСИЛ

МАДДӘНИН ГУРУЛУШУ. КОМПЛЕКС БИРЛӘШМӘЛӘР

1.1. Кимјәви елементләрин инсан организминдә пајланмасы

Инсанлар гәдим вахтлардан өзләринә белә бир суал вермишләр ки, тәбиәт нәдән јараныб, онун рәнкарәнклијинин сәбәби нәдир, минерал вә үзви маддәләрдә атом вә елементләр һансы ролу ојнајыр?

Әсримизин 80-чы илләриндә елмә 107 кимјәви елемент мә'лум иди. Онлардан трансуран елементләри, јә'ни, урандан сонра кәлән 15 елемент сүн'и јолла АБШ-ын Беркли вә Русијанын Дубна шәһәрләриндә синтез едилмишди. Сонракы 10 илдә даһа 2 елемент Алманијанын Дармштатте шәһәриндә кәшф олунду. Демәли, бизи әһатә едән бүтүн мадди аләм бу елементләрдән тәшкил олунмушдур. Лакин тәбиәт онлардан бәрабәр мигдарда истифадә етмәмишдир.

Чансыз материјанын - Јер габығынын 87,4%-ни оксикен, силисиум, алүминиум вә дәмир, 10,3%-ни калсиум, натриум, калиум вә магнезиум, 1,5%-ни титан вә һидрокен вә јалныз 0,8%-ни дикәр елементләр тәшкил едир. Јер габығында олан елементләрин мигдары 1-чи чәдвәлдә верилир.

Чәдвәл 1. Кимјәви елементләрин Јер габығында пајланмасы

Кимјәви елемент	Јер габығында мигдары, %
Оксикен	49,5
Силисиум	25,7
Алүминиум	7,5
Дәмир	4,7
Калсиум	3,4
Натриум	2,6
Калиум	2,4
Магнезиум	1,9
Һидрокен	0,9
Титан	0,6

Планетимиздә чанлы материја 1,5 млрд. һејван вә 0,5 млрд. битки (бә'зи китабларда бу рәгәм 3 млрд-а чатдырылыр) нәвүнү әһатә едир. Бу гәдәр мүхтәлифлијә малик олан чанлы аләм мәһдуд сајда елементләрдән тәшкил олунмушдур. Чанлы материјанын орта

һесабла 70%-и оксикенин, 18%-и карбонун, 10,5%-и һидрокенин, 1,3% калсиум, магнезиум, азот вә силисиумун, јалныз 0,2%-и галан елементләрин пајына дүшүр.

Беләликлә, Јер габығынын вә чанлы организмләрин әсас һиссәсини 10-а гәдәр кимјәви елемент тәшкил едир. Елементләрин 80%-дән чохунун тәбиәтдә мигдары фаизин јүздә бириндән аздыр. Белә елементләри микроелементләр адландырырлар.

Гејд етмәк лазымдыр ки, чанлы аләм Јер күрәсинин назик харичи тәбәгәсиндә јерләшмишдир. Бу тәбәгәјә биосфер дејилир. Биосфер һаггында тә'лимин јаранмасы вә инкишафы биолокијанын, кимјанын, кеолокијанын, кеокимјанын, биокимјанын, космокимјанын вә башга елмләрин наилијјәтләри илә әлагәдардыр. Биосфердә фәалијјәт көстәрән чанлы организмләрин јер габығынын харичи тәбәгәсинә тә'сири бөјүкдүр.

Биосфер 3 һиссәдән - литосфердән, һидросфердән вә атмосфердән ибарәтдир. Биосфердә јаранан һәјат материјанын хүсуси һәрәкәт формасы олуб, маддә, енержи вә информасија ахынлары илә сәчијјәләнир. Чанлы материјанын даһа бир мүһүм функсијасы, биоложи мәһсулдарлыг, јә'ни, биоложи күтлә јаратмаг, биосферлә билаваситә әлагәдардыр.

Көрүндүјү кими кимјәви елементләрин Јер габығында вә биосфердә пајланма ганунаујғунлуглары мүһүм әһәмијјәт кәсб едир. Буну илк дәфә америкалы кеокимјачы Ф.Кларк әтрафлы өјрәндији үчүн Јер габығында елементләрин орта мигдар ваһиди онун шәрәфинә "кларк" адландырылмышдыр. Биосфердә һидрокенин, оксикенин, карбонун вә азотун "кларкы" мүвафиг олараг 49,8; 24,9; 24,9 вә 0,27%-дир.

Биосфердә организмләрин иштиракы илә кедән кеокимјәви просесләри биокеокимја өјрәнир. Биокеокимја ајры-ајры битки вә һејван нөвләрини дејил, онларын мәчмусунун, јә'ни бүтүн чанлы маддәнин биокеокимјәви просесләрә тә'сирини тәдгиг едир. Биокеокимја елминин гаршысында дуран әсас проблемләр ашағыдакылардыр: ајры-ајры елементләрин чанлы организмләрин инкишафында вә һәјат фәалијјәтиндә ролунун ајдынлашдырылмасы; инсан, һејван вә битки нөвләри үчүн хүсуси әһәмијјәти олан елементләрин ашкар едилмәси; биокимјәви функсијаларын јеринә јетирилмәсиндә ајры-ајры елементләрин иштиракынын мүәјјәнләшдирилмәси; инсанын мүхтәлиф органларында мүәјјән елементләрин топланмасынын сәбәбләринин ајдынлашдырылмасы; елементләрин биокен хассәләринә көрә онларын тәснифатынын верилмәси вә саирә.

Чанлы материјанын тәркибинә Јер габығында олан бүтүн кимјәви елементләр вә онларын бә'зи изотоплары дахилдир. Лакин һәр һансы организмин әсас күтләсини анчаг мәһдуд мигдарда елементләр тәшкил едир. Организмләр мүһитин кимјәви тәркибини ејни илә тәкрар етмәјиб, өзләринә лазым олан бу вә ја дикәр

бирләшмәни сечиб топлајыр, беләликлә мүәјјән кимјәви елементин биокен миграсијасында иштирак едир.

Бәс инсанын өзүнүн кимјәви тәркиби нечәдир? Бу мәсәлә илә дәриндән марагланан академик В.Вернадски һесабламышдыр ки, инсан организминин 65-75%-и оксикенин, 15-18%-и карбонун, 8-10%-и һидрокенин 1,5-3%-азотун, 1,2-1,4%-и күкүрдүн вә 1-1,2%-и исә фосфорун пајына дүшүр. Инсан бәдәнинин тәхминән 90%-ә јахыныны тәшкил едән бу алты елемент органокен елементләр адланыр. Галан елементләрдән 10%-ни Si, Al, Fe, Ca, Ba, Mn, Cr, Mg, K, Na, Cl, Zn, B, J, V вә дикәрләри тәшкил едир.

Адлары чәкилән елементләрдән органокен елементләр (O,C,H, N,S,P) билоҗи системләр үчүн мүстәсна әһәмијјәтә малик олуб, зүлалларын вә нуклеин туршуларынын тәркибинә дахил олмагла организмин әсас күтләсини тәшкил едир. Чанлы организмин һәјат фәалијјәти үчүн 12 елементин мүһүм ролу вардыр. Онлардан икиси гејри-метал (хлор вә јод), галанлары исә металдыр (натриум, калиум, магнезиум, калсиум, манган, дәмир, кобалт, синк, мис вә молибден). Бу 10 метала "биометаллар" вә ја "һәјат металлары" ады верилмишдир. Онларын арасында чәкиси 70 кг олан инсан организминдә күтләчә ән чох олан 6 металдыр: калсиум (1700г), калиум (250г), натриум (70г), магнезиум (42г), дәмир (5г) вә синк (3г). Галан 4 металын мигдары 1%-дән аздыр. Мараглыдыр ки, елмә мә'лум олан елементләрин тәхминән 80%-и метал олдуғу һалда инсан организминин күтләчә чәми 3%-и металларын пајына дүшүр.

Чанлы организмдә олан елементләри мигдарына көрә 3 јерә бөлүрләр: макроелементләр (мигдары 0,001%-дән чох олан елементләр O, C, H, N, S, P, K, Na, Ca, Mg, Fe, Cl); микроелементләр (мигдары 10^{-3}-10^{-6}% олан Al, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Pb, Cu, Cr, Br, Ge, Ni, As, Co, Li, Sn V, Mo, Cs, J вә с.); ултрамикроелементләр (мигдары 10^{-6}%-дән аз олан токсик, радиоактив, нәчиб вә тә'сирсиз елементләр).

Чанлы организмдә микроелементләрин мигдары аз олса да, онлар һәјат фәалијјәтиндә чох мүһүм рол ојнајыр. Онларын чатышмазлығы вә ја чохлуғу мүхтәлиф патолоҗи дәјишикликләрә сәбәб олур.

Гејд етмәк лазымдыр ки, организмдә бу вә ја дикәр елементләрин мигдары јалныз мәнсуб олдуглары нөвүн хүсусијјәтиндән дејил, һәмчинин онларын гидасы вә јашајыш мүһитиндән, еколоҗи хүсусијјәтләриндән вә дикәр амилләрдән асылыдыр. Зәрури биокен елементләрдән һәр һансы бири организмдә нормадан аз вә ја чох олдугда мүхтәлиф ендемик хәстәликләр мүшаһидә олунур.

Тәбии шәраитлә әлагәдар олараг инсанда, һејванда вә биткиләрдә тәсадүф едилән мүхтәлиф ендемик хәстәликләр мә'лумдур.

Ендемик хәстәликләрә тә'сир кәстәрән әсас амилләр әтраф мүһитдә кимјәви елементләрин нормада олмамасы, ичмәли сујун тәркиби, туршулуғу вә әсаслығы илә әлагәдардыр. Бәдхассәли шишләр, нфлич, шизофренија, анемија, мүхтәлиф токсикозлар әһәмијјәтли дәрәчәдә әтраф мүһитин кеокимјәви хүсусијјәтиндән, орада олан токсикокен елементләр бирләшмәләринин мигдарындан асылыдыр.

Торпагда дәмирин азлығы биткиләрдә хлороз (хлорофилин дағылмасы) вә некроз (һүчејрә вә тохумаларын мәһв олмасы) хәстәликләринә, хромун, манганын вә синкин азлығы исә мүхтәлиф биткиләрин чыртданбојлу олмасына сәбәб олур.

Јапонијада кениш јајылмыш "итај-итај" вә "минимат" хәстәликләри балыгларын чивә, кадмиум вә гурғушун бирләшмәләри илә зәһәрләнмәси вә сонрадан онларын гида шәклиндә инсан организминә дахил олмасы илә әлагәдардыр. Бу хәстәликләр әсәб позғунлуғуна, ифличә, корлуға, һипертонијаја, сүмүк кәврәклијинин артмасына сәбәб олур.

Апарылан тәдгигатлар кәстәрир ки, бензол-ган һүчејрәләринин; винилхлорид - гарачијәрин; асбест, никел - ағчијәрин; арсен-гарачијәр вә дәри хәрчәнкинә сәбәб олур. Белә һесаб едирләр ки, торпагда вә суда јодун, синкин, гурғушунун вә арсенин нормадан чох ашағы олмасы да бәдхассәли шишләрин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Бир чох өлкәләрдә ичмәли сујун чодлуғунун аз олмасы үрәк-дамар системиндә мүхтәлиф хәстәликләрин (коронар чатышмазлығы, үрәк-дамар спазмлары вә с.) инкишаф етмәсинә, ичмәли суларда јодун чатышмазлығы боғаз уруна, флүорун азлығы исә дишләрдә кариесин јаранмасына кәтириб чыхарыр.

Даһа бир ендемик хәстәлик битки вә торпагда селенин артыг мигдарда олмасы илә әлагәдардыр. Белә биткиләрлә гидаланан һејванларда селен интоксикасијасы баш верир. Селенин мигдарынын чох олмасы инсан вә ја һејванларын гәфләтән өлүмүнә сәбәб ола биләр.

Јухарыдакы мисаллардан көрүнүр ки, биосферин еколожи таразлығынын позулмасы инсан вә һејванларда токсикоза вә мүхтәлиф патоложи дәјишикликләрә сәбәб олур. Она көрә дә "Инсан-биосфер" проблеми һәмишә дүнја ичтимаијјәтинин диггәт мәркәзиндә галмагда давам едир. Бунунла әлагәдар кимјәви елементләрин вә онларын әмәлә кәтирдији бирләшмәләрин хассәләри, бу бирләшмәләрдә кимјәви рабитәнин тәбиәти вә онларын биоложи ролу, чанлы организмләрдә кедән просесләрин маһијјәтини дәрк етмәк үчүн мүһүм әһәмијјәт кәсб едир.

1.2. Атом гурулушунун квант-кимјәви модели

Атом һаггында тәсәввүрләр һәлә гәдим Јунаныстанда мејдана чыхмыш (Левкип, Демокрит) вә интибаһ дөврүнүн алимләри

тәрәфиндән инкишаф етдирилмишдир. XIX әсрдә тәчрүби нәтичәләрә әсасланан Далтон атомистик нәзәријјәни јаратмышдыр. Сонралар Винин, Рентгенин, Томсонун, Лауенин, Беккерелин, Күринин, Соддинин, Фајансын вә башгаларынын тәдгигатлары көстәрмишдир ки, атом өзү мүрәккәб гурулуша малик олуб, даһа кичик елементар һиссәчикләрдән ибарәтдир. Беләликлә, атомун гурулушу фундаментал бир проблем кими алимләрин диггәт мәркәзинә чеврилди.

XX әсрин әввәлләринә кими белә һесаб едирдиләр ки, истәнилән һадисәни изаһ етмәк үчүн классик механиканын ганунларыны билмәк кифајәтдир. Лакин бу дөврдә физиканын сүр'әтли инкишафы көстәрди ки, механиканын ганунлары практикада өзүнү доғрултса да, ики һалда өз гүввәсини итирир: 1) каинатын өјрәнилмәсиндә вә 2) атом мигјасында һадисәләри изаһ етдикдә.

Биринчи чәтинлији һәлл етмәк үчүн Ејнштејн нисбилик нәзәријјәсини ишләјиб һазырлады, икинчи чәтинлик исә Планкын тәклиф етдији квант нәзәријјәси сајәсиндә һәлл едилди. Квант нәзәријјәсинә көрә көрүнән ишыг дискрет һиссәчикләрдән - фотонлардан ибарәтдир. Һәр бир квантын енержиси Планк формулу илә ифадә олунур.

$$E = h\nu \qquad (1.1)$$

Бурада Е-квантын енержиси, ν - ишыг шүасынын тезлији, h Планк сабити адланыб, $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ ерг-сан-јә бәрабәрдир.

Квантларын һәгигәтән мөвчуд олмасы Ејнштејн тәрәфиндән фотоеффект һадисәсинин изаһы верилдикдә сүбут едилмишдир. Атом спектрләрини изаһ етмәк үчүн Бор квант нәзәријјәсини һидрокен атомуна тәтбиг етди, чүнки ондан әввәл Томсонун вә Резерфордун тәклиф етдији атом моделләри атомун нә үчүн хәтти спектр вермәси суалына чаваб вермирди. Борун тәклифинә көрә, атомда електрон мүәјјән орбитләр үзрә һәрәкәт едир вә нә гәдәр ки, електрон бу орбитдәдир, енержи удулмур вә бурахылмыр. Лакин електронун бир орбитдән дикәр орбитә кечмәси заманы ајрылан вә ја удулан енержи бу орбитләрин енержи фәргинә бәрабәр олур:

$$h\nu = E_1 - E_2 \qquad (1.2)$$

Борун фикринчә електрон орбитләри даирәви олуб, квантланма шәртинә чаваб вермәли, јә'ни електронун һәрәкәт мигдары моменти кәмијјәтинин там рәгәмләрлә һасилинә бәрабәр олмалыдыр:

$$P = m v r = \frac{h}{2\pi} n \qquad (1.3)$$

Бурада Р-електронун һәрәкәт мигдары моменти, m - електронун күтләси, v - електронун сүр'әти, r - електрон орбитинин радиусу,

h - Планк сабити, n исә там рәгәмләр олуб (1,2,3...), електронун енержисини характеризә едир вә баш кваит әдәди адланыр.

Бор нәзәријјәсинин әсас үстүнлүјү һидрокен атомунун хәтти спектрләрини изаһ етмәси олса да, һидрокенәбәнзәр атомларын спектринин инчә гурулушуну, јә'ни квант әдәдинин бир гијмәтиндә хәттләр чохлуғунун мүшаһидә олунмасы фактыны изаһ едә билмирди. Башга сөзлә атом спектрләринин инчә гурулушуну изаһ етмәк үчүн јени квант әдәдләринин билмәк лазым кәлирди, бунлары исә Бор моделиндән алмаг гејри-мүмкүн иди. Бу чәтинлик мүәјјән дәрәчәдә Зоммерфелд тәрәфиндән һәлл едилсә дә, атомда електронун өзүнү апармасы үчүн јени тәсәввүрләр тәләб олунурду. Квант механикасынын јаранмасы да мәһз бу проблемин һәлли илә әлагәдар иди.

Атом вә молекулларын мүасир гурулуш нәзәријјәси електронларын вә дикәр елементар һиссәчикләрин һәрәкәтини тәсвир едән ганунлара әсасланыр. Күтләси чох кичик олан белә микрообјектләрин һәрәкәт ганунлары бөјүк чисимләрин ади көзлә вә ја оптик микроскопла көрүнән һиссәчикләрин һәрәкәт ганунларындан кәскин фәргләнир. Мүасир нәзәријјәјә көрә микрообјектләр дуалистик тәбиәтә маликдир: онлар һәм корпускулјар вә һәм дә далға хассәсини дашыјыр. Илк дәфә белә дуалистик тәбиәт ишыг үчүн мүәјјән едилмишдир. Һәлә кечән әсрдә ишығын интерференсијасы вә дифраксијасы һадисәләри өјрәнилән заман тәчрүби јолла сүбут едилмишдир ки, ишыг енинә рәгс едән електромагнит далғалардан ибарәтдир. Дикәр тәрәфдән, фотоеффект һадисәси вә Комптон еффекти ишығын корпускулјар хассәјә малик олмасыны сүбут етди.

1924-чү илдә де Бројл белә бир фикир сөјләмишдир ки, икили корпускулјар далға тәбиәти тәкчә фотонлара дејил, башга елементар зәррәчикләрә дә аиддир. Истәнилән елементар зәррәчијин һәрәкәтини далға просеси кими тәсәввүр етмәк олар. Онда далға узунлуғу

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (1.4)$$

ифадәси илә тә'јин едилир (m вә v - зәррәчијин күтләси вә сүр'әтидир).

Де Бројлун алдығы нәтичәләр микроһиссәчикләрин һәрәкәтини тәсвир едән јени механиканын јаранмасынын әсасыны гојду. 1925-26-чы илләрдә бир-бириндән асылы олмајараг Һејзенберг вә Шрединкер белә бир механиканын ејни нәтичәјә кәтириб чыхаран ики вариантыны тәклиф етдиләр. Микроһиссәчикләрин механикасы Нјутонун классик механикасындан фәргли олараг квант механикасы адыны алды. Шрединкерин тәклиф етдији метод

һесабламалар апармаг үчүн даһа әлверишли олдуғундан атом в
молекулларын гурулуш нәзәријјәси мәһз бу метода әсасланыр.

Микроһиссәчикләрин һәрәкәт ганунлары кваит механикасынд
Шрединкер тәнлији илә мүәјјән едилир. Бу тәнлик нәзәри јолл
чыхарылмыр. Лакин ону механика вә оптика тәнликләрини
ујғунлуғундан ашағыдакы шәкилдә алмаг олар:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \qquad (1.5)$$

Бурада x, y, z - зәррәчијинин координатлары, m - күтләси
E вә V системинин там вә потенсиал енержиләри, ψ - исә далғ
функсијасыдыр.

Квант механикасынын әсас мәгсәди тәдгиг едилән систем үчү
далға функсијаны һесабламаг вә тәчрүбәдә мүшаһидә олуна
хассәләрин көмәјилә тапылан ψ илә мүгајисә етмәкдир. Гејд
етмәк лазымдыр ки, конкрет физики мә'наја ψ дејил ψ^2 мали
олуб, фәзанын верилән јериндә һиссәчијин олма еһтималын
характеризә едир.

(1.5) тәнлијиндән көрүндүјү кими Шрединкер тәнлији ү
өлчүлү далғанын хассәләрини тәсвир едир. Ону дәгиг һәлл етмә
чәтиндир. Лакин бир вә икиелектронлу системләр үчүн Шрединке
тәнлији һәлл едилир.

Һидроген атому үчүн електронун (-e) нүвәдән (+e) r мәсафәд
олмасыны нәзәрә алмагла Шрединкер тәнлији ашағыдакы шәкилд
јазылыр:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\psi = 0 \qquad (1.6)$$

Бурада ∇^2 - Лаплас оператору адланыб ψ функсијасынын һә
үч координата көрә 2-чи тәртиб törəмәсини көстәрир.

Һәтта белә бир садә систем үчүн Шрединкер тәнлијинин һәлли
мүәјјән рijази чәтинликләрлә әлагәдардыр. Әкәр гәбул едилсә ки,
далға бир координат үзрә һәрәкәт едир, онда системин хејли
садәләшмәси илә бәрабәр јенә дә далға тәнлијинин чохлу сајда
һәлли олмасы вә үмуми һалда онларын

$$\psi = A \sin \frac{n\,\pi x}{a} \qquad (1.7)$$

тәнлији илә ифадә олунмасы алыныр. Бурада A-сабит кәмијјәт,
x-координатын узунлуғу, *a*- амплитудадыр. Далға тәнлијинин һәр
бир һәлли баш квант әдәдинин конкрет гијмәти илә мүәјјән едилир
вә бу заман системин енержиси

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad (1.8)$$

тәнлији илә верилир. Демәли, електронун һалыны тәсвир етмәк үчүн Шрединкер тәнлијини һәлл едиб ψ вә E–ни тапмаг лазымдыр. Лакин ән садә һалда белә Шрединкер тәнлијинин там һәллини алмаг үчүн ән азы 3 квант әдәдини билмәк лазымдыр:

1) Баш квант әдәди, n 1,2,3,4...
2) Орбитал квант әдәди l 0,1,2...(n-1)
3) Магнит квант әдәди, m $-l$...0...$+l$ (чәми $2l+1$)

Бу үч квант әдәди тә'јин едилдикдә далға функсијасы конкрет електрону тәсвир едир вә атом орбиталы адланыр. Бунлардан башга 4-чү квант әдәди–спин әдәди дә мә'лумдур ки, о да електронун дахили һәрәкәтини характеризә едиб јалныз 2 гијмәт ала биләр: $+\frac{1}{2}$ *вә* $-\frac{1}{2}$. Спин әдәдинин S гијмәти електронун мәхсуси магнит саһәсинин харичи магнит саһәсинә паралел вә ја антипаралел олмасындан асылыдыр.

Үч квант әдәди ејни олуб, јалныз спин квант әдәди илә фәргләнән електронлара чүтләшмиш електронлар вә ја електрон чүтү дејилир.

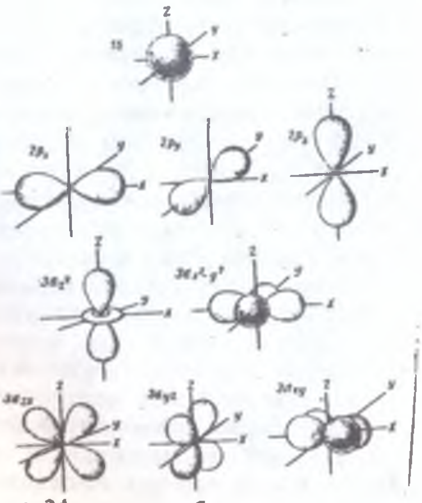
1.3.Електронларын атомда пајланмасы

Атомда һәр бир електрон квант әдәдләринин конкрет топлусу илә характеризә олунур. Баш квант әдәди електронун нүвәдән нә гәдәр узаг олмасыны характеризә едир. n–ин гијмәти бөјүк олдугча електронун нүвә илә әлагәси зәиф олур вә електрон даһа јүксәк енеркетик сәвијјәдә јерләшмиш олур. Башга сөзлә баш квант әдәди електрон сәвијјәсинин нөмрәсини вә бу сәвијјәдә јерләшән електронларын енержисини көстәрир. Енеркетик сәвијјәләр K (n=I), L (n=2), M (n=3), N (n=4), O (n=5), P (n=6) вә Q (n=7) һәрфләри илә ишарә едилир. Әкәр сыра нөмрәси 126 олан елемент кәләчәкдә синтез едилсә, онун атомларында n=8 енеркетик сәвијјәси долмаға башлајачаг.

Орбитал вә ја әлавә квант әдәди l верилән сәвијјә дахилиндә електронларын мүхтәлиф енеркетик һалларыны характеризә едир. Бу, електронун еллиптик орбит илә һәрәкәти, јә'ни нүвәдән мүхтәлиф мәсафәләрдә сүр'әтин дәјишмәси илә әлагәдардыр. Сүр'әтин дәјишмәси исә нисбилик вәзијјәтинә көрә күтләнин вә һәрәкәт мигдары моментинин дәјишмәсинә кәтириб чыхарыр. Ејни бир енеркетик сәвијјәдә електронларын енеркетик һалынын дәјишмәси дә бунунла изаһ олунур. Електронун һәрәкәт мигдары моменти дәјишдији үчүн демәк олар ки, һәрәкәт едән електрон орбитин формасындан асылы олараг орбитал моментә малик олур

ки, о да орбитал квант әдәди илә мүәјјән едилир. Беләликлә, орбитал квант әдәди електрон булудунун формасыны, јә'ни онун фәзада ән чох еһтимал олунан јерини характеризә едир. Орбитал квант әдәди дөрд гијмәт ала билир: l=0, 1,2 вә 3 (әкәр 126–чы елемент синтез олунса онда l=4 јарымсәвијјәсинин долмасы һаггында данышмаг олар). Орбитал квант әдәдинин гијмәтләринә ујғун олараг електронлар s-(l=0), p-(l=1), d-(l=2) вә f - електронлар (l=3) адландырылыр.

Магнит квант әдәди електронун нүвә саһәсиндә һәрәкәти илә әлагәдардыр. Атом, харичи магнит саһәсиндә јерләшдирилдикдә електрон булуду харичи магнит саһәсинә нисбәтән фәзада истигамәтини сычрајышла дәјишир вә фәзадакы һәр бир вәзијјәтә магнит квант әдәдинин мүәјјән гијмәти ујғун кәлир. Магнит квант әдәди - l-дән сыфыр да дахил олмагла $+l$-ә кими дәјишир, јә'ни $2l+1$ гијмәт алыр. Көрүндүјү кими, m векториал кәмијјәт олуб, тәкчә гијмәтлә дејил, һәм дә "+" вә "–" ишарәләри илә көстәрилән истигамәтлә характеризә олунур. Башга сөзлә, m електрон булудунун фәзада мүмкүн олан истигамәтләрини характеризә едир, онларын сајы исә l илә мүәјјән едилир. Мәсәлән, l=0 олдугда електрон булудунун фәзада бир истигамәти ола биләр, она көрә дә s-електронлар үчүн сферик симметрија характерикдир. l=1 олдугда m=–1,0 + 1 олдуғундан електрон булудунун фәзада үч истигамәти мөвчуддур вә она көрә p-електронлар гантеләбәнзәр үч орбитал (Px, Py, Pz) шәклиндә олур. l=2 олдугда m=-2,-1,0,+1,+2 гијмәтләрини алдығындан f - електронлар 5 орбитал $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ әмәлә кәтирир (шәкил 1).



Шәкил 1. 1s–, 2p– вә 3d– електрон булудларын фәзада јерләшмәси.

Електрон даһа бир һәрәкәтә маликдир ки, она да спин моменти ујғун кәлир вә спин квант әдәди S илә характеризә олунур.

Әкәр чохелектронлу атомларда електронлар бир-бирилә гаршылыглы тә'сирдә олмасајды, онда електронлар 1s2s2p3s3p3d4s4p4d4f гајдасында јерләшәрди. Һәгигәтдә исә харичи електронлар бир тәрәфдән нүвәјә чәзб олунур, дикәр тәрәфдән исә дахили електронлар тәрәфиндән итәләнир. Сонки дахили електронлар нүвәни екранлашдырараг онун јүкүнү мүәјјән һәддә: "еффектив" јүкүн гијмәтинә гәдәр азалдыр. Екранлашманын тә'сири s<p<d истигамәтиндә даһа кәскин нәзәрә чарпыр. Нәтичәдә чырлашма арадан галхыр вә електронлар енержијә көрә бир-бириндән фәргләнир.

Елементләрин кимјәви хассәләри онларын електрон гурулушундан чох асылыдыр. Електрон тәбәгәләринин долмасы Паули принсипи, минимал енержи принсипи вә Хунд гајдасы илә мүәјјән едилир.

Паули принсипинә көрә атомда бүтүн квант әдәдләри ејни олан ики електрон ола билмәз. Әкәр ики електрон үчүн n, *l* вә m ејни оларса мүтләг спин квант әдәдләри фәргли олмалыдыр. n,*l* вә m ејни олан електрон һалы квант гәфәси адланыр. Һәр гәфәсдә јалныз ики електрон јерләшә биләр.

Минимал енержи принсипинә көрә електрон илк нөвбәдә енержиси ән аз олан сәвијјәни тутур. Електронун енержиси әсасән баш квант әдәдиндән асылы олдуғу үчүн Клечковски гајдасына көрә електрон илк нөвбәдә (n+l) чәми ән аз олан енеркетик јарымсәвијјәни тутур. Әкәр ики вә даһа артыг јарымсәвијјә үчүн (n+l) чәми ејнидирсә, електрон әввәлчә n-ин гијмәти даһа аз олан јарымсәвијјәдә јерләшир. Она көрә дә 4s – јарымсәвијјәси 3d - јарымсәвијјәсиндән әввәл долур.

Хунд гајдасына көрә верилән јарымсәвијјә дахилиндә електронлар максимал сајда квант гәфәсләрини тутмаға чалышырлар, јахуд, електронлар јарымсәвијјәләрдә елә јерләшир ки, спинләрин чәми максимал олсун.

Елементләрин хассәсинин мүнтәзәм сурәтдә дәјишмәси електронларын енеркетик сәвијјәләрдә пајланмасынын характери илә мүәјјән едилир. Ахырынчы електронун һансы јарымсәвијјәдә јерләшмәсиндән асылы олараг елементләри s-, p-, d- вә f-елементләр синфинә аид едирләр. Һидрокен, һелиум, IA вә IIA јарымгрупунун елементләри (чәмиси 14 елемент) s-елементләр групуну тәшкил едир. IIIA-VIIIA әсас јарымгрупларын елементләри (чәми 30 елемент) p-елементләрә аиддир. I-VIII групларын әлавә јарымгрупларында јерләшән елементләр (чәми 30 елемент) d-елементләри адланыр. f-елементләринә исә лантаноидләр вә актиноидләр фәсиләси дахилдир.

1.4. Кимјəви работəнин тəбиəти

Тəбиəтдə сəрбəст атомлара надир һалда раст кəлинир. Адəтəн, атомлар бир-бирилə кимјəви рабитə јарадараг чохлу мүхтəлиф молекуллар əмəлə кəтирир.

Кимјəви рабитəнин тəбиəти һаггында мүхтəлиф фикирлəр олса да онун əсл маһијјəти атомун електрон гурулушу мүəјјəн едилдикдəн сонра ајдын олмушдур. Бүтүн һалларда кимјəви рабитəнин əмəлə кəлмəси атомларда електрон тəбəгəлəринин гурулушунун дəјишмəси илə мүшајиəт олунур. Бу дəјишмə илк нөвбəдə харичи тəбəгəдə олан валент електронлары, бə'зи һалларда исə ахырынчыдан əввəл кəлəн тəбəгəдəки електронлары əһатə едир.

Ајры-ајры атомлардан молекулун əмəлə кəлмəси мүəјјəн гəдəр енержинин ајрылмасы илə кедир ки, буна да кимјəви рабитə енержиси дејилир. Гијмəтчə кимјəви рабитəнин əмəлəкəлмə вə парчаланма енержиси бир-биринə бəрабəр олуб ишарəчə əкс олур.

Валент електронларынын пајланмасындан асылы олараг кимјəви рабитəнин ики нөвү фəрглəндирилир:

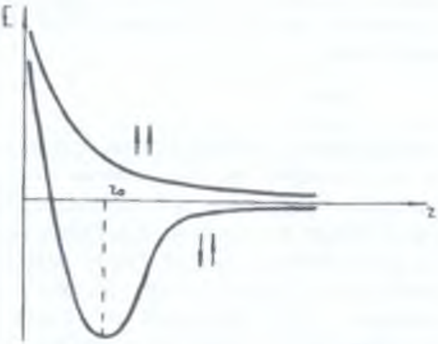
1) електронун бир атомдан тамамилə башга атома кечмəси илə характеризə олунан ион рабитəси;

2) електрон чүтүнүн һəр ики атом үчүн мүштəрəк олмасы илə характеризə олунан ковалент рабитə.

Ион рабитəсинин əсасында ионларын електростатик гаршылыглы тə'сири дурур. Идеал ион бирлəшмəлəри үмумијјəтлə мөвчуд олмадығындан кимјəви рабитəнин ион характери һаггында данышмаг даһа дүзкүн оларды. Ион рабитəсинə ән јахын олан гəлəви металларын һалокенлəриндə ионлуг дəрəчəси 0,94–дəн чох олмур.

Ковалент рабитəнин нəзəријјəсини верəн Љјунс белə һесаб едирди ки, давамлы електрон гурулушу бир вə ја бир нечə електрон чүтүнүн јаранмасы һесабына баш верир. Лакин гаршыја белə бир суал чыхырды ки, нə үчүн тəк вə ја үч електрондан фəргли олараг мəһз електрон чүтү белə уникал хассəјə малик олуб, дојмуш рабитə əмəлə кəтирир.

Бу суала Гајтлер вə Лондон квант-механики һесабламалар нəтичəсиндə чаваб вердилəр. Онлар сүбут етдилəр ки, һидрокен молекулунда кимјəви рабитə əкс-спинли електрон чүтүнүн һесабына баш верир, чүнки бу заман системин үмуми енержиси азалыр. Електронларын спинлəри паралел олан һалда атомларын бир-биринə јахынлашмасы потенсиал енержинин тəдричəн артмасына сəбəб олур. 2-чи шəкилдəн көрүндүјү кими електронларын спинлəри антипаралел олан һалда атомлар бир-биринə јахынлашдыгда потенсиал енержи азалыр вə мүəјјəн r_0 мəсафəсиндə минимал гијмəт алыр ки, бу да молекулун јаранмасына сəбəб



Шәкил 2. H_2 молекулу үчүн енержинин атомларарасы мәсафәдән асылылығы

олур. Атомларын бир-биринә даһа да јахынлашмасы исә итәләмә гүввәләринин чох кәскин артмасына сәбәб олур.

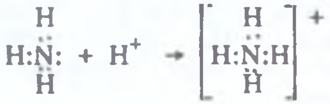
Квант механикасы нөгтеји-нәзәриндән електрон спинләри антипаралел олдугда атом нүвәләри арасында електрон сыхлығы артыр вә бир нөв мәнфи јүклү електрон булуду мүсбәт јүклү нүвәләри өзүнә чәзб едир.

Әкәр H_2 молекулуна үчүнчү һидрокен атому бирләшдирилсә кимјәви рабитә јаранмајачаг, чүнки үчүнчү атомда електронун спини әввәлки атомлардакы електрон спинләринин биринә паралел олачагдыр.

Ковалент рабитәнин јаранмасы ики механизмлә кедә биләр:

1. Мүбадилә механизми, бу һалда ковалент рабитә ики атом орбиталынын өртүлмәси һесабына јараныр.

2. Донор-аксептор механизми, бу һалда атомларын биринин електрон чүтү дикәр атомун бош орбиталына кечир. Мәсәлән,



Белә рабитә нөвү донор-аксептор вә ја координасион рабитә адланыр. Донор-аксептор рабитәсинин хүсуси һалы датив рабитәдир. Датив рабитәдә ејни елементин атомлары електрон чүтүнүн һәм донору вә һәм дә акцептору ролулу ојнајыр. Мәсәлән, Cl_2 молекулунда рабитәни белә көстәрмәк олар: $Cl \rightleftarrows Cl$.

Кимјәви рабитә мүхтәлиф атомлар арасында јарананда електрон чүтү һәмишә електромәнфилији даһа јүксәк олан атома тәрәф јерини дәјишир (електромәнфилик дедикдә молекулда атомун електрон чүтүнү өзүнә чәзб етмәк габилијјәти баша дүшүлүр). Нәтичәдә молекул полјарлашыр вә дипол характери алыр.

-OYU-
KITABXANA

Молекулун полјарлығы дипол моменти (M) илә характеризә олунур. Дипол моменти диполун узунлугуиун (l) елсктрик јүкү (e) һасилинә бәрабәрдир:

$$M = el \tag{1.9}$$

Молекулун полјарлашма габилијјәтини атомун еффектив јүкү характеризә едир. Бу кәмијјәт нә гәдәр бөјүк олса вә там әдәдләрә (1,2,3 вә с.) јахынлашса, молекулда рабитәнин характери ион типинә о гәдәр јахын олур. Атомун еффектив јүкү кичик олдугча исә рабитә ковалент рабитәјә јахынлашыр. Башга сөзлә ион рабитәсинә полјар ковалент рабитәнин сон һәдди кими бахмаг олар. Лакин ән електромүсбәт елемент олан франсиум ән електромәнфи елемент флүор илә кимјәви бирләшмә әмәлә кәтирдикдә онларын молекулда еффектив јүкү +1 вә -1 дејил, +0,94 вә -0,94 олур. Јә'ни, һәтта бу һалда белә рабитәнин 6%-ни ковалент рабитә тәшкил едир.

Донор-акцептор рабитәсинин дикәр хүсуси һалы һидрокен рабитәсидир. Бу рабитә нөвү електромәнфилији јүксәк олан атомларла (мәсәлән, флүор, оксикен, азот вә с.) һидрокен иону арасында јараныр. Һидрокен рабитәси сырф кимјәви рабитә илә молекулларарасы физики әлагә арасында орта јер тутур. Өлчүчә кичик олан протонлар атом вә ја ионларын електрон булудуна асанлыгла дахил олмагла онлар арасында әлагәләндиричи рол ојнајыр.

Һидрокен рабитәсинин енержиси кичик гијмәтә (8-40 кч/мол) малик олмасына бахмајараг чанлы организмдә олан јүксәк молекулјар бирләшмәләрдә (зүлаллар, ферментләр, нуклеин туршулары, липидләр вә с.)фәза гурулушунун формалашмасында мүһүм рол ојнајыр. Мәсәлән, зүлалларда полипептид зәнчири бојунча амитуршу галығынын NH групу илә C=O груп арасында һидрокен рабитәси јараныр вә полипептид зәнчир бүтөвлүкдә спирал формасыны алыр. Ф.Крик вә Ч.Уотсонун тәклиф етдији дезоксирибонуклеин туршусунун (ДНТ) икигат спиралындакы зәнчирләр азот әсаслары арасында олан һидрокен рабитәләри һесабына бир-бирилә әлагәләнир.

Сујун гајнама температурунун јүксәк олмасы вә бир чох башга хассәләри O-H....O рабитәсинин мөвчудлугу илә әлагәдардыр. Бу хассәләрин исә биоложи просесләрдә олдугча мүһүм әһәмијјәти вардыр.

1.5. Комплекс бирләшмәләр

Тәбиәтдә олан кимјәви бирләшмәләрн тәркибинә көрә 2 јерә бөлмәк олар: садә (вә ја 1-чи тәртиб бирләшмәләр) вә мүрәккәб бирләшмәләр. Мүрәккәб бирләшмәләр дә 2 јерә бөлүнүр:

ОУУ КИТАБХАНА

1) Бәрк һалда мөвчуд олан вә суда һәлл олдугда садә бирләшмәләрин ионларына гәдәр парчаланан бирләшмәләр икигат дузлар адланыр:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

2) Һәм бәрк һалда вә һәм дә мәһлулда давамлы олан, суда мүрәккәб ионлара парчаланмајан бирләшмәләрә комплекс бирләшмәләр дејилир.

Комплекс бирләшмәләр һәјат үчүн зәрури олан микроелементләрин мөвчудијјәт формасыдыр. Әксәр ферментләр вә бә'зи витаминләр комплекс бирләшмәләрдир. Онларын тәркиби, гурулушу вә биоложи активлији арасындакы әлагәни хүсуси елм - гејри-үзви биокимја вә ја биогејри-үзви кимја өјрәнир.

Комплекс бирләшмәләрин әмәлә кәлмәсини изаһ етмәк үчүн А.Вернер координасија нәзәријјәсини јаратмышдыр. Бу нәзәријјәнин әсас мүддәалары ашағыдакылардан ибарәтдир:

1. Бир чох елементләр ики нөв валентлик көстәрир: әсас валентлик (мүасир терминолокијада бу оксидләшмә дәрәчәсинә ујғун кәлир) вә әлавә валентлик (бу исә координасија әдәдинә ујғун кәлир).

2. Һәр бир елемент һәм әсас вә һәм дә әлавә валентлијиндән истифадә етмәјә чалышыр.

3. Әлавә валентлик фәзада мүәјјән истигамәтә јөнәлир. Комплекс бирләшмәләрә классик мисал олараг

$$NH_3 + HCl \rightarrow [NH_4]Cl$$

$$KF + BF_3 \rightarrow K[BF_4]$$

реаксијалары үзрә әмәлә кәлән бирләшмәләри көстәрмәк олар. Классик валентлик нәзәријјәсинә көрә һәмин маддәләрин өзләри һәр һансы реаксијанын сон мәһсулу һесаб едилә биләр. Лакин онларын даһа мүрәккәб бирләшмә әмәлә кәтирмәси електронејтрал молекуллар арасында чазибә гүввәсинин олмасыны көстәрир. $[NH_4]Cl$ бирләшмәсиндә азот үч һидрокенлә әсас вә бир һидрокенлә исә әлавә валентлик әмәлә кәтирир. Комплекс ион орта мә'тәризәјә алыныр вә комплекс бирләшмәнин дахили сферасы адланыр. Комплекс иона бирләшән һиссә (Cl) харичи сфера адланыр. Комплекс әмәләкәтирнчи вә ја мәркәзи атомла билаваситә бирләшән ионлара вә ја молекуллара лигандлар дејилир. Харичи сфера лигандлара нисбәтән мәркәзи атомла даһа зәиф бирләшир, она көрә дә суда диссосиасија етдикчә харичи сфера сәрбәст ион шәклиндә ајрылыр вә лигандлар исә мәркәзи атомла галырлар:

$$K_4[Fe(CN)_6]_4 \rightleftarrows 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Мəркəзи атом əсасəн електромүсбəт ионлардан ибарəт олур, лакин надир һалларда мəркəзи атом електромəнфи елементлəр ола билəр (мəсəлəн, $[NH_4]^+$, $[PH_4]^+$ вə с.). Мəркəзи атом d-елементлəрин вə ја тə'сирсиз газларын електронејтрал атомлары да ола билəр: $[Co(CO)_4]$, $[Kr(H_2O)_6]$ вə с.

Комплекс əмəлəкəтирмə бүтүн елементлəр үчүн үмуми хассəдир,һəтта s-елементлəр үчүн дə давамсыз комплекс бирлəшмəлəр алынмышдыр.

s^2-Елементлəрдə бу хассə өзүнү јалныз бериллиумда даһа ајдын әкс етдирир. p-елементлəр үчүн дə бу хассə о гəдəр характерик дејил, лакин комплекс əмəлə кəтирмəјə мејиллилик онларда s-елементлəрə нисбəтəн даһа үстүндүр.

d-Елементлəр типик комплекс əмəлəкəтирнчилəрдир. Бу онларын ион радиусунун нисбəтəн кичик вə мүвафиг симметријаја малик ашағы енержили бош квант орбиталларынын олмасы илə əлагəдардыр. Бу хассə f-елементлəрдə нисбəтəн зəифдир, чүнки онларын радиусу бөјүк олдуғундан f-орбиталлар һибридлəшмəдə иштирак едə билмир.

Мəркəзи атомла бирлəшəн лигандларын сајыны көстəрəн əдəдə координасија əдəди (к.ə.) дејилир. Мəсəлəн, гырмызы ган дузунда $K_3[Fe(CN)_6]$ координасија əдəди 6-ја бəрабəрдир. Əн кениш јајылмыш к.ə. 4 вə 6-дыр (бахмајараг ки, к.ə. 1-дəн 12-јə гəдəр, актиноидлəрдə исə һəтта 5-дəн 20-јə гəдəр дəјишə билəр). К.ə. алты олдугда октаедик, дөрд олдугда исə тетраедрик һəндəси гурулуш мејдана чыхыр ки, бунлар да d^2sp^3 вə sp^3-һибрид орбиталлар əсасында јаранир.

Лигандлар (ионлар, полјар молекуллар) тəкчə гејри-үзви мəншəли олмајыб һəм дə иримолекуллу үзви маддəлəрдəн ибарəт ола билəр. Мəһз белə комплекс бирлəшмəлəр чанлы алəмдə кениш јајылмышдыр.

Комплекс бирлəшмəлəр ашағыдакы гајдада охунур.

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ - тетраамин мис-(II) сулфат

$K_3[Fe(CN)_6]$ - калиум - һексасианоферрат (III)

$[Co(NH_3)_5\ CO_3]Cl$ - пентаамин-карбонаткобалт (III) хлорид.

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ - диаммин күмүш-хлорид

Комплекс бирлəшмəлəр ики əсас принсип үзрə əмəлə кəлир:

1) јенидəн груплашма принсипи - кимјəви тə'сирдə олан молекуллар өз тəркиб һиссəлəринə парчаланыр вə јенидəн груплашыб комплекс бирлəшмə əмəлə кəтирир:

$$4KCN + Fe(CN)_2 = K_4[Fe(CN)_6]$$

$$2KCl + CuCl_2 = K_2[CuCl_4]$$

$$HF + BF_3 = H[BF_4]$$

Белə бирлəшмəлəрин давамлылығы нисбəтəн јүксəк олур.

2) дахилолма принсипи - гаршылыглы тә'сирдә олан маддә молекулу бүтүнлүкдә дикәр маддә молекулунун тәркиб һиссәсинә дахил олур.

$$CrCl_3 + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

$$CrCl_3 + 6H_2O = [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Комплекс бирләшмә бу принсиплә әмәлә кәлдикдә мәркәзи атомла туршу галығы арасында әлагә зәифләјир.

Комплекс бирләшмәләрин давамлылығындан асылы олараг онлар мүхтәлиф чүр диссосиасија едир. Комплекс бирләшмә давамлы олдугда диссосиасија комплекс ионларын әмәлә кәлмәсинә гәдәр давам едир. Мәсәлән,

$$K_2[PtCl_6] \rightleftarrows 2K^+ + [PtCl_6]^{2-}$$

Давамсыз комплекс бирләшмә исә садә ионлара гәдәр парчаланыр:

$$[Cd(NH_3)_4]Cl \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3 + 2Cl^-$$

Бу бахымдан диссосиасија сабити комплекс ионун давамсызлылығыны характеризә етдијиндән, она давамсызлыг сабити, онун тәрс гијмәтинә исә давамлылыг сабити демәк олар.

Комплекс ионун давамлылығы мәркәзи ионла лигандлар арасында кимјәви рабитәнин мөһкәмлијиндән асылыдыр. Давамсызлыг сабити бөјүк олан комплекс бирләшмәләр диссосиасија характеринә көрә икигат дузлары хатырладыр вә садә ионлара гәдәр диссосиасија едир.

1.6. Координасион рабитәнин тәбиәти

Комплекс бирләшмәләрин әмәлә кәлмәсини изаһ етмәк үчүн бир нечә нәзәријјә тәклиф олунмушдур: валент рабитәләр нәзәријјәси, кристал саһә нәзәријјәси вә молекулјар орбиталлар нәзәријјәси. Сон илләр кристаллик саһә вә молекулјар орбиталлар нәзәријјәләри әсасында даһа универсал нәзәријјә - лиганд саһәси нәзәријјәси мүвәффәгијјәтлә инкишаф етдирилир.

ВАЛЕНТ РАБИТӘ НӘЗӘРИЈЈӘСИ. Кимјәви рабитәнин изаһ олунмасында истифадә олунан валент рабитә нәзәријјәсини илк дәфә Л.Полинг комплекс бирләшмәләрә тәдбиг етмишдир. Бу нәзәријјәнин әсас мүддәалары ашағыдакылардан ибарәтдир:

1) Мәркәзи атомун лигандларла гаршылыглы әлагәјә кирмәси үчүн бош орбиталлары олмалыдыр. Онларын сајы мәркәзи атомун координасија әдәдини мүәјјән едир.

2) Ковалент σ рабитә метал атомунун бош орбиталлары илә лигандын донор групунун електрон чүтү олан орбиталлары илә өртүлмәси нәтичәсиндә әмәлә кәлир.

3) Метал атомунда мүвафиг d-електронлар олдугда σ-рабитә илә јанашы π-рабитә дә әмәлә кәлә биләр. Бу рабитә һәм мәркәзи атомда вә һәм дә лигандда електрик јүкүнүн пајланмасыны дәјишәрәк σ рабитәни күчләндирир. Електрон орбиталлары бир-бирини нә гәдәр чох өртсә, әмәлә кәлән ковалент рабитә о гәдәр мөһкәм олур. Бу шәртин өдәнилмәси үчүн илкин атом орбиталлары һибридләшәрәк, еквивалент сајда орбиталларын јени ситемини әмәлә кәтирмәлидир (мәсәлән, d^2sp^3, sp^3, dsp^2). Шәкил 1-дә көстәрилән d-орбиталлардан $d_{x^2-y^2}$ вә d_{z^2} һибрид d^2sp^3 орбиталы шәклиндә октаедрик комплексин, $d_{x^2-y^2}$ исә һибрид dsp^2 орбиталы шәклиндә јасты квадрат комплексин әмәлә кәлмәсиндә иштирак едир.

Полинг нәзәријјәсинин әсас чатышмазлығы ондан ибарәтдир ки, бә'зи һалларда електронларын јерләшмәси үчүн бош орбиталларын сајы лазым олдуғундан аз олур. Она көрә Хиккинс һәлә 1937-чи илдә белә бир фикир сөјләмишдир ки, кимјәви рабитәнин јаранмасында харичи d-орбиталлар да иштирак едир. Һазырда комплексләрин әмәлә кәлмәсиндә һәм дахили вә һәм дә харичи енеркетик сәвијјәләрин орбиталларынын иштирак етмәси гәбул едилмишдир. Онлары фәргләндирмәк үчүн харичи вә дахили орбиталлы, јүксәк спинли вә ашағы спинли комплекс бирләшмәләр терминләриндән истифадә едилир.

КРИСТАЛЛИК САҺӘ НӘЗӘРИЈЈӘСИ. Бу нәзәријјә комплексләрин әмәлә кәлмәсиндә мәркәзи атомла ону әһатә едән лигандлар арасында електростатик гаршылыглы тә'сир гүввәсинин олмасына әсасланыр. Лакин садә електростатик моделдән фәргли олараг кристаллик саһә нәзәријјәси орбитал вә електрон анлајышларындан истифадә едир. Бу нәзәријјә кечид елементләрин комплекс бирләшмәләринә даһа чох тәтбиг олунур.

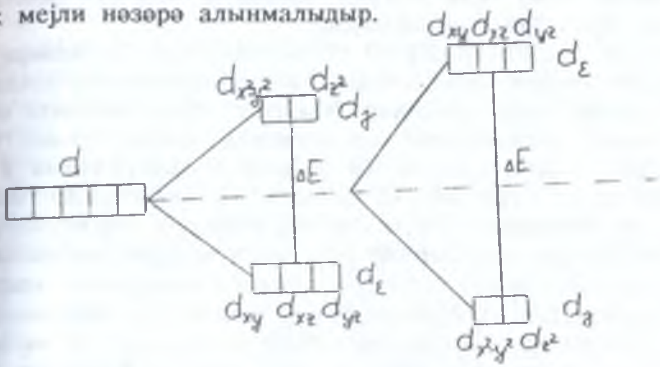
Атомлар вә сәрбәст ионлар үчүн d-орбиталлар вакуумда чырлашараг ејни енержијә ујғун 5 форма әмәлә кәтирирләр:

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{z^2-y^2}$, d_{z^2} (шәкил 1). Лигандларын електрик саһәсинин тә'сири алтында лигандлара тәрәф јөнәлән орбиталларын енержиси, лигандларын арасына јөнәлән орбиталларын енержисиндән чох олур. Мәсәлән, метал ионуиа ејни вахтда 6 лиганд x,y вә z охлары истигамәтиндә јахынлашдыгда d_{xy}, d_{xz} вә d_{yz} орбиталларда јерләшән електронлара нисбәтән $d_{x^2-y^2}$ вә d_{z^2} орбиталларында јерләшән електронлар даһа чох итәләнәчәкләр (ахырынчы 2 орбитал x,y вә z охларынын үзәриндә јерләшир). Енеркетика бахымындан илкии чырлашмыш сәвијјә октаедрик комплексләр үчүн 2 јарымсәвијјәјә парчаланачаг: енержиси әввәлки енержидән даһа јухары олан d_ε-орбиталлары (јә'ни $d_{x^2-y^2}$ вә d_{z^2}) вә енержиси даһа аз олан d_γ - орбиталлары (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Илкин

енеркетик сәвијјәнин 2 јарымсәвијјәјә парчаланма схеми 3-чү шәкилдә көстәрилмишдир.

Тетраедрик комплекс әмәлә кәлдикдә вәзијјәт дәјишир. d_{xy}, d_{yz} вә d_{xz} орбиталлары координат охлары арасында јерләшдијиндән бу истигамәтдә јахынлашан лигандлар тәрәфиндән итәләнир вә енержиси нисбәтән јухары олур.

Шәкил 3-дән көрүндүјү кими октаедрик вә ја тетраедрик комплексин әмәлә кәлмәсиндән асылы олараг әввәлчә d_ε-вә ја d_γ-орбиталлары електронларла мөвчуд гајдалара әсасән долмага башлајыр. Бу заман бир-биринә әкс олан ики факторун тә'сири: електронларын илк нөвбәдә енержиси ән аз олан орбиталлары тутмаг мејли вә Хунд гајдасына көрә електронларын мүхтәлиф орбиталларда јерләшиб спинләрин паралеллијини тә'мин етмәк мејли нәзәрә алынмалыдыр.



Шәкил3. Октаедрик вә тетраедрик саһәләрдә d-сәвијјәсинин јарымсәвијјәләрә парчаланмасы.

Хүсусилә d^4-d^7 електронлары үчүн даһа ајдын нәзәрә чарпан ики мүмкүн вариантдан һансына үстүнлүк верилмәсиндә 2 параметрин: кристаллик саһә енержисинин нисби парчаланмасы (Δ Е) вә електронларын чүтләшмә енержиси (Р) адланан параметрләрин нисбәтиндән истифадә едилир. Бунунла әлагәдар олараг даһа ики јени терминдән-зәиф лиганд саһәси вә күчлү лиганд саһәси терминләриндән истифадә едилир. $P > \Delta E$, оланда (зәиф лиганд саһәси) јүксәк спинли комплекс, $P < \Delta E$ оланда исә (күчлү лиганд саһәси), ашагы спинли комплекс әмәлә кәлир. Лиганд саһәсинин күчү ашагыда көстәрилән сыра үзрә дәјишир:

$$Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < CNS^- < NH_3 < NO_2^- < CN^-$$

Октаедрик комплексләрдә лиганд саһәси күчлү олдугда һибридләшмәдә дахили d-орбиталлар, зәиф олдугда исә харичи d-орбиталлар иштирак етдијиндән биринчи һалда һибридләшмәни d^2sp^3, икинчи һалда исә sp^3d^2 кими ишарә едирләр. Онлара мисал олараг 4-чү шәкилдә $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (күчлү саһә) вә $[Fe(OH)_6]^{4-}$

(зәиф' саһә) комплекс ионларында електронларын јерләшмәси вә һибридләшмәдә истифадә олунан орбиталлар көстәрилмишдир.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ (күчлү саһә)

$[Fe(OH)_6]^{4-}$ (зәиф саһә)

Шәкил 4. Күчлү вә зәиф лиганд саһәсиндә електронларын квант гәфәсләриндә пајланмасы.

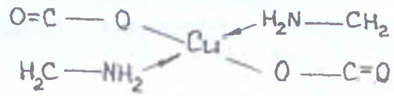
Кристаллик саһә нәзәријјәсинин чатышмамазлығы онун јалныз мәркәзи атом орбиталларынын дәјишмәсини нәзәрә алмагла лигандларын електрон гурулушуна диггәт верилмәмәси нәтичәсиндә тәгриби характер дашымасыдыр. Бу нәзәријјәнин дикәр нөгсаны метал иону илә лиганд арасында икигат рабитәнин јаранмасыны изаһ едә билмәмәсидир.

МОЛЕКУЛЈАР ОРБИТАЛЛАР НӘЗӘРИЈЈӘСИ. Бу нәзәријјәдә тәкчә мәркәзи атомун дејил, лиганд орбиталларынын да комплекс әмәлә кәтирмәдә ролу өјрәнилир. Мәсәлән, алты лигандла әһатә олунмуш кечид елементинин комплексини тәсвир етмәк үчүн метал атомун 9 орбиталынын вә 6 лиганд орбиталынын хәтти комбинасијасындан дүзәлән 15 молекулјар орбиталдан ибарәт систем гурмаг лазымдыр. Сонра һәр бир комплекс бирләшмә үчүн һансы орбиталларын бир-бирилә өртүлмәси мүәјјән едилмәлидир.

Молекулјар орбиталлар методу енеркетик сәвијјәләри мигдары чәһәтдән характеризә етдијиндән адәтән молекулјар орбиталларын енеркетик сәвијјәләринин садә диаграмлары гурулур. Бу мәгсәдлә әввәлчә лигандларын һәр бир тоилусу үчүн орбиталлар груп шәклиндә јазылыр, сонра онлары металын атом орбиталлары илә комбинә едиб әлагәләндиричи вә бошалдычы молекулјар орбиталлар ајрылыр, даһа сонра исә ардычыл олараг минимал енержи принсипинә әсасән електронларла долдурулур. Електронларын әлагәләндиричи вә ја бошалдычы молекулјар орбиталларда һансы мигдарда јерләшмәсиндән асылы олараг комплекс бирләшмәнин гурулушу һаггында мүһакимә јүрүдүлүр.

1.7.Биокен елементләрин дахили комплекс бирләшмәләри вә онларын биоложи ролу

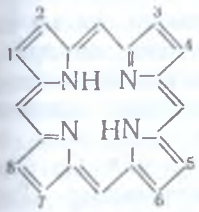
Комплекс бирләшмәләр арасында дахили комплекс бирләшмәләр мүһүм јер тутур. Зүлал һиссәси метал ионлары илә давамлы бирләшмә әмәлә кәтирән металлопротеидләрин чоху бу тип үзрә гурулмушдур. Дахили комплекс бирләшмәләр хелат адланан тсиклик комплекс бирләшмәләрин бир нөвү олуб, полидентат (јә'ни бир нечә функсионал групу олан) лигандын бир учу мәркәзи атомла ковалент вә ја ион рабитәси, дикәр учу исә координасион рабитә әмәлә кәтирмәси илә сәчијјәләнир. Онлара ән садә мисал мис-гликолјатдыр:



Аналитик кимјада истифадә олунан комплексонометрик анализ методу метал ионларынын комплекс әмәлә кәтирмәсинә әсасланыр. Комплексонлар мүхтәлиф мајеләрдә, инсан организминин тохумаларында олан микроелементләрин вә дәрман препаратларында да олан металларын мигдарыны тә'јин етмәк үчүн кениш истифадә олунур. Комплексонлар һәмчинин организмдән токсик металларын харич едилмәсиндә антидот кими (мәсәлән, тетасин, пентасин, фитин, Д-пенсиламин вә с.) вә һәтта бөјрәкдә вә өд кисәсиндә олан дашларын әридилмәсиндә истифадә едилир.

Дахили комплекс бирләшмәләр инсан организминдә баш верән бир чох просесләри идарә едән метал ионларынын мөвчудијјәт формасы олдуғундан онларын бә'зиләрини нәзәрдән кечирәк.

Бүтүн аминтуршулар, пептидләр вә зүлаллар метал ионлары илә бирләшиб координасион бирләшмәләр әмәлә кәтирирләр. Бә'зи зүлаллар өз тәркибиндә бир-бирилә мөһкәм рабитә јарадан дөрд пиррол нүвәсиндән ибарәт порфирин скелети сахлајырлар (шәкил 5).



Шәкил 5. Порфирин скелетинин гурулушу

Порфирин скелетинин 1-8 вәзијјәтләриндә мүхтәлиф әвәзедичиләр ола биләр. Һәмин вәзијјәтләрдә олан әвәзедичиләрдән асылы олараг тәбиәтдә порфиринләрин ән азы сәккиз нөвүнә тәсадүф едилир.

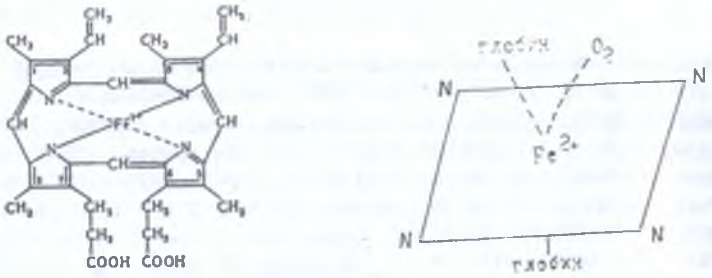
Порфиринин дахилиндә јерләшән NH–групларындакы ики һидрокен атомлары мүхтәлиф метал ионлары илә (Fe^{2+}, Mg^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, VO^{2+} вә с.) әвәз олуна биләр. Порфириндә C-C, C-N рабитәләрнин узунлуғу вә "пәнчәрә"ләрин диаметри ангстремин јүздә бир дәгиглији илә мүәјјән едилмишдир. Јалныз метал-азот рабитәси чох кичик интервалда дәјишә билир.

Порфиринин комплексләриндә мәркәзи атомун координасија әдәди дөрдә бәрабәр олуб, адәтән јасты квадрат гурулуша малик олурлар.

Тәркибиндә дәмиртетрапиррол (һемопротеид) сахлајан зүлаллар организмләрин һәјат фәалијјәтиндә мүһүм рол ојнајырлар. Белә зүлаллара мисал олараг һемоглобини, миоглобини, ситохромлары вә һәмчинин, каталаза вә пероксидоза кими ферментләри көстәрмәк олар.

Һемоглобин инсан организминдә тәнәффүс просесини тәнзимләјиб, оксикени ағчијәрдән тохумалара дашыјыр. Һемоглобинин молекул чәкиси 65000 олуб, дөрд полипептид зәнчириндән ибарәтдир. Онларын һәр бириндә бир һем групу вар. Беләликлә,

һемоглобин ики һиссәдән ибарәтдир: глобин адланан зүлалдан вә һем адланан дәмирпорфирин системиндән. Онларын үмуми схеми шәкил-6-да көстәрилмишдир.



Шәкил 6. Дәмирпорфирин системинин (а) вә һемоглобинин (б) гурулушу.

Һемоглобинин һесабына оксикенин ганда һәлл олмасы суја нисбәтән тәхминән 30 дәфә артыгдыр. Һемоглобин оксикендән башга CO вә NO кими газлары да өзүнә бирләшдирир. Дәм газынын зәһәрләјичи тә'сири онун оксикенә нисбәтән һемоглобинлә тәхминән 200 дәфә мөһкәм бирләшмә әмәлә кәтирмәсидир.

Миоглобинин дә гурулушу һемоглобинә бәнзәјир, лакин онун молекул чәкиси даһа аз олуб јалныз бир полипептид зәнчириндән вә бир һем групундан ибарәтдир. Оксикени өзүнә бирләшдирән миоглобин оксимиоглобинә кечир вә бу шәкилдә организми оксикен еһтијаты илә тә'мин едир.

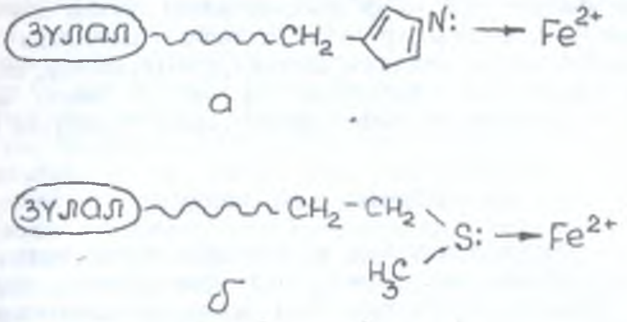
Тәбиәт тәнәффүс ферментләринин дөрд d-метал (Fe, Cu, Zu вә V) вә онларын комплексләри әсасында јаратмышдыр. Лакин тәкамүл просесиндә әсас оксикен дашыјычы метал кими чанлы организмләрдә дәмир бирләшмәсинә үстүнлүк верилмишдир. Инсанын ганында олан еритроситләрдә (гырмызы ган күрәчикләриндә) тәхминән 280-млн-а гәдәр һемоглобин молекулу вардыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, бә'зи һејванларын (калмар, илбиз, һөрүмчәккимиләр вә с.) ганындакы һемосианин өз тәркибиндә дәмир әвәзинә мис иону сахлајыр. Оксикен онларын ганына, даһа доғрусу һемолимфасына, кечәндә бу һејванларын ганы мави рәнкә бојаныр. Лакин һемосианинин оксикени дашыма габилијјәти һемоглобинә нисбәтән 5 дәфә аздыр.

Һәм һемоглобиндә вә һәм дә миоглобиндә дәмирин оксидләшмә дәрәчәси +2 олуб, d^2sp^3 һибриди шәклиндә октаедик комплекс әмәлә кәтирир.

Һем сахлајан зүлаллара мисал олараг c ситохрому көстәрмәк олар. Һемоглобиндән фәргли олараг c ситохрому оксикен дејил, електрон дашыјычысы ролуну ојнајыр. Бу һалда да дәмир иону порфирин комплексинин мәркәзиндә јерләшир, лакин координасија

сферасында 5-чи вә 6-чы лиганд ролуну һистидин вә метионин галығы ојнајыр (шәкил 7):



Шәкил 7. Һистидин (а) вә метионин галыглары (б) һемопротеидләрдә лиганд ролунда.

Чанлы организмләрдә мүһүм рол ојнајан дахили комплекс бирләшмәләрдән бири дә тәркибиндә кобалт иону сахлајан витамин B_{12}-дир. Онун чатышмамазлығы бәдхассәли ган азлылығына (парнисиоз анемијаја) сәбәб олур. Ву јеканә витаминдир ки, тәркибиндә метал иону вар. Витамин B_{12}-инн молекул күтләси 1357, кобалтын оксидләшмә дәрәчәси исә +3-дүр. Кобалт иону заһирән порфирин системинә бәнзәјән коррин системинин мәркәзиндә јерләшир. коррин системиндә дөрд азот атому кобалт илә σ-рабитә әмәлә кәтирир, бешинчи вә алтынчы лигандлар ролуну исә бензимидазол вә сианид иону ојнајыр. Она көрә дә витамин B_{12}-јә бә'зән сианокобаламин дә дејирләр. Биоложи системләрдә витамин B_{12} кофермент ролуну ојнајыр, јә'нн мүвафиг ферментин активләшмәсини тә'мин етмәклә һемоглобинин синтезиндә иштирак едир. Мараглыдыр ки, витамин B_{12}-нин бүтүн башга төрәмәләринин чанлы организмә елә бир тә'сири јохдур. Одур ки, онлары псевдовитаминләр ("јаланчы витаминләр") адландырырлар.

Витки аләминдә əвәзсиз рол ојнајан вә үмумијјәтлә чанлы аләмин әсасыны тәшкил едән фотосинтез просеси хүсуси пигментин хлорофилин иштиракы илә кедир. Хлорофил-мәркәзи атому магнезиум олан дахили комплекс бирләшмәдир. Магнезиум јеканә гејри-кечид елементидир ки, бу тип бирләшмәләрдә комплекс әмәлә кәтиричи ролуну ојнајыр. Магнезиумун кичик ион радиусу вә бөјүк мүсбәт јүкү онун полјарлашдырмаг габилијјәтини хејли јүксәлдир вә донор-акцептор рабитәсиндә бош олан харичи d-орбиталлар иштирак едир (sp^3d^2-һибридләшмә).

Бир чох ферментләр дахили комплекс бирләшмәләрә аиддирләр. Белә ки, һемоглобинин простетик групу (јә'ни зүлалла мөһкәм әлагәдар олан груп) пероксидаза (Fe), каталаза (Fe), карбоксипептидаза (Zn), ксантиноксидоза (Mo, Fe)вә башга ферментләрин дә әсасыны тәшкил едир.

Үмумиjjәтлә, 10 биокен елементдән алтысы d-елементләрә аиддир ки, онлардан да дөрдү (Mn, Fe, Co, Mo) организмдә октаедрик комплексләр (d^2sp^3-һибридләшмә), икиси исә (Cu, Zn) тетраедрик комлексләр sp^3- һибридләшмә шәклиндә олурлар. Биокен елементләрин биоложи лигандларла (зүлаллар, пептидләр, нуклеин туршулары, карбоһидратлар вә с.) әмәлә кәтирдиjи комплекс бирләшмәләри елмин аjрыча саһәси гејри-үзви биокимја өjрәнир.

1.8.Лиганд патолокиjасы

Бир чох микроелементләр, о чүмләдән кечид металларынын катионлары, организмин нормал һәjат фәалиjjәтиндә мүһүм рол оjнаjыр. Белә ки, организмдә баш верән оксидләшмә-редуксиjа просесләри кечид метал ионларынын иштиракы илә баш верир; бир чох ферментләр jалныз кечид елементләри васитәсилә активләшир; кечид елементләри бә'зи фармаколожи препаратларын вә витаминләрин тәркибинә дахилдир.

Биокен металларын катионлары тәкчә биополимерләрлә деjил, молекул чәкиси кичик олан метаболитләрлә дә комплекс бирләшмәләр әмәлә кәтирир. Бу һалда хелат әмәлә кәтирән лигандлар даһа давамлы комплекс бирләшмәләр верир.

Сағлам организмләрдә металларын вә лигандларын мигдары мүәjjән сәвиjjәдә сахланылыр ки, бу да метал-лиганд һомеостазыны тә'мин едир. Метал ионлары илә лигандлар арасында таразлығын позулмасы хелат патолокиjасынын jаранмасына сәбәб олур. Метал ионларынын организмдә гатылығынын артмасы бир чох һалларда зәһәрләнмәjә кәтириб чыхарыр. Токсики вә радиактив металларла зәһәрләнмә баш верәндә онлары организмдән харич етмәк үчүн мүхтәлиф лигандлардан-комплексонлардан истифадә едирләр (мәсәлән, D-пенсиламин, пектин, тетасин, пентасин вә с.). Катионларын сәрбәст галан миғдары һәр һансы сәбәбдән лигандларын гытлығынын азалмасы һесабына арта биләр. Мәсәлән, Вилсон-Коновалов хәстәлиjиндә мис ионлары илә комплекс верән серуплазминин синтези позулур. Бу исә мис ионларынын гарачиjәрдә, бөjрәкләрдә, беjиндә топланмасына вә һәмин органларын декенерасиjасына сәбәб олур.

Бә'зи лигандларын ғатылығынын артмасы металларын биополимерләрлә вердиjи комплексдән чыхарылмасына сәбәб ола биләр ки, бу да патоложи һалын jаранмасына кәтириб чыхарыр, чүнки металферментләрдән металларын чыхарылмасы онларын активлиjинин азалмасы вә просесләрин нормал кедишинин позулмасы илә нәтичәләнир.

Лиганд патолокиjасына мисал олараг гурдешәнәjи (дәри вәрәми), парадонтоз, латиризм вә с. хәстәликләри кәстәрмәк олар.

Надир тәсадүф едилән, лакин ағыр хәстәлик саjылан дәри вәрәми хәстәлиjинин патокенезинин молекулjар әсаслары В.Поды-

мовун ишләриндән сонра мә'лум олмушдур. Инсан дәрисинин түклү һиссәләриндә (сифәти, бојуну) олан тәр вәзиләринин ифразында порфирин типли бирләшмә - копропорфирин ашкар едилмишдир. Дәри вәрәминдә онун мигдары нормадан 2-4 дәфә артыг олур.Бу исә дәринин һәмин һиссәсинин фотоһәссаслығыны хејли артмасына кәтириб чыхарыр. Күнәш шүаларынын тә'сири алтында тәр вәзиләри һүчејрәләринин лизосомал мембранынын дестабиллэшмәсинә вә һидролитик ферментләрин сәрбәстләшмәсинә сәбәб олур. Онлар исә инфилтратын јаранмасы вә фолликулитин инкишафы илә нәтичәләнир. Дәри вәрәми әсасән күнәш шүаларынын тә'сиринә даһа чох мә'руз галан јерләрдә-илк нөвбәдә адамын сифәтиндә јараныр вә кәпәнәк формасында олур.

Дәринин белә фотодинамик зәдәси кечид металларынын ионлары (мәсәлән Cu^{2+}) илә хелат бирләшмә верән патокен лигандларын мәнбәји ролуну ојнајыр, јә'ни мис ионларын лизилоксидоза ферментинин тәркибиндән чыхмасына вә бирләшдиричи тохумалар системинин зәдәләнмәсинә сәбәб олур.

Лизилоксидоза-тәркибиндә мис вә пиродоксал сахлајан ферментдир. Мис ионларынын ферментин тәркибиндән чыхарылмасы ферментин активлијинин азалмасына, бирләшдиричи тохума лифләринин јаранма механизминин дәјишмәсинә вә бирләшдиричи тохумаларын һәлл олан зүлалларынын һәлл олмајан зүлаллара кечмәсинә мане олур. Нәтичәдә лизинин мигдары артыр, мис лизилоксидоза ферментинин тәркибиндән онун һесабына чыхарылыр вә бирләшдиричи тохумаларда зәдәләнмә просеси кетмәјә башлајыр.

Бу хәстәлији мүаличә етмәк үчүн Fe^{3+} комплексләриндән истифадә етмәк мәсләһәт көрүлүр. Белә ки, патокен лигандларла Fe^{3+} хелат комплекси әмәлә кәтирир вә мис ионлары лизилоксидоза ферментинин тәркибиндә галыр.

Јер күрәсиндә јашајан әһалинин 80%-нин әзијјәт чәкдији парадонтоз хәстәлији дә коллакен фибрилләринин биосинтези вә катаболизми илә әлагәдардыр. Ағызда микрофлоранын балансләшдырылмыш биоложи симбиозунун позулмасы нәтичәсиндә дамагдакы анареоб бактерија формаларынын мигдары артыр вә онлар тохумалары, дамарлары вә парадонтун әсәб лифләрини дағыдыр. Зәдәләнмиш тохумаларда бактерија мәншәли мүхтәлиф ферментләрин тә'сири алтында сәрбәст амин туршулары галығы артыр. Онларын бә'зиләри исә (глисин, систеин, метионин, глутамин туршусу) күчлү хелат әмәлә кәтирән лигандлардыр.

Парадонтун тохумаларында патокен лигандларын топланмасы Cu^{2+} ионларынын лизилоксидоза ферментинин актив мәркәзиндән чыхарылмасы һесабына лизин вә пролинин һидроксидләшмә просесинин позулмасына сәбәб олур. Нәтичәдә тропоколлакенин икинчи вә үчүнчү гурулушу фибриллокенез просесинин кедишини дәјишир, оксипролин илә оксилизинин синтези позулур. Башга

сөзлә, јухарыда көстәрилән просесләрин ардычыллығы коллакеиин биоситезинин башга истигамәтдә кетмәсилә нәтичәләнир.

Латиризм хәстәлији (һејванларын чәкисннин азалмасы, дәрисинин иазикләшмәси вә дикәр әламәтләрлә характеризә олунур)латирокеи типли лигандларын (тубазид, D-пенсиламии, B-амиионитрил) лизилоксидоза ферментинии тәркибиндәи мис ионларынын чыхарылмасы илә әлагәдардыр.

Көрүндүјү кими һәр үч хәстәлијнн–дәри вәрәмнинин, парадонтозун вә латирнзмнн әсасында ејии бир молекулјар просесмисин лизилоксидоза ферментинин тәркибиндән чыхарылмасы, јә'ни метал-лиганд һомеостазынын позулмасы вә ја лиганд патолокнјасы дурур.

Хәстәликләрин патокенезинии молекулјар әсасларынын ачыгланмасы сәмәрәли мүаличә үсулларынын вә профилактик тәдбирләрии һәјата кечирилмәсиии мүмкүн едир. Бу бахымдан белә тәдгигатларын практики әһәмијјәти олдугча бөјүкдүр.

II ФӘСИЛ

КИМЈӘВИ ТЕРМОДИНАМИКА ВӘ БИОЕНЕРКЕТИКА

2.1. Әсас анлајышлар

Термодинамика истилик вә онун чеврилмәләри һагтында елмдир. Мүхтәлиф елм саһәләриндә-физикада, кимјада, биолокијада, кеолокијада вә астрономијада мүхтәлиф проблемләрин һәлли үчүн ејни бир базисдән-енержи вә онун чеврилмәләри һагтында тәсәввүрләрдән истифадә едирләр. Термодинамикаиын күчү оиун гаиунларынын үмуми вә универсал характер дашымасындадыр. Термодинамиканын ганунлары атом-молекулјар нәзәријјәјә истинад етмәдәи мәвчуддур, јә'ни феноменоложи характерлидир.

Ән садә организмләрин белә кифајәт гәдәр мүрәккәб олмасы термодииамиканын биоложи системләрә тәтбиги заманы бир сыра јанлыш тәсәввүрләрин ортаја чыхмасыиа сәбәб олур. Она көрә термодинамикада истифадә олунаи терминләрин дәгиг тә'јин едилмәсинә бөјүк еһтијач вар.

Систем-каииатыи һәр һансы јолла ајрылан вә тәдгигат објекти олаи һиссәсинә дејилир. Һәндәси олараг систем каинатын башга һиссәләриндән мүәјјән сәрһәдлә ајрылыр вә системин бир чох мүһүм хассәләри бу сәрһәддин хассәләриндән асылы олур. Физики вә кимјәви просесләр заманы систем илә әтраф арасында күтлә вә енержи мүбадиләси баш верә биләр. Бу бахымдан системләр тәчрид олунмуш, гапалы вә ачыг олурлар.

Тәчрид олунмуш системин сәрһәдди өзүндән күтлә вә енержи бурахмыр. Белә систем дә кедән просесләр адиабатик просесләр адланыр. Гапалы сис темин сәрһәдди енержини өз үндән истилик вә шүаланма шәклиндә бурахдыгы һалда күтлә ахыны үчүн кечилмәздир. Ачыг системләр мүһитлә һәм енержи вә һәм дә күтлә мүбадиләсиндә олурлар. Чанлы организмләр ачыг системләрә аиддирләр.

Бир фазадан ибарәт олан, јә'ии бүтүн нөгтәләрдә хассәләри ејни олан системләр һомокеи системләр адлаиыр. Ики вә даһа чох фәзадан ибарәт олан системләрә исә һетерокен системләр дејилир. Фаза-һетерокен системин һомокен һиссәси олуб дикәр һиссәләрдән фаза сәрһәдди илә ајрылыр.

Системии хассәләри екстенсив вә иитенсив олур. Екстенсив хассәләр системии күтләсиндән асылы олдуғу һалда (мәсәлән. чәки, һәчм, енержи), иитеисив хассәләр күтләдәи асылы олмурлар (мәсәлән, температур, тәзјиг, молјал кәмијјәтләр вә с.).

Макроскопик систем дејәндә елә систем баша дүшүлүр ки, онун физики хассәләри ади лабораторија чиһазларынын көмәјилә

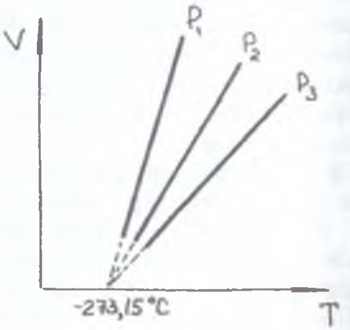
тә'јин едилсии. Әкәр системин макроскопик хассәләри (һәчм, температур, тәзјиг, гатылыг) заманча дәјишмирсә системин белә һалы таразлыг һалы адланыр. Системин һалыны тә'јин едән хассәләр чохлуғуна һал параметрләри дејилир. Термодинамик просес системин бир һалдан башга һала кечмәсидир. Бу просес һал параметрләринин һеч олмазса биринин дәјишмәсилә мүшајнәт олунур. Системин башлангыч һалдан сон һала кечдији бүтүн мәрһәләләр таразлыг һалындадырса белә просес дөнән просес адланыр. Бүтүн башга һалларда просес дөнмәјән олур. Тәбиәтдә өзбашына кедән бүтүн просесләр дөнмәјән просесләрдир. Дөнән просеслә мисал олараг ифрат ахычылығы вә ифрат кечиричилији көстәрмәк олар. Сабит температурда, тәзјигдә вә һәчмдә кедән просесләр мүвафиг олараг изотермик, изобарик вә изохорик просесләр адланырлар.

Температур молекулларын истилик һәрәкәтинин интенсивлик өлчүсүдүр. Температурлары мүхтәлиф олан ики чисми тәмаса кәтирәндә истилијин исти чисимдән сојуг чисмә кечмәси нәтичәсиндә онларын температуру бәрабәрләшир вә систем истилик таразлығы һалына кәлир. Температуру өлчмәк үчүн истифадә олунан емпирик Селси шкаласында сујун донма вә гајнама температурлары фәргинин 1/100-и кими тә'јин едилир.

Мүтләг температур шкаласынын башланғычы олан мүтләг сыфыр Шарл ганунундан алыныр (шәкил 8). Мүхтәлиф тәзјигләрдә һәчмин температурдан асылылыг хәттләрини V=O нөгтәсинә екстраполјасија едәндә онлар ејни бир нөгтәдән кечир вә бу нөгтә -273,15°С-јә уjғун кәлир. Температурун бу шкаласы Келвин тәрәфиндән тәклиф едилмиш вә онун шәрәфинә Келвин шкаласы адландырылмышдыр.

Истилик тутуму системин температуруну 1°С галдырмаг үчүн лазым олан истилик миғдарына дејилир. Гыздырма просеси сабит һәчмдә апарыланда истилик тутуму C_V, сабит тәзјигдә исә Ср кими ишарә едилир.

Елмин мүхтәлиф саһәләриндә"енержи" анлајышындан даһа чох истифадә едилир. Адәтән енержи системин иш көрмә габилијјәти кими мүәјјән едилир. Лакин енержијә башга тә'риф дә вермәк олар: енержи-материјанын һәрәкәт өлчүсүдүр. Һәрәкәт исә материјада баш верән истәнилән дәјишиклик кими баша дүшүлүр.



Шәкил 8. Мүтләг сыфырын тә'јин едилмәси.

Истилик-сүкунәтдә олан макроскопик чисми тәшкил едән атом вә молекулларын низамсыз һәрәкәтидир. Истилик вә иш-енержинин бир-биринә чеврилә билән формаларыдыр.

Енержи ваһиди кими калоридән (чоулдан) истифадә едилир. Калори 1г сујун температуруну 1°С галдырмаг үчүн лазым олан истилик мигдарына бәрабәрдир. 1 кал 4,18 чоулдур.

2.2.Термодинамиканын бириичи гануну. Дахили енержи вә енталпија

Термодинамиканын гапунлары емпирик ганунлар олуб мүхтәлиф тәчрүбәләр, мүшаһидәләр вә ја мәнтиги нәтичәләр әсасында мүәјјән едилир.

Термодинамиканын бириичи гануну енержинин сахланма ганунудур. Бу ганунун әһәмијјәтини С.Карно вә Р.Мајер баша дүшсәләр дә онун дәгиг тә'рифини илк дәфә Г.Һемһолтс вермишдир. Биринчи ганиун доғрулуғу тәчрүби нәтичәләрин һеч бири илә зиддијјәт әмәлә кәтирмәмәсилә сүбут едилир. Белә ганунлары чох вахт тәбиәт ганунлары адландырырлар.

Гејд едәк ки, мүасир тәсәввүрләрә көрә материја да енержинин формасы кими бахыла биләр, јә'ни Ејнштејнин $E=mc^2$ тәнлијинә ујғун олараг, биринчи ганун даһа кениш мә'нада енержинин вә күтләнии сахланма гануну кими адландырылмалыдыр. Лакин нүвә чеврилмәләри олмајан ади просесләрдә биринчи гануна садәчә олараг енержнин сахланма гануну кими бахмаг олар.

Термодинамиканын биринчи ганунуна белә бир тә'риф вермәк олар: әкәр тәчрид олунмуш системдә һәр һансы просес кедирсә, системин там енержиси дәјишилмәз галыр. Систем иш көрүрсә вә ја әтраф мүһитлә истилик мүбадиләсинә дахил олурса, онун енержисинин дәјншмәси (ΔU) удулан истиликлә (Q) көрүлән ишин (A) фәргинә бәрабәрдир.

$$\Delta U=Q-A \tag{2.1}$$

Бурада U кәмијјәти системин дахили енержиси адланыб, бүтүн енержи нөвләринин чәминә бәрабәрдир.

Дахили енержи системин һал функсијасыдыр, јә'ни системин бир һалдан башга һала кечмәси јолдан асылы олмајараг бүтүн һалларда енержиин ејни дәјишмәсинә ујгун кәлир. Системин һалынын сонсуз кичик дәјишмәси үчүн (21) тәнлијини ашағыдакы кими јазмаг олар:

$$dU=\delta Q+\delta A \tag{2.2}$$

Бурада dU снмволу ону көстәрир ки, U системин һал функсијасы олуб просесин һансы јолдан кечмәсиндән асылы олмадығы үчүн дахили енержинин дифференсиалы там диф-

ференсиалдыр, δQ вә δA кәмнјјәтләри исә там дифференсиал дејил, чүнки онлар системин кечдији јолдан асылыдыр. Она көрә даирәви просесләр үчүн дахили енержинин дәјишмәси сыфыр олдуғу һалда, иш вә истилијин дәјишмәси сыфырдан фәргли олур.

Термодинамиканын биринчи ганунун ријази ифадәси олан (2.2) тәнлијинин мә'насы ондан ибарәтдир ки, просесин јолундан асылы олан ики кәмијјәтин натамам дифференсиаллары чәми артыг јолдан асылы олмур.

Термодинамиканын биринчи ганунуна көрә дахили енержинин јалныз дәјишмәсини өлчмәк олар, онун мүтләг гијмәтини исә һесабламаг гери-мүмкүндүр.

Беләликлә, јухарыда көстәриләнләри үмумиләшдирәрәк гејд етмәк олар ки, термодинамиканын биринчи гануну енержинин ајры-ајры формаларынын еквивалентлијини мүәјјән едир; тәчрид олунмуш системләрдә дахили енержинин сабитлијини көстәрир: системә верилән истилик илә көрүлән иш арасында әлагәни ачыглајыр. Термодинамиканын биринчи ганунуна белә дә тә'риф верирләр ки, еквивалент мигдарда истилик сәрф етмәдән механики иш көрән гурғу јаратмаг мүмкүн дејил, јә'ни 1-чи нөв даими мүһәррик јаратмаг олмаз.

Термодинамиканын биринчи ганунунун ријази ифадәсиндән бир сыра нәтичәләр алыныр. Әкәр изобар просесдә (P=const) көрүлән иш јалныз һәчмин артмасы һесабына олурса ($A=P\Delta V$), онда демәк олар ки,

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V = Q_p - P(V_2-V_1)$$

Бурадан

$$Q_p = U_2-U_1+P(V_2-V_1) = (U_2+PV_2)-(U_1+PV_1)$$

Термодинамикада $U+PV$ чәми енталпија адланыб системин истилик сахлама габилијјәтини характеризә едир. Демәли, просес изобар оланда

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H \qquad (2.3)$$

изохор оланда исә

$$Q_v=U_2-U_1=\Delta U \qquad (2.4)$$

олур.

Дахили енержи кими енталпија да системин һал функсијасы олуб системин јалныз башланғыч вә сон һалындан асылыдыр. Енталпијадан һал функсијасы кими истифадә олунмасы изобар просесләрдә истилик еффектинин һесабланмасыны асанлашдырмаг мәгсәдини күдүр. Биокимјәви просесләрин әксәријјәти исә ади атмосфер тәзјигиндә кедир.

2.3. Термокимја

Термокимја кимјəви реаксијаларын истилик еффектини өјрəнир. Истилик еффекти кимјəви реаксија нəтичəсиндə удулан вə ја ајрылан истилик олуб, сабит тəзјиг вə температурда енталпијанын дəјишмəсинə бəрабəрдир. Истилик еффекти екстенсив кəмијјəт олдуғундан ону реаксијада иштирак едəн маддəлəрин мүəјјəн мигдарына (адəтəн 1 мола) аид едирлəр. Термокимјанын əсасында ики ганун дурур.

Лавуазје-Лаплас ганунуна көрə дүз вə əкс истигамəтдə кедəн реаксијаларын истилик еффекти ејни олуб јалныз ишарəсинə көрə фəрглəнир.

Һесс ганунуна көрə сабит һəчмдə вə ја сабит тəзјигдə кедəн реаксијаларын истилик еффекти башланғыч бирлəшмəлəрин вə сон мəһсулларын тəбиəтиндəн вə һалындан асылы олуб, аралыг мəрһəлəлəрин сајындан, јə'ни реаксијанын јолундан асылы дејил. Мəсəлəн, карбонун карбон газына оксидлəшмəси бирбаша (ΔH_3) вə ја ики мəрһəлəдə кедə билəр. Һесс ганунуна көрə

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \qquad (2.5)$$

олдуғундан тəчрүбəдə бирбаша өлчүлмəси чəтин олан $2C+O_2=2CO$ реаксијасы үчүн ΔH_2-ни асанлыгла һесабламаг олар.

Һесс гануну термодинамиканын биринчи ганунундан билаваситə чыхан нəтичəдир,һəрчəнд ки, тарихəн Һесс гануну термодинамиканын биринчи ганунундан əввəл кəшф едилмишдир. Изобар вə изохор просеслəрин истилик еффекти ΔH вə ΔU-ја бəрабəр олдуғундан, онлар исə һал функсијасы олдуглары үчүн реаксијанын јолундан асылы дејиллəр.

Термокимја мүхтəлиф реаксијаларын (əмəлəкəлмə, јанма, һəллолма, əримə, нејтраллашма вə с.) истилик еффектлəрини тə'јин етмəјə имкан верир. Чох вахт реаксијаларын истилик еффекти стандарт шəраитдə-25°C вə 1 атм тəзјигдə өлчүлүр.

Стандарт əмəлəкəлмə истилији (енталпијасы) 1 мол маддəнин стандарт һалда олан башланғыч маддəлəрдəн əмəлəкəлмə реаксијасынын истилик еффектинə дејилир. Кимјəви елементин стандарт əмəлəкəлмə истилијини шəрти олараг сыфыр гəбул едирлəр. Стандарт һал елементин əн давамлы һалына ујғун кəлир. Мəсəлəн, Br_2 (маје) үчүн $\Delta H^0=0$ олдуғу һалда, газ һалына ујғун кəлəн ΔH^0 7.4 ккал/мол-а бəрабəрдир.

Стандарт јанма истилији 1 мол маддəнин елементлəрин əн јүксəк оксидлəшмə дəрəчəсинə гəдəр там јанмасы реаксијасынын истилик еффектинə бəрабəрдир. Јанма истилијиндəн үзви бирлəшмəлəр үчүн даһа чох истифадə едилир, чүнки оксикендə јанма бүтүн үзви бирлəшмəлəрə хас олан үмуми реаксијадыр.

Әмәләкәлмә вә јанма истиликләрини билмәклә истәнилән реаксијанын истилик еффектини һесабламаг мүмкүндүр. Әкәр

$A+B \rightarrow C+D$ реаксијасы кедирсә:

а) реаксијанын истилик еффекти сон мәһсулларын әмәләкәлмә истиликләри илә башланғыч маддәләрин әмәләкәлмә истиликләри чәминин фәргинә бәрабәрдир:

$$\Delta H=(\Delta H_C+\Delta H_Д)_{ә.к}-(\Delta H_A+\Delta H_B)_{ә.к}. \qquad (2.6)$$

б) реаксијанын истилик еффекти башланғыч маддәләрин јанма истиликләрин чәми илә сон мәһсулларын јанма истиликләринин чәминин фәргинә бәрабәрдир:

$$\Delta H=(\Delta H_A+\Delta H_B)_{јанма} - (\Delta H_C+\Delta H_Д)_{јанма} \qquad (2.7)$$

Термокимјәви тәнликләрдә реаксијанын истилик еффекти адәтән 1 мол маддәјә аид едилдијиндән реаксија тәнлијинин әмсаллары кәср дә ола биләр.

Еквивалент мигдар көтүрүлмүш истәнилән күчлү туршу илә гәләвинин нејтраллашма реаксијасынын истилик еффекти сабит кәмијјәт олуб 57,3 кч-а бәрабәрдир. Буна һәлә Һесс диггәт јетирмиш, лакин изаһ едә билмәмишдир. Арреиусун електролитик диссосиасија нәзәријјәсинә көрә күчлү туршу илә гәләви арасындакы нејтраллашма реаксијасынын истилик еффекти чүз'и диссосиасија едән су молекулунун H^+ вә OH^- ионларындан әмәләкәлмә истилијинә бәрабәрдир. Зәиф туршу илә зәиф әсас арасында реаксијанын истилик еффекти башга олачаг, чүнки бу һалда алынан дуз һидролиз етдијиндән мәһлулда H^+ вә OH^- ионларынын гатылығы дәјишир.

Һәллолма истилији 1 мол маддәнин чох бөјүк мигдарда көтүрүлмүш һәлледичидә һәлл олан заман ајрылан вә ја удулан истилик мигдарына дејилир. Һәлледичи она көрә чох көтүрүлүр ки, мәһлулун сонракы дурулмасында әлавә истилик еффекти мүшаһидә олунмасын.

Истилик еффекти температурдан асылыдыр. Бу асылылыг термодинамикада Кирхһофф тәнлији кими мә'лумдур. Һәр һансы бир реаксија үчүн $\Delta H=\Delta H_{сон} -\Delta H_{башл.}$ олдуғундан изобар просес үчүн бу тәнлији температура көрә диференсиалласаг аларыг:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H_{сон}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \Delta H_{башл.}}{\partial T}\right)_p = c_{p(сон)} - c_{p(башл.)} = \Delta c_p \quad (2.8)$$

Демәли, реаксијанын истилик еффектинин температур әмсалы системин истилик тутумунун дәјишмәсинә бәрабәрдир. Бу тәнлији T_1-дән T_2-јә гәдәр температур интервалында интегралласаг ашағыдакы ифадә алынар:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\,\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p\, dT \qquad (2.9)$$

Әкәр истилик тутуму темпратурдан верилән интервалда асылы дејилсә вә ја аз асылыдырса, онда јазмаг олар ки,

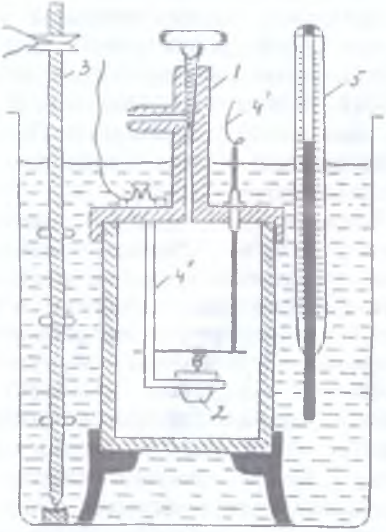
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Беләликлә, истәнилән температурда истилик еффектини тапмаг үчүн һеч олмазса бир температурда истилик еффектииин гијмәтини вә һәр бир компонентин истилик тутумунун темиературдан асылылығыны билмәк лазымдыр.

2.4. Калориметрик өлчмәләр

Кимјәви вә биокимјәви иросесләрин истилик еффектини өлчмәк үчүн калориметрдән истифадә едирләр. Истилик еффекти илә мүшајиәт олунан просесләрин рәикарәнклији мүхтәлиф ́чүр калориметрләрии јараимасына сәбәб олмушдур.

Ән садә гурулушлу калориметр ичәрисиндә јанма истилијини тә'јин етмәк үчүн хүсуси бомба олан су калориметридир. Маддәнин јанмасы галын металдан һазырланмыш калориметрик бомбанын (шәкил 9) ичиндә апарылыр.



Шәкил 9. Калориметрик бомбаиын схеми:

1–вентил, 2–чиникаса, 3–гарыщдырычы, 4–електродлар, 5–термометр.

Бомба ичи су илә долу силиндрин, о да өз нөвбәсиндә хүсуси "көјнәјин" ичиндә јерләшдирилир. Механики гарыщдырычы илә су интеисив гарыщдырылыр, онун температуру исә Бекман термометри илә өлчүлүр. Бомба хүсуси вентил (оксикенин дахил олмасы, реаксија мәһсулларыны исә харич едилмәси үчүн) илә тәчһиз едилмиш гапагла кип багланыр. Јандырылачаг маддә платин вә ја керамик материалдан һазырланмыш касанын ичәрисиндә јерләшдирилир вә електродлар васитәсилә јандырылыр. Ајрылан истилик әсасән силиндрдәки сујун, бир һиссәси исә "көјнәјин" температурунун артмасыиа сәбәб олур. Калориметрин бүтөвлүклә температурунун 1^0 галхмасы үчүн лазым олан истилик мигдарына калориметрин су әдәди (С)

дејилир. Реаксија баша чатандан сонра температур артымыны калориметрин су өдәдинә вурмагла истилик мигдарыны һесаблајырлар:

$$Q=C\Delta T \qquad (2.11)$$

Калориметр васитәсилә гида мәһсулларынын калорилијини мүәјјән етмәк олар. Гида мәһсулларындаи карбоһидратлар, зүлаллар вә јаглар физиоложи јаначаг мәнбәји ролуну ојнајыр. Онларын бир грамы организмдә оксидләшәндә мүвафиг олараг орта һесабла 17; 17 вә 39 кЧ истилик ајырыр. Гарышыг гидалар үчүн дәгиг кимјәви формул вә ја тәркиб вермәк мүмкүн олмадығындан онларын калорилијини тапмаг үчүн калориметрик бомбада јандырырлар. Лакин бу дәгиг нәтичә вермир, чүнки онлар бомбада Cl_2, H_2O вә N_2-јә гәдәр јандыглары һалда, организмдә зүлаллар азот мүбадиләсиндән сонра сидик чәвһәри вә дикәр натамам јанма мәһсуллары шәклиндә харич олунурлар. Гиданын вердији енержинин хејли һиссәси истилик шәклиндә ајрылмајыб организмдә кимјәви енержи шәклиндә топланыр.

Организмә лазым олан енержинин 55–60%-и карбоһидратларын, 20–25%-и јагларын, вә 15–20%-и зүлалларын оксидләшмәси нәтичәсиндә алыныр. Глүкозанын организмдә еһтијат мәнбә ролуну гликоген ојнајыр.

Ганда глүкозанын мигдары азалан кими гликоген һидролиз едәрәк глүкозаја чеврилир. Ган илә һүчејрәләрә пајланан глүкоза бурада оксикенлә реаксијаја кирир. Јағлар даһа еффектив енержи мәнбәји олуб, суда чәтин һәлл олурлар вә она көрә дә организмдә пиј шәклиндә топланырлар. Зүлаллар исә организмдә мүхтәлиф функсијалары јеринә јетирирләр вә бу сәбәбә онларын вердији калори нисбәтән аздыр.

Тәкамүл просесиндә биоложи оксидләшмәнин мүәјјән ардычыллығы вә сүр'әти формалашмышдыр ки, бу да организми лазым олан енержи еһтијаты илә тә'мин едир. Бу енержи кератинфосфат, асетилфосфат, фосфоглисерат, АТФ (аденозинтрифосфат)вә башга молекулларын макроергиг рабитәләриндә топланмышдыр. Онларын арасында АТФ хүсусилә мүһүм јер тутдуғундан она организмин "енеркетик валјутасы" дејилир. АТФ-ин һидролизи нәтичәсиндә ајрылан енержи биосинтез просесинә вә биомеханики ишә сәрф олунур. АТФ исә өз нәвбәсиндә аденозиндифосфатын (АДФ) күнәш вә ја кимјәви енержи һесабына фосфат групу илә бирләшмәси нәтичәсиндә алыныр. Башга сөзлә АТФ чанлы организмләрдә енержинин универсал дашыјычысы ролуну ојнајыр.

Сон илләрдә биокимјәви просесләрин енеркетикасыны өјрәнмәк үчүн микрокалориметријадан даһа кениш истифадә едилир. Макро вә микрокалориметрија арасында елә бир дәгиг сәрһәд олмаса да белә гәбул едирләр ки, микрокалориметрләр гијмәтчә 4 Ч-дан аз

олан истилик еффектләрини өлчмәк үчүн тәтбиг едилән чиһазлара дејилир.

Микрокалориметрләр истилик еффектинин өлчүлмәсиндән башга ферментләрин активлнјинин мүәјјән едилмәсиндә (ферментатив реаксијаларын әксәријјәти истилик еффекти илә мүшајиәт олунур), бактеријаларын бөјүмә сүр'әтинин тәдгиг едилмәсиндә, саглам вә патоложи һүчејрәләрин енеркетикасынын мүгајисәсиндә, антибиотикләрин бактеријаларла гаршылыглы тә'сиринин вә үмумијјәтлә јаваш сүр'әтлә кедән просесләрин өјрәнилмәсиндә мүвәффәгијјәтлә истифадә олунурлар. Сон илләрдә техниики чәһәтдән хејли тәкмилләшдирилән микрокалориметрләрин ролу биоложи системләрлә кедән кимјәви реаксијаларын маһијјәтини ајдынлашдырмаг үчүн апарылан фундаментал тәдгигатларда кетдикчә даһа чох артыр.

2.5. Термодинамиканын биринчи ганунунун биоложи системләрә тәтбиги

Термодинамика әсасән ганалы, таразлыгда олан системләри өјрәнир. Чанлы организмләр исә ачыг системләрдир, јә'ни әтраф мүһитлә даима енержи вә күтлә мүбадиләсиндә олурлар. Онлар таразлыг һалында дејил, стасионар һалда олур. Таразлыг вә стасионар һалларын ејни чәһәти һиссәчикләрин гатылығынын һәр ики һалда ејни олмасы, фәргли чәһәти исә ондан ибарәтдир ки, стасионар һалы сахламаг үчүн системә һиссәчикләрин дахил вә харич олмасы тә'мин едилмәлидир. Таразлыг һалы һүчејрә үчүн өлүмдүр. Она көрә ачыг системләр үчүн классик термодинамика дејил, дөнмәјән просесләрин термодинамикасы вә ја гејри–таразлыг термодинамикасы тәтбиг едилир. Дөнмәјән просесләрин термодинамикасы термодинамиканын икинчи гануну илә әлагәдар нәзәрдән кечириләчәкдир. Һәлә ки, конкрет олараг термодинамиканын биринчи ганунунун биоложи системләрә тәтбигинә бахаг.

Бүтүн организмләрин бөјүмәси вә фәалијјәт көстәрмәси үчүн енержи лазымдыр. Автотроф организмләр (биткиләр вә бә'зи бактеријалар) өзләрини енержи мәнбәји илә тә'мин етмәк үчүн Күнәш енержисиндән истифадә едирләр (фотосинтез просеси үчүн). Һетеротроф организмләр (чанлылар вә микроорганизмләрин әксәријјәти) мүрәккәб үзви бирләшмәләри (мәсәлән, карбоһидратлары) һазыр шәкилдә алырлар. Һәмин маддәләрин оксидләшмәсиндән ајрылан енержи организмин бөјүмәсинә вә фәалијјәтинә сәрф олунур.

Термодинамиканын биринчи ганунунун чанлы организмләрә тәтбигини көстәрмәк үчүн сүбут етмәк лазымдыр ки, организм өзү јени енержи мәнбәји ролуну ојнамыр вә организмин көрдүјү

бүтүн ишләр үчүн лазым олан енержи гида маддәләринин оксидләшмәси нәтичәсиидә алыныр.

Һәлә 18-чи әсрдә Лавуазје вә Лаплас көстәрмишләр ки, дәниз донузунун әтраф мүһитә вердији истилик онун гәбул етдији гида маддәләринин јанмасы заманы ајрылан истилик мигдарына бәрабәрдир.

Органнзмләрин енеркетик балансы бирбаша вә долајы калориметрија илә өјрәнилир. Бирбаша калориметријада организм калориметрин камерасында јерләшдирилир (Пенсилванија университетиндә инсаны вә ири һејванлары јерләшдирмәк үчүн хүсуси калориметрләр дүзәлтмишләр). Нормал физиоложи фәалијјәт нәтичәсиндә ајрылан истилик калориметр васитәсилә билаваситә өлчүлүр. Долајы калориметријада исә оксикен вә гида маддәләрииин сәрфинә, әмәлә кәлән карбон газынын вә дикәр метаболизм мәһсулларынын мигдарына көрә һесабламалар апарылыр. Бу мәгсәдлә тәнәффүс әмсалы вә оксикенин калорик еквивалентн адланан кәмијјәтләрдән истифадә едилир.

Тәнәффүс әмсалы әмәлә кәлән карбон газы илә удулан оксикенин һәчмләри нисбәтинә бәрабәрдир. Карбоһидратлар, зүлаллар вә јаглар үчүн тәнәффүс әмсалы мүвафиг олараг 1,0; 0,85 вә 0,71-ә бәрабәрдир.

Оксикенин калорик еквиваленти 1л оксикенин сәрф олунмасы нәтичәсиндә ајрылан истилик мигдарыиа дејилир. Карбоһидратлар, зүлаллар вә јаглар үчүн бу рәгәм 21,2; 20,1 вә 19,6 кЧ-а бәрабәрдир.

Инсанын енеркетик балансынын өјрәнилмәси көстәрир ки, бирбаша вә долајы калоримстријанын нәтичәләри 3%-ә гәдәр дәгигликлә үст-үстә дүшүр. Бу сүбут едир ки, термодинамиканын биринчи гануну биоложи системләрә тәтбиг олуна биләр. Чанлы организмин көрдүјү бүтүн ишләр гида маддәләринин оксидләшмәси нәтичәсиндә ајрылан енержи мигдары илә еквивалентдир. Јә'ни гида маддәләринии оксидләшмә просеси олмадан организм өз-өзлүјүндә јени енержи мәнбәји ролуну ојнамыр.

2.6 Термодинамиканын икинчи гануну

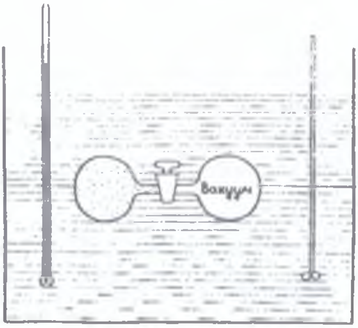
Термодинамиканын биринчи гануну јени бир һал функсијасынын–дахили енержинин мөвчудлуғуну көстәрир, организмин енеркетик балансыны һесабламаға имкан верир, сүбут едир ки, енержи јох олмур вә һечдән јаранмыр, јалныз бир формадан башга формаја кечир. Лакин термодинамиканын биринчи гануну просесин принсипиал мүмкүнлүјү вә һансы истигамәтдә кетмәси һагтында һеч нә демир. Бунун үчүн тәкчә енеркетик балансы билмәк кифајәт дејил.

Һәр һансы просесин истигамәтн вә онун һансы һәддә гәдәр кедә билмәси термодинамиканын икинчи гануну илә мүәјјән едилир. Бу гануна көрә елә бир јени һал функсијасы лазымдыр

ки, онун гијмәтинин дәјишмәсинә көрә просесин верилән истигамәтдә кетмәси характеризә олуна билсин. Белә бир функсија Клаузиусун тәклифи илә ентропија (јунанча "чеврилмә" демәкдир) адландырылмышдыр. Ентропијанын–јени бир һал функсијасынын мөвчудлуғу термодинамиканын икинчи ганунунун тә'рифләриндән бири сајылыр.

Истилик вә иш енержинин бир-биринә чеврилә билән формаларыдыр. Лакин онларын бир-биринә чеврилмәси еjни дәрәчәдә олсајды онларын арасында һеч бир фәрг олмазды. Амма белә фәрг вар: әлләри бир-биринә сүртәндә онлар гызыр, лакин әли гыздыранда о өзбашына һәрәкәт етмир вә јахуд сүр'әтлә учан күллә дәмир лөвһәни дешиб кечәндә һәмин һиссә гызыр, лакин күлләни гыздырмагла онун сүр'әтли һәрәкәтинә наил олмаг мүмкүн дејил. Демәли, иш тамамилә истилијә чеврилдији һалда истилик гисмән ишә чеврилә билир. Бу сәбәбдән тәбиәтдәки просесләр дөнмәјән олур вә бир истигамәтдә кедир. Белә ки, һеч вахт истилик өзбашына сојуг чисимдән исти чисмә кечмир, һәмишә әксинә олур. Бу онунла әлагәдарды ки, истилијин јалныз бир һиссәси ишә чеврилә билир, галан һиссәси исә әтраф мүһитә верилир. Она көрә термодинамиканын икинчи ганунуна белә тә'риф дә верирләр: әтраф мүһитдә һеч бир дәјишиклик јаратмадан истилијин һамысыны ишә чевирән гурғу, јә'ни икинчи нөв даими мүһәррик, дүзәлтмәк мүмкүн дејил. Беләликлә, термодинамиканын икинчи гануну истилијин ишә чеврилмә һәддини мүәјјән едир.

Термодинамиканын икинчи ганунуну баша дүшмәк үчүн фәрз едәк ки, шәкил 10-да көстәрилән ики габын бириндә газын тәзјиги дикәр габа нисбәтән чохдур. Систем бүтөвлүкдә тәчрид олунмуш шәкилдәдир, јә'ни әтраф мүһитлә енержи мүбадиләси баш вермир. Әкәр ики габы бирләшдирән кран ачыг вәзијјәтдә кәтириләә, газ солдакы габдан сағдакы габа ахачаг. Демәли, системин үмуми енержисинин сабит галмасына бахмајараг тәзјигин һәр ики габда бәрабәрләшмәси просеси кедир. Бу һалда просесин кетмәси енержи илә јох, јени функсија–ентропија илә мүәјјән олунур, чүнки газын тәзјиги ики габда бәрабәрләшәндә ентропија дәјишир.



Шәкил 10. Газын бошлуға кенишләнмәсини көстәрән садә чиһаз

Термодинамиканын икинчи ганунунун даһа бир тә'рифи истилик машынлары нәзәријјәсиндән алыныр. 19-чу әсрин әввәлләриндә мүһәндисләр вә алимләр истилик машынларынын фајдалы иш әмсалынын (ф.и.ә.) артмасы проблеми үзәриндә чалышырдылар. Илк дәфә бу проблемин нәзәри анализини верән С.Карно көстәрмишдир ки, истәнилән истилик машыны гыздырычыдан вә сојудучудан ибарәтдир. Гыздырычы Q_1 истилијини верир, сојудучу Q_2 истилијини алыр, ишә исә онларын фәрги $(A=Q_1-Q_2)$ чеврилир. A/Q_1 нисбәти истилик машынынын ф.и.ә. верир. Карно теореми адланан бу нәтичәнин мүһүм әһәмијјәти ондан ибарәтдир ки, ф.и.ә. јалныз гыздырычынын вә сојудучунун температурлары фәргиндән асылыдыр:

$$ф.и.ә = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Көрүндүјү кими ф.и.ә. о вахт 100% ола биләр ки, $T_2=0$ олсун. Демәли, гыздырычынын истилијиндән о вахт фајдалы иш алмаг мүмкүндүр ки, системдә температуру гыздырычынын температурундан аз олан сојудучу олсун. Мәһз бу мәһдудијјәт дүнја океанынын суларынын енержисиндән истифадә олунмасыны гејри-мүмкүн едир.

Карнонун икинчи теореминә көрә дөнән просесин ф.и.ә. дөнмәјән просесин ф.и.ә.-дан һәмишә бөјүкдүр. Јалныз идеал истилик машынлары дөнән тсикл үзрә ишләјирләр, реал истилик машынларында исә просес дөнмәјәндир. Үмумијјәтлә, өзбашына кедән бүтүн реал просесләр дөнмәјән просесләрдир.

Дөнмәјән просес кедән реал системләрдә енержинин јалныз бир һиссәси фајдалы ишә чеврилир, галан һиссәси исә бир нөв "бағлы" енержи шәклиндә олуб фајдалы ишә чеврилмир. Ентропија енержинин мәһз бу һиссәсини характеризә етмәк үчүн термодинамикаја дахил едилмишдир. Ентропијанын дәјишмәси (ΔS) ашағыдакы тәнликлә верилир:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \qquad (2.13)$$

Бурада $\Delta Q/T$ нисбәти кәтирилмиш истилик, $T\Delta S$ һасили исә "бағлы" енержи адландырылыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, истилик илә тәчрүби өлчүлә билән параметрләрдән јалныз T, бә'зи һалларда исә C_p вә C_v әлагәдардыр. Лакин онлар да һеч дә һәмишә Q-ни һесабламаға имкан вермир. Она көрә дә истилијин хассәләри термодинамикада нәзәри мәсәлә кими ортаја чыхыр. Бу мәсәлә термодинамиканын икинчи гануну, јә'ни јени һал функсијасы олан ентропијанын мөвчудлуғунун гәбул едилмәси илә һәлл едилир.

Мә'лумдур ки, ишин мүхтәлиф нөвләри үмуми һалда

$$dA_k=P_k dX_k \qquad (2.14)$$

шәклиндә верилир. Бурада Рк-үмумиләшдирилмиш гүввә (мәсәлән, тәзјиг, електростатик потенсиал, сәтһи кәрилмә), dx_k исә үмумиләшдирилмиш координатын дәјишмәсидир (мәсәлән, һәчмин, електрик миг дарынын , сәтһии дәјишмәси). Онда термодинамиканын бириичи гануну үмуми һалда

$$dU=dQ\pm P_k dX_k \qquad (2.14)$$

шәклиндә јазыла биләр. (2.15) тәнлији $dQ=dU+P_k dX_k$ кими јазыланда Пфафф формасы адланыр.

Термодинамиканын икинчи ганунуна көрә дөнән просесләрдә енержинин нөвләри кими истилијин дә һал параметрләриндән асылылығы$P_k dX_k$ шәклиндә верилир. Онда јазмаг олар ки,

$$dQ=TdS \qquad (2.16)$$

Бурада S системии истилик кординаты ролунда чыхыш едир. (2.16) ифадәсинин әдәнилмәси термодинамиканын пастулаты, ентропијанын мөвчудлуғу исә термодииамиканын икинчи ганунунун тә'рифләрииндән бири сајылыр.

Ентропијанын мөвчудлуғу Каратеодори прнисипиндәи дә алыныр. Мә'лум олдуғу кими үмумн һалда истилик һал фуиксијасы олмадығындаи онун дифференсиалы натамам дифференсиалдыр. Лакин Каратеодори кәстәрмишднр ки, һеч олмазса идеал газ үчүи елә бир интеграллајычы вургу тапмаг мүмкүндүр ки, ону dQ-јә вуранда там дифференсиал алыисын. (2.16) тәнлијиндән көрүн дүјү кими белә интеграллајычы вурғу ролуну I/T ојнајыр.

Беләликлә дөиән вә дөнмәјән просесләр үчүн термодииамиканын икиичи гануну үмуми һалда

$$dS\geq\frac{dQ}{T} \qquad (2.17)$$

шәклиндә јазылыр. Бурада бәрабәрлик ишарәсн дөнән, бәрабәрсизлик ишарәси исә дөимәјән просесләрә аидднр. Көрүндүјү кими тәчрид олунмуш системдә (dQ=O) дөнән просес кедәндә dS=O, дөнмәјән просес кедәндә исә dS>O олур.

(2.16) тәнлијини нәзәрә алмагла термодииамикаиын бириичи вә икинчи ганунларыны бирләшдирән ријази ифадәни үмуми шәкилдә

$$dU=TdS-PdV+P_k dX_k \qquad (2.18)$$

кими јазмаг олар. Бу тәнлик термодинамиканын ријази апаратынын әсасында дурур.

2.7. Ентропијанын һесабланмасы. Термодинамикаиын үчүнчү гануну

Ентропија дахили енержи вә енталпија кими һал функсијасы олуб системин башланғыч вә сон һалындан асылыдыр. Термодинамика бу фуиксијаларын дәјишмәсини һесаблајыр, онларын мүтләг гијмәти һагтында һеч ие демир.

Мүхтәлиф просесләр үчүн ентропија дәјишмәсинин һесабланмасы ашағыда верилмишдир.

1) Системин һалы сабит температурда дәјишир. Бу һалда (2.16) тәнлијинин интегралланмасы һеч бир чәтинлик төрәтмир. Әримә вә ја бухарланма просесләри үчүн

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\Delta H}{T} \qquad (2.19)$$

Бурада ΔН-әримә вә ја бухарланма истилијидир. Мајеләрин гајнама температурунда S сабит кәмијјәт олуб мүхтәлиф мајеләр үчүн 88 Ч/К.мола бәрабәрдир (Трутон гајдасы).

2) Сабит температурда идеал газын һәчми дәјиширсә, онда ентропијанын дәјишмәси

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2.20)$$

тәнлији илә верилир.

3) Изобар просесләрдә маддәнин температуру дәјишән һалларда

$$dS = Cp\,\frac{dT}{T} \qquad (2.21)$$

тәнлијиндән истифадә едилир. Ср-нин верилән температур интервалында олмасыны гәбул етсәк, (2.21) тәнлијини интегралламагла ΔS үчүн ашағыдакы ифадәни алмаг олар:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Cp(\ln T_2 - \ln T_1) \qquad (2.22)$$

Ентропија дикәр һал функсијаларындан онунла фәргләнир ки, ентропијанын нәинки дәјишмәсини, һәтта мүтләг гијмәтини һесабламаг мүмкүндүр. Бу мәсәләнин һәлли термодинамиканын үчүнчү гануну илә верилир.

Галваник елементләрин термодинамикасы саһәсиндә апарылан тәдгигатларын нәтичәләрини анализ едәркән Нернтс белә бир нәтичәјә кәлмишдир ки, мүтләг температурда ентропијанын дәјишмәси сыфра бәрабәрдир. Планк белә бир постулат әлавә етмишдир ки, бәсит вә идеал кристаллик маддәләр үчүн мүтләг

сыфырда нәинки ентропијанын дәјишмәси, һәтта ентропијанын өзү дә сыфра бәрабәрдир:

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{2.23}$$

Бу постулаты термодинамиканын үчүнчү ганунунун тә'рифи кими гәбул етмәк олар. Үчүнчү ганунун әһәмијјәти ондан ибарәтдир ки, мүтләг сыфырда ентропијанын сыфра бәрабәр олмасыны билмәклә вә (2.21) тәнлијини T_1=О-дан T_2=Т–јә гәдәр интеграламагла истәнилән Т температуру үчүн ентропијаны һесабламаг олар:

$$\int_0^T dS = S_T - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

вә ја (2.24)

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_p d\ln T$$

Бурада S_0–мүтләг сыфырда ентропијанын гијмәти олуб сыфра бәрабәрдир. Лакин ријази чәһәтдән чох садә көрүнән бу мәсәләнин һәлли ики чәтинликлә әлагәдардыр. Биринчиси, ентропија екстенсив кәмијјәт олдуғундан ентропијанын јекун гијмәти һәр бир температура ујғун көлән гијмәтләрин чәмиинә бәрабәрдир. Бәс онда мүтләг сыфыр илә әлдә едилә билән минимал температур арасында ентропијанын гијмәти нечә нәзәрә алына биләр? Вә икинчиси, мүтләг сыфырда маддәнин ентропијасы дејәндә нә баша дүшүлүр?

Биринчи чәтинлији арадан галдырмаг үчүн Дебајын истилик тутуму нәзәријјәсиндән истифадә едилир. Бу нәзәријјәјә көрә чох ашағы температурларда (10 К-дән ашағы) истилик тутумуну Дебај тәнлији илә һесабламаг олар:

$$C_p = \alpha \ T^3$$

Бурада α–верилән маддәин характеризә едән сабит кәмијјәтдир. Бу тәнлик өзүнү јалныз мүтләг сыфра јахын температурларда доғрулдур.

Ентропијанын һесабламасында икинчи чәтинлик исә ентропијанын статистик характери илә әлагәдардыр.

2.8 Ентропија вә еһтимал

Ентропијанын статистик характеринә кечмәздән әввәл гејд етмәк лазымдыр ки, термодинамиканын биринчи ганунуна нисбәтән икинчи ганунун тәтбиги даһа мәһдуддур. О, чохлу сајда һиссәчикләрдән ибарәт олан системләрә(белә системләрин хассәләри исә механиканын ганунлары вә еһтимал нәзәријјәси илә изаһ олунур) вә дөнән просесләрә тәтбиг едилир.

Икиичи ганунун статистик характер дашымасы белә бир фикрә көтирир ки, ентропија илә еһтимал арасында мүәјјән бир әлагә олмалыдыр. Бу әлагәнин характери Болсман тәрәфиндән бөјүк даһијанәликлә ачыгланмышдыр. О көстәрмишдир ки, ентропијаны системин һалынын термодинамик еһтимал өлчүсү һесаб етмәк олар:

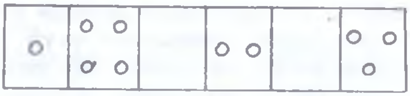
$$S = k\ln W \quad (2.26)$$

Бурада к-Болсман сабити олуб гијмәтчә универсал газ сабитинин (R) Авогадро әдәдинә (N) нисбәти кими тә'јин едилир, W-термодинамик еһтимал олуб верилән макроһала ујғун кәлән микроһалларын сајына бәрабәрдир. Јә'ни термодинамик параметрләрин мүәјјән гијмәтләриилә верилән ејни макроһал ајры-ајры молекуллар арасында енержинин мүхтәлиф пајланмасы илә фәргләнә биләр. Башга сөзлә, һәр бир макроһал чохлу сајда микроһаллар формасында тәзаһүр едир.

Термодинамик еһтимал ашағыдакы формул илә һесабланыр:

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots N_i!} \quad (2.27)$$

Бурада $N=N_1+N_2+N_3+\ldots\ldots+N_i$; $N_1,\ldots\ldots N_i$ исә гәфәсдә олан молекулларын сајыдыр. Әкәр 10 молекул гәфәсләрдә шәкил 11-дә көстәрилән кими пајланарса, бу макроһала 12600 микроһал ујғун кәлир.



Шәкил 11. Термодинамик еһтималы һесабламаг үчүн һиссәчик-ләрин гәфәсләрдә пајланмасыны көстәрән схем.

Өзбашына кедән просесләрдә S-ин артмасы вә системин таразлыг һалында максимал гијмәт алмасы ентропијаны чох әлверишли вә мүһүм кәмијјәт едир. Бу бахымдан тәчрид олунмуш системләрдә өзбашына кедән просесләрдә ентропија артыр. Системин таразлыг һалы онун ән еһтималлы һалыдыр. Бу о демәкдир ки, таразлыг һалында системин микроскопик низамсызлығы вә демәли ентропијасы да максимал олур. Өзбашына кедән просесләр еһтималы аз олан һалдан еһтималы чох олан һала тәрәф кедир. Башга сөзлә, ентропија системин низамсызлыг өлчүсүдүр.

Јухарыда дејиләнләри нәзәрә алмагла термодинамиканын икинчи ганунуна белә дә тә'риф вермәк олар ки, тәчрид олунмуш системләрдә дөнән просес кедәндә ентропија дәјишмир, дөнмәјән просесләрдә исә ентропија артыр, о һеч вахт азалмыр.

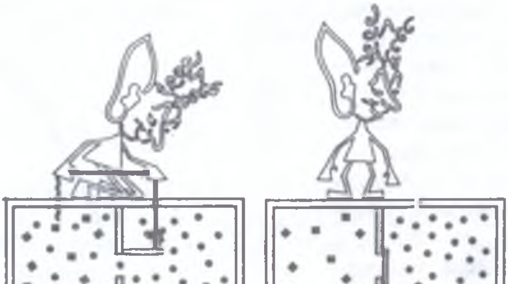
Белә бир суал гаршыја чыхыр: өзбашына кедән просеси кери дөндәрмәк олармы? Термодинамиканын икинчи гануну көстәрир

ки, бу мүмкүндүр, лакин бунун үчүн башга јердә еквивалент вә ја артыг мигдарда низамсызлыг јаратмаг лазымдыр.

Мәсәлән, фотосинтез просесиндә биткиләр күнәш шүаларынын тә'сири алтында CO_2 вә H_2O молекулларындан бөјүк вә низамлы гурулушлу карбоһидратлар әмәлә кәтирирләр. Бу ентропијаны азалдыр, лакин фотосинтез үчүн лазым олан енержи Күнәшдә баш верән нүвә чеврилмәләри нәтичәсиндә әмәлә кәлдијиндән Күнәшин өзүндә ентропија артыр.

Јер үзәриндә чанлы организмләрни јаранмасы (абиокенез нәзәријјәси) ентропијанын азалмасы илә кетдијиндән термодинамика нөгтеји-нәзәриндән бу просес гејри-мүмкүн олмалы иди. Лакин чанлы аләм һәр һалда бир дәфә јараныб. Ола билсин ки, бу каинатын һәр һансы јериндә мејдана чыхан флүктуасијанын нәтичәсидир, јә'ни һарада исә һәјат јараныр, башга јердә исә һәјат мәһв олур. Бу о демәкдир ки, бир јердә ентропија азалыр, башга јердә исә әксинә артыр.

Ентропијанын азалмасы илә кедән просесләри баша дүшмәк үчүн "Максвелл шејтаны" дејилән моделдән истифадә едирләр (шәкил 12). Бу гејри-ади мәхлугун хүсусијјәти ондан ибарәтдир ки, һәр һансы газ гарышығында олан молекуллары бир-бириндән (мәсәлән, һавада олан O_2 вә N_2 молекулларыны) вә ја сүр'әтли молекуллары јаваш һәрәкәт едән молекуллардан ајыра билир. Нәтичәдә системин бир тәрәфи гызыр, дикәр тәрәфи исә сојујур.



Шәкил 12. "Москвелл шејтанынын" модели.

Она көрә һәлә Һемһолтс белә бир мәсәлә галдырмышдыр ки, бәлкә микроорганизмләр дә "Максвелл шејтаны" кими сечмәк габилијјәтинә маликдирләр. Лакин Томсон көстәрмишдир ки, механики енержинн әввәлки мигдарда, јә'ни һеч бир сәпәләнмә олмадан, бәрпа етмәјә нә чанлы, нә дә чансыз материја гадир дејил.

Биологларда белә бир һал тәәччүб доғурур ки, биоложи системләрдә низамлылыг јаранмасы үчүн сәпәләнмиш енержинин мигдары чох аздыр. Бәлкә биоложи системләр термодинамиканын

икинчи ганунуна табе олмурлар? Бу суала белә чаваб вермәк олар ки, табе олмағыиа олурлар, лакии биоложи системләрдә елә бир характерик хүсусијјәт вар ки, термодинамика ону нә истисна етмир, нә дә габагчадан дејә билмир. Сөһбәт биоложи системләрдә мүһүм рол ојнајан гошулмуш реаксијалардан кедир. Белә ки, зүлалларын биосинтези үчүн лазым олан енержи башга просесләр нәтнчәсиндә ајрылыр. Органнзм төврид олуимуш шәкилдә дејил, әтраф мүһитлә бирликдә бахылмалыдыр.

Әкәр Каниатын өзүнә төчрид олунмуш систем кими бахсаг, өнда демәк олар ки, бурада баш верән бүтүи һаднсәләр ентропијаны јарадыр. "Заман оху" Каннатда ентропиијанын артмасы нстигамәтини көстәрир. Бүтүи просесләр битәндән сонра градиент итир вә сонра һеч бир һадисә баш вермнр. Демәли, ентропијанын артма сүр'әтинин

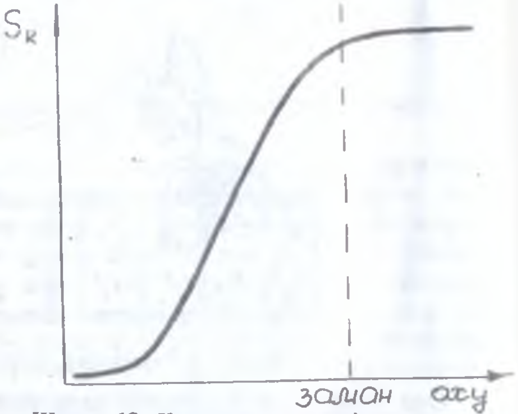
$$\frac{dS_{каинат}}{dt}>0$$

олмасы, сон нәтичәдә ентропијаиын максимум гијмәт алмасына кәтириб чыхарыр вә бу һалда

$$\frac{dS_{каинат}}{dt} = 0$$

олдуғундан артыг бүтүи һаднсәләр дајаныр (шәкил 13).

Беләһал термодниамика-да "Каинатын истилик өлү-мү нәзәријјәси" кими мәш-һурдур. Бу нәтичәјә Клазиус "каинатын енержиси сабит галыр, ентропијасы исә ар-тыр" фикриндән кәлмиш-дир. Лакин Болсманын, Смо-луховскинин вә башга алимләрин ишләри кәстәр-ди ки, Каниат таразлыг һалына һеч вахт чатмыр, чүики о статик һалда ол-мајыб даими тәкамүлдә-дир.



Шәкил 13. Каинатын ентропијасынын заманча дәјишмәси.

Бүтүн Каинаты ики һис-сәјә бөлмәк олар, бахылан систем вә әтраф мүһит, јә'ни каииатын галан һиссәси. Термодинамиканын икинчи гаиунуна көрә

$$\Delta S_{каинат} = \Delta S_{систем} + \Delta S_{әтраф\ мүһит} \geq 0$$

Бурада бәрабәрлик дөнән, бәрабәрсизлик ишарәси исә дөнмәјән просесләрә аиддир. Тәнликдә олан ики һәддин бири ($\Delta S_{систем}$ вә ја $\Delta S_{әтраф\ мүһит}$) мәнфи ола биләр, лакин онларын чәми һеч вахт сыфырдан кичик олмамалыдыр.

2.9 Киббс сәрбәст енержиси вә биоложи системләр

Кимјәви реаксијанын вә ја биоложи просесин кетмәсини габагчадан билмәк кимјачы вә биолог үчүн чох вачибдир. Әкәр ачыг систем үчүн системин вә әтраф мүһитин ентропијасынын дәјишмәсини билириксә буну етмәк асандыр. Лакин мәсәләнин практики һәллиндә әтраф мүһитин ΔS-и тә'јин етмәк мүәјјән чәтинликлә растлашыр. Демәли, елә бир ме'јар лазымдыр ки, харичи мүһитдән асылы олмајараг просесин кедә билмәси һагғында лазыми мә'луматы верә билсин.

Бу мәсәлә илә әлагәдар Киббс вә Һемһолс бир-бириндән асылы олмајараг јени термодинамик фуиксијалар - G (Киббс сәрбәст енержиси вә ја изобар-изотермик потенснал) вә F (Һемһолтс сәрбәст енержиси вә ја изохор-изотермик потенсиал) тәклиф етдиләр. Бу функсијалар ентропијаја нисбәтән өзбашына кедән просесләри характеризә етмәк үчүн даһа әлверишлидир. Дикәр тәрәфдән исә бу функсијаларын әсасында верилән чеврилмә үчүн максимал иши һесабламаг мүмкүндүр.

Киббс вә Һемһолс сәрбәст енержиләри ашағыдакы кими тә'јин едилир:

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS \qquad 2.28)$$

Һәр ики фуиксија системин башланғыч вә сон һалларындан асылыдыр, јә'ни F вә G һал функсијаларыдыр. Термодинамика онларын јалныз дәјишмәсини тә'јин едә билир, мүтләг гијмәтини исә һесаблаја билмир:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.29)$$

Биокимјәви просесләр үчүн Киббс сәрбәст енержиси даһа әлверишлидир, чүнки сабит температур вә сабит тәзјигдә сәрбәст енержинин дәјишмәси мә'лумдурса, онда просесин өзбашына кедиб кетмәмәсини әввәлчәдән билмәк олар. Системин таразлыг һалыны вә просесин өзбашына кедә билмәси ме'јарыны сәрбәст енержинин дәјишмәсинә көрә ашағыдакы кими ифадә етмәк олар:

$\Delta G=G_2-G_1=O$ Систем таразлыгдадыр вә бу һалда G-нин гијмәти минималдыр.

$\Delta G=G_2-G_1<O$ Реаксија өзбашына кедә биләр.

$\Delta G=G_2-G_1>O$ Реаксија өзбашына кедә билмәз.

Сәрбәст енержинин дәјишмәси (2.29) тәнлијиндән көрүндүјү кими ΔH вә ΔS-ин ишарәләриндән асылыдыр. Әкәр ΔH мәнфи, ΔS исә мүсбәтдирсә, онда просес истәнилән температурда өзбашына кедә биләр. Мәсәлән, глүкозанын оксидләшмәси үчүн $\Delta G°=$ -2879кЧ/мол (G°–стандарт сәрбәст енержи олуб стандарт шәраитдә, јә'ни 1 атм вә 25°C-дә Киббс сәрбәст енержисинин дәјишмәсини көстәрир) ΔG-нин бөјүк мәнфи гијмәти көстәрир ки, глүкозанын оксидләшмәси өзбашына кедә биләр. Онда белә суал олуна биләр ки, бәс нә үчүн узун мүддәт һавада галан глүкоза оксидләшмир? Термодинамиканын мәһдудлуғу бурада ортаја чыхыр. Термодинамика јалныз просесин кетмәсинин принсипиал мүмкүнлүјү һаггында мә'лумат верир, лакин онун һансы сүр'әтлә кетмәси һагда һеч нә демир. Бунунла кимјәви кинетика мәшғул олур.

G-нин даһа бир мүһүм хассәси ондан ибарәтдир ки, дөнән изобар-изотермик просес үчүн максимал иш Киббс сәрбәст енержисинин азалмасына бәрабәрдир:

$$A_{макс} = -\Delta G \qquad (2.30)$$

Беләликлә, (2.29) тәнлији нәзәрә алмагла гејд етмәк олар ки, системин дахили енержисинин ишә чевриләбилән һиссәси сәрбәст енержијә, әтраф мүһитә сәпәләнән һиссәси исә "бағлы" енержијә уйғун кәлир.

Биокимјәви реаксијалары характеризә етмәк үчүн стандарт Киббс енержисиндән истифадә едилир. Биокимјада вә физики кимјада мәһлулларын һаллары бир-бириндән онунла фәргләнир ки, физики кимјада стандарт һал кими T=298 K;P = 101,3 кПа вә бүтүн компонентләрин гатылығы 1 мол гәбул едилдији һалда, биокимјада јухарыда көстәрилән шәртләрә даһа бири, һидрокен ионларынын гатылығы 10^{-7} мол/л, јә'ни pH=7 шәрти дә әлавә едилир. Она көрә дә биокимјада стандарт сәрбәст енержи G^{01} илә ишарә едилир. G^0 илә G^{01} арасындакы фәрг ±39,95 кЧ/мол-а бәрабәрдир.

Биокимјада $G^{01}<O$ олан, јә'ни өзбашына кедән просесләр екзергоник, $G^{01}>O$ олан реаксијалар исә ендергоник просесләр адланыр. Чанлы организмләрдә һәм екзергоник вә һәм дә ендергоник просесләр кедир. Лакин екзергоник просесләр өзбашына кетдији һалда ендергоник просесләр өзбашына кетмир, јалныз екзергоник просесләрә гошулдугда кедирләр.

Гида маддәләрини әсасән карбоһидратлар, зүлаллар вә јағлар тәшкил едир. Онларын оксидләшмәси нәтичәсиндә енержи ајрылыр. Карбоһидратлар ики мәгсәдә хидмәт едирләр: биосинтез үчүн

лазым олан тикинти блокларыны јарадырлар вә енержи мәнбәји ролуну ојнајырлар. Гликолиз просесинин биринчи мәрһәләси глүкозанын глүкоза 6 - фосфата чеврилмәсидир:

глүкоза + HPO_4^{2-} → глүкоза 6-фосфат + H_2O

Бу реаксија үчүн G^{01}=13,4 кч/мол олдуғундан, јә'ни просес ендергоник олдуғундан өзбашына кетмир.

Аденозин 5 – трифосфатын (АТФ) һидролизи исә екзергоник просесдир:

АТФ + H_2O → АДФ + Ф (гејри-үзви фосфат)

Үмумијјәтлә бир чох биоложи просесләр үчүн АТФ илкин енержи мәнбәји ролуну ојнајыр. Биосинтез вә нон јердәјишмәсиндәи башламыш өзәлә јығылмасына гәдәр бир чох иросесләрә лазым олан енержи АТФ-ин һидролизи нәтичәсиндә алыныр. Бу реаксија үчүн G^{01}-ин азалмасы 25-40 кЧ/мола бәрабәрдир (орта һесабла - 30,5 кЧ/мол). Бу реаксија давам едә дә биләр:

АДФ + H_2O → АМФ + Ф (ΔG^{01}=–30 кЧ/мол)

АМФ + H_2O → аденозин + Ф (ΔG^{01}=–14 кЧ/мол)

АТФ вә АДФ-ин һидролизи заманы сәрбәст енержинин белә кәскин азалмасы илә әлагәдар олараг белә маддәләрә макроеркик бирләшмәләр ады верилмишдир. Бу о демәк дејил ки, енержи макроеркик рабитәдә јығылмышдыр. АТФ молекулунда Р-О рабитәсинин енержиси 210-420 кЧ/мола бәрабәрдир, јә'ни бу рабитәни әмәлә кәтирмәк вә ја гырмаг үчүн јухарыда кәстәрилән мигдарда енержи лазымдыр. Садәчә олараг АТФ-ин һидролизи реаксијасында һидролиз мәһсуллары башланғыч маддәләрә нисбәтән енержи илә даһа аз зәнкин олдугларындан реаксија Киббс енержисинин азалмасы илә кедир.

Бу бахымдан глүкозанын глүкоза 6-фосфата чеврилмәси АТФ-ин һидролиз реаксијасына гошулдугда асанлыгла кедир. Просеси үмуми шәкилдә ашағыдакы кими кәстәрмәк олар:

глүкоза + АТФ → глүкоза 6–фосфат + АДФ

Бу реаксија үчүн сәрбәст енержи мәнфи кәмијјәт олдуғундан (ΔG^{01}=–17,2 кЧ/мол) иросес бүтөвлүкдә өзбашына кедир. Һәр ики реаксијанын бирләшиб гошулмуш бир иросес шәклиндә кетмәси исә хүсуси ферментин-һексокиназаны һесабына мүмкүн олур.

Јухарыда кәстәрилән мисал биокимјада гошулмуш реаксијаларын мүһүм әһәмијјәтини кәстәрир. Организмин енеркетик валјутасы олан АТФ чохмәрһәләли биокимјәви просесләрин бә'зи мәрһәләләриндә әмәлә кәлир, бә'зиләриндә исә сәрф олунур. Мәсәлән, глүкозанын пироүзүм туршусуна чеврилмәси 9 мәрһә–

пироүзүм туршусунун CO_2 вә H_2O-ја гәдәр оксидләшмә реаксијаларында әлавә олараг 36 мол АТФ синтез олунур. Беләликлә, глүкозанын там парчаланмасы нәтичәсиндә 38 мол АТФ алыныр.

Биоложи просесләрдә АТФ-ин белә хүсуси рол ојнамасынын әсас сәбәбләриндән бири онун һидролизи үчүн G^{01}-ин оптимал орта гијмәтә малик олмасыдыр. Чүнки G^{01}-нин артмасы о демәк олар ки, АТФ-ин синтези үчүн дә артыг мигдарда енержи лазымдыр. Бу исә арзуедилмәз һалдыр. Она көрә дә АТФ-ин синтези вә һидролизи үчүн G^{01}-ин гијмәтинин нә чох аз, нә дә чох бөјүк олмамасы гошулмуш реаксијаларда онун ролуну әвәзсиз едир.

2.10. Термодинамиканын икинчи ганунунун биоложи системләрә тәтбиги

Биокимјанын фундаментал проблемләринин һәллинә термодинамик анализин нә дәрәчәдә тәтбиг олунмасыны билмәк үчүн илк нөвбәдә термодинамикаја хас олан мәһдудијјәтләри билмәк лазымдыр. Термодинамика өз системләрини тәчрид едир вә гәбул едир ки, тәчрид олунмуш системләр тез-кеч таразлыг һалына кәлир вә бу заман ентропија максимал гијмәт алыр.

Биоложи системин сәрһәддинин дәгиг тә'јин едилмәси, јә'ни системин тәчрид олунма ме'јары анлајышы биотермодинамикада принсипиал чәтинликләр төрәдир. Чанлы организмләр ачыг, өзүнү тәнзимләјән вә идарә едән, өзүнү тәкрарлајан вә инкишафда олан һетероген системләр олуб, әтраф мүһитлә бирликдә бахылмалыдыр. Дикәр тәрәфдән чанлы организмләр таразлыгдан узаг олан системләрдир. Дүздүр, классик термодинамикада да метастабил, јә'ни нисбәтән давамлы һал анлајышы мөвчуддур. Лакин, белә системләрин ајры-ајры кичик һиссәчикләриндә һансы һадисәләрин баш вермәси һәлә ајдын дејил. Фәрз етмәк олар ки, ајры-ајры һиссәләрдә ентропија һәм арта, һәм дә азала биләр. Она көрә дә таразлыгдан узаг олан системләрин анализиндә классик термодинамиканын тәсәввүрләри, о чүмләдән, өзбашына кедән просесләрдә ентропијанын артмасы, биоложи системләрин анализиндә о гәдәр сәмәрәли дејил.

Мараглыдыр ки, термодинамикада ики истигамәт демәк олар ки, ејни вахтда јаранмышдыр. Фурјенин "Истилијин аналитик нәзәријјәси" (1822) вә Карнонун "Одун һәрәкәтверичи гүввәләри һаггында дүшүнчәләр" (1824) әсәрләриндә температур мүвафиг олараг потенсиалын градиенти (Фурје) вә истилик потенсиалы (Карно) кими бахылырды. Лакин, заман параметри вә замана көрә төрәмә јалныз Фурјенин ишләриндә нәзәрә алынмышды.

Хејли мүддәт кечәндән сонра ајдын олду ки, Карнонун инкишаф етдирдији термодинамика практики олараг термостатикадыр, реал просесләрин термодинамикасы исә Фурјенин ишләринә әсасланан тәнликләрдә рүшејм шәклиндәдир.

просесләрин термодинамикасы исә Фурјенин ишләринә әсасланан тәнликләрдә рүшејм шәклиндәдир.

Һәр шејдән әввәл нәзәрә алмаг лазымдыр ки, чанлы организмләр ачыг системләр олуб әтраф мүһитлә күтлә вә енержи мүбадиләсиндәдирләр. Демәли, системин ајры-ајры һиссәләринин күтләсинин дәјишмәси онун дахили енержи еһтијатынын дәјишмәсинә сәбәб олур. Она көрә дә ачыг системләр үчүн термодинамиканын биринчи вә икинчи ганунунун үмумиләшдирилмиш тәнлијини елә шәкилдә јазмаг лазымдыр ки, күтлә мүбадиләси һесабына дахили енержинин дәјишмәси нәзәрә алынсын. Бу мәгсәдлә (2.18) тәнлији $P_k dX_k=0$ олан һалда ашағыдакы шәкилдә јазылыр:

$$dU=TdS-PdV+\Sigma\mu_i dn_i \qquad (2.31)$$

Бурада dn_i-верилән компонентин мигдарынын дәјишмәси, μ_i әмсал олуб онун күтлә илә һасили енержи ваһидиндә өлчүлүр. Бу әмсал кимјәви потенсиал адландырылмышдыр. (2.31) тәнлији дикәр термодинамик потенсиаллар үчүн дә јазыла биләр. Мәсәлән, Киббс сәрбәст енержиси үчүн

$$dG=-SdT-VdP+\Sigma\mu_i dn_i \qquad (2.32)$$

Көрүндүјү кими T=const вә P=const олан һалда кимјәви потенсиал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

тәнлији илә тә'јин едилир. Демәли, кимјәви потенсиал сабит температур, тәзјиг вә тәркибдә Киббс сәрбәст енержисинин верилән компонентинин мигдарына көрә төрәмәсинә бәрабәрдир.

Термодинамик системләр үчүн таразлыг шәрти

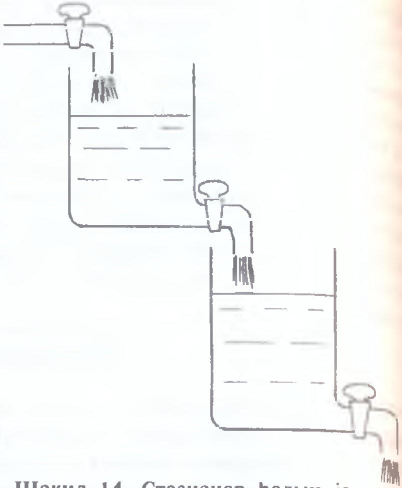
$$\Sigma\mu_i dn_i = 0$$

тәнлији илә ифадә едилир. Кимјәви потенсиал да һал функсијасы олуб дикәр термодинамик функсијалар кими таразлыг һалында екстремал гијмәт алыр.

Реал просесләр термодинамик дөнмәјән просеслардир. Дөнмәјән просесләрин кетмәси гејри-таразлыг һалынын јаранмасына сәбәб олур. Беләд һалларда исә температур, ентропија вә с. анлајышлардан илкин формада истифадә едилмәси ја чәтин, ја да үмумијјәтлә, гејри-мүмкүн олур.

Тәчрүбә көстәрир ки, дөнмәјән просес мүхтәлиф чүр инкишаф едә биләр. Мәсәлән, маддәнин парчаланмасы партлајышла кедирсә системин һалы просес гуртарана гәдәр фасиләсиз дәјишир. Лакин

вәзијјәт башга чүр дә ола биләр: башлаиғыч дөврдән сонра елә бир стасионар һал јарана биләр ки, системи характеризә едән параметрләр мүәјјән вахт әрзиндә дәјишилмәз галсынлар. Буна мисал олараг шәкил 14-дә көстәриләи системи көстәрмәк олар. Кран ачыландан сонра әввәлчә су ахынынын бүтүн параметрләри дәјишир. Мүәјјән вахтдан сонра габда стасионар һал јаранығ, јә'ни габа төкүлән вә габдан ахан мајенин мигдары ејни оланда габдакы сујун сәвијјәси сабитләшир. Бу о демәкдир ки, системин ентропијасы су ахыны һесабына артыр, лакин ејни заманда енержинин сәпәләнмәси һесабына стасионар һал јараныр. Белә һал чанлы организмләрдә дә тәсадүф олунур. Организмин давамлы һалы (һомеостаз) бир чох параметрләрин сабит гијмәти илә характеризә олунур. Метаболизм просесләри һесабына системин ентропијасынын артмасы (әтраф мүһит илә организмин гаршылыглы әлагәси һесабына) вә енержинин фасиләсиз олараг сәпәләнмәси (буна енержинин диссипасијасы дејилир) нәтичәсиндә кимјәви тәркиб, реаксијаларын сүр'әти, температур вә с. чох кичик интервалда дәјишир.



Шәкил 14. Стасионар һалын јаранма схеми.

Беләликлә, гаршыја белә бир суал чыхыр: әкәр таразлыг һалы үчүн ме'јар ролуну термодинамик функсијаларын екстремал гијмәти ојнајырса, онда елә бир функсија тапмаг олармы ки, стасионар һалда о да екстремал (максимал вә ја минимал) гијмәт алсын вә бунунла да дөнмәјән просесләрин мүмкүн олан исти гамәтини мүәјјәнләшдирмәк үчүн ме'јар ролуну ојнасын.

Бу мәсәләни һәлл етмәк үчүн гејри-таразлыг просесләринә термодинамиканын тәтбиг һүдудларыны ајдынлашдырмаг тәләб олунур вә дикәр тәрәфдән термодинамикаја заман вә мүхтәлиф параметрләрин замана көрә дәјишмә сүр'әтләри тәсәввүрләри дахил етмәк зәрурәти ортаја чыхыр. Беләликлә, сөһбәт классик термодинамикадан фәргли олан дөнмәјән просесләрин термодинамикасындан кедир.

Тарихән термодинамика таразлыг шәртләри вә таразлыгда олан просесләр һаггында елм кими мејдана чыхса да, Онзагерин вә де-Донденин ишләриндән сонра (1931-чи илдән башлајараг) термодинамиканын ганунаујғунлуглары гејри-таразлыг просесләринә тәтбиг едилмәјә башламыш вә бу тәдгигатларын әсасында

дөнмәјән просеслөрин хәтти термодинамикасы јаранмышдыр. Бу саһәдә апарылан сонракы тәдгигатлар дөнмәјән просеслөрин гејри-хәтти термодинамикасы истигамәтиндә инкишаф етдирилмиш, лакин бу проблемин термодинамиканын һүдудларындан кәнара чыхараг јени елмин–синеркетиканын јаранмасына сәбәб олмушдур.

Көрүндүјү кими термодинамиканын икинчи ганунун биоложи системләрә тәтбиг олунурму суалына бир мә'налы чаваб вермәк проблеми олдугча садәләшдирмәк оларды. Чүнки чанлы организмләр гејри-хәтти системләр олмагла бәрабәр һәм дә мүтәшәккил системләрдир, јә'ни онларда низамлама вә идарәетмә мүһүм рол ојнајыр. Бу исә проблемин кифајәт гәдәр мүрәккәб олмасына дәлаләт едир. Лакин нәзәрә алсаг ки, бир чох физиоложи проблемләри термодинамика әсасында изаһ етмәк мүмкүндүр, дөнмәјән просеслөрин хәтти вә гејри-хәтти термодинамикасынын әсас мүддәалары илә сәтһи дә олса танышлыг мәгсәдәујгун оларды.

2.11. Дөнмәјән просеслөрин хәтти термодинамикасы

Дөнмәјән просеслөрин хәтти термодииамнкасынын тәчрүби әсасыны һәр һансы просесин сүр'әти илә һәмин просесии кетмәсинә сәбәб олан гүввәләр арасында асылылығы мүәјјән едән ганунлар тәшкил едир. Мәсәлән, Фурје ганунуна көрә истилик ахыны температур градиенти илә

$$\frac{dQ}{dt} \sim \mathrm{grad}\ T \qquad (2.35)$$

Фик ганунуна көрә диффузија просесиндә маддә ахыны гатылыг гарадиенти илә

$$\frac{dm}{dt} \sim \mathrm{grad}\ C_m \qquad (2.36)$$

вә нәһајәт Ом ганунуна көрә чәрәјанын кәркинлији електрик потенсиаллары фәрги илә дүз мүтәнасибдир.

$$\frac{de}{dt} \sim \mathrm{grad}\ U \qquad (2.37)$$

Демәли,реал дөнмәјән просеслөр мүәјјән параметрлөрин градиенти мөвчуд олдугда баш верир. Гејри–таразлыг просеслөриндә белә градиентләрә үмуми һалда термодинамик гүввәләр дејилир вә X_i илә ишарә едилир (X_i=grad Γ_i; Γ_i=T,C,P,μ вә с.). Бу гүввәләр һесабына јаранан просеслөр исә термодинамик ахынлар адландырылыр вә J_i-илә ишарә олунур.

Онзакер 1931-чи илдә белә бир ириисип ирәли сүрмүшдүр ки, дөнмәјән просеслөр таразлыгдан чох да узаг олмајан һалларда

ашағыда көстәрилән хәтти дифференсиал тәнликләрлә ифадә олуна биләр:

$$J_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} X_j \qquad (2.38)$$

Бурада L_{ij}–феноменоложи әмсаллар олуб $L_{ij}=L_{ji}$ шәртини өдәјирләр.

Дөнмәјән иросесләрин хәтти термодинамикасынын үстүн чәһәтләриндәи бири термодинамикаиыи методларыны ачыг системләрә тәтбиг етмәсидир. Бунун үчүн термодинамикаја ентропија ахыиы вә еитропијанын сүр'әти кими јени анлајышлар дахил едилир.

Ачыг системләрин ентропијасы әсасән ики просес нәтичәсиндә дәјишир: системин дахилиндә кедән дөимәјән просесләр һесабына вә системин әтраф мүһитлә күтлә вә енержи мүбадиләси һесабына. Бунлары нәзәрә алмагла ачыг системләрдә ентропијаныи дәјишмә сүр'әти

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt} \qquad (2.39)$$

тәилији шәклиндә вериләә биләр. Бурада d_eS/dt-ентропија ахыны–на, d_iS/dt-ентропијаныи артма сүр'әтинә ујғун кәлир.

Пригожинә көрә термодинамиканын икиичи ганууну

$$\frac{d_iS}{dt} \geq 0 \qquad (2.40)$$

бәрабәрсизлији илә верилмәлидир, чүнки тәчрид олунмуш систем–ләрдә $d_eS/dt=0$ олдуғундан

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \qquad (2.41)$$

јә'ни классик термодинамикадан чыхан нәтичәләри алырыг. Һалбуки, ачыг системләр үчүн (2.39) тәнлијиндән (2.40) бәрабәрсизлији өдәмәк шәртилә

$$\frac{dS}{dt} \gtrless 0 \qquad (2.42)$$

ифадәси алыныр. Бу о демәкдир ки, тәчрид олунмуш системләрдә ентропија јалныз артдығы һалда ачыг системләрдә ентропија арта, азала вә ја сабит гала биләр.

Беләликлә, (2.40) бәрабәрсизлији термодинамиканын икинчи ганунунун башга тә'рифләринә нисбәтән даһа үмуми принсипдир, чүнки о тәкчә тәчрид олунмуш системләрә дејил, ачыг системләрә

дә аиддир. Бунунла әлагәдар олараг ачыг системләрдә ентропија һал функсијасы кими өз мә'насыны итирир, онун ролуну јени бир функсија ентропијанын артма сүр'әти ојнајыр. Бу функсија термодинамик ахынларын термодинамик гүввәләрә һасилинә бәрабәрдир:

$$\frac{d_iS}{dt} = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{n} J_j X_j \qquad (2.43)$$

Бу тәнлик көстәрир ки, системдә дөнмәјән просесләрин кетмәси енержинин диссипасијасы (сәпәләнмәси) нәтичәсиндә ентропијанын јаранмасына сәбәб олур. Ентропијанын замана көрә төрәмәсинин температур илә һасили диссипатив функсија адланыр:

$$\Psi = T\frac{d_iS}{dt} = \sum_{j=1}^{n} J_j X_j \qquad (2.44)$$

Диссипатив функсија сәпәләнән енержини көстәрир. Термодинамиканын икинчи ганунуна көрә (2.44) тәнлијинин сағ тәрәфи дөнмәјән просесдә мүсбәт олур, дөнән просесдә исә сыфра чеврилир. Лакин системдә бир нечә ахын гаршылыглы тә'сирдә олурса ΣJ_jX_j чәмиидә бә'зи һәддләр мәнфи да ола биләр, лакин онларын чәми гејд едилән шәртә табе олур. Биоложи системләрдә мүхтәлиф ахынларын енеркетик гошулмасы она кәтириб чыхарыр ки, маддә градиентин әксинә һәрәкәт едир (мәсәлән, актив јердәјишмә һадисәләри).

Систем стасионар һала кәләндә

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt} = 0 \qquad (2.45)$$

олдуғундан јазмаг олар ки,

$$\frac{d_iS}{dt} = -\frac{d_eS}{dt} \qquad (2.46)$$

јә'ни системдә ентропијанын артма сүр'әти ентропија ахыны илә компенсә олунур.

Стасионар һал нәзәријјәсиндә әсас мәсәлә белә һалын ме'јары мәсәләсидир. Пригожин теореминә көрә харичи параметрләр дәјишилмәз галанда систем о вахт стасионар һала кечир ки, ентропијанын артма сүр'әти заманча сабит вә гијмәтчә минимал олсун.

Бу теоремин сүбут едилмәси (2.18) бәрабәрсизлијинә әсасландығы үчүн ону ентропијанын минимал артым принсипи дә адландырырлар. Бу нәтичәјә вариасија принсипи әсасында Онзакер

дә кәлмиш вә ону енержинин минимал сәпәләнмә принсипи адландырмышдыр. Һәр ики принсип әслиидә бир-биринә еквивалентдир.

Чанлы органнзмин бөјүмә просеси онун тәдричән стасионар һала кечмәсинә ујғун кәлир. Стасионар һалын характерик чәһәти онун харичдән һәјәчанланмаја гаршы давамлы олмасыдыр. Стасионар һала јахынлашдыгча ентропијанын һәр санијәлик артымы кетдикчә азалыр. Биоложи аспектдә стасионар һалын, јә'ни күтлә вә истилик ахынынын јаранмасы организмин инкишафына ујғун кәлир, онун тәдричән таразлыг һалына кечмәси исә һәјатын бүтүн формаларынын инкишафынын сона јетмәсини кәстәрир.

2.12. Дөнмәјән просесләрин гејри-хәтти термодинамикасы

Дөнмәјән просесләрин хәтти термодинамикасы таразлыға јахын системләрә тәтбиг олунур, һалбуки реал дөнмәјән просесләрин әксәријјәти таразлыгдан узаг олан системләрдә баш верир. Һал-һазырда бу проблемин һәлли үчүн истифадә олунан ән популјар нәзәријјә диссипатив структурларын тәдгигинә әсасланыр. Диссипатив структурлар әтраф мүһитлә сых әлагәдә олуб системә харичдән енержи ахыны һесабына мөвчуд олурлар.

Кимјада, физикада вә биолокијада диссипатив структурлара аид чохлу мисаллар мә'лумдур. Мүвәггәти диссипатив структура мисал олараг Белоусов–Жаботински реаксијасыны кәстәрмәк олар. Бу реаксијанын мараглы хүсусијјәти ондан ибарәтдир ки, малон туршусуну Cs^{+} ионларындан катализатор кими истифадә етмәклә калиум броматла оксидләшдирәндә истилик флүктуасијасы илә мүшајиәт олунан рәгс режими јараныр.

Биолокијада исә диссипатив структурлар молекулјар, һүчејрә вә даһа јүксәк сәвијјәләрә ујғун кәлир. Диссипатив структурлар нәзәријјәси өзүнү тәнзимләмә вә структур әмәлә кәтирмә проблемләрини баша дүшмәкдә мүһүм рол ојнаја биләр. Лакин бу саһә маһијјәтчә термодинамикадан ајрылыб синеркетика адланан јени елм саһәсинә чеврилмишдир. Буна бахмајараг феноменоложи термодинамика әсасында дөнмәјән просесләрин гејри-хәтти нәзәријјәсини һазырламаг үчүн дә мүәјјән чәһдләр кәстәрилмишдир, һәрчәнд ки, дөнмәјән просесләрин гејри–хәтти нәзәријјәсинин кәләчәк контуру һәлә о гәдәр ајдын дејил, лакин онун бә'зи үсулларынын биоложи һадисәләрә тәтбиги мараг доғурур.

Дөнмәјән просесләрин гејри–хәтти термодинамикасында әсас истигамәтләрдән бири термодинамиканын икинчи ганунуну да өзүнә дахил едән јени постулата әсасланыр. Бу постулата кәрә истәнилән термодинамик системин давамлы һалында енержинин диссипасија сүр'әти минималдыр. Бу постулат кәстәрир ки, ән давамлы һал олан таразлыг вәзијјәтиндә енержинин диссипасија сүр'әти сыфырдыр, јә'ни мүмкүн олан гијмәтләрин ән кичијинә

бәрабәрдир. Стасионар һалда исә диссипатив функсија минимал гијмәтә маликдир.

Чанлы организмләрин характерик чәһәтләриндән бири онларын низамлы вә мүтәшәккил олмаларыдыр.

Низамлылыг низамсызлығын тәрси олан анлајышдыр. Классик термодинамикада низамсызлыгын өлчүсү ентропијадыр. Тәчрид олунмуш системләрдә низамлылыг системин ентропијасынын азалмасы илә әлагәдардыр. Ачыг системләрдә исә низамлылыгын артмасы ентропијанын азалмасына дејил, (2.44) тәнлији илә верилән диссипатив функсијаларын артмасына ујғун кәлир. Демәли, диссипатив функсијаларын гијмәти давамлы һалда олан ачыг системләрин низамлылыг өлчүсү ола биләр. Гејри-таразлыг һалында олан низамлы системләрин хүсусијјәтләриндән бири онларда диссипатив структурларын јаранмасыдыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, јухарыда көстәрилән мә'иада низамлылыг системин идарә олунмасы вә тәнзимләнмәси илә әлагәдар дејил, чүнки гејри-таразлыгда олан вә ачыг системләрдә белә низамлылыг ортаја чыха биләр.

Биоложи системләри характеризә етмәк үчүн истифадә олунан мәнфи ентропија (Шрединкер) вә негентрәпија (Брилјуен) анлајышлары мә'нача бир-бириндән фәргләнирләр. Мәнфи ентропија системинин низамлылығыны, негентропија исә өнун мүтәшәкиллијини характеризә едир.

Шрединкерин фикринә көрә чанлы организмләр мәнфи ентропија илә "гидаланырлар" вә бунун һесабына системдәки дөнмәјән просесләр нәтичәсиндә јаранан ентропијаны компенсә едирләр. Гејри-таразлыг просесинин термодинамикасы бахымындан мәнфи ентро пија илә гидаланманы системин сәрф етдији енержинин јерини долдурмаг үчүн она дахил олан сәрбәст енержи ахыны илә ејниләшдирмәк олар. Лакин ачыг системләрдә ентропија вә ја мәнфи ентропија анлајышлары системин низамлылығыны, јә'ни онун таразлыгдан узаглыг дәрәчәсини характеризә едә билмәз, чүнки низамлылыг дәрәчәси сабит галмаг шәртилә ентропија ачыг системләрдә арта, азала вә ја дәјишилмәз гала биләр. Мәсәлән, јахшы гидаланмаг нәтичәсиндә организмин күтләси вә демәли, ентропијасы артырса, бу һеч дә о демәк дејил, ки, системин низамсызлыг дәрәчәси азалыр вә јахуд ачлыг нәтичәсиндә организмин күтләси азаларса, онун низамлылыг дәрәчәси артыр. Садәчә олараг ачыг системләрин низамлылыг дәрәчәси ентропија илә дејил, диссипатив функсијаларын гијмәти илә характеризә олунур.

Низамлылыгдан фәргли олараг системин мүтәшәкиллији идарәетмә вә тәнзимләмә просесләринин мөвчудлуғу илә әлагәдардыр. Чанлы организмләрин һамысы мүтәшәккил системләрдир вә онлары характеризә етмәк үчүн негентропија анлајышы даһа чох

ујғун кәлир, чүнки о информасијанын алынмасы вә истифадә олунмасы, идарәетмә мәсәләләри илә әлагәдардыр.

Чанлы организмләр ачыг, гејри-хәтти вә мүтәшәккил систем олмагла һәм дә давамлы һалда олурлар. Организмин давамлы һалы садә физики-кимјәви системләрин стасионар һалындан онунла фәргләнир ки, давамлы һалда диссипатив функсијаларын рәгс режими мүмкүн олур. Дикәр тәрәфдән исә системдәки идарәетмә вә тәнзимләмә просесләри рәгс режимини дәјишдирә биләр, нәтичәдә исә әтраф параметрләринин дәјишмәсинә сәбәб олараг чанлы организмләр өзүнү хәтти вә ја гејри–хәтти термодинамик системләр кими апара биләр.

Организм сүкунәт вәзијјәтиндә оланда белә хејли енержи сәрфини тәләб едир. Бу енержи әсасән чанлы организмин гејри-таразлыг һалынын сахланмасына вә мүхтәлиф системләрин идарәетмә вә тәнзимләмә ишләринә сәрф олунур. Һесабламалар көстәрир ки, сүкунәт һалында инсанын сәрф етдији енержинин 15%-и үрәјин вә тәнәффүс әзәләләринин ишинә, 12%-и әсәб һүчејрәләриндә вә әзәләләрдә ионларын гејри-таразлыг гатылығынын сахланмасына, 23%-и зүлали маддәләрин, липидләрин, полисахаридләрин тәзәләнмәсинә вә 50%-и исә АТФ молекулларынын синтезинә сәрф олунур. Сүкунәт һалында бүтүн просесләр минимал интенсивликлә кедир. Термодинамика бахымындан бу һалда енержинин диссипасијасы, јә'ни енеркетик метаболизм просесләринин интенсивлији минимал олдуғундан бу һал ән давамлы һал сајылыр.

2.13. Енеркетик метаболизм

Чанлы организмдә кедән бүтүн просесләр үчүн әсас енержи мәнбәји ролуну енеркетик метаболизм (тәнәффүс вә гликолиз) ојнајыр. Енеркетик метаболизм минләрлә ферментин апардығы мүхтәлиф кимјәви реаксијаларын вә физики просесләрин мүрәккәб топлусундан ибарәтдир. Бу проссесин кифајәт гәдәр мүрәккәб олмасына бахмајараг чанлы организмләрин давамлы һалыны вә онларын харичи гычыгланмаја чавабыны тәдгиг етмәк үчүн јеканә јол енеркетик метаболизмин өјрәнилмәсидир, чүнки енеркетик метаболизм чанлы организмләрдәки бүтүн кимјәви вә физики просесләрин интеграл көстәричисидир.

Енеркетик метаболизмә көрә чанлы организмин енержини диссипасија етмәк имканы һаггында фикир јүрүтмәк олар. Белә ки, тәнәффүс вә гликолиз системә верилән күчә ујғун кәлдији һалда, системин вердији истилик енержинин реал диссипасијасына ујғун кәлир. Башга сөзлә, чанлы системләр үчүн ашағыдакы ифадәни јазмаг олар:

$$\Psi = q_{O_2} + q_{gl} \qquad (2.47)$$

Бурада q_{O_2}-организмин ваһид күтләсинин оксикени удма интенсивлији, q_{gl}-гликолиз просесинин интенсивлијидир.

Биоложи системләрин давамлылыг проблеми һомеостаз анлајышы илә сых баглыдыр. Термодинамик системин давамлы һалы енержинин минимал диссипасијасы принсипи илә әлагәдар олуб енержинин диссипасија сүр'әти ән аз олан һала ујғун кәлир. Бу бахымдан һомеостаз мүтәшәккил системләрин давамлы һалынын сахланмасы просесидир.

Мүтәшәккил системләрдә баш верән биоложи просесләрин давамлылығынын сахланмасы исә һомеорез адланыр. Тәбиидир ки, һомеорез билаваситә организмләрин бөјүмәси вә инкишафы илә әлагәдардыр.

Садә физики–кимјәви системләрдән фәргли олараг мүтәшәккил системләрин давамлы һалы һәм харичи вә һәм дә дахили факторларын тә'сири нәтичәсиндә дәјишир. Өзү дә харичи тә'сирә чаваб вермәздән әввәл чанлы системин мүәјјән дахили параметрләри дәјишир, јалныз сонра харичи дәјишикликләрә гаршы өз реаксијасыны билдирир. Дахили параметрләр харичи гычыгланма олмадан белә, мәсәлән, мүәјјән иш көрүләндә, хәстәлик вә ја дахили факторларын тә'сири алтында систем давамлы һалдан кәнара чыхыр, онларын тә'сири кәсиләндән сонра исә әввәлки давамлы һала гајыдыр. Буна мисал олараг организмин стресс һалыны көстәрмәк олар. Әкәр организмин тәнзимләмә системләри ону стасионар һала гајтара билмирсә онда организм мәһв олур.

Беләликлә, чанлы организмин давамлы һалы енержинин минимал диссипасија принсипи илә мүәјјән едилир. Бу принсипи ријази шәкилдә

$$\psi_d - \psi_n = \min \qquad (2.48)$$

тәнлији илә көстәрмәк олар. Бурада ψ_d–системин харичи диссипасија функсијасы ($\psi_d = \frac{dS_T}{dt}$), ψ_n–негентропија еффекти илә әлагәдар олан диссипатив функсија олуб системин мүтәшәккиллик дәрәчәсини характеризә едир.($\psi_n = \frac{dS_n}{dt}$) (2.48) тәнлијинә әсасән тәкамүл ме'јарыны

$$\frac{d}{dt}(\psi_d - \psi_n) \leq 0 \qquad (2.49)$$

шәклиндә јазмаг олар.

Мараглыдыр ки, мүтәшәккил системин давамлы һалы да ади термодинамик системин стасионар һалы кими енержинин минимал диссипасија сүр'әти илә характеризә олунур. Фәрг ондан ибарәтдир ки, мүтәшәккил системин давамлы һалында диссипасија сүр'әти

һәмишә стасионар һалдакындан ψ_n гәдәр аз олур. Бу онунла изаһ едилир ки, метаболизм просесиндә бир чох реакси-јалар гошулмуш шәкилдә мәвчуд олур вә мәһз гошулма һесабына мүтәшәккил системләрдә ентропијанын артма сүр'әти вә диссипатив функсијанын гијмәти нисбәтән кичик олур.

Дејиләнләри јекунлашдырараг бир даһа гејд етмәк олар ки, чанлы организмләрин давамлы һалы енержинин минимал диссипасија принсипинә табе олур. Бу һалда енеркетик метаболизм минимал гијмәт алыр вә енержинин диссипасијасы охшар чансыз системләрә нисбәтән даһа кичик гијмәтә малик олур. Енержинин белә ашағы диссипасија сәвијјәси биокимјәви, һормонал вә јахуд әсәб тәнзимләмәсинин негентропија еффекти һесабына сахланылыр. Јухарыда көстәрилән тәнзимләмә системинин позулмасы енержинин диссипасија интенсивлијинин артмасына вә системин һалынын дәјишмәсинә сәбәб олур. Бу заман енеркетик метаболизмин һәм күчләнмәси (мәсәлән, стресс вәзијјәтиндә) вә һәм дә зәифләмәси (мәсәлән, һејванларын гыш јухусунда вә ја чашгынлыг һалында) баш верә биләр.

Термодинамик методун биоложи системләрә тәтбиги илә әлагәдар ики мәсәләни дә гејд етмәк лазымдыр. Биринчи, биоложи системләрин талеји үчүн системин тәкчә башланғыч вә сон һалыны билмәк кифајәт дејил, чох вахт параметрләрин дәјишмәсинин һансы јол илә кетмәси даһа мүһүм әһәмијјәт кәсб едир. Она көрә дә һал функсијалары биоложи објектләри өјрәнмәк үчүн о гәдәр дә әлверишли дејил. Икинчиси, термодинамик методун чатышмајан чәһәтләриндән бири онун гурулушун нечә әмәлә кәлмәсини нәзәрә алмамасыдыр, һалбуки биоложи функсијалар гурулушдан билаваситә асылыдыр.

2.14. Кимјәви таразлығын термодинамикасы

Кимјәви вә ја биоложи системләр өзбашына таразлыг һалына кәлмәјә чалышырлар, һәрчәнд ки, белә просесин сүр'әти јалныз ферментләрин иштиракында нәзәрә чарпан олур. Мәсәлән, A → B реаксијасы кедирсә, таразлыг һалы A вә B һалынын стандарт Киббс енержиләринин фәрги илә мүәјјән едилир. Таразлыг һалында реакентләрин гатылығы дәјишмәсә дә реаксија һәр ики истигамәтдә бәрабәр сүр'әтлә кетдијиндән таразлыг динамик характер дашыјыр. Бу заман Киббс енержиси дәјишмир, јә'ни $\Delta G=0$ олур.

Кимјәви таразлыг күтләләринин тә'сир гануну (КТГ) илә мүәјјән едилир. Бу гануна көрә таразлыг һалында реаксија мәһсуллары гатылыглары һасилинин башланғыч маддәләр гатылыглары һасилинә нисбәти сабит кәмијјәтдир. Мәсәлән,

$$aA + вB \rightarrow cC + dD$$

реаксијасы үчүн КТГ белә јазылыр:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (2.50)$$

Реаксија компонентләри газ һалындадырса

$$K_p = \frac{P_C^c \; P_D^d}{P_A^a \; P_B^b} \qquad (2.51)$$

олур. Бурада K_c вә K_p таразлыг сабитидир.

Таразлыг сабити системдә таразлығын јерләшмәсинин кәмијјәт характеристикасы ролуну ојнајыр. $Kp>1$ оланда сағa, $Kp<1$ *оланда исә таразлыг сола тәрәф јерини дәјишир. Дөнмәјән реаксијаларда исә* $Kp = \infty$ *олур, јә'ни реаксија ахыра гәдәр кедир.*

K_p вә K_c јалныз молларын сајы дәјишмәдән кедән реаксијалар үчүн өлчүсүз кәмијјәтдир, галан һалларда исә K_p тәзјиг ваһидиндә, K_c исә гатылыг ваһидиндә олур.

Термодинамика бахымындан таразлыг һалыны изобар потенсиалын дәјишмәсилә характеризә етмәк олар, о исә өз нөвбәсиндә кимјәви реаксијаларын максимал иши илә әлагәдардыр:

$$A_{макс} = -\Delta G \qquad (2.52)$$

Кимјәви дөнән реаксијалар таразлыг һалына чатана гәдәр мүәјјән сүр'әтлә кедирләр, термодинамика бахымындан онлар дөнмәјәндирләр вә көрдүкләри иш дә максимал дејил. Лакин тәсәввүр етмәк олар ки, онлар дүз вә әкс истигамәтләрдә ардычыл олараг таразлыг һалындан кечир, јә'ни термодинамики дөнән реаксијалардыр. Бу һалда онлара термодинамик таразлығын үмуми шәртини тәтбиг етмәк олар.

Тутаг ки, 1 мол газ башланғыч парсиал тәзјигдән (1 һалдан) таразлыг һалына (2 һалына) кечәндә максимал иш кенишләнмә ишинә бәрабәрдир:

$$A = \int_1^2 PdV \qquad (2.53)$$

Идеал газын һал тәнлијини ($V=RT/P$) нәзәрә алмагла јазмаг олар ки,

$$A_{макс} = -\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln\frac{P_1}{P_2} = RT(\ln P_1 - \ln P_2)$$

Таразлыг һалыны таразлыг сабити, башланғыч һалы исә парсиал тәзјигләрин нисбәти кими көстәрсәк:

$$\Delta G = -RT\ln K_p + \frac{P_C^c\,P_D^d}{P_A^a\,P_B^b} \qquad (2.54)$$

вә ја

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln\frac{P_C^c\,P_D^d}{P_A^a\,P_B^b} \qquad (2.55)$$

Бу тәнлијә Вант–Һофф тәнлији вә ја кимјәви реаксијаларын изотерми тәнлији дејилир. ΔG^0–стандарт сәрбәст енержи адланыр, онун дәјишмәси "һәгиги" тaразлыг сабити илә әлагәдардыр. Тәнлијин саг тәрәфинин икинчи һәдди исә "заһири" таразлыг сабити илә әлагәдардыр. Таразлыг һалында (ΔG=0) јазмаг олар ки,

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p \qquad (2.56)$$

(2.56) тәнлији кимјәви таразлыг һаггында бүтүн мә'луматы өзүндә сахладығындан она термодинамиканын әсас тәнлији дејилир.

Стандарт изобар потенсиалын дәјишмәси вә ја кимјәви реаксијанын максимал иши маддәләрин бир–бирилә гаршылыглы кимјәви тә'сирә мә"руз галма габилијјәтини характеризә етдијиндән она кимјәви гоһумлуг да дејилир.

Кимјәви таразлыг динамик характер дашыјыр. Харичи шәраит дәјишәндә о да јерини дәјишир. Ле Шателје принсипинә көрә давамлы таразлыг һалында олан систем харичи тә'сирә мә'руз галырса, системдә о просесләр интенсив кетмәјә башлајыр ки, онлар харичи тә'сири азалтсынлар.

Таразлыг сабитинин гијмәтинә тә'сир едән әсас амилләрдән бири температурдур. Таразлыг сабитинин температурдан асылылығы сабит тәзјигдә кимјәви реаксијаларын изобары, сабит һәчмдә исә кимјәви реаксијанын изохору адланыр:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (2.57)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \qquad (2.58)$$

Көрүндүјү кими таразлыг сабитинин температурдан асылылығы истилик еффектинин ($Q_p=\Delta H$ вә $Q_v=\Delta U$) ишарәсиндән вә гијмәтиндән асылыдыр. Ендотермик реаксијалар үчүн $\Delta H>0$ олдуғундан температур јүксәлдикчә таразлыг сабитинин дә гијмәти артыр. Екзотермик реаксијаларда исә әксинә, $\Delta H<0$ олдуғундан температур артанда таразлыг сабити азалыр. Әкәр $\Delta H=0$ шәрти өдәнирсә, онда таразлыг сабити температурдан асылы олмур.

Таразлыг сабитинин температурдан мигдари асылылығыны тап-

маг үчүн кимјәви реаксијанын изобары тәнлијини тәләб олунан T_1-T_2 интервалында интегралламаг лазымдыр. Гејд етмәк лазымдыр ки, истилик еффекти һәмин интервалда сабит кәмијјәт олуб температурдан асылы дејил. Онда белә јазмаг олар:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\,\ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT \qquad (2.59)$$

вә ја

$$\lg\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H\,(T_2 - T_1)}{2{,}3\,RT_1T_2} \qquad (2.60)$$

Ахырынчы тәнлик Вант–Һофф тәнлији адланыр. Ондан истифадә едәрәк лазым олан T_2 температурда таразлыг сабитини һесабламаг олар, бу шәртлә ки, һеч олмазса бир температурда (мәсәлән, T_1-дә) таразлыг сабитинин гијмәти мә'лум олсун.

Гејд етмәк лазымдыр ки, (2.60) тәнлији тәгриби характер дашыјыр. Даһа дәгиг һесабламалар апармаг үчүн истилик еффектинин өзүнүн температурдан асылылығыны билмәк лазымдыр.

Әкәр таразлыг сабитинин һеч олмазса ики температурда гијмәти мә'лумдурса, онда Вант-Һофф тәнлијиндән истифадә едәрәк реаксијанын истилик еффектини һесабламаг олар. Бу мәгсәдлә $\ln K_p$-нин $1/T$-дән асылылыг графикини гururлар (ән азы 3 нөгтәдән истифадә етмәклә). Верилән интервалда ΔH температурдан асылы дејилсә график дүз хәтт верир. Бу хәттин абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучағын тангенси гијмәтчә $\Delta H/R$ кәмијјәтини верир.

$$\frac{d(\ln K_p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \qquad (2.61)$$

Таразлыг сабитинә тәзјиг дә тә'сир көстәрир. Идеал газ гарышыглары үчүн K_p вә K_c тәзјигдән асылы олмурлар. Лакин маддәләрин мигдары молјар пај илә илә ифадә едилән һалларда

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

таразлыг сабити (K_x) тәзјигдән асылы олур. Бу асылылығы ријази шәкилдә ашағыдакы тәнликлә көстәрмәк олар:

$$\frac{d\ln K_x}{d\,p} = -\frac{\Delta V}{R\,T} \qquad (2.62)$$

Демәли, реаксија заманы һәчм дәјишмирсә тәзјиг таразлыға тә'сир етмир. Һәчм азаланда исә таразлыг сабитинин гијмәти артыр.

III ФӘСИЛ

МӘҺЛУЛЛАРДА ТАРАЗЛЫГ ВӘ ЈЕРДӘЈИШМӘ ҺАДИСӘЛӘРИ

3. 1. Мәһлуллар һаггында үмуми тәсәввүрләр

Ики вә даһа чох компонентдән ибарәт олан термодинамики давамлы, јекчинс, һомокен вә дәјишән тәркибли системләрә һәгиги мәһлуллар дејилир. Мәһлулларда адәтән һәлледичи илә һәлл олан маддәни бир-бириндән фәргләндирирләр, һәрчәнд ки, термодинамика бахымындан онларын һәр икиси системин компонентләридир. Компонент фәрди маддә олуб системдән чыхарыла биләр вә узун мүддәт тәчрид олунмуш шәкилдә мөвчуд ола биләр. Мәсәлән, натриум-хлоридин сулу мәһлулунда компонент NaCl вә судур. Лакин натриум-хлоридин суда диссосиасијасы нәтичәсиндә әмәлә кәлән Na вә Cl ионлары компонент сајыла билмәзләр, чүнки онлар тәчрид олунмуш шәкилдә мөвчуд дејилләр.

Мәһлуллар һетерокен систем дә ола биләрләр (әкәр компонентләр мүхтәлиф фазаларда јерләширсә). Белә мәһлуллара мисал олараг коллоид мәһлуллары көстәрмәк олар. Јүксәк молекулјар бирләшмәләрин мәһлуллары һәгиги вә коллоид мәһлуллар арасында аралыг јер тутур, чүнки онлар бә’зи хассәләринә көрә һәгиги, дикәр хассәләринә көрә исә коллоид мәһлуллара даһа јахындырлар.

Мәһлулун мүһүм характеристикасы онун тәркиби вә гатылығыдыр. Мәһлулларын гатылығыны ифадә етмәк үчүн молјал гатылыг (ваһид һәчмдә һәлл олан маддә молларынын мигдары), молјар гатылыг (1кг һәлледичидә һәлл олан молларын мигдары), молјар пај (верилән компонентин молларынын мәһлулдакы бүтүн молларын чәминә нисбәти), күтлә пајы (һәлл олан маддә күтләсинин мәһлулун күтләсинә нисбәти), титр ($1 см^3$ мәһлулда олан маддәнин грамларла мигдары) вә с. кими терминләрдән истифадә едирләр.

Мәһлулларын физики нәзәријјәсинә көрә (С.Аррениус, В.Оствалд, У.Вант-Һофф) һәллолмаја һәлл олан маддә һиссәчикләринин һәлледичинин бүтүн һәчминдә бәрабәр пајланмасы кими бахылыр. Белә гәбул едилир ки, һәлледичи тә’сирсиз мүһитдир.

Мәһлулларын кимјәви нәзәријјәсинин тәрәфдарларынын фикринә көрә (Д.Менделејев, И.Каблуков, Н.Курнаков) һәлледичи илә һәлл олан маддә арасында кимјәви гаршылыглы тә’сир мөвчуд олур вә һидрат типли давамсыз бирләшмәләр әмәлә кәлир.

Һәллолманын мүасир нәзәријјәси һәм физики, һәм дә кимјәви нөгтеји-нәзәрләри бирләшдирир вә ејни заманда һәллолма просесинә полјарлығы бир-бириндән фәргләнән һиссәчикләр арасында гаршылыглы тә’сир кими бахылыр.

3.2. Су вә онун чанлы организмләрдә ролу

Битки вә чанлы аләмдә баш верән бүтүн биоложи просесләр мәһлулларда кедир. Ән мүһүм вә кениш јајылмыш һәлледичи олан су бир сыра өзүнәмәхсус хассәләрә маликдир. Көрүнүр чанлы организмләрин һәјат фәалијјәтиндә сујун әвәзсиз ролу бу хассәләрлә әлагәдардыр.

Чанлы организмин актив һүчејрәләриндә сујун мигдары орта һесабла 60-80%-дир. Ганда сујун мигдары 93%, әзәләдә, 76,6%, бөјрәкдә 83%, бирләшдиричи тохумаларда 79,6%, бејин габығында 83,3%, бејиин аг маддәсиндә 70%, гарачијәрдә 69,6% вә сүмүкдә 22%-дир. Чәкиси 70 кг олан адамын организминдә 45-50л су вар ки, онун да 3,5-л-и ган плазмасыиын, 10,5л–и лимфа вә һүчејрә харичиндәки сујуи, галан мигдары исә һүчејрә дахилиндәки сујун пајына дүшүр.

Организмдә су бир нечә функсијаны јериив јетирир: 1) мүхтәлиф үзви вә гејри-үзви маддәләр үчүн һәлледичи ролуну ојнајыр; 2) бүтүн кимјәви вә физики просесләр су мүһитиндә кедир; 3) бир чох реаксијаларда әсас компонент кими чыхыш едир (мәсәләи, һидролиз вә оксидләшмә реаксијалары); 4) организмдәки бир чох токсик маддәләр су илә харич олунурлар; 5) организмдәки су тәр шәклиндә дәри васитәсилә харич олуб бухарланмагла бәдәнин температуруну низамлајыр; 6) көз јашынын 99%-и су олуб көзү нәм һалда сахлајыр, ону тоздан тәмизләјир; 7) организмдә мүхтәлиф маддәләрин лазыми јерләрә чатдырылмасы су васитәсилә олур; 8) су биоложи макромолекулларла гаршылыглы тә'сирдә олуб биоложи активлијә малик фәза гурулушларынын јаранмасына сәбәб олур.

Су бир сыра аномал хассәләрә маликдир. Белә ки, су јүксәк гајнама температуруна, јүксәк бухарланма истилијинә, ашағы истилик кечиричилијинә, јүксәк һәллетмә вә диссосиасијаја уғратма габилијјәтинә маликдир.

Сујун аномал хассәләри маје һалда онуи гурулуш хүсусијјәтләри илә әлагәдардыр. Су молекулунда О-Н рабитәси полјар рабитә олуб, молекулларын мүсбәт вә мәнфи јүк мәркәзләринин бир-биринә гаршы мүәјјән истигамәтләнмиш вәзијјәтдә олмасыны тә'мин едир. Она көрә дә һәр бир молекул өзүнә башга 4 молекулу чәзб едәрәк һидрокен рабитәләри һесабына тетраедрик конфигурасија әмәлә кәтирир. Маје суда белә тетраедрик, јә'ни низамлы гурулуш, молекулларын низамсыз пајланмасы илә динамик таразлыгда олур.

Маје сујун низамлы гурулушу үчүн бир нечә модел тәклиф олунмушдур. Мәсәлән, Франк–Уено моделинә көрә (бу моделә flickering clusters - сајрышаи кластерләр модели дә дејилир) су молекуллары бир–бирилә һидрокен рабитәләри һесабына кластерләр әмәлә кәтирирләр. Статистик термодинамиканын методларына әсасланан һесабламалар көстәрир ки, бир кластерин тәркибинә орта

һесабла 57 су молекулу дахил олур. Тәхминән 70% су молекуллары белә кластерләрин тәркибиндә вә 30% исә сәрбәст мономер шәклиндә олур. Кластерләрин јашама мүддәти чох гыса олдуғундан онлар парчаланыр вә сәрбәст су молекуллары илә јени кластерләр әмәлә кәтирирләр. Беләликлә, кластерләр вә сәрбәст су моле куллары динамик таразлыгда олурлар (шәкил 15).

Шәкил 15. "Сајрышан кластерләр" моделинә көрә маје сујун гурулушу.

Көрүндүјү кими тетраедрләрин вә кластерләрин әмәлә кәлмәсиндә һидрокен рабитәси мүһүм рол ојнајыр. Һидрокен рабитәсинин енержиси ковалент рабитә енержисиндән тәгрибән 20 дәфә аз олса да молекулләрарасы гаршылыглы тә'сир енержисиндән хејли бөјүкдүр вә бу сәбәбдән маје сујун мүәјјән гурулуша малик олмасында һидрокен рабитәси иштирак едир.

Сују сојуданда әмәлә кәлән бузун сыхлығы суја нисбәтән даһа аз олур ки, бу да бузун даһа "бош" гурулушу илә, јә'ни молекулларарасы мәсафәнин бөјүмәси илә изаһ едилир. Су ән јүксәк сыхлыға +4°С–дә малик олур. Сујун бу хассәси су һөвзәләринин гышда јалныз јухары һиссәсинин донмасына, дәрин гатларында исә һәјатын горуну6 галмасына сәбәб олур.

Маје сујун башга бир моделини рентгенгурулуш анализ әсасында Полинг тәклиф етмишдир. Сујун һидрат модели адланан бу моделә әсасән су молекуллары тә'сирсиз газларын һидратларына бәнзәјән клатратлар әмәлә кәтирирләр.

Һәр ики моделин үстүн вә чатышмајан чәһәтләри олдуғундан бу истигамәтдә индијә гәдәр дә тәдгигатлар давам етдирилир.

Сујун кичик истилик кечиричилији, јүксәк истилик тутуму вә бухарланма истилији чанлыларын температуруну сабит сахламаға имкан верир. Дикәр тәрәфдән, сујун јүксәк диелектрик нүфузлуғу онун јүксәк һәллетмә вә диссосиасијаја уғрама габилијјәтини тә'мин едир. Бу бахымдан һәллолманын механизмини вә термодинамикасыны нәзәрдән кечирәк.

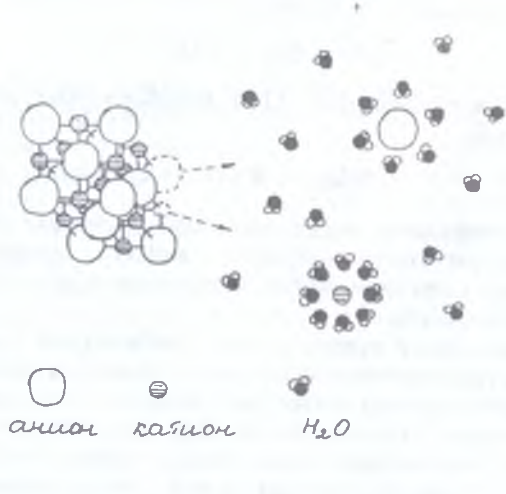
3.3. Һәллолманын механизми вә термодинамикасы

Бир чох кристаллик маддәләр вә хүсусән дузлар суда јахшы һәлл олурлар. Һәллолма просесиндә су молекуллары дуз ионлары илә ион-дипол гаршылыглы тә'сиринә кириб һидратлашмыш катионлар вә анионлар әмәлә кәтирирләр. Кулон ганунуна көрә икијүклү һиссәчик арасында гаршылыглы чазибә гүввәси мүһитин диелектрик нүфузлуғу илә тәрс мүтәнасиб олуб ашағыда көстәрилән формул илә ифадә олунур:

$$F = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon r^2} \qquad (3.1)$$

Сујун диелектрик нүфузлуғу $\varepsilon = 78$ олдуғундан ики ион арасында сулу мәһлулда чазибә гүввәси вакуума нисбәтән 78 дәфә аз олур. Беләликлә, һәллолма просесинин биринчи мәрһәләсини һәлл олан маддә һиссәчикләри әтрафында һәлледичинин полјар молекулларынын истигамәтләнмәси, јә'ни ион-дипол гаршылыглы әлагәсинин јаранмасы тәшкил едир.

Һәллолманын икинчи мәрһәләсиндә су диполлары илә ионлар арасында күчлү чазибә гүввәси һесабына кристаллик гәфәсин дағылмасы вә ја ионлар арасында рабитәнин гырылмасы баш верир. Үчүнчү мәрһәләдә ионларын һидратлашмасы нәтичәсиндә онларын мәһлулда стабилләшмәси баш верир. Ион кристалынын суда һәлл олмасы схематик олараг шәкил 16-да көстәрилмишдир.



Шәкил 16. Ион кристалынын суда һәллолма схеми

Һидратлашма просесинә ион илә су молекуллары арасында координасион рабитәнин јаранмасы кими дә бахмаг олар, чүнки оксикенин електронлары катионун бош електрон сферасына дахил олуб координасион рабитә әмәлә кәтирирләр. Белә күман едилир ки, һидратлашма сферасы 3 тәбәгәдән ибарәтдир. Јалныз биринчи (дахили) һидрат тәбәгәсиндә су молекуллары ион әтрафында низамлы гурулуш әмәлә кәтирирләр.

Һәллолманын биринчи вә икинчи мәрһәләләринә енержи сәрф олунур, үчүнчү мәрһәләдә исә енержи ајрылыр. Онларын нисбәтиндән асылы олараг һәллолма просеси һәм ендотермик, һәм дә екзотермик ола биләр.

Компонентләрин гарышмасы нәтичәсиндә мәһлулун әмәлә кәлмәси өзбашына кедән просес олдуғундан Киббс енержисинин азалмасы илә кедир. Идеал мәһлуллар (мәһлулда олан молекулларын охшар олуб олмамасындан асылы олмајараг молекулларарасы гүввәләр ејнидир) әмәлә кәләндә дахили енержинин вә енталпијанын дәјишмәси сыфра бәрабәр олур:

$$\Delta U_{гар} = 0 \quad (3.2)$$

$$\Delta H_{гар} = 0 \quad (3.3)$$

Ентропијанын дәјишмәси

$$\Delta S_{гар} = - R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (3.4)$$

тәнлији илә тә'јин едилир (X_1, X_2 - компонентләрин молјар пајыдыр).

Киббс енержисинин дәјишмәси

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.5)$$

ифадәси илә верилдијиндән (3.3) бәрабәрлијини нәзәрә алмагла јазмаг олар ки,

$$\Delta G_{гар} = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (3.6)$$

X_1 вә X_2 ваһиддән кичик олдуглары үчүн ΔG мәнфи, ΔS исә мүсбәт кәмијјәт олур. Демәли, мәһлул әмәлә кәлмәсинин термодинамик шәртләри Киббс енержисинин азалмасы вә ентропијанын артмасыдыр.

Үзви маддәләрин суда һәллолма габилијјәти онларын тәркибиндән вә гурулушундан асылыдыр. Молекулунда јалныз гејри-полјар һидроб груплар олан бирләшмәләр суда демәк олар ки, һәлл олмурлар. Суда һәллолан бир чох биоложи актив бирләшмәләрин тәркибиндә һәм полјар (һидрофил) вә һәм дә гејри-полјар (һидроб) груплар олур. Белә бирләшмәләри амфипатик бирләшмәләр дә адландырырлар. Онлара мисал олараг јағ туршуларыны вә онларын дузларыны, зүллаллары вә нуклеин

туршуларыны мисал көстәрмәк олар. Полјар группар суја һәрис олдугундан амфипатик бирләшмәләрин су молекуллары илә гаршылыглы әлагәси дә күчлү олур. Беләки, зүлал молекуллары илә сујун гаршылыглы тә'сириндә әсас ролу COO^-,NH_3^+ вә јүклү имидазол группары ојнајыр. Електростатик тә'сир һесабына 1 г зүлал өзүнә 0,2-0,5 г су бирләшдирә билир. Мүхтәлиф физики тәдгигат үсуллары беләбир марагльі нәтичәјә кәлмәјә әсас верирләр ки, зүлалда олан сујун гурулушу маје су илә бузун арасында аралыг јер тутур, јә'ни маје суја нисбәтән даһа низамлы гурулуша малик олур.

3.4. Газларын мајеләрдә һәлл олмасы

Газларын суда һәлл олмасы ја зәиф Ван-дер-Ваалс гүввәләри, ја да кимјәви гаршылыглы тә'сир һесабына олур. Биринчи һалда (мәсәлән, N_2, O_2, H_2) һәллолма зәиф, икинчи һалда исә (NH_3, CO_2, SO_2, вә с.) книфајәт гәдәр күчлү кедир.

Температур артанда газларын һәлл олмасы азалыр. Тәзјигин газларын һәлл олмасына тә'сири исә Һенри ганунуна табе олур. Бу гануна көрә сабит температурда газын мүәјјән һәчм маједә һәлл олмасы газын парсиал тәзјиги илә дүз мүтәнасибдир:

$$N = KP \qquad (3.7)$$

Бурада N-газын молјар пајы, K-Һенри сабити, P-газын парсиал тәзјигидир. Парсиал тәзјиг газ гарышыгынын үмуми тәзјигинин һәр газын пајына дүшән һиссәсинә дејилир. Далтон ганунуна көрә

$$P = P_1 + P_2 + ... + P_n \qquad (3.8)$$

Һенри ганунунун кимјада вә биолокијада әһәмијјәти бөјүкдүр. Һенри вә Далтон ганунлары ағчијәрләрдә кедән газ мүбадиләсини дүзкүн арашдырмаға имкан верир. Газ мүбадиләсинин сәбәби газын һавада вә ганда парсиал тәзјигләринин мүхтәлиф олмасыдыр. Дәниз сәтһиндән 4-5 км һүндүрлүкдә өзүнү көстәрән даг хәстәлији ганда оксикен чатышмазлығы илә әлагәдардыр. Јүксәкликдә оксикенин парсиал тәзјиги ашағы дүшдүјүндән ганда һәллолан оксикенин дә мигдары азалыр.

Дәнизин дәринлијннә енәндә тәзјиг артдығындан газларын һәлл олмасы артыр. Мәсәлән, 40 м дәринликдә үмуми тәзјиг 6 атм-ә чатыр, азотун ганын плазмасында һәлл олмасы исә 9 дәфә артыр. Она көрә далғыч сүр'әтлә сујун үзүнә галханда азот газ габарчыглары шәкилиндә ајрылыб ган дамарларында тыхач әмәлә кәтирир. Јүнкүл һалда бу баш кичәлләнмәсинә кәтириб чыхарыр, бејин дамарларында тыхач әмәлә кәләндә исә һәтта өлүмә сәбәб ола биләр.

Һенри ганунундан кәнара чыхмалар ашағыда көстәрилән һалларда мүшаһидә олунур:

1) Һенри гануну дуру мәһлуллар үчүн доғрудур. Она көрә газ мәһлулунун гатылығы артанда һәллолма артыг Һенри ганунуна табе олмур;

2) Газ су илә кимјәви реаксијаја дахил олурса, онда аномал јүксәк һәллолма мүшаһидә едилир (мәсәлән, $NH_3 + H_2O$). Бу һалда Һенри гануну өзүнү доғрултмур;

3) Суда бә'зи кәнар маддәләрин олмасы газларын һәлл олмасыны артырыр. Мәсәлән, оксикен суда аз һәлл олур ($m=2,6 \cdot 10^{-4}$ ммол/г), лакин онун һәлл олмасы һемоглобин вә ја миоглобин иштиракында кәскин артыр.

Газларын физиоложи мајеләрдә вә дузлу мәһлулларда һәлл олмасыны кениш тәдбиг едән И.Сеченов олмушдур. О, мүәјән етмишдир ки, газларын електролит мәһлулларында һәлл олмасы тәмиз һәлледичиләрә нисбәтән азалыр. Бу ганунаујғунлуг

$$C = C_0 e^{-ka} \qquad (3.9)$$

тәнлији илә ифадә олунур. Бурада C вә C_0 - газын електролит мәһлулунда вә тәмиз һәллeдичидә гатылығы, k - компонентләрин тәбиәтиндән вә температурундан асылы олан сабит, a - електролитин гатылығыдыр.

(3.9) тәнлији илә верилән асылылығы онунла изаһ етмәк олар ки, електролит мәһлулларында һәллeдичинин бир һиссәси ионларын һидратлашмасына сәрф олунур вә сәрбәст һәллeдичинин һәчми азалдығындан газын һәлл олмасы да азалыр.

3.5 Мајеләрин бир-бириндә һәлл олмасы

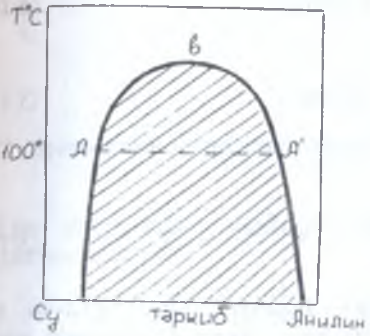
Тәбиәтчә јахын олан ики мајенин бир-бириндә һәлл олмасы заманы еlә бир кимјәви гаршылыглы тә'сир јохдурса, бир мајe молекулларынын дикәр мајејә нүфуз етмәси үчүн енержи тәләб олунмур. Бу һалда истилик һәрәкәти (ентропија фактору) компонентләрин там гарышмасы үчүн кифајәт едир.

Дикәр системләрдә һәллолма үчүн мүәјјән гәдәр енержи тәләб олуна биләр, јә'ни истилик удула биләр. Бу о вахт баш верир ки, гејри-полјар молекуллар ассосиасија олунмуш һәллeдичинин мүһитинә дахил олсун вә ја ассосиасија олунмуш компонент гејри-полјар һәллeдичидә һәлл олсун. Биринчи һалда ассосиасија дәрәчәсинин азалмасына, икинчи һалда исә һәллолан маддә молекуллары арасында рабитәнин гырылмасына енержи тәләб едилир. Белә системләрдә истилик һәрәкәти компонентләрин там гарышмасы үчүн кифајәт олмур вә һәллолма дәрәчәси ентропија вә истилик факторларынын нисбәтиндән асылы олур.

Әкәр һәллолма заманы кимјәви бирләшмә әмәлә кәлирсә, онда ентропија факторунун мәнфи тә'սиринә бахмајараг, ајрылан

енержи һәлл олманы сүр'әтләндирир вә ентропија факторунун әкс тә'сирини зәифләдир. Мәсәлән, күчлү електролитләр суда һәлл оланда ионларын һидратлашмасы нәтичәсиндә ајрылан енержи ион кристалынын һәлл олмасына, јә'ни ионлар арасы рабитәнин гырылмасына мүсбәт тә'сир көстәрир.

Бир-бириндә мүтләг һәлл олмајан маддә јохдур. Онлар һамысы бир-бириндә мүәјјән дәрәчәдә һәлл олурлар. Су-керосин вә ја су-чивә системләри демәк олар ки, бир-бириндә һәлл олмајан мајеләрдир. Су-анилин, су-фенол, метанол-һексан системләри мәһдуд һәлл-олан мајеләрдән ибарәтдир.



Шәкил 17. Су-анилин системинин гаршылыглы һәллолма диаграмы.

Температурун јүксәлмәси мајеләрин гаршылыглы һәлл олмасыны адәтән јахшылашдырыр. Мүәјјән температурдан башлајараг мајеләр бир-бириндә гејри-мәһдуд һәлл олур. Бу температура һәлл олманын јухары бөһран температуру дејилир. Мәсәлән, су-анилин системинин анализи көстәрир ки, 20°С-дә су фазасында 3,1% анилин, анилин фазасында исә 5% су вар. Температур јүксәлдикчә онларын мигдары артмаға башлајыр. Фазаларын тәркибинин температурдан асылылығыны графики олараг көстәрсәк, онда һомокен вә һетерокен саһәләри бир-бириндән ајыран әјриләр алмыш олуруг (шәкил 17). Белә әјриләр тәбәгәләшмә әјриләри адланыр. Штрихләнмиш саһәдә олан истәнилән нөгтә ики тәбәгәли системә ујғун кәлир (шәкилдә А вә A_1 нөгтәләри 100°С-дә тәркиби мүәјјән едир). AA_1 хәтти әлагәләндиричи хәтт вә ја коннод адланыр.

Көрүндүјү кими су-анилин системи үчүн јухары бөһран температуру (в нөгтәси) 168°С-дир.

Надир һалларда гаршылыглы һәллолма температур азаланда артыр. Мәсәлән, су-диметиламин системиндә ашағы температурларда компонентләр арасында һидрокен рабитәсинин јаранмасы һәллолманы јахшылашдырыр.

Температур артанда һидрокен рабитәләри гырылдығы үчүн һәллолма мәһдудлашыр. Она көрә белә системләрдә һәллолманын ашағы бөһран температуру анлајышындан истифадә едилир.

Елә системләр вар ки, онлар үчүн һәллолманын һәм ашағы вә һәм дә јухары бөһран температуру мөвчуддур. Чох надир

тəсадүф олунан белə системлəрə мисал олараг су-никотин системини көстəрмəк олар.

Бир-бириндə мəhдуд həллолан ики компонентли маје системинə онларын həр икисиндə həллолан үчүнчү компанент əлавə едиләндə пајланма елə кедир ки, həмин компонентин ики фазада гатылыглары нисбəти сабит кəмијјəт олур.

Термодинамика бахымындан үчүнчү компонентин həр ики həлледичидə кимјəви потенсиалы мүвафиг олараг

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT\ln C_1 \qquad (3.10)$$

вə

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln C_2 \qquad (3.11)$$

олуб, таразлыг hалында бир-биринə бəрабəр олмалыдыр. Онда јазмаг олар ки,

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT} = e^{-\Delta\mu^0/RT} = K \qquad (3.12)$$

(3.12) тəнлији пајланма гануну адланыр. Ону 1872-чи илдə Бертло вə Јунглфлејш кəшф етмишлəр, лакин бу тəнлијə адəтəн Нернст гануну дејилир.

Тəчрүбə көстəрир ки, су-хлороформ системинə јод əлавə едиләндə онун хлороформда вə суда гатылыглары нисбəти 131-ə бəрабəр олур. Хлороформдан J_2 үчүн индикатор кими истифадə олунмасы да бунуила изаh едилир.

Гејд етмəк лазымдыр ки, пајланма гануну надир hалларда (3.12) тəнлији кими садə тəнликлə ифадə олунур. Бир чох системлəрдə компонентин ассосиасијасы вə ја диссосиасијасы нəтичəсиндə hиссəчиклəрин сајы мүхтəлиф həллeдичилəрдə бир-бириндəн фəргли олур. Мəсəлəн, həллeдичилəрдəн бириндə компонент димер шəклиндə оланда ашағыдакы тəнликдəн истифадə олунур:

$$\frac{C_2^{0,5}}{C_2} = K \qquad (3.13)$$

Үмуми hалда ассосиасија вə ја диссосиасија олан системлəр үчүн пајланма ганунуну белə јазмаг олар:

$$K = \frac{c_i^{I}(1 - \alpha^{I})}{c_i^{II}(1 - \alpha^{II})} \qquad (3.14)$$

Бурада α_1 вə α_2 - биринчи вə икинчи həллeдичилəрдə диссосиасија вə ја ассосиасија дəрəчəсидир.

Пајланма ганунундан мəhлуллардан лазымлы компонентлəрин чыхарылмасында, јə'ни екстраксија просесиндə истифадə едилир.

Тутаг ки, g_0-екстраксија олуначаг маддәннн башлангыч мигдары, V_1-һәмин маддә олан мәһлулуи һәчми, V_2-маддәии мәһлулдан екстраксија етмәк үчүн һәр дәфә лазым олан һәллеичинин (екстракентин) һәчми, g_1, g_2...g_n-башлангыч мәһлулда 1,2.... n дәфә екстраксијадан сонра галан маддәнин мигдарыдыр.

Биринчи екстрасијадан сонра мәһлулун V_1 һәчминдә g_1 грам маддә галырса, демәли, екстраксија олунан маддәнин мигдары $g_e=g_0-g_1$ олачаг. Онда пајланма ганууна көрә

$$K = \frac{\dfrac{g_1}{V_1}}{\dfrac{g_0-g_1}{V_2}} \tag{3.15}$$

$$g_1 = g_0 \frac{KV_1}{KV_1+V_2} \tag{3.16}$$

Ејни гајда илә n дәфә екстраксијадан сонра мәһлулда галан маддәнин мигдары

$$g_n=g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n \tag{3.17}$$

тәнлији илә һесаблана биләр. Екстраксија олунан маддәнин мигдары исә $g=g_0-g_n$ олдуғундан јазмаг олар ки,

$$g=g_0 \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n\right] \tag{3.18}$$

Екстраксија просесиндәи әчзачылыг сәнајесиндә ефир јагларынын, алкалоидләрин вә дикәр физиоложи актив маддәләрин мәһлулдан чыхарылмасында кениш истифадә едилир. Екстраксија просесинин сәмәрәлији о вахт јүксәк олур ки, екстракентин һәчми мәһлулун һәчминдәи мүмкүн гәдәр аз, пајланма әмсалынын гијмәти исә ваһиддән мүмкүн гәдәр бөјүк олсун.

Пајланма гануну маддәләрин һүчејрә мембранларындан кечмә просесиндә дә өзүнү доғрулдур. Суда һәлл олмајан гејри-полјар маддәләрин (липидләр, ефирләр, үзви туршулар вә с.) һүчејрә мембранындан кечмәси онларын мембранын липид тәбәгәсиндә һәлл олмасы васитәсилә баш верир. Суда чәтин һәллолан белә маддәләрин липид тәбәгәсиндә топланмасы пајланма ганунуна табе олур.

3.6. Мәһлулларын коллигатив хассәләри. Раул гануну

Мәһлулун хассәләри һәллолан маддәнин һиссәчикләринин јалныз сајындан асылыдырса белә хассәләрә коллигатив хассәләр дејилир. Илк бахышдан елә көрүнә биләр ки, мәһлулун һәлл–

едичијə нисбəтəн хассəлəрин дəјишмəси һəллолаи маддəнин тəбиəтиндəн асылы олмалыдыр (мəсəлəн, сидик чəвһəри илə глүкозанын тə'сири ејни олмамалыдыр), лакин һəгигəтдə белə дејил. Мəһлулларын бə'зи хассəлəри садəчə олараг һəллолан маддəнии гатылығына мүтəнасиб олараг дəјишир вə оиун кимјəви гурулушундан асылы олмур. Бу ону көстəрир ки, һəлл олан маддə һəлледичи илə гаршылыглы тə'сирдə олмајыб, ассосиасија вə ја диссосиасијаја мə'руз галмыр, јə'ни һиссəчиклəрин сајы дəјишмир.

"Коллигатив" сөзү "бир-бирилə баглы олмаг" мə'насыны верир вə белə һадисəлəри тəсвир етмəк үчүн үмуми термин кими истифадə едилир. Коллигатив хассəлəрə аиддир: мəһлул үзəриндə һəлледичинин бухар тəзјигиинин азалмасы, гајнама температурунун јүксəлмəси, донма температурунун ашағы дүшмəси вə осмос тəзјиги. Бу хассəлəрдəн əи мүһүм əһəмијјəт кəсб едəни мəһлул үзəриндə һəлледичиинин бухар тəзјигинин азалмасыдыр, галанлары исə онун нəтичəси кими мејдана чыхыр.

Һəлледичидəн вə учучу олмајан маддəдəн (мəсəлəн, сахароза) ибарəт олан мəһлула бахаг. Сахарозанын бухар тəзјиги чох кичик олдуғундан (10^{-23} атм) ону нəзəрə алмамаг олар. Она көрə јалныз һəлледичинин бухар тəзјигинин дəјишмəсини нəзəрдəн кечирəк.

Раул мүəјјəн етмишдир ки, һəлледичин бухар тəзјиги һəлледичинин мəһлулдакы молјар пајы илə дүз мүтəнасибдир. Ријази олараг буну белə көстəрмəк олар:

$$P=KX_1 \qquad (3.19)$$

Бурада P-мəһлулун бухар тəзјиги, K-мүтəнасиблик əмсалы, X_1-һəлледичинин молјар пајыдыр. Əкəр һəллолан маддəнин мигдары сыфра бəрабəр көтүрүлсə, онда K гијмəтчə тəмиз һəлледичинин бухар тəзјигинə (P) бəрабəр олур. Белəликлə,

$$P=P_0X_1 \qquad (3.20)$$

Нəзəрə алсаг ки, $X_1 + X_2 = 1$, вə демəли, $X_1=1-X_2$, онда (3.20) тəнлијини ашағыдакы шəкилдə јазмаг олар:

$$\frac{P-P_0}{P_0}=X_2 \qquad (3.21)$$

Ахырынчы тəнликлəр көстəрир ки, һəлледичинин бухар тəзјигинин нисби азалмасы һəллолан маддəнин молјар пајына бəрабəрдир вə мəһлулун бухар тəзјиги һəлледичинин молјар пајы илə дүз мүтəнасибдир.

Раул гануну јалныз идеал мəһлуллар үчүн дəгиг едəнилир, дуру мəһлуллар үчүн исə ганун тəгриби характер дашыјыр.

Мəһлул үзəриндə һəлледичиинин бухар тəзјигинин азалмасы мəһлулун гајнама вə донма температуруна да тə'сир көстəрир. Маје о вахт гајнајыр ки, онун бухар тəзјиги харичи тəзјигə бəрабəр

олсун. Учучу олмајан бәрк маддә һәлл оланда мәһлул үзәриндә бухар тәзјиги азалыр, бу исә гајнама температурунун јүксәлмәсинә сәбәб олур.

Мәһлулларын гајнама температурунун јүксәлмәсини көстәрән ријази ифадәни (3.20) тәнлији илә верилән Раул ганунунун вә фазалар кечиди үчүн чыхарылмыш Клазиус-Клапејрон тәнлијинин (3.22) биркә һәллиндән алмаг олар:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \Delta H_{бух} \frac{(T - T_0)}{RTT_0} \qquad (3.22)$$

Бурада P_0, T_0 - тәмиз һәлледичинин, P, T - мәһлулун бухар тәзјиги вә гајнама температуру, $\Delta H_{бух}$ - һәлледичинин молјар бухарланма истилијидир.

Бә'зи чеврилмәләрдән сонра $\Delta T = T - T_0$ үчүн ашағыда көстәрилән ифадә алыныр:

$$\Delta T_{гај} = \frac{RT_0^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H} \cdot \frac{1000 \cdot g_2}{g_1 M_1} \qquad (3.23)$$

Бурада g_1 вә M_1- һәлледичинин, g_2 вә M_2-һәллолан маддәнин күтләси вә молекул күтләсидир.

Биринчи кәсрдә олан кәмијјәтләр сабит вә јалныз һәлледичијә аид олдуғундан онлары бирләшдириб E илә ишарә едирләр. Ебулноскопик сабит адланан бу кәмијјәт 1000 г һәлледичидә 1 мол маддә һәлл оларкән гајнама температурунун нә гәдәр јүксәлмәсини көстәрир.

Икинчи кәср мәһлулун молјаллығына (m_2) бәрабәр олдуғундан (3.23) тәнлијини гыса шәкилдә ашағыдакы кими јазмаг олар:

$$\Delta T_{гај} = Em_2 \qquad (3.24)$$

Ејни гајда илә мәһлулун донма температурунун азалмасы үчүн ашағыдакы көстәрилән ифадәни алмаг олар:

$$\Delta T_{донма} = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H_{донма}} \cdot \frac{1000 g_2}{g_1 M_2} = Km_2 \qquad (3.25)$$

Бурада $\Delta T_{донма}$ - молјар әримә истилији, T_0 - тәмиз һәлледичинин доима температуру, K - криоскопик сабит олуб, 1000 г һәлледичидә 1 мол маддә һәлл оланда мәһлулун донма температурунун вә гәдәр азалмасыны көстәрир.

Мәһлулларын хассәләрини гајнама вә ја доима температурунун дәјишмәсинә әсасән тәдгиг едән үсуллар мүвафиг олараг ебулиоскопија вә ја криоскопија адланыр. Бу үсулларын көмәји илә һәр һансы һәлледичидә һәллолан маддәнин молекул күтләсини һесаб-

ламаг мүмкүндүр. Ембулиоскопик вә криоскопик сабитләрин гијмәти 2-чи чәдвәлдә верилмишдир.

Чәдвәл 2

Бә'зи һәллеदичиләрин ебулиоскопик вә криоскопик сабитләринин гијмәти

Һәлледичи	E	K
Су	0,51	1,86
Беизол	2,63	5,12
Хлороформ	3,76	–
Етаиол	1,21	–
Камфора	–	40,0
Сиркә туршусу	3,07	3,81

Биоложи тәдгигатларда криоскопик үсулдан даһа чох истифадә едилир. Лимфа, ган, сидик вә дикәр физиоложи мајеләрин донма температурунун азалмасына әсасән (бу кәмијјәтә бә'зән мәһлулун депрессијасы да дејилир) онларын "осмотик" гатылығыны һесаблајырлар.

Ебулиоскопија вә криоскопија үсуллары илә електролит мәһлулларыны тәдгиг едәндә диссосиасија нәтичәсиндә һиссәчикләрин сајынын артмасыны нәзәрә алараг (3.24) вә (3.25) тәнликләринә Вант-Һофф әмсалыны (i) дахил етмәк лазымдыр.

$$\Delta T_{гај} = iEm_2 \quad (3.26)$$

$$\Delta T_{донма} = iKm_2 \quad (3.27)$$

Бу үсулларын әсас мәһдудлуғу онларын молекул күтләси бөјүк олан макромолекуллара тәтбиг едилә билмәмәсидир. Мәсәлән, 1000 г суда 200 г һемоглобин һәлл едиләндә донма температуру чәмиси 0,006° азалыр ки, белә дәјишиклијн дә дәгиг өлчмәк чох чәтиндир. Она көрә дә јүксәк молекулјар бирләшмәләрин молекул күтләсини һесабламаг үчүн башга үсуллардан, мәсәлән, осмометријадан истифадә едирләр.

3.7. Мәһлулларда јердәјишмә һадисәләри

Һәр һансы габда олан мәһлулун үзәринә тәмиз һәлледичи төкәндә һәллолан маддәнин молекуллары јухары, һәлледичи молекуллары исә ашағы һәрәкәт едирләр. Молекулларын ади истилик һәрәкәти нәтичәсиндә мүәјјән замандан сонра мәһлулун гатылығы бүтүн һәчмдә ејни олачаг. Бу просесә, јә'ни һәлл олан маддә молекулларынын өзбашына јајылмасы нәтичәсиндә мәһлу–

лун бүтүн һәчмииндә гатылығын бәрабәрләшмәсинә диффузија дејилир.

Диффузија һәм һәгиги вә һәм дә коллоид мәһлуллара хас олдуғундан онун әсас ганунаујғунлугларына 6-чы фәсилдә бахылачаг. Лакин гејд етмәк лазымдыр ки, чанлы организмдә маддәләрин һүчејрәнин дахилинә вә ја харичинә нүфузетмә механизмләриндән бири олан гејри-фәал јердәјишмә просеси мәһз диффузија нәтичәсиндә баш верир.

Чанлы организмләр үчүн характерик чәһәтләрдән бири һәлледичинин вә һәллолан маддәнин јердәјишмәсинин мүхтәлиф механизмләрлә баш вермәсидир. Һәмин механизмләр ашағыдакылардыр:

1. Осмос һадисәси (бу просесин характерик чәһәти һәлледичинин мембранын һәр ики тәрәфиндә ејни кимјәви потенсиала малик олмаға мејиллијидир).

2. Киббс-Доннан еффекти (јүклү ири һиссәчикләр мембранын бир тәрәфиндә топланыр вә ионларын гејри-бәрабәр пајланмасына сәбәб олур).

3. Фәал јердәјишмә (мембранын дахилиндә кедән екзергоник просесләр нәтичәсиндә һәллолан маддә сәрбәст енержи артыглығы олан тәрәфә јерини дәјишир).

4. Һопма һадисәси (үзви макромолекуллар сују удараг бузаохшар гурулуш әмәлә кәтирирләр вә сусузлашманын гаршысы бу јолла алыныр).

3.8. Осмос вә осмотик тәзјиг

Бир чох һүчејрәләрин мембранлары јарым нүфуз етдирмә хассәсинә маликдирләр, јә'ни өзләриндән јалныз су молекулларыны бурахараг башга бүтүн һиссәчикләри тутуб сахлајырлар. Бу хассәни тәкчә һүчејрә мембранлары дејил, сүн'и материаллардан һазырланмыш коллоид, селлофан пәрдә дә көстәрир. Јарым нүфуз етдиричи мембрандан һәлледичи молекулларын даһа гаты мәһлул истигамәтиндә биртәрәфли кечмә просесинә осмос һадисәси дејилир.

Осмос һадисәсини илк дәфә 1748-чи илдә Ноллет мүшаһидә етмишдир. О көстәрмишдир ки, гатылығы бир-бириндән фәргләнән ики мәһлул арасында јарым нүфуз етдиричи мембран јерләшдирәндә һәлледичи дуру мәһлулдан гаты мәһлула кечир. Әкәр гаты мәһлул тәрәфиндән системә тәзјиг көстәрилсә, онда һәлледичинин мембрандан кечмәсини јавашытмаг, дајандырмаг вә һәтта кери дөндәрмәк олар. Осмос һадисәсинин мигдары характеристикасы ролуну ојнајан осмотик тәзјиг (П) мәһлул тәрәфиндән көстәрилән елә тәзјигә бәрабәрдир ки, онун сајәсиндә јарымкечиричи мембран васитәсилә бир-бириндән ајрылмыш һәлледичи илә мәһлул таразлыға кәлсинләр (шәкил 18).

Шәкил. 18. Осмотик тәзјиги көстәрән чиһаз.

1877-чи илдә Пфеффер еjни мигдар маддәни мүхтәлиф һәчмли һәлледичидә һәлл едәрәк алынан мәһлулларын осмотик тәзјигини өлчмүш вә көстәрмишдир ки, сабит температурда ПV һасили һәмишә сабит галыр, температур артанда исә П дә артыр. Вант-Һофф бу нәтичәләри үмумиләшдирмиш вә осмотик тәзјиг үчүн

$$П = CRT \tag{3.28}$$

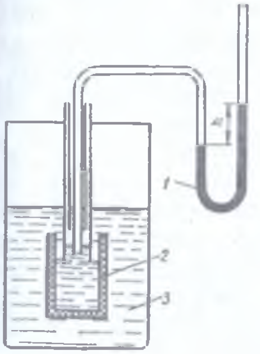
тәнлиjи тәклиф етмишдир. Лакин гејд едилмәлидир ки, осмотик тәзјигин гатылыгдан вә температурдан хәтти асылылығы јалныз идеал мәһлулларда мүшаһидә едилир.

Вант-Һофф тәнлијини (3.28) нәзәри мүлаһизәләр әсасында термодинамик үсулла асанлыгла чыхармаг олар. Бунун үчүн нәзәрә алмаг лазымдыр ки, учучу олмајан маддә мәһлулунун бухар тәзјиги тәмиз һәлледичинин бухар тәзјигиндән аздыр. Һәлледичинин бухарына идеал газ кими бахылса, алырыг ки,

$$П = \frac{n_2}{V} RT \tag{3.29}$$

Мәһлулун һәчми 1 л оларса, онда n_2 (һәллолан маддәнин молларынын сајы), мәһлулун молјарлығына уjғун кәлир. Бу тәнликлә идеал газын һал тәнлиjи (PV=RT) арасында олан охшарлыг јалныз заһиридир. Илк вахтлар сәһвән һесаб едирдиләр ки, осмотик тәзјиг һәллолан маддә молекулларынын јарым нүфуз етдиричи мембрана дәјән зәрбәләринин нәтичәсидир. Лакин сонракы тәдгигатлар сүбут етди ки, осмос - мембранын ики мүхтәлиф тәрәфләриндә олан һәлледичинин кимјәви потенсиалларынын бәрабәр олмамасынын нәтичәсидир. Осмотик тәзјиг мембранын нөвүндән асылы дејил. Вачиб шәрт одур ки, мембран јалныз һәлледичи молекуллары үчүн кечиричи олмалыдыр. Бә'зи һалларда мембран молекулјар әләк кими дә ишләјә биләр, јә'ни кичик молекуллары бурахыр, ири молекуллары исә сахлајыр. Башга һалда исә осмос һәллолан маддәјә нисбәтән һәлледичинин мембранда даһа јахшы һәлл олмасы һесабына баш верир. Осмосун дәгиг механизми һәлә инди дә кифајәт гәдәр ајдын дејил вә һәр конкрет һалда ону ајрыча тәдгиг етмәк лазымдыр.

Осмотик тәзјиги өлчмәк үчүн јарым нүфуз етдирән мембраны олан габа тәдгиг едилән мәһлул төкүлүр. Ичәрисиндән бору кечән тыхачла габын јухары һиссәси өртүлүр, борунун учу исә манометрә бирләшир. Осмометр адланан бу чиһазын схеми 19-чи шәкилдә көстәрилмишдир.



Шәкил 19. Осмометрин схеми:

1 - манометр, 2 - јарым нүфуз етдирән мембран, 3 - һәлледичи

Осмотик тәзјиги өлчмәк үчүн ичиндә мәһлул олан осмометр һәллeдичи илә долу габа салыныр. Һәллeдичи молекулларынын јарымкечиричи мембрандан мәһлула кечмәси нәтичәсиндә осмометрин борусунда мајенин сәвијјәси галхмага башлајыр ки, бу да һидростатик тәзјиг јарадыр. Системдә таразлыг јарананда боруда мајенин сәвијјәси мүәјјән һүндүрлүкдә дајаныр вә бу һалда манометрин көстәрдији һидростатик тәзјиг гијмәтчә осмотик тәзјигә бәрабәр олур. Електролит мәһлулларында ваһид һәчмдә олан һиссәчикләрин сајы гејри-електролит мәһлуллара нисбәтән даһа чох олдуғундан онларын осмотик тәзјиги даһа јүксәк олур. Електролит мәһлуллар үчүн Вант-Һофф тәнлији

$$\Pi = iCRT \quad (3.30)$$

шәклиндә јазылыр. Бурада i-изотоник әмсал вә ја Вант-Һофф әмсалы адланыб, електролитин диссосиасија дәрәчәсиндән (α) вә ионларын сајындан (υ) асылыдыр:

$$i = 1 + \alpha(\upsilon - 1) \quad (3.31)$$

Көрүндүјү кими i һәмишә ваһиддән бөјүк олдуғундан електролит мәһлулларында осмотик тәзјиг дә јүксәк олур.

3.9. Биоложи просесләрдә осмосун ролу

Осмос һадисәси бир чох кимјәви вә биоложи системләрдә олдугча мүһүм рол ојнајыр. Һүчејрә вә тохумаларын лазыми мигдарда су илә тә'мин олунмасы осмотик тәзјиг һесабына баш верир, бу исә өз нөвбәсиндә мүхтәлиф физики вә кимјәви просесләрин (һидратлашма, оксидләшмә, һидролиз вә с.) нормал кедиши үчүн шәраит јарадыр.

Осмотик тәзјиги ејни олан мәһлуллара изотоник, һәр һансы стандарт мәһлула нисбәтән осмотик тәзјиги чох олан мәһлуллара һипертоник, аз олан мәһлуллара исә һипотоник мәһлуллар дејилир.

Ган плазмасынын осмотик тәзјиги сабит кәмијјәт олуб 37°С-дә 7,7 атм-ә бәрабәрдир. Инсан организмнинн дахили мүһитинин бир чох физики-кимјәви көстәричиләри сабит гијмәтләрлә характеризә олунур. Ганын осмотик тәзјигинин сабитлијн изоосмија адланыр. Изоосмијанын позулмасы чанлы организмә чох кәскин, һәтта мәһведичи тә'сир көстәрир. Осмотик тәзјиг ашағы дүшәндә (организмә ифрат артыг мигдарда су дахил оланда вә ја организмдән чохлу мигдар дузлар харич оланда) гусма, гычолма, шүуру итирмәк һаллары мүшаһидә олур. Осмотик тәзјигин артмасы (организмә чохлу мигдарда дузларын дахил едилмәси нәтичәсиндә) сујун мүәјјән һүчејрәләрдә (илк нөвбәдә дәриалты бирләшдиричи тохумаларда) топланмасына вә онларын шишмәсинә сәбәб олур. Ејни вахтда селикли гишаларын сусузлашмасы нәтичәсиндә су ичмәјә еһтијач артыр, бу исә әсәб системинин вә башга мүһүм органларын нормал фәалијјәтинә мәнфи тә'сир көстәрир.

Ган иткиси оланда, организмин сусузлашмасында вә ја дәрман маддәләрини ијнә васитәсилә ган дамарына дахил едилмәсиндә истифадә олунан физиоложи мәһлул натриум-хлоридин дистиллә олунмуш суда 0,9%-ли (0,15 М) мәһлулудур. Бу мәһлулун осмотик тәзјиги ганын осмотик тәзјигинә бәрабәр олдуғундан она изотоник мәһлул да дејилир. Сон илләрдә өз тәркибинә көрә ган плазмасына даһа јахын олан чохкомпонентли физиоложи мәһлулларын истифадә олунмасына даһа чох диггәт јетирилир. Беләмәһлулларын тәркибинә калиум, магнезиум, калсиум ионлары вә зүлаллар дахил едилир.

Ган плазмасынын јүксәк осмотик тәзјигә малик олмасы онун тәркибиндә мүхтәлиф ионларын, ашағы вә јүксәк молекулјар бирләшмәләрин олмасы илә әлагәдардыр. Осмотик тәзјигин әсасән зүлалларла (албумин, глобулин вә с.) әлагәдар олан һиссәсинә онкотик тәзјиг дејилир. Онкотик тәзјиг осмотик тәзјигин тәгрибән 0,5%-ни тәшкил едир.

Мараглыдыр ки, мүхтәлиф нөв организмләрдә ганын осмотик тәзјиги бир-бириндән фәргләнир. Мәсәлән, инсана нисбәтән гурбағаларын ганынын осмотик тәзјиги аз, дузлу дәниз суларында јашајан һејванларын исә чохдур. Бә'зи биткиләрин тохумаларында осмотик тәзјиг 5-20 атм-ә, сәһра биткиләриндә исә 100-150 атм-ә чатыр.

Һәр бир чанлы һүчејрәнин гылафы вә ја протоплазмасынын сәтһ тәбәгәси јарымкечиричи мембран хассәсинә маликдир. Мәсәлән, еритроситин гылафы K^+ вә Na^+ ионларыны бурахмадығы һалда сују вә анионлары асанлыгла бурахыр. Она көрә ерит-

роситләри вә ја башга һүчејрәләри дистиллә олунмуш сујун (һипотоник мәһлулун) ичәрисиндә сахлајанда су молекуллары һүчејрәнин дахилинә кечир, һүчејрә шишир вә сон нәтичәдә дағылыр. Еритроситләрдән истифадә олунан тәчрүбәдә һемоглобинин һесабына су гырмызы рәнкә бојаныр. Бу һадисәјә, јә'ни һипотоник мәһлулда һүчејрәләрин шишәрәк дағылмасына һемолиз дејилир.

Һүчејрәни һипертоник мәһлулда јерләшдирәндә исә сујун һүчејрәдән гаты мәһлула кечмәси нәтичәсиндә һүчејрәнин бүзүшмәси баш верир ки, буна да плазмолиз дејилир.

Гида маддәләринин консервләшдирилмәсиндә дуз вә ја шәкәрин гаты мәһлулларындан истифадә олунмасы онунла изаһ едилир ки, микроорганизмләр белә мүһитдә плазмолизә мә'руз галырлар вә мәһв олурлар.

Клиник тәбабәтдә һипертоник мәһлуллардан мүхтәлиф мәгсәдләр үчүн истифадә едилир. Глаукома ("гара су") хәстәлијиндә (бу заман көздахили тәзјиг јүксәлир) аз мигдарда һипертоник мәһлулу ган дамарына дахил едирләр ки, көзүн габаг камерасында олан артыг мигдар маје орадан харич олунсун вә көздахили тәзјиг ашағы дүшсүн.

Иринли јараларын јујулмасында һипертоник мәһлуллардан истифадә едилир. Белә мәһлул исә исладылмыш парчаны иринли јаранын үстүндә гојанда осмос һесабына јарада олан иринли маје јаш парча васитәсилә харичә истигамәтләнир ки, бу да јаранын ириндән, микроорганизмләрдән, парчаланма мәһсулларындан тәмизләнмәсини тә'мин едир.

Аллеркија нәтичәсиндә һүчејрәләр шишдијиндән организмә һипертоник мәһлуллар - 10%-ли калсиум-хлорид вә ја 20%-ли глүкоза мәһлулу ијнә васитәсилә дахил едилир.

Јүксәк сәмәрәлијә малик олан осмотик апарат чанлыларын бөјрәјидир. Бөјрәјин әсас метоболик функсијасы осмос һесабына мүбадилә мәһсулларынын гандан јарымкечиричи мембран васитәсилә даһа гаты мәһлула - сидијә кечмәсидир. Инсан организми үчүн лазым олан натриум вә хлор ионлары һәмин мембран васитәсилә јенидән сидикдән гана кечир. Бөјрәкдән сујун бу чүр харич олунмасыны һипофизин арха һиссәсиндән ајрылан антидуретик һормон (АДҺ) тәнзимләјир. Онун мигдары аз оланда сидиклә сујун чох һиссәси (бә'зән нормадан 10 дәфә артыг) харич олунур вә организм сусузлашыр, чох оланда исә бөјрәк мембранынын кечиричилијинин азалмасы һесабына сујун бәдәндән чыхмасы нормадан аз олур.

3.10 Доннан таразлығы

Организмин осмотик тәзјигинин тәдгиги көстәрир ки, һүчејрә дахилиндә осмотик тәзјиг һүчејрә харичиндәки мајенин осмотик тәзјигиндән һәмишә чох олур. Бу еффекти Доннан һүчејрә

мембраиыиын ики тәрәфиндә ион таразлығынын хүсусијјәтләри әсасында изаһ етдијиидән бу һадисә Доннан таразлығы адланыр.

Доннаи таразлығынын маһијјәтнин баша дүшмәк үчүн һүчејрә мембранынын белә бир хассәсииии әсас көтүрәк ки, о өзүндән су молекулларыны вә садә електролитләрин ионларыны бурахыр, бөјүк полиелектролит нонлары, мәсәлән, зүлал ионларыны бурахмыр.

Ән садә һалда, јә'ни зүлал молекуллары диссосиасија етмәјәндә мембранын бир тәрәфиндә зүлаллар, дикәр тәрәфиндә исә су олур. Зүлалын мәһлулда гатылығынын a (мол/л) илә ишарә етсәк, һүчејрә дахилиндә осмотик тәзјиг

$$\Pi_1 = aRT \qquad (3.32)$$

ифадәсинә бәрабәр олур.

Мә'лум олдуғу кими зүлал молекулларында һәм туршу вә һәм дә әсаси группар вар. Садәлик үчүн фәрз едәк ки, һүчејрә дахилиндә зүлалын натриум дузу диссосиасија едир:

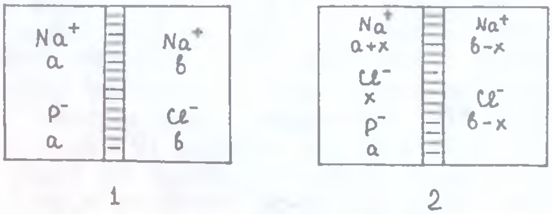
$$PNa \rightarrow P^- + Na^+$$

Мәһлулун електронејтрал олмасы үчүн һүчејрә дахилиндә P^- вә Na^+ ејни мигдарда, јә'ни һәр бири a гәдәр олмалыдыр. Бу һал үчүн јазмаг олар ки,

$$\Pi_2 = (a+a)RT = 2aRT \qquad (3.33)$$

Демәли, зүлаллар диссосиасија едәндә осмотик тәзјиг ики дәфә артыр. Натриум ионларынын зүлалларын һесабына мембранын ики тәрәфиндә гејри-бәрабәр пајланмасы Доннан еффектинә әјани мисалдыр.

Инди исә һүчејрә харичиндә в мигдарда NaCl олан һала бахаг. Таразлыг һалында Na вә Cl ионларынын x мигдары мембрандан диффузија едәрәк һүчејрә дахилинә кечир (шәкил 20).



Шәкил 20. Доннан таразлығы (1-диффузијаја гәдәр, 2-таразлыг һалында)

Мембранын һәр ики тәрәфиндә олан мәһлуллар електронејтрал олмалыдыр. Бу о демәкдир ки, таразлыг һалында һүчејрәнин дахилиндә вә харичиндә Na^+ вә Cl^- ионларын гатылыглары һасили бир-биринә бәрабәрдир:

$$(a+x)x = (в-x)(в-x) \qquad (3.34)$$

Бу тәнлији х-ә көрә һәлл етсәк,

$$x = \frac{в^2}{a+2в} \qquad (3.35)$$

ифадәсини алырыг. Доннан тәнлији адланан (3.35) ифадәсинин анализи көстәрир:

1. Диффузијаја гәдәр һүчејрә харичиндә натриум ионларынын гатылығы чох оланда (a<в) мөхрәчдәки a-ны нәзәрә алмамаг олар. Онда Доннан тәнлији

$$x = \frac{в^2}{2в} = \frac{в}{2} \qquad (3.36)$$

шәклинә дүшүр. Бу көстәрир ки, һүчејрә дахилинә харичи маједә олан ионларын јарысы кечир.

2. Һүчејрәнин дахилиндә вә харичиндә олан ионларын гатылығы ејни оланда (a=в), Доннан тәнлији ашағыда көстәрилән ифадәјә кечир:

$$x = \frac{в}{3} \qquad (3.37)$$

Бу һалда һүчејрә дахилинә харичи маједәки ионларын үчдә бири кечир.

Беләликлә, бүтүн һалларда һүчејрә дахилиндәки ионларын мигдары һүчејрә харичинә нисбәтән чох олур. Һүчејрә дахилиндә осмотик тәзјигин нисбәтән јухары олмасы да бунунла изаһ едилир.

Гејд етмәк вачибдир ки, електролитләрин организмдә пајланмасы төкчә Доннан еффектиндән асылы дејил. Физиоложи просесләр сон дәрәчә мүрәккәб вә рәнкарәнк олдуғундан биокимјәви, биофизики вә физики-кимјәви просесләр комплекс шәкилдә бахылмалыдыр. Мәсәлән, ачлыг вә бөјрәкләрин хәстәлији нәтичәсиндә ганда зүлалларын азалмасы онкотик тәзјигин ашағы дүшмәсинә, бу исә ганын вә тохума мајесинин осмотик тәзјиги арасында балансын позулмасына сәбәб олур. Нәтичәдә су, тәзјиги даһа јухары олан тохумалара кечир вә бәдән шишмәјә башлајыр. Belә һалда организмә дузун дахил олмасыны мәһдудлашдырмаг лазымдыр, әкс һалда тохума мајесинин осмотик тәзјиги даһа да артар.

3.11 Биоложи мембранларын ион кечиричилији

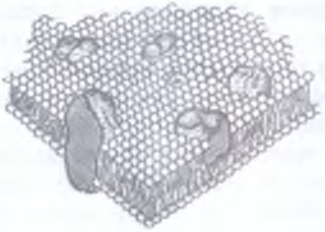
Истәнилән чанлы һүчејрә мембранла әһатә олунмушдур. Мембранын хүсусијјәтләри имкан верир ки, гида вә дикәр лазыми маддәләр һүчејрәнин дахилинә кечә билсин, мүбадилә мәһсуллары исә һүчејрәдән харич олунсун. Биоложи мембранларын функ-

сијасыны баша дүшмәк үчүн әввәлчә онларын кимјәви гурулушуну нәзәрдән кечирәк.

Һүчејрә мембранлары әсасән липидләрдән вә зүлаллардан ибарәтдир. Липидләр мембранын күтләсинин тәгрибән јарысыны тәшкил едиб, башлыча олараг фосфолипидләрдән вә нисбәтән аз мигдарда олан гликолипидләрдән вә нејтрал липидләрдән, мәсәлән, холестериндән ибарәтдир. Фосфолипидләрин ән садә нүмајәндәси фосфатид туршусудур. Бу туршу, глисеринин ики һидроксил групунун тәркибиндә 10-24 карбон атому олан үзви туршуларла, бир һидроксил групунун исә фосфат туршусу илә ефирләшмәси нәтичәсиндә әмәлә кәлир. Сәрбәст һалда фосфатид туршусуна аз раст кәлинир. Адәтән онун тәркибиндә олан фосфат туршусу үзви бирләшмәләрлә ефир әмәлә кәтирир. Мәсәлән, кениш јајылан фосфолипидләрдән олан леситинин тәркибиндә гүввәтли әсаси хассәјә малик олан холин олур. Фосфолипидләрин характерик хүсусијјәти онларын молекулунда һидрофоб (суда һәлл олмајан) хассәли карбоһидрокен радикалынын вә һидрофил хассәли полјар групун олмасыдыр. Белә молекуллара амфипатик вә ја амфипил молекуллар дејилир.

Полјар груплары мембранын һәр ики харичи сәтһинә, гејри-полјар груплары исә мембранын дахилинә јөнәлмәклә липидләр галынлығы 70 А°-ә гәдәр олан биомолекулјар тәбәгә әмәлә кәтирирләр. Зүлал молекуллары мембранынын харичи вә дахили сәтһләринин јахынлығында, һәтта мүәјјән гәдәр онун дахилинә нүфуз етмиш шәкилдә јерләшә биләр (шәкил 21).

Һүчејрә мембранлары адәтән мөһкәм олуб, електрик изолјатору хассәсинә малик олурлар. Лакин нәзәрә алынмалыдыр ки, биоложи мембранларын гурулушу сәрт дејил. Бир чох һалларда мембран–дахили липидләр вә зүлаллар даими һәрәкәтдә олурлар. Тәдгигатлар көстәрир ки, мембран зүлаллары 1 дәг. әрзиндә бир нечә јүз ангстрем мәсафәјә диффузија едә билирләр. Молекулун өлчүсү нисбәтән кичик олан фосфолипидләрин диффузија сүр'әти даһа да чохдур.



Шәкил 21. Липид вә зүлаллардан ибарәт олан һүчејрә мембранынын гурулуш схеми (хырда писсәчикләр фосфолипидләри, ириләр исә зүлаллары көстәрир).

Ионларын вә башга маддәләрин мембрандан кечмәси ики әсас механизмлә кедир: диффузија (гејри-фәал јердәјишмә) вә фәал

јердәјишмә. Мембраиын дахили һиссәси карбоһидрокен радикалларындан ибарәт олдуғу үчүн гејри-полјар вә кичик өлчүлү нејтрал молекуллар бимолекулјар мембрандаи һәллолма јолу илә ади диффузија һесабына кечирләр.

Бә'зи бирләшмәләр, мәсәлән, глүкоза, мембранда пис һәлл олур. Онларын мембрандан кечмәси хүсуси дашыјычылар һесабына баш верир. Пермеаза адланан бу просеси белә тәсәввүр етмәк олар. Мембранда олан хүсуси дашыјычы (әксәр һалларда бу функсијаны зүлаллар јеринә јетнрир) һәмин маддә илә комплекс бирләшмә әмәлә кәтирир. Алынан комплекс бирләшмә мембранда асан һәлл олдуғундан мембран васитәсилә дахилә диффузија еднр. Мүшаһидәләр кәстәрир ки, глүкозанын мембрандан кечмә сүр'әти инсулин һормонунун иштиракында кәскин артыр.

Мүхтәлиф ионларын (Na^+, K^+, Ca^{2+}) мембрандан кечмәси дә дашыјычы һесабына баш верә биләр. Мәсәлән, антибиотик кими тә'сир едән валиномисин, K^+ ионлары үчүн селектив дашыјычы ролуну ојнајыр. Мараглыдыр ки, өлчүсү даһа кичик олан Na^+ ионларынын валииомисинлә әлагәси K^+ ионларына нисбәтән 20 дәфә зәифдир. Бу валиномисинин фәза гурулушунун хүсусијјәтләри вә онун молекулунда олан бошлуғун K^+ үчүн даһа әлверишли олмасы илә изаһ едилир. Өлчмәләр кәстәрир ки, валиномисин молекулу 1 сан әрзиндә мембрандан 10.000 калиум ионуну кечирмәк габилнјјәтинә маликдир.

Ионларын вә молекулларын мембрандан дашыјычы васитәсилә кечмәси асанлашдырылмыш диффузија просеси адландырылыр. Бу процес өзбашына кетдијиндән, јә'ни һеч бир енержи тәләб етмәдијиндән, она гејри-фәал јердәјишмә дә дејилир.

Бир чох мүһүм биоложи просесләрин кетмәси үчүн һүчејрә дахилинин ион вә молекулјар тәркибн мүһитдән фәргләнмәлидир. Мәсәлән, K^+ ионларынын еритроситләрии дахилиндә гатылығы ган плазмасына нисбәтән 35 дәфә артыгдыр. Натриум ионлары үчүн исә әксинә: һүчејрә дахилиндә Na^+ ионларынын гатылығы һүчејрә харичиндәкинә нисбәтән 15 дәфә аздыр. Радиоактив изотопларын көмәјилә апарылан тәдгигатлар кәстәрир ки, һәр ики һиссәчик мембранындан кечә билир. Демәли, һүчејрә дахилиндә K^+ ионларынын лазым олан гатылығыны сахламаг үчүн онлар даима харичи мүһитдән, јә'ни гатылыг аз олан мүһитдән гатылыг јүксәк олан һүчејрә дахилинә кәчүрүлмәлидирләр. Бу просес сәрбәст енержинин артмасы илә мүшајиәт олундуғундан өзбашына кедә билмәз. Бир чох ендергоник биокимјәви просесләр кими ионларын мембраидан кечмәси дә мүәјјән екзергоник реаксија илә гошулмалыдыр. Белә реаксија ролуну АТФаза ферменти вә Na^+, K^+, Mg^+ ионларынын иштиракы илә кедән АТФ-ин һидролизи ојнајыр.

Ионларын гатылыг градиентиинн әкс истигамәтиндә мембрандан кечмәсинә фәал јердәјишмә дејилир. Әдәбнјјатда бу просеси тә'мин едән спесифик системә Na^+–K^+- насосу вә ја натриум насосу ады

верилмишдир. Бу да ону көстәрир ки, һүчејрәдән харич олан бир Na^+ иону јеринә, һүчејрәјә бир K^+ иону дахил олур. Бу тип ион насосу електрокимјәви потенсиалын јаранмасында мүһүм рол ојнајыр (бах бөлмә 4.6).

3.12 Електролит мәһлуллары

Биоложи макромолекулларын давамлылығы вә әксәр биокимјәви реаксијаларын сүр'әти системдә олан ионларын гатылығындан вә тәбиәтиндән асылыдыр. Она көрә мәһлулда ионларын әмәлә көлмәси вә өзләрини нечә апармасы мәһлулларын физики-кимјасы үчүн мүһүм әһәмијјәт көсб едир.

Аррениус һәлә 1887-чи илдә гејри-електролит вә електролит мәһлулларын коллигатив хассәләри арасында олан фәрги изаһ етмәк үчүн електролитик диссосиасија нәзәријјәсини ирәли сүрмүшдүр. Бу нәзәријјәјә көрә суда һәлл оланда мүсбәт вә мәнфи јүклү ионлара парчаланан маддәләрә електролитләр дејилир ($KA \rightarrow K^+ + A^+$). Електролитләрә мисал олараг туршулары, әсаслары вә ја дузлары көстәрмәк олар.

Електролитләри характеризә етмәк үчүн ики параметрдән: диссосиасија дәрәчәсиндән (α) вә диссосиасија сабитиндән (K), јә'ни електролитик диссосиасија просеси үчүн таразлыг сабитиндән истифадә едирләр. Електролитин гатылығы, α вә K арасында олан әлагә Оствалд тәрәфиндән мүәјјән едилмишдир:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (3.38)$$

Бу тәнлик Оствалдын дурулашдырма ганууну адланыр. Зәиф електролитләр үчүн диссосиасија дәрәчәси кичик әдәд олдуғундан ($\alpha \ll 1$) ваһидә нисбәтән α-ны нәзәрә алмамаг олар. Онда (3.38) тәнлији ашағыда көстәрилән формаја кечир:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \qquad (3.39)$$

Көрүндүјү кими диссосиасија дәрәчәси електролит гатылығынын квадрат көкү илә тәрс мүтәнасибдир. Гатылыг 100 дәфә азаланда диссосиасија дәрәчәси 10 дәфә артыр.

Аррениусун електролитик диссосиасија нәзәријјәси мәһлуллар һаггында тә'лимин инкишафында мүһүм рол ојнаса да бә'зи нөгсанлардан азад дејилди. Мәсәлән, молекулларын ионлара парчаланмасынын сәбәбини, күчлү електролитләр үчүн ($\alpha > 30\%$) таразлыг сабитинин дәјишән кәмијјәт олмасыны, електролит мәһлулларын електрик кечиричилијинин гатылыгдан анормал асылылығыны вә дикәр фактлары бу нәзәријјә изаһ едә билмирди.

Инди мә'лумдур ки, електролитик диссосиасијанын сәбәби сујун јүксәк диелектрик нүфузлуғуна (ε = 78) малик олмасы вә ионларын су молекуллары илә һидратлашмасы заманы чохлу енержинин ајрылмасыдыр. Лакин електролитик диссосиасија нәзәријјәси тәкмилләшдириләндән сонра да анчаг зәиф електролитләрин ($\alpha < 3\%$) хассәләрини изаһ етмәк үчүн истифадә олуна биләр.

Суда ионлара тамамилә диссосиасија едән електролитләрин хассәләрини изаһ етмәк үчүн Дебај вә Хјуккел 1923-чү илдә күчлү електролитләр нәзәријјәсини јаратдылар. Бу нәзәријјәнин ријази әсаслары мүрәккәб олдуғундан јалныз ондан чыхан әсас нәтичәләри нәзәрдән кечирәк.

Електролитик диссосиасија нәтичәсиндә әмәлә кәлән ионлар мәһлулда тәчрид едилмиш шәкилдә олмајыб бир-бирилә гаршылыглы тә'сирдә олурлар. Електролитин гатылығы чох олдугча ионлар арасында мәсафә кичик, електростатик гаршылыглы тә'сир гүввәси исә бөјүк олур. Беләликлә, һәр бир ионун әтрафында әкс-јүклү ионлардан ибарәт "ион атмосфери" јараныр. Белә мәһлулларда реал гатылыг дуру мәһлуллар үчүн һесабланан гатылыгдан фәргли олдуғундан мәһлулун фәаллығы (a) анлајышындан истифадә олунур. Фәаллыг вә гатылыг арасында белә бир әлагә мөвчуддур:

$$a = \gamma c \tag{3.40}$$

бурада γ–фәаллыг әмсалы олуб, верилән мәһлулун идеал мәһлулдан нә гәдәр фәргләнмәсини көстәрир. Мәһлулу дурулданда фәаллыг әмсалы ваһидә јахынлашыр (γ=1) вә фәаллыг гатылыға бәрабәр олур.

Фәаллыг әмсалындан истифадә етмәјин әлверишлилији ондан ибарәтдир ки, гатылығы фәаллыгла әвәз етмәклә идеал мәһлуллар үчүн чыхарылан бүтүн термодинамик ганунаујғунлуглары күчлү електролитләрин реал мәһлулларына тәтбиг етмәк мүмкүн олур. Мәсәлән, $KA \rightarrow K^+ + A^-$ реаксијасы үчүн күтләләрин тә'сир гануну

$$K = \frac{a_+ a_-}{a} = \frac{\gamma_+ C_+ \gamma_- C_-}{\gamma C} \tag{3.41}$$

шәклиндә јазылыр. Тәркибиндә јалныз катион вә ја анион олан мәһлул һазырламаг мүмкүн олмадығындан електролитләрин орта фәаллығы ($a_\pm$) анлајышындан истифадә едилир. Һәм катион вә һәм дә анион бирвалентли олан електролитләр үчүн (мәсәлән, NaCl) орта фәаллыг

$$a_\pm = \sqrt{a_+ a_-} \tag{3.42}$$

ифадәси илә тә'јин едилир. Бурада a_+ вә a_- - катионларын вә анионларын фәаллығыдыр.

(3.40) тәнлијини нәзәрә алмагла електролитин орта фәаллығы илә гатылыг арасындакы әлагә ашағыдакы кими јазылыр:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} c \qquad (3.43)$$

бурада $\gamma_{\pm} = \gamma_{+}\gamma_{-}$ олуб, орта фәаллыг әмсалы адландырылыр.

Дебај-Хјуккел нәзәријјәси орта фәаллыг әмсалыны һесабламаг үчүн belә бир тәнлик верир:

$$\lg\gamma_{\pm} = -0{,}509z^2\sqrt{I} \qquad (3.44)$$

бурада z - ионун јүкү (даһа дәгиг десәк z^2=z+z–), I-мәһлулун ион гүввәси олуб,

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 \qquad (3.45)$$

тәнлији илә ифадә олунур (m_i вә z_i - електролитин i ионунун молјарлығы вә јүкүдүр).

Беләликлә, истәнилән електролитин орта фәаллығы онун гатылығындан вә фәаллыг әмсалындан, ахырынчы исә өз нөвбәсиндә мәһлулун ион гүввәсиндән асылыдыр. Ион гүввәси тәкчә тәдгиг едилән електролитдән дејил, мәһлулда олан бүтүн електролитләрдән асылыдыр. Бу ону көстәрир ки, кәнар електролитләрин тәбиәтиндән вә гатылығындан асылы олараг тәдгиг едилән електролит ејни гатылыгда мүхтәлиф фәаллыға малик ола биләр.

Чанлы организмләрдә електролит мәһлулларын ролу олдугча бөјүкдүр. Електролитләр физиоложи мајеләрин осмотик тәзјигинә вә зүлалларын һәлл олмасына күчлү тә'сир көстәрирләр. Електролитләрин сују һидрат шәклиндә сахламасы организмин сусузлашмасынын гаршысыны алыр. Һүчејрә мембранларынын кечиричилији мәһлулда олан ионларын тәбиәтиндән вә һансы һалда олмасындан асылыдыр. Оксидләшмә–редуксија просесләринин интенсивлији мәһлулун ион гүввәси илә әлагәдардыр. Организмдә јаранан биоложи потенсиалларын тәбиәти ион характерлидир.

Организмдә катион мүбадиләсинин позулмасы мүхтәлиф патоложи һаллара сәбәб олур. Натриум ионларынын гатылығы нормадан аз оланда осмотик тәзјиг азалыр (һипоосмија), ган гатылашыр, артериал тәзјиг ашағы дүшүр, тахикардија башлајыр вә мәркәзи әсәб системи позулур, нормадан чох оланда исә һипертонија баш верир, әсәб импулсларынын верилмәси тормозланыр, организм шишир.

Организмдә калиум ионларынын чатышмазлығы (һипокалиемија) синир-әзәлә һәјәчанланмасыны вә зүлалларын синтезини зәифләдир, зүлалларын парчаланмасыны исә сүр'әтләндирир. Бунлар јорғунлуға, әзәлә зәифлијинә, ган тәзјигинин артмасына, ифлич вә галлјусинасијаја сәбәб олур. Калиумун ифрат артыг

мигдары бөјрәк хәстәликләринә, еритроситләрии интенсив парчаланмасына (һемолиз) сәбәб олур.

Калсиум ионларыиын мүһүм физиоложи ролу ганын лахталанма габилијјәтини артырмасыдыр. Ганда калсиумун гатылыгы азаланда әзәләләрии кәркинләшмәси вә гычолма (тетанија) баш верир. Ичмәли суларда калсиумун мигдары иормадан аз олаида адамларда үрәк-дамар хәстәликләринә даһа чох тәсадүф едилир.

Магнезиум организмдә сүмүк вә әзәлә тохумаларында топланыр. Адам өсәблөшәндә Mg-ун ганда мигдары ашағы дүшүр. Бәлкә дә она көрә әсәби адамларда үрәк-дамар хәстәликләринә даһа чох тәсадүф едилир. Организмә тә'сириә көрә магнезиумла калсиум антогонистдирләр. Магнезиум дузлары ифрат артыг мигдарда оланда наркотик вәзијјәтә вә ифличә сәбәб олур, бу һалдан чыхмаг үчүн калсиум бирләшмәләриндән истифадә едилир.

Инсан организминдә Na, K, Ca вә Mg ионларындан савајы аз мигдарда 50-јә гәдәр мүхтәлиф ионлар олур ки, онларын да әксәријјәти мүрәккәб комплекс бирләшмәләрин тәркибиндә тәсадүф едилир.

3.13 Туршулар вә әсаслар

Електролитләрии мүһүм синфини туршулар вә әсаслар тәшкил едирләр. Туршу вә әсасларын иштирак етдији кимјәви таразлыг биоложи системләрдә даһа чох раст олунур. Ферментләрии өз функсијаларыны јеринә јетирмәси, осмотик тәзјигин сабитлији вә бир чох физиоложи просесләрин нормал кедиши туршу-әсаси таразлыгдан чох асылыдыр.

Туршу вә әсасларын классик нәзәријјәсинә көрә електролитик диссосиасија нәтичәсиндә һидрокен иону верән бирләшмәләрә туршулар, һидроксил иону верәнләрә исә әсаслар дејилир. Лакин Аррениусун електролитик диссосиасија нәзәријјәсинә әсасланан бу тә'рифләр тәчрүбәдә алынан бир чох нәтичәләрә ујғун кәлмир. Мәсәлән, NH_3, $C_6H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$ кими бирләшмәләр типик әсаси хассә көстәрирләр.

Бренстед вә Лаури 1923-чү илдә туршу вә әсасларын протолитик нәзәријјәсини тәклиф етмишләр. Бу нәзәријјәјә көрә протон донору олан бирләшмәләрә туршулар, протон аксептору олан бирләшмәләрә исә әсаслар дејилир. Туршу өзүндән протон верәркән гошулмуш әсаса, әсас исә өзүнә протон бирләшдирәрәк гошулмуш туршуја чеврилир:

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

$$C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+$$

Бренстедин фикринчә туршу илә әсас гаршылыглы тә'сирдә оланда протолитик таразлыг јараныр:

Туршу I + Әсас II ⇄ Туршу II + Әсас I

Бу бахымдан туршу вә әсасларын суда диссосиасијасыны ашағыдакы кими јазмаг олар:

$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3^+O$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Бренстед нәзәријјәсинә көрә һәлледичиләри 3 синфә бөлмәк төвсијә олунур: протокен (өзүндән протон верән), протофил (өзүнә протон бирләшдирән) вә апротон (протон вермәјән вә өзүнә протон бирләшдирмәјән) һәлледичиләр.

Бә'зи бирләшмәләр өзләриндән протон вермәсәләр дә туршулуг хассәси көстәрирләр. Буну изаһ етмәк үчүн Лјуис туршу вә әсасларын електрон нәзәријјәсини ишләјиб һазырламышдыр. Лјуисә көрә, туршулар електрон чүтүнүн акцептору, әсаслар исә електрон чүтүнүн донору олан бирләшмәләрә дејилир. Туршу характерли маддәләри Лјуис електрофил (електрону севән), әсаси хассәли маддәләри исә нуклеофил (протону севән) бирләшмәләр адландырмышдыр. Әдәбијјатда белә маддәләрә Лјуис туршулары вә Лјуис әсаслары да дејилир (Бренстед туршуларындан фәргли олараг).

Туршу вә әсасларын даһа универсал нәзәријјәсини Усанович тәклиф етмишдир. Бу нәзәријјәјә көрә өзүндән катион верән, өзүнә анион вә ја електронлар бирләшдирән вә ја әсаслары нејтраллашдырараг дуз әмәлә кәтирән бирләшмәләрә туршулар дејилир. Әсаслар исә о маддәләрдир ки, онлар анион вә ја електронлар версин, өзләринә катион бирләшдирсин вә ја туршулары нејтраллашдырараг дуз әмәлә кәтирсинләр.

Мүасир тәсәввүрләрә көрә електролитләрин мәһлулда һалыны характеризә едән әсас параметр диссосиасија сабитидир. Һәллолан маддә һәлледичинин тәбиәтиндән асылы олараг зәиф вә ја күчлү електролит, һәтта диссосиасија етмәјән бирләшмә ола биләр. Мәсәлән, HCl суда күчлү, сиркә туршусунда исә зәиф електролит олуб бензолда үмумијјәтлә диссосиасија етмир.

Бир чох електролитләр ејни бир һәлледичидә һәм туршу вә һәм дә әсаси хассәләр көстәрирләр. Белә маддәләрә амфотер маддәләр вә ја амфолитләр дејилир. Онлара мисал олараг амфотер елементләрин (Zn, Al, Cr) һидроксидләрини, аминтуршулары, зүлаллары вә сују көстәрмәк олар:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

$$Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + 2H_3^+O$$

Аминтуршуларын амфотер хассәси онларын тәркибиндә амин вә карбоксил групларынын олмасы илә әлагәдардыр. Тәдгигатлар көстәрир ки, аминтуршулар мәһлулда свиттерион-ион H_3N^+-CHR-COO^- адланан биполјар бирләшмәләр шәклиндә мөвчуддур. Свиттерион-ионда COO^- групу өзүнү әсас, NH_3^+ - групу исә туршу кими апарыр.

$$H_3N^+ - CHA - COO^- + H_3^+O \rightleftarrows H_3N^+ - CHR - COOH + H_2O$$

$$H_3N^+ - CHA - COO^- + OH^- \rightleftarrows H_2N - CHR - COO^- + H_2O$$

Туршу вә әсаси групларын гүввәси онларын диссосиасија сабитиндән асылы олдуғу үчүн әдәбијјатда туршу групларынын диссосиасија сабитини K_a, әсаси ғрупларын диссосиасија сабитиии исә $K_в$ илә ишарә едирләр.

Туршунун суда диссосиасијасынын ашағыдакы кими јазмаг олар:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

Просесин таразлыг сабити маддәләрин активлији васитәсилә ашағыдакы кими ифадә олунур:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}\, a_{A^-}}{a_{HA}\, a_{H_2O}} \qquad (3.46)$$

Сујун мигдары һәдиндән артыг чох олдугда онуи дәјишмәсини нәзәрә алмамаг олар. Демәли, сујун мигдары сабит галдығыидан активлији ваһидә бәрабәрдир. Активлији гатылыгла әвәз етсәк

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (3.47)$$

Ејни гајда илә аммонјакын суда һәлл олмасы үчүн реаксија ашағыдакы кими олмалыдыр:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_в = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (3.48)$$

Су амфотер хассәјә маликдир. Турш H_2O илә әсаси H_2O молекуллары арасында кедәи реаксија автопротолиз реаксијасы адланыр:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Биокимјәви реаксијалар үчүн сујун диссосиасијасы мүһүм әһәмијјәт кәсб едир. Су зәиф електролит олдуғундан онун диссосиасија сабити вә ја сујун ион һасили 25°С-дә ашағыда көстәрилән гијмәтә маликдир:

$$Kw=[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ мол/л} \quad (3.49)$$

Көрүндүјү кими су чох зәиф туршу вә чох зәиф әсасдыр. Нејтрал мүһитдә $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ М, турш мүһитиндә $[H^+] > [OH^-]$, әсаси мүһитдә исә $[H^+] < [OH^-]$. $[H^+]$ вә $[OH^-]$ ионларынын гатылыгы чох кичик рәгәмләр олдуғундан Сјоренсен 1909-чу илдә мәһлулларын туршулуғуну pH, әсаслылығыны исә pOH шкаласында көстәрмәји тәклиф етмишдир:

$$pH=-lg[H^+] \quad (3.50)$$

$$pOH=-lg[OH^-] \quad (3.51)$$

pH вә pOH һидрокен вә һидроксил ионларынын гатылығынын әкс ишарә илә котүрүлмүш логарифми олуб, мувафиг олараг һидрокен вә һидроксил көстәричи адланыр. (3.49) тәнлијинин логарфмиини алсаг:

$$pKw= pH + pOH = 14 \quad (3.52)$$

Беләликлә, pH-ы билсәк асанлыгла pOH-ы јә'ни $[OH^-]$-ы һесабламаг олар. Она көрә әсаси мәһлуллар үчүн дә pH-дан истифадә едирләр. Турш мүһитдә pH<7 әсаси мүһитдә исә pH>7 гијмәтләрини алыр.

Сујун дисссосиасијасы ендотермик просес олдуғу үчүн температур јүксәлдикдә диссосиасија сабитинин гијмәти дә артыр. Инсан организми үчүн нормал олан температурда (37°С) pH+pOH=13,6. Демәли, турш мүһит pH<6,8 сајылмалыдыр.

3.14. pH ВӘ биоложи системләр

Организмин дахили мүһитини тәшкил едән ган, лимфа, сидик, мә'дә ширәси вә дикәр физиоложи мајеләр сулу мәһлуллар олдуғундан онларын pH-ы һүчејрәләрин, тохумаларын вә бүтөвлүкдә организмин һәјат фәалијјәтинә мүһүм тә'сир көстәрир. Организмин мүхтәлиф маје системләри үчүн pH-ын гијмәти 3-чү чәдвәлдә көстәрилмишдир:

Чәдвәл 3

Мүхтәлиф системләр үчүн pH-ын гијмәти

Маје системи	pH-ын гијмәти
1	2
Ган зәрдабы	7,35-7,45
Онурға бејни мајеси	7,35-7,45
Тәмиз мә'дә ширәси	0,9
Мә'дәалты вәзи ширәси	7,5-8,0

1	2
Түпүрчәк	6,35-6,85
Сидик	4,8-7,5
Көз јашы	7,4
Дәри (һүчејрәдахили маје)	6,3-7,5
Сүд	6,6-6,9
Јумурта агы (тәзә һалда)	8,0
Дәниз сују	8,0
Гырмызы чахыр	3,7

Организмин һүчејрә вә тохумаларында кедән маддәләр мүбадиләси нәтичәсиндә ганда фасиләсиз олараг гида маддәләриинин сон оксидләшмә мәһсулу олан CO_2 топланыр. Карбон газынын физиолоҗи тә'сири өзүнү тәнәффүс мәркәзләринин ојанмасында көстәрир. Узунсов бејиндә олан бу мәркәзләрин тәнәффүс әзәләләринә көндәрдији импулслар нәфәсалма вә нәфәсвермә актларына сәбәб олур вә нәтичәдә карбон газынын артыг мигдары организмдән харич олур.

Бә'зи алимләрин фикринчә карбон газы тәнәффүс мәркәзләринин ојанмасында иштирак етмир. Карбон газынын артыг мигдары мәһлулда һидрокен ионларынын мигдарынын артмасына сәбәб олур вә мүәјјән гатылыға чатанда һидрокен ионлары тәнәффүс мәркәзләринә ојадычы тә'сир көстәрир.

Организмдә мүхтәлиф хәстәликләр заманы ганын pH-нын нормаја нисбәтән азалмасы (асидоз) вә ја артмасы (алкалоз) мүшаһидә олунур. Клиникаларда организмин туршу-әсас таразлығыны (ТӘТ) мүәјјән етмәк үчүн Аструп үсулундан истифадә едир вә ону BE ваһидиндә көстәрирләр (латынча "биексеес" - әсасын артыглығы демәкдир). Туршу-әсас таразлығы нормада оланда BE=0 (pH=7.40) олур. BE= ± (3-5) олан һал стресс-нормал, BE= ± (6-9) - тәһлүкәли, B= ± (10-14) - горхулу, BE>14 исә бөһранлы вәзијјәт һесаб олунур.

Үрәк-дамар системинин мүхтәлиф хәстәликләриндә организмин туршу-әсас таразлығы дәјишир. Мәсәлән, үрәјин ишемик хәстәлијиндә асидоз мүшаһидә олунур, миокардын инфаркты заманы pH-ын гијмәти туршулуға тәрәф јерини дәјишир. Ејни заманда еритроситләрдә вә ганын плазмасында калиум ионларынын мигдары азалыр. Шәкәрли диабетин ағыр формаларында да ганын pH-ы ашағы дүшүр.

Организмин бә'зи јолухучу хәстәликләрә гаршы давамлылығы онун дахили мүһитинин туршу-әсас таразлығындан асылы олур. Мәсәлән, вәбаны төрәдән вибрионлар pH-ы 7,6-9,2 јә'ни гәләви мүһитдә инкишаф едиб артырлар. Бу сәбәбдән мә'дә туршулуғу артыг олан адамлар демәк олар ки, вәба хәстәлијинә тутулмурлар.

Мә’дә ширәсинин туршулуғунун артмасы мә’дә хорасынын, азалмасы исә бәдхассәли шишләрин әмәлә кәлмәсинә сәбәб ола биләр.

Организмдә кедән маддәләр мүбадиләсинин әсасында ферментатив реаксијалар дурур. Һәр бир фермент исә рН-ын мүәјјән гијмәтиндә јүксәк активлик көстәрилир. Мәсәлән, мә’дә ширәсинин пепсин ферменти рН=1,5-2,0, ганын катализа ферменти рН=7, уреаза ферменти рН=8,0 вә аргиназа ферменти рН=9,7 оланда активдирләр. Тохумаларда олан катепсин ферментләри рН=7 оланда зүлалларын синтезини, турш мүһитдә онларын парчаланмасыны сүр’әтләндирир.

Һәр бир зүлалын денатурасијасы, јә’ни конформасијанын дәјишмәси вә нәтичәдә биоложи активлијин итмәси, рН-ын мүәјјән гијмәтиндә баш верир. Демәли, рН-ын дәјишмәси протоплазманын гурулушунда дөнмәјән дәјишикликләрин баш вермәсинә вә һәјат фәалијјәтинин позулмасына сәбәб ола биләр. Бунун гаршысыны алмаг үчүн организм физиоложи механизмләрлә јанашы буфер системиндән дә истифадә едир.

3.15. Буфер системләр

Чанлы организмин характерик чәһәтләриндән бири онун дахили мүһитиндә һидрокен ионлары гатылығынын сабит галмасыдыр. Белә ки, инсан ганынын рН-ы 7,36-ја бәрабәрдир. Бу көстәричинин сабит сахланылмасында мүһүм рол ојнајан амилләрдән бири организмин буфер системләридир.

Буфер системләр о мәһлуллара дејилир ки, онларын рН-ы мә’лум вә сабит гијмәтә малик олсун, о гәдәр дә чох олмајан мигдарда туршу вә ја гәләви әлавә едәндә, һәмчинин дуруланда рН-ы дәјишмәсин

Адәтән буфер мәһлуллар зәиф туршу вә онун гүввәтли әсасла әмәлә кәтирдији дуздан (мәсәлән, $CH_3COOH + CH_3COONa$) вә ја зәиф әсас вә онун гүввәтли туршу илә әмәлә кәтирдији дуздан (мәсәлән, $NH_4OH + NH_4Cl$) ибарәт олур. Белә мәһлулларын рН-ын гијмәтини сабит сахламаг габилијјәтинә буфер тә’сири дејилир. Буфер системин тә’сир механизмини ајдынлашдырмаг үчүн асетат буферини нәзәрдән кечирәк.

Асетат буферинә дахил олан асетат туршусу зәиф олдугу үчүн гисмән, натриум асетат исә тамамилә диссосиасија едир:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Сиркә туршусунун диссосиасија сабити күтләләрин тә’сир ганунуна көрә

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (3.53)$$

тәнлији илә ифадә олунур. Бу тәнликдән һидрокеи ионларынын гатылығыны тапмаг олар:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad (3.54)$$

Буфер мәһлулунда анионларын гатылығы әсасән дузун гатылығындан асылыдыр, чүнки туршудан фәргли олараг дуз тамамилә диссосиасија едир вә бунун нәтичәсиндә туршунун диссосиасијасыны демәк олар ки, дајандырыр.

$$[CH_3CCOO^-] = [Na^+] = [Дуз]$$

$$[CH_3COOH] = [Туршу]$$

Бунлары нәзәрә алмагла (3.54) тәнлијин үмуми һалда

$$H^+ = K_a \frac{[Туршу]}{[Дуз]} = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (3.55)$$

шәклиндә јазмаг олар. Бу тәнлији логарифмләсәк

$$-\lg[H^+] = -\lg K_a - \lg\frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (3.56)$$

вә ја

$$pH = pK_a + \lg\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (3.57)$$

ифадәләрини алырыг. Ахырынчы тәнлик Кеидерсон-Һасселбах тәнлијн адланыр. Ондан буфер мәһлулларынын pH-ы һесабламаг үчүн истифадә едилир. Мәсәлән, туршунун гатылығы дузун гатылығына бәрабәр оланда

$$\lg\frac{[A^-]}{[HA]} = \lg 1 = 0$$

вә

$$pH = pK_a$$

олур. Әкәр pK=4,7, дузун гатылығы 0,01 мол/л, туршунуи гатылығы исә 0,1 мол/л оларса, belә буфер мәһлул үчүн

$$pH = 4{,}7 + \lg\frac{0{,}01}{0{,}1} = 4{,}7 + \lg 10^{-1} = 3{,}7$$

гијмәтини алыр.

Буфер мәһлулун pH-ын даһа дәгиг һесабламаг үчүн мәһлулун ион гүввәси дә нәзәрә алынмалыдыр. Бу һалда Кендерсон-Гасселбах тәнлијинә әлавә һәдд дахил едилир:

$$pH = pK_a + lg\frac{[A^-]}{[HA]} - 0,509\sqrt{I} \qquad (3.58)$$

Буфер мәһлулуна туршу вә ја гәләви әлавә едәндә pH-ын дәјишмәсини ашағыдакы кими изаһ етмәк олар. Әкәр асетат буферинә бахылырса, белә систем мәһлулда асетат ионунун бөјүк гатылығы илә характеризә олунур. Она көрә асетат буферинә күчлү туршу әлавә едиләндә туршунун һидрокенләри мәһлулдакы дузун анионлары илә бирләшиб суда чүз'и диссосиасија едән асетат туршусу әмәлә кәтирәчәкләр. Күчлү туршу еквивалент мигдарда аз диссосиасија едән туршу илә әвәз олундуғудан мүһитин pH-ы дәјишмир:

$$CH_3COO^- + Na^+ + H^+ + Cl^- \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

Мәһлула гәләви әлавә едәндә OH^- ионлары сиркә туршусунун һидрокен ионлары илә H_2O верир. Беләликлә, гәләви еквивалент мигдарда дуз илә әвәз олундуғундан pH чүз'и дәјишәчәк. Реаксијаја кирән H^+ ионларынын әвәзиндә исә асетат туршусунун диссосиасијасы нәтичәсиндә алынан H^+ ионлары мәһлула кечир:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + CH_3COO^-$$

Буфер мәһлулунун pH-а дурултманын тә'сир етмәмәси Кендерсон–Һасселбах тәнлијиндән дә көрүнүр. Мәһлула су әлавә едәндә һәм туршунун вә һәм дә дузун гатылығы ејни гајдада азалдығындан, онларын нисбәти дәјишмәз галыр:

$$H^+ = K_a\frac{0,1}{0,1} = K_a\frac{0,01}{0,01} = K_a\frac{0,001}{0,001}$$

Әлбәттә, дурултма заманы туршунун диссосиасија дәрәчәси артдығындан вә дузун гатылығынын азалмасы һидролиз дәрәчәсини дәјишдирдијиндән мәһлулун pH-ы да мүәјјән гәдәр дәјишиклијә мә'руз галыр. Лакин бу дәјишикликләр чүз'и олдуғундан онлары нәзәрә алмамаг елә бир бөјүк хәтаја сәбәб олмур.

Кендерон-Һасселбах тәнлији васитәсилә буфер системләр үчүн вачиб олан даһа бир кәмијјәти - буфер тутумуну һесабламаг олар. Истәнилән буфер мәһлулу туршу вә гәләвинин мүәјјән мигдары һәддиндә pH-ы сабит сахлајыр. Бу һәдди характеризә етмәк үчүн буфер тутуму анлајышындан истифадә едилир. Ван Слајкын вердији тә'рифә көрә буфер тутуму (B) мәһлулун pH-ны ваһид гәдәр дәјишмәк үчүн лазым олан туршу вә ја гәләвинин молларла

мигдары (C) кими тә'јин едилир:

$$B = \frac{C}{pH_1 - pH_2} \qquad (3.59)$$

Адәтән буфер мәһлулу гаты олдугча онун буфер тутуму бөјүк олур. Ејни гатылыглы буфер мәһлулларында максимал буфер тутуму о вахт мүшаһидә олунур ки, компонентләрин мигдары еквивалент олсун. Она көрә дә тәчрүби ишләр үчүн буфер мәһлулларыны јүксәк гатылылыгда һазырлајырлар вә чалышырлар ки, компонентләрин нисбәти ваһидә јахын олсун.

pH-ын мүәјјән гијмәтләриндә кедән биокимјәви реаксијалары тәдгиг едәндә буфер системинин дүзкүн сечилмәси вачиб шәртләрдән бири сајылыр. Буфер мәһлулу лазым олан pH интервалы үчүн сечилмәли, системдә олан маддәләрлә арзуолунмаз кимјәви реаксијаја кирмәмәлидир. Бә'зи буфер системләри үчүн pH-ын интервалы 4-чү чәдвәлдә верилмишдир.

Чәдвәл 4.

Бә'зи буфер мәһлулларын pH интервалы

Буфер системи	pH
KH–фталат/фталат туршусу	2,1-4,1
CH_3COONa/CH_3COOH	3,8-5,8
KNa–фталат/KH-фталат	4,4-6,4
Na_2HPO_4/NaH_2PO_4	5,9-8,0
Na–борат/H_3BO_3	8,1-10,1
$Na_2CO_3/NaHCO_3$	9,3-11,3

3.16. Чанлы организмләрин буфер системләри

Чанлы организмләрдә олан мүхтәлиф физиоложи мајеләрин - ганын, онурға бејни мајесинин, гара чијәрин вә дикәрләринин pH-ы дәгиг вә сабит гијмәтә малик олуб, азачыг дәјишәндә патоложи һаллара кәтириб чыхарыр. Организмин дахили мүһитинин pH-нын сабитлији мүхтәлиф буфер системләр һесабына тәнзимләнир ки, онларын арасында да ән мүһүмләри зүлал, һидрокарбонат вә фосфат буферләридир.

Һүчејрә дахили мајенин pH-ы әсасән 6,8-7,8 арасында дәјишир. pH-ы тәгрибән 7,3 сәвијјәсиндә сахламаг үчүн ән әлверишли буфер системләри HCO_3^-/H_2CO_3 вә $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ системләридир. Бу системләрин компонентләри туршу (HA) вә әсасларла (B) ашағыда көстәрилән кими реаксијаја кириб мүһитин pH-ы дәјишмәјә гојмурлар:

$$HA + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3 + A^-$$

$$B + H_2CO_3 \rightarrow BH^+ + HCO_3^-$$

$$HA + HPO_4^{2-} \rightarrow A + H_2PO_4^-$$

$$B + H_2PO^-_4 \rightarrow BH + HPO_4^{2-}$$

Һидрокарбонат/карбонат туршусу буфери оксикенин вә карбон газыныи гаи васитәсилә јердәјишмәсиндә чох мүһүм рол ојнајыр. Ганда буфер тә'сириини тәхминән јарысы һидрокарбонат буферинии пајына дүшүр. Галаныны исә фосфат буфери вә мүхтәлиф зүлаллар тәшкил едир. Инсаи организминдә суткада нормал һалда 20-30 л туршу әмәлә кәлир ки, о да сон нәтичәдә гана кечиб бнкарбонат буфери илә нејтраллашыр.

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2CO_3$$

Сонра карбонат туршусу ган васитәсилә аг чијәрә, орадан да атмосферә кечир.

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Дуз вә су исә сидик васитәсилә организмдән харич олунур. Еритроситләрдә буфер ролунда HCO_3^-/H_2CO_3 системи вә һемоглобин чыхыш едир. Еритроситин мембраны HCO_3^-, OH^- вә Cl^- ионларыны асанлыгла, дикәр иоилары исә нисбәтән чәтинликлә бурахыр. Еритроситин дахилиндә әсасән калиум ионлары үстүнлүк тәшкил едир, pH исә 7,25 сәвијјәсиидә сахлаиылыр.

Һемоглобин агчијәрдә оксикен илә бирләшиб оксиһемоглобин әмәлә кәтирир. Артериал ган васитәсилә оксиһемоглобии капилјар ган дамарларына дахил олур вә орадан оксикен миоглобинин иштиракы илә тохумалара кечнр. Һемоглобин (ННв) вә оксиһемоглобин ($HHвO_2$) зәиф туршулар олуб ашағыдакы кими диссосиасија едирләр:

$$HHв \rightleftarrows H^+ + Hв^- \qquad pK_a = 8,2$$

$$HHBO_2 \rightleftarrows H^+ + HBO_2^- \qquad pK_a = 6,9$$

Оксиһемоглобиндән оксикен ајрылмасына мүхтәлиф тохумалардан гана кечәи карбон газы күчлү тә'сир көстәрир. CO_2 молекулларыныи чох һиссәси мембран васитәсилә еритроситин дахилинә кечиб орада су илә H_2CO_3 верирләр. Карбонат туршусу зәиф туршу олмасына бахмајараг

$$HHBO_2 \rightleftarrows H^+ + HBO_2^-$$

реаксијасынын таразлығыны сола сүрүшдүрүр. $HHbO_2^-$ ионуна нисбәтән $HHbO_2$ молекулу оксикени даһа асан ајырдығындан сонра H_2CO_3 һесабына pH-ын азалмасы

$$HHbO_2 \rightleftarrows HHb + O_2$$

реаксијасы илә оксикеиин ајрылмасына мүсбәт тә'сир көстәрир.

Карбонат туршусу Нв иону илә реаксијаја кириб HCO_3^- әмәлә кәтирир, о исә мембрандан кечиб ган васитәсилә ағчијәрә дахил олур вә бурада нисбәтән күчлү туршу олан оксиһемоглобинлә бирләшир:

$$HHbO_2 + HCO_3^- \rightleftarrows HbO_2^- + H_2CO_3$$

Әмәлә кәлән карбонат туршусу деһидратлашыр вә ағчијәр васитәсилә атмосферә верилир.

Ади шәраитдә вә катализатор иштирак етмәдикдә карбон газынын һидратлашмасы вә деһидратлашмасы јаваш сүр'әтлә кедир. Лакин чанлы организмдә бу реаксијалар еритроситләрдә олан карбонанһидраза ферменти һесабына чох сүр'әтлә кедирләр.

Зүлалларын вә аминотуршуларын буфер тә'сири онларын амфотер хассәлн, јә'ни молекулунда һәм туршу вә һәм дә әсаси групларын олмасы илә әлағәдардыр. Һәмин групларын мигдарларынын нисбәти мәһлулун pH-ындан асылыдыр. Аминотуршунун свиттерион-нон шәклиндә, јә'ни COO^- вә NH_3^+ груплары ејни мигдарда олдуғу pH-ын гијмәтинә изоелектрик нөгтә дејилир вә $pH_{иен}$ илә ишарә едилир. $pH_{иен} > pH$ оланда аминотуршу анион формада (H_2N-CHR - COO^-), $pH_{иен} < pH$ оланда исә катион формада (H_3N^+ - CHR - COOH) олур. Гијмәтчә $pH_{иен}$ амин туршунун фуиксионал групларынын диссосиасија сабитләринин гијмәтиндән асылыдыр. Мәсәлән, глисинин дис сосиасијасыны ашағыдакы кими көстәрмәк олар:

$$H_3N^+\text{-}CH_2\text{-}COOH \rightleftarrows H_3N^+\text{-}CH_2\text{-}COO^- \rightleftarrows H_2N\text{-}CH_2\text{-}COO^- + H^+$$

Белә системләр үчүн изоелектрик нөгтә

$$pH = pH_{иен} = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

ифадәси илә тә'јин едилир.

Һәр бир зүлал үчүн $pH_{иен}$ мүәјјән гијмәтә малик олуб, pH-ын кениш интервалында дәјишир. Изоелектрик нөгтәдә зүлаллар давамсыз олуб мәһлулдан чөкүнтү шәклиндә ајрылырлар.

IV ФӘСИЛ

БИОЛОЖИ СИСТЕМЛӘРИН ЕЛЕКТРОКИМЈАСЫ

4.1. Електролит мәһлулларын електрик кечиричилији

Електролит мәһлулларынын електрик чәрәјаныны кечирмәк габилијјәтинин тәдгиги мәһлулдакы ионларын хассәләрини өјрәнмәк үчүн садә вә әлверишли үсул верир, чүнки металлик нагилләрдән фәргли олараг електролит мәһлулларындан електрик дашыјычысы ролуну електронлар дејил мүсбәт вә мәнфи јүклү ионлар ојнајыр.

Електрик кечиричилији (L) мүгавимәтә (R) тәрс олан кәмијјәтдир:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}\frac{S}{l} = \kappa\frac{S}{l} \qquad (4.1)$$

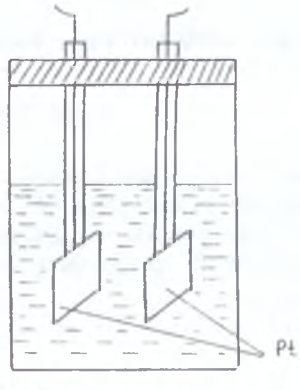
бурада κ - гијмәтчә хүсуси мүгавимәтин (ρ) тәрс гијмәти олуб, хүсуси електрик кечиричилији адланыр, S - електродун сәтһи, l-електродлар арасындакы мәсафәдир.

Мәһлуллларын електрик кечиричилијини өлчмәк үчүн истифадә олунан садә чиһазын схеми шәкил 22-дә верилмишдир. Һәр бир белә габ үчүн S/l нисбәти мәһлулун тәбиәтиндән асылы олмајараг дәјишмәз кәмијјәт олуб гәфәс сабити адланыр. Адәтән гәфәс сабитини тапмаг үчүн S вә l–и өлчмәк әвәзинә хүсуси електрик кечиричилији дәгиг мә'лум олан стандарт мәһлулдан (мәсәлән, KCl) истифадә едиб

$$K = \kappa_{KCl}R_{KCl} \qquad (4.2)$$

тәнлији васитәсилә һесаблајырлар.

Тәчрүби ишләрдә чох вахт κ әвәзинә даһа әлверишли кәмијјәт олан молјар електрик кечириичилијиндән (λ) истифадә едилир. Молјар електрик кечиричилији (әввәлләр она еквивалент електрик кечиричилији дејирдиләр) бир-бириндән I м мәсафәдә јерләшән ики електрод арасындакы елә мәһлулун електрик кечиричилијидир ки, һәмин мәһлулда I киломол електролит олсун. Хүсуси вә молјар елек-



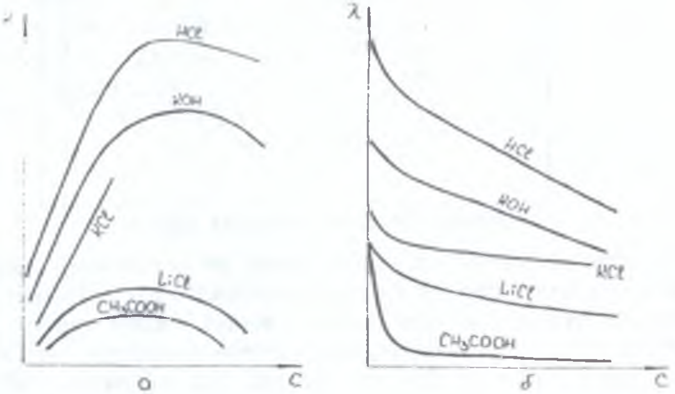
Шәкил 22. Електрик кечиричилијини өлчмәк үчүн садә чиһазын схеми.

трик кечиричилиjи арасында әлагә

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000c} \qquad (4.3)$$

ифадәсилә верилир. λ-нын әлверишлилиjи онун васитәсилә мүхталиф гатылыглы мәһлулларын електрик кечиричилиjинин мугаjисә едилә билмәсидир, һалбуки κ-дан истифадә етмәклә jалныз гатылығы еjни олан мәһлуллар мүгаjисә олуна биләрләр. Молjар електрик кечиричилиjинин өлчү ваһиди $мол^{-1} м^2$ кими ифадә олунур.

Мәһлулларын електрик кечиричилиjи бир чох амилләрдән: електролитин тәбиәтиндән вә гатылығындан, һәллединиин өзлүлүjүндән вә диелектрик нүфузлуғундан, температурдан асылыдыр. Хүсуси вә еквивалент електрик кечиричилиjинин гатылыгдан асылылыг әjриләри шәкил 23-дә көстәрилмишдир.

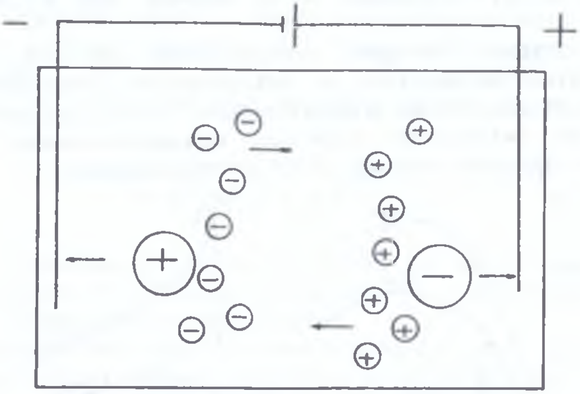


Шәкил 23. Хүсуси (а) вә молjар електрик кечиричилиjинин (б) електролитин гатылығындан асылылығы

Шәкил 23а-дан көрүндүjү кими хүсуси електрик кечиричилиjинин гатылыгдан асылылығы максимумдан кечән әjри илә характеризә олунур. Белә аномал асылылығы електролитик диссосиасиjа нәзәриjjәси jалныз зәиф електролитләр үчүн изаһ едә билир: мәһлулун гатылығы артанда диссосиасиjа дәрәчәси азалдығындан мәһлулдакы ионларын саjы вә елекрик кечиричилиjи дә азалыр.

Гүввәтли електролитләрдә гатылыгдан асылы олмаjараг молекуллар ионлара там диссосиасиjа едирләр. Она көрә дә тәчрүбәдә мүшаһидә олунан белә аномал асылылыг ионларын мәһлулда електростатик гаршылыглы тә'сиринә әсасән изаһ едилир. Белә ки, гүввәтли електролит мәһлулларында һәр бир ионун әтрафында әкс jүклү һиссәчикләрдән ибарәт олан ион атмосфери мөвчуддур. Електрик саһәсиндә мәркәзи ион вә ион атмосфери бир-биринә

әкс истигамәтләрдә һәрәкәт етдијиндән ионларын һәрәкәт сүр'әтинә јавашыдычы тә'сир мејдана чыхыр ки, буна електрофоретик еффект дејилир (шәкил 24). Дикәр еффект - релаксасија еффекти ионун һәрәкәти заманы онун әтрафында ион атмосферинин мүтамади олараг дағылмасы вә јенисинин әмәлә кәлмәси илә әлагәдардыр. Бу просесә мүәјјән вахт релаксасија мүддәти тәләб олунур. Нәтичәдә мәркәзи ионун вәзијјәти илә ион атмосфери арасында мүәјјән асимметрија јараныр ки, бу да ионларын һәрәкәт сүр'әтини јавашыдыр.



Шәкил 24. Електрофоретик еффект.

Һәр ики еффект - електрофоретик вә релаксасија еффектләри јүксәк гатылыгда кәскин тә'сир кәстәрдијиндән гатылыг артдыгча мәһлулун хүсуси електрик кечиричилији ашағы дүшүр.

Молјар електрик кечиричилији бүтүн һалларда гатылыг азалдыгча артыр (шәкил 23) вә сонсуз дурулдулмуш мәһлулларда максимал гијмәт алыр. Бу кәмијјәт максимал електрик кечиричилији адланыб λ_∞ илә ишарә олунур. λ_∞ елә бир һипотетик мәһлула аиддир ки, онда електролит там диссосиасија етсин вә ионлар арасында гаршылыглы тә'сир гүввәси сыфра бәрабәр олсун. Реал шәраитдә белә мәһлул һазырламаг мүмкүн олмадығындан λ_∞ һесабламаг үчүн мүхтәлиф үсуллардан истифадә едирләр.

Молјар електрик кечиричилијинин гүввәтли вә зәиф електролитләрин гатылығындан асылылығы Колраушун тәклиф етдији емпирик формуллар илә ифадә олунур:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c} \quad (4.4)$$

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{\alpha c} \quad (4.5)$$

бурада с - гатылыг, А - ионларарасы гаршылыглы тә' сири нәзәрә алан сабитдир.

Сонсуз дурулдулмуш мәһлулда ионлар арасында һеч бир гаршылыглы тә'сир олмадығындан һәр бир ион мүстәгил һәрәкәт

едир вә онуи һәрәкәти башга ионларын олуб олмамасындан асылы олмур. Белә електролитләр үчүн максимал молјар електрик кечиричилији ионларын максимал електрик кечиричиликләринин чәми кими көстәриле биләр:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{k}^{\infty} + \lambda_{A}^{\infty} \qquad (4.6)$$

(4.6) ифадәсинә Колрауш гануну ва ја ионларын мүстәгил һәрәкәт гануну дејилир.

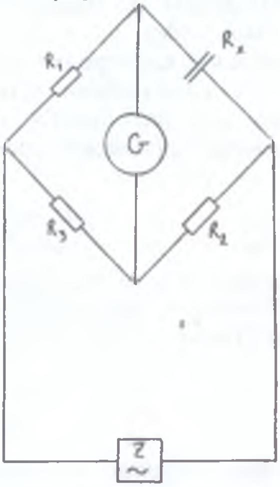
Ионларын максимал електрик кечиричилијинә чох вахт ион-ларын мүтәһәррикилији дејилир. Демәли, катион вә аниоиларын мүтәһәррикилијини билмәклә електролит мәһлулуиун максимал молјар кечиричилијини һесабламаг олар (мүхтәлиф ионларын мүтәһәррикилији мә'лумат китабларында верилир).

4.2 Кондуктометрија вә онун тиббдә тәтбиги

Мәһлулларын електрик кечиричилијинин өлчүлмәсинә әсас-ланан үсул кондуктометрија, бу мәгсәд үчүн истифадә олунан чиһаз исә кондуктометр адланыр.

Кондуктометрин садә схеми шәкил 25-дә көстәрил-мишдир.

Онун әсасыны електрик мүгавимәтини өлчмәк үчүн истифадә олуиан Колрауш көрпүсү тәшкил едир. Көрпүнүн бир диагоналына дәјишән чәрәјан мәнбәји (Z) дикәринә исә галванометр (G) бирләшдирилир. Тәдгиг едилән мәһлул төкүлмүш габын мүгавимәти R_x олса, R_1, R_2, вә R_3 мүгавимәтләрини елә сечмәк олар ки, галванометрин әгрәби сыфры көстәрсин, јә'ни дөврәдә електрик чәрәјаны олмасын. Бу һалда көрпүнү тәшкил едән мүгавимәтләр арасында ашағыдакы нисбәт өдәнир:



Шәкил 25. Кондуктометрин схеми.

Rx - мәһлул олан електролитик габын мүгавимәти;
R1, R2, R3 - мүгавимәти мә'лум олан көрпүчләр;
Z - дәјишән чәрәјан мәнбәји;
G - галванометр.

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_2} \qquad (4.7)$$

Бурадан R_x-и тапсаг

$$R_x = \frac{R_1 R_2}{R_3} \quad (4.8)$$

Кондуктометрик габын сабитини (K) билмәклә тәдгиг едилән мәһлулун вә ја молјар електрик кечиричилијини ашағыдакы тәнликләрлә һесабламаг олар:

$$\kappa = \frac{K}{R_x} \quad (4.9)$$

$$\lambda = \frac{K}{R_x c} \quad (4.10)$$

Кондуктометрија тибби-биоложи тәдгигатларда мүхтәлиф мәгсәдләр үчүн истифадә олунур. Бир чох биоложи макромолекуллар полиелектролитләр олдуғундан електрик кечиричилијини тәдгиг етмәклә онларын мәһлулдакы вәзијјәти, диссосиасија дәрәчәси, һидратлашмасы вә башга хассәләри һаггында мүһүм мә'лумат әлдә етмәк олар.

Истәнилән електролит үчүн бир нечә гатылыгда λ мә'лумдурса, онда (4.4) тәнлијиндән истифадә етмәклә λ асылылығыны сыфыр гатылыға екстраполјасија едиб график јолла λ_∞, електролитин диссосиасија дәрәчәсини исә

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (4.11)$$

тәнлији васитәсилә һесабламаг олар: λ-ны бу јолла тә'јин етдикдән сонра Оствалдын дурултма ганунуна көрә таразлыг сабити ашағыда верилән тәнликдән тапылыр:

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty^2 (1 - \lambda/\lambda_\infty)} \quad (4.12)$$

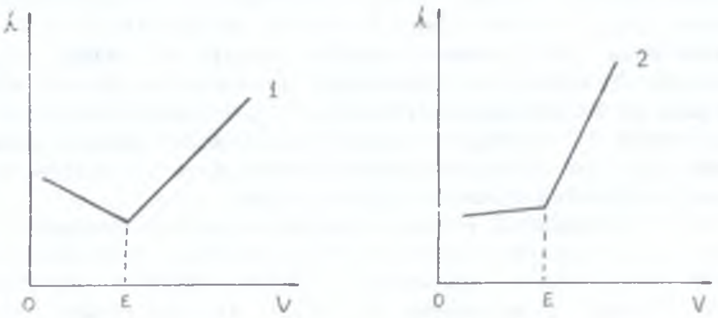
Кондуктометрија тәкчә диссосиасија дәрәчәси вә диссосиасија сабитинин һесабланмасында дејил, һәм дә мәһлулда електролитин гатылығынын вә чәтин һәллолан дузларын ион һасилинин тә'јин едилмәсиндә истифадә едилир. Тәчрүби ишләрдә хүсусән мүһүм әһәмијјәт кәсб едән кондуктометрик титрләмә мәһлулун електрик кечиричилијинин дәјишмәсинә көрә еквивалент нөгтәнин тә'јин едилмәсинә әсасланыр. Бу үсулун әсас үстүнлүјү онун рәнкли вә буланыг мәһлулларын, һәмчинин електролит гарышыгларынын титрләнмәсиндә јүксәк дәгиглик көстәрмәсидир.

Мүхтәлиф ионлар арасында ән јүксәк мүтәһәрриклијә малик олан ионлар H^+ вә OH^- ионларыдыр. Мәһлулда бу ионларын гатылығы чох олдугча мәһлулун електрик кечиричилији дә јүксәк олур. Туршуларын әсасларла нејтраллашма реаксијасында мәһ-

лулда H^+ вә OH^- ионлары әвәзинә дуз ионларынын топлашмасы нәтичәсиндә мәһлулун електрик кечиричилији азалыр.

$$2H^+ + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + SO_4^{2-} + 2K^+$$

Демәли, еквивалент нөгтәјә ујғун кәлән анда мәһлулун електрик кечиричилији минимум олур вә гәләвинин (вә ја туршунун) артыг мигдарынын әлавә едилмәси електрик кечиричилијинин јенидән артмасына сәбәб олур. Гүввәтли туршу илә гүввәтли әсасын кондуктометрик титрләмә әјриси шәкил 26-да көстәрилмишдир.



Шәкил 26. Гүввәтли туршу илә гүввәтли әсасын (әјри 1) вә зәиф туршу илә гүввәтли әсасын (әјри 2) кондуктометрик титрләмә әјриләри.

Зәиф туршу илә гүввәтли әсасы титрләјәндә башланғыч мәһлулун електрик кечиричилији әввәлчәдән аз олдуғундан гәләвини әлавә етдикчә електрик кечиричилији тәдричән артыр, еквивалент нөгтәдән е'тибарән мәһлулда мүтәһәррик OH^- ионларынын мигдары артдығындан електрик кечиричилији даһа кәскин артыр (шәкил 26, әјри 2).

Тәркибиндә мүхтәлиф ионлар олан физиоложи мајеләрин (мәсәлән, ганын, лимфанын, өдүн, онурга бејни мајесинин) електрик кечиричилији кифајәт гәдәр јүксәкдир. Бејнин боз маддәси, әзәлә тохумалары електрик чәрәјаныны нисбәтән јахшы, ағчијәр, үрәк, гарачијәр исә зәиф кечирир. Електрик чәрәјаныны ән пис кечирән, јә'ни диелектрик хассәси көстәрәнләр, сүмүк вә гуру дәридир. Һүчејрә вә тохумаларын електрик кечиричилијинин тәдгиги онларын гурулушуну вә физики-кимјәви хүсусијјәтләрини өјрәнмәјә имкан верир.

Тибби-биоложи тәдгигатларда електрик кечиричилијини мүхтәлиф тезликдә өлчүрләр, чүнки кечиричилијин тезликдән асылылыг характеринә әсасән һүчејрәнин өлчүсү вә формасы, мембранларын кечиричилији һаггында фикир јүрүтмәјә, һүчејрәдә ионларын вә сујун мигдарыны тә'јин етмәјә имкан верир. Мәсәлән,

мүəјјəн едилмишдир ки, мүхтəлиф зəдəлəјичи амиллəрин тə'сири нəтичəсиндə (шүалаима, јаима, механики зəдə) вə һүчејрə məhв оланда оиун електрик кечиричилији артыр. Бу мембранларын кечиричилијинин јүксəлмəси вə һүчејрəдахили ионларын мигдарынын артмасы илə изаh едилир.

Илтиhаб просеслəринин илкин мəрhəлəлəриндə һүчејрəлəр шиддијиндəн хүсуси електрик кечиричилији азалыр, сонракы мəрhəлəлəрдə исə гурулуш дəјишиклији баш вердијиндəн мембранларын кечиричилији артыр, бу исə електрик кечиричилијинин артмасына сəбəб олур.

Електрик кечиричилијинин физиоложи просеслəрə тə'сириндəн физиотерапијада кениш истифадə олунур. Сабит чəрəјан електродларыны дəри үстүнə гојанда катодун билавасите алтында олан тохумаларда ионларынын мигдары артыр вə онлар бу саhədə јерлəшəн һүчејрəлəрин гылафына бошалдычы тə'сир кəстəриб онларын кечиричилијини артырыр. Бунун нəтичəсиндə ади шəраитдə һүчејрə вə тохумалара дахил ола билмəјəн маддəлəр, мəсəлəн, дəријə сүртүлəн бə'зи дəрман маддəлəри, катодун тə'сири алтында оланда асанлыгла дахилə нүфуз едирлəр.

Тиббдə диагностик мəгсəдлə истифадə олунан реографија үсулу орган вə дамарларын ганла долмасы заманы онларын мүгавимəтинин өлчүлмəсинə əсасланыр. Ганын електрик кечиричилији дикəр һүчејрə мајелəринə нисбəтəн аз олдуғундан үрəк вə дамарлар ганла доланда онларын мүгавимəти артыр. Һал-һазырда истифадə олунан чох каналлы реографлар үрəкдə, гарачијəрдə, бəјрəклəрдə, дамарларда вə капиллјарларда ган дəвраныны тəдгиг етмəк үчүн јахшы имканлар јарадыр.

4.3 Електрокимјəви елементлəр

Електролит мəhлулундан електрик чəрəјаны бураханда електродун сəтhиндə електрокимјəви реаксија кедир. Бу реаксијанын əкси дə кедə билəр. Металлик лəвhə вə електролит мəhлулу сəрhəддиндə кимјəви реаксија кедəндə системдə електрик чəрəјаны јараныр, јə'ни електролит мəhлулларына салынмыш ики мүхтəлиф електрод, онлары бирлəшдирəн метал нагилдəн електрик чəрəјанынын кечмəсинə сəбəб олур. Електрод дедикдə əн азы ики фазадан, 1-чи нөв кечиричидəн (метал, көмүр) вə 2-чи нөв кечиричидəн (електролит мəhлулу) ибарəт олан електрокимјəви систем нəзəрдə тутулур.

Кимјəви реаксија hесабына електрик чəрəјаны алан гурғулара електрокимјəви елементлəр дејилир. Бу ад тарихəн тəшəккүл тапмыш галваник елемент термини илə еквивалентдир. Күндəлик тəчрүбəдə галваник елементлəрдəн електрик чəрəјанынын мəнбəји (мəсəлəн, аккумулјатор) кими истифадə едирлəр.

Галваник елементнн иш схемини ашағыдакы кими көстәрмәк олар. Өз дузуидаи һазырланмыш мәһлула (мәсәлән, $ZnSO_4$) синк лөвһә салынанда синк ионлары лөвһәдән мәһлула кечднјиндән синк лөвһә мәнфи, мәһлул исә мүсбәт јүкләнир. Бу һалда системдә $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$ таразлығы јараныр.

Ејни гајда илә $CuSO_4$ мәһлулуиа мис лөвһә салынанда мис ионлары мәһлулдан мис лөвһәјә кечиб ону мүсбәт јүкләјирләр. Бу заман $Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$ таразлығы јаранмасы мис ионларынын јердәјишмәсини дајандырыр.

Әкәр һәмин мәһлуллары ($ZnSO_4$ вә $CuSO_4$) јарым нүфуз етдирәи аракәсмә илә ајырыб, онлара Zn вә Cu електродлары салынса, онда һәр бир лөвһә ионвермә габилијјәтиндән асылы олараг мәнфи (Zn) вә ја мүсбәт (Cu) јүкләнәчәк. Бу лөвһәләри бир-бирилә металлик лөвһә илә бнрләшдирсәк синк лөвһәдән мис лөвһәјә тәрәф електрон ахыны јараиачаг вә мәһлуллар арасында таразлыг позулачаг. Синк лөвһә јенидән мәһлула Zn^{2+} ионлары верәчәк, мис лөвһә исә мәһлулдан Cu ионларыны гәбул едәчәк. Нәтичәдә синк тәдричәи һәлл олмаға, мис лөвһәдә исә мис топланмаға башлајыр. Просесин белә кетмәси һесабына

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

кимјәви реаксијаныи енержиси електрик енержисинә чеврилир. Белә садә схем үзрә ишләјән Даниел-Јакоби елементинин гурулушу шәкил 27-дә көстәрилмишдир. Белә елементләр дөиән шәраитдә ишләјән заман алынан иш максимал гијмәтә малик олур.

Шәкил 27. Даниел-Јакоби елементинин схеми.

Адәтән електрод-мәһлул системинә јарымелемент дејилир. Демәли, ики јарымелементи бирләшдирмәклә галваник елемент алмаг олар. Галванск елементи схематик көстәрмәк үчүн сол тәрәфә мәнфи, саг тәрәфә исә мүсбәт електродун кимјәви

символуну, мүвафиг мәһлулларын сәрһәддини исә ики паралел шагули хәттлә көстәрирләр. Мәсәлән, Даниел-Јакоби елементи ашағыда көстәрилән гајдада јазылыр:

$$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$$

Електрокимјәви дөврәјә јүклү һиссәчикләр сахлајан вә мүхтәлиф фазалардан (бәрк вә маје) ибарәт олан систем кими бахмаг олар. Фазалар сәрһәддиндә јүклү һиссәчикләрин бир фазадан о биринә кечмәси мүшаһидә олунур ки, бу да системин таразлыг һалына чан атмасы илә изаһ едилир. Бу заман бәрк вә маје фазалар сәрһәддиндә мүәјјән потенсиал сычрајышы јараныр ки, она да електрод потенсиалы дејилир. Әкәр електродун електрик характеристикасы ролуну електрод потенсиалы ојнајырса, електрокимјәви елементдә һәмин ролда системин електрик һәрәкәт гүввәси (ЕҺГ) чыхыш едир. Електрик һәрәкәт гүввәси фазалар сәрһәддиндә јаранан потенсиал сычрајышларын чәбри чәминә бәрабәрдир. Белә потенсиал сычрајышларынын чәми исә гијмәтчә електрокимјәви дөврәнин әввәлиндә јерләшән А вә N електродларынын потенсиаллары фәргинә бәрабәрдир:

$$E = \varphi_n - \varphi_a \qquad (4.13)$$

Бурада Е - елементин ЕҺГ-си, φ_n вә φ_a - електрод потенсиалларыдыр (ЕҺГ-нын һәмишә мүсбәт олмасы үчүн мүсбәт електродун потенсиалындан мәнфи електродун потенсиалыны чыхырлар).

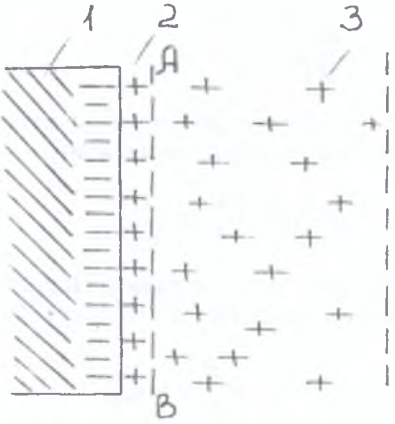
Фазалар сәрһәддиндә потенсиал сычрајышыны бирбаша тәчрүби јолла өлчмәк мүмкүн дејил. Лакин системин ЕҺГ-ни өлчмәк асан олдуғундан белә гәбул едилиб ки, һәр һансы електродун потенсиалы онунла стандарт һидрокен електродундан ибарәт дөврәнин ЕҺГ-нә бәрабәр олсун. Истәнилән температур үчүн һидрокен електродунун потенсиалы шәрти олараг сыфра бәрабәр һесаб едилир. Она көрә дә мүхтәлиф електродларын потенсиалларыны бир гајда олараг һидрокен шкаласында көстәрирләр.

Метал-мәһлул сәрһәддиндә потенсиал сычрајышыны изаһ етмәк үчүн бир нечә нәзәријјә мөвчуддур. Онларын ән мүасири солватасија нәзәријјәсидир (Һенри, Писаржевски). Бу нәзәријјәјә көрә метал-мәһлул сәрһәддиндә потенсиал сычрајышы ики просеслә: метал дахилиндә атомларын ионлара вә електронлара диссосиасијасы вә мәһлул илә тәмасда олан металын сәтһиндәки ионларын солватлашмасы илә әлагәдардыр.

Јүклү һисссәчикләрин фәзалар сәрһәддиндә топланмасы бу сәрһәддә икигат електрик тәбәгәсинин јаранмасына сәбәб олур. Икигат електрик тәбәгәси әкс јүклү ионларын електродун билаваситә јахынлығына диффузијасы һесабына әмәлә кәлир. Бу просесдә һәм електростатик чазибә гүввәләри, һәм дә истилик һәрәкәт гүввәләри иштирак едир. Бунлардан башга икигат

електрик тәбәгәсинин јаранмасында мәһлулда олан адсорбсијанын да мүһүм ролу вар.

Спесифик адсорбсија олмајанда икигат електрик тәбәгәсини шәрти олараг ики һиссәјә ајырмаг олар: билаваситә јахын олан һемһолтс тәбәгәси вә ја адсорбсија тәбәгәси вә солватлашмыш ионун радиусундан бөјүк олан мәсафәдә ионларын јаратдығы диффузија тәбәгәси (шәкил 28) Адсорбсија тәбәгәсинин галынлығы 10^{-8} см, диффузија тәбәгәсинин галынлығы исә $10^{-7}-10^{-3}$ см олур.



Шәкил 28. Икигат електрик тәбәгәсинин гурулушу.

1-метал, 2-адсорбсија тәбәгәси, 3-диффузија тәбәгәси.

4.4 Електрод потенсиалы вә електродларын тәснифаты

Галванник елементин көрдүјү иши термодинамик дөнән просес кими гәбул етсәк, јазмаг олар ки,

$$A_{ким} = -\Delta G \qquad (4.14)$$

Електрик чәрәјанынын көрдүјү иш өз нөвбәсиндә

$$A_{ел} = nFE \qquad (4.15)$$

тәнлији илә ифадә олунур (бурада n-електронларын сајы, F-Фарадеј әдәди, E-електрик һәрәкәт гүввәсидир). Дөнән реаксијалар үчүн $A_{ким}=A_{ел}$ олуғундан алырыг:

$$\Delta G = -nFE \qquad (4.16)$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Кимјәви реаксијаныи изотерми тәнлијиндән (2.55) истифадә етсәк $Zn^{2+} + Cu \rightleftarrows Zn + Cu^{2+}$ елементн үчүн електрик һәрәкәт гүввәси

$$E=\frac{\Delta G^0}{RT}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (4.17)$$

тәнлији илә ифадә олуна биләр. (4.17) тәнлијиндә

$$\frac{\Delta G^0}{RT}=E^0 \qquad (4.18)$$

әвәзләмәси апарсаг, галваник елементин електрик һәрәкәт гүввәсинии ионларын гатылығындан асылылығыны

$$E=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (4.19)$$

шәклиндә кәстәрмәк олар. (4.19) ифадәси Нернст тәнлији адланыр.

Електрод потенсиалы үчүн Нернст тәнлији ашағыдакы шәкилдә јазылыр:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{кат} \qquad (4.20)$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF}\ln a_{ан} \qquad (4.21)$$

(4.20) тәнлији катиона көрә дөнән електродлар, (4.21) тәнлији исә аниона көрә дөнән електродлар үчүн дөғрудур. Үмуми шәкилдә сабит кәмијјәтләрин гијмәтини јеринә гојмаг шәртилә (4.20) вә (4.21) тәнлијнии

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg a_{ион} \qquad (4.22)$$

шәклиндә јазмаг олар. Ахырынчы үч тәнликдәки φ^0 кәмијјәти стандарт електрод потенсиалы адланыб, ионларын фәаллығы ваһид оланда електрод потенсиалына бәрабәр олур. Стандарт електрод потенсиалынын гијмәти јалныз електродун тәбиәтиндән асылыдыр. Һидрокен електроду үчүн φ^0 шәрти олараг сыфыр гәбул едилмишдир. Мүхтәлиф електродлар үчүн стандарт електрод потенсиалынын гијмәти 5-чи чәдвәлдә верилмишдир.

Чәдвәл 5

Мүхтәлиф електродларын 25°С-дә стандарт електрод потенсиаллары

Електрод	φ^0
Li^+/Li	-3,024
Na^+/Na	-2,714
Mg^{2+}/Mg	-2,370
Zn^{2+}/Zn	-0,761
Fe^{2+}/Fe	-0,441
Sn^{2+}/Sn	-0,140
Pb^{2+}/Pb	-0,126
$Pt(H_2)/H^+$	0,000
Ag, AgCl/KCl	0,2225
Hg, Hg_2Cl_2/KCl	0,248
Cu^{2+}/Cu	0,339
Ag+/Ag	0,799
Hg^{2+}/Hg	0,799
Au^{3+}/Au	1,500

Електрокимјада истифадә олунан електродлары потенсиал мүәјјән едән просесдә иштирак едән маддәнин хассәләринә көрә ашағыдакы тәснифата бөлүрләр: биринчи вә икинчи нөв електродлар, газ електродлары, оксидләшмә-редуксија електродлары, мембран електродлары вә ион-мүбадилә електродлары.

Биринчи нөв електродлар. Өз дузунун мәһлулуна салынмыш металлик електродларда дөврәнин һәрәкәт гүввәсинин ишарәсиндән асылы олараг катионларын металдан мәһлула вә ја мәһлулдан метала кечмә һадисәси баш верир. Катиона көрә дөнән белә електродлара биринчи нөв електродлар дејилир. Онларын електрод потенсиалы мәһлулда катионун активлији илә Нернст тәнлији васитәсилә әлагәдардыр:

$$\varphi=\varphi^0+\frac{RT}{nF}\ln a_+ \qquad (4.23)$$

Биринчи нөв електродлара мисал олараг амалгам електродуну көстәрмәк олар. Белә електродларда металын амалгамы һәмин металын ионлары олан мәһлул илә тәмасда олур: $M^{n+}/M(Hg)$. Амалгам електродунун потенсиалы

$$\varphi=\varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(Hg)}} \qquad (4.24)$$

тәнлиjи илә верилир. Лабораторија ишләриндә белә електродлардан кениш истифадә олунур. Белә ки, һәр һансы електрокимјәви дөврәнин ЕҺГ-ни өлчмәк үчүн тәтбиг олунан Вестон елементинин електродларындан бири амалгам кадмиум електродудур.

Икинчи нөв електродлар. Бә'зи електродлар үч фазадан ибарәт олур: метал; онун сәтһини өртән вә чәтин һәлл олан дуз; һәмин дузун аниону олан мәһлул:

$$M,MA/A^{n-}$$

Икинчи нөв електродлара мисал олараг каломел вә күмүш-хлорид електродларыны көстәрмәк олар.

Каломел електроду калиум-хлорид мәһлулу илә тәмасда олан каломел пастасы (Hg_2Cl_2) илә өртүлмүш чивәдән ибарәтдир: Hg, Hg_2Cl/KCl. Каломел електродунда ашағыдакы реаксија кедир:

$$Hg_2Cl_2+2e \rightarrow 2Hg+2Cl^-$$

Калиум-хлорид мәһлулу мүхтәлиф гатылыгда ола биләр: 0,1н, 1н вә дојмуш. Тибби практикада әсасән дојмуш калиум-хлорид мәһлулу олан каломел електродундан истифадә едилир.

Күмүш-хлорид електродунда күмүш мәфтил AgCl дузу илә өртүлүб, калиум-хлорид мәһлулунун ичәрисинә салыныр. Белә електродлар һәм аниона вә һәм дә катиона көрә дөнәндир. Күмүш хлорид електродунда

$$AgCl+e \rightleftarrows Ag+Cl^-$$

реаксијасы кетдијиндән електрод потенсиалы

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-} \qquad (4.25)$$

ифадәси илә тә'јин едилир. Мәһлулда јалныз хлор ионларынын гатылығыны тәнзим етмәклә күмүш ионларынын да гатылығыны вә електрод потенсиалыны дәјишмәк олар.

Икинчи нөв електродларын потенсиаллары нисбәтән сабит вә давамлы олдуғундан онлар потенсиометрик өлчмәләрдә, јә'ни електрокимјәви системләрин ЕҺГ-нин өлчүлмәси әсасында мәһлулларын физики-кимјәви параметрләринин (ΔG, ΔH, ΔS, pH вә с.) һесабланмасында мүгајисә електродлары кими истифадә едилир.

Газ електродлары. Истәнилән газ електродунда метал газ илә мәһлул арасында електрик кечирән контакт ролуну ојнајыр вә електрод таразлығынын јаранмасыны сүр'әтләндирир. Дикәр тәрәфдән, метал мүмкүн гәдәр бөјүк сәтһә малик олмалы, мәһлулда

олан маддәләрә гаршы тә'сирсиз олмалы вә јалныз потенсиал тә'јин едән реаксијаны сүр'әтләндирмәлидир. Газ електродларындан ән кениш јајыланы һидрокен електродудур. Сәтһи електролитик Pt-гарасы илә өртүлмүш платин лөвһә ичиндә тәдгиг олунан маддә олан мәһлула салыныр. Турш мүһитдә $Pt(H_2)/H^+$ системинә потенсиал мүәјјән едән реаксијанын

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$$

тәнлији ујғун кәлир. Һидрокен електродунун потенсиалы

$$\varphi=\varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} \qquad (4.26)$$

тәнлији илә ифадә олунур. Һидрокен електроду үчүн стандарт һал $a_{H^+}=1$ вә $p_{H_2} = 1$ атм гәбул едилиб. Буна әсасән стандарт електрод потенсиаллары үчүн һидрокен шкаласы гурулмушдур.

(4.26) тәнлијиндән көрүндүјү кими һидрокен електродунун потенсиалы мәһлулун pH-дан асылыдыр. Она көрә дә һидрокен електроду мәһлул pH-нын тәчрүби тә'јин едилмәсиндә индикатор електроду кими тәтбиг едилир.

Оксидләшмә-редуксија(редокс)електродлары. Електрод реаксијаларынын һамысы електрон кечиди илә мүшајиәт олундуғундан онлара оксидләшмә-редуксија реаксијалары кими бахмаг олар. Бунунла белә потенсиал мүәјјән едән реаксијаларда садә маддәләр–метал вә газ иштирак етмәјән електродлары хүсуси група ајырыб оксидләшмә-редуксија електродлары адландырырлар. Белә електродлары адәтән електрон кечиричилијинә малик олан инерт маддәдән, мәсәлән, платиндән, гызылдан дүзәлдирләр. Һәр һансы маддәнин һәм оксидләшмиш вә һәм дә редуксија олунмуш формалары (мәсәлән, Fe^{3+} вә Fe^{2+}) олан мәһлула платин електрод саланда потенсиаллар фәрги јараныр вә

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

таразлығы илә характеризә олунан белә системләр үчүн електрод потенсиалы Петерс тәнлији илә мүәјјән едилир:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF}\ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (4.27)$$

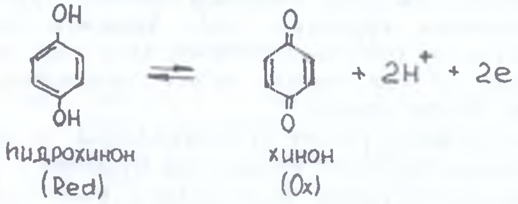
Бурада $\varphi^0_{Ox/Red}$ електродун стандарт (вә ја нормал) оксидләшмә–редуксија (редокс) потенсиалы адланыр. Оксидләшдиричиләр үчүн стандарт потенсиалын ишарәси мәнфи, редуксијаедичиләр үчүн исә мүсбәт олур.

Аналитик кимјада ики редокс системи арасындакы реаксијалардан мигдары анализ үчүн истифадә олунур. Титрләмәдән әввәл тә'јин едилән маддә бир формада (мәсәлән, редуксија олунмуш формада), титрант исә башга формада (оксидләшмиш формада) олур. MnO_4^-/Mn^{2+} системи үчүн һидрокен ионларынын иштиракы илә ашағыдакы реаксија кедир:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Перменганатометрија адланан бу үсулун көмәји илә мә'дә ширәсиндә хлорид туршусунун дәгиг гатылығыны тә'јин етмәк мүмкүндүр.

Мәһлулларын рН-ны өлчмәк үчүн истифадә олунан хинһидрон електроду да оксидләшмә-редуксија електродларына аиддир. Хинһидрон һидрохинон илә хинонун еквимолјар гарышығыдыр. Мәһлулда бу формалар арасында таразлыг јараныр:



рН>8 олан һалларда гәбул етмәк олар ки, $a_{hx} = a_x$, онда 25°С үчүн јазмаг олар ки,

$$\varphi_{xh} = \varphi^0_{xh} + 0{,}059\lg a_{H^+} = 0{,}7 - 0{,}059pH \qquad (4.28)$$

Көрүндүјү кими хинһидрон електродунун потенсиалы мәһлулун рН-дан хәтти асылыдыр.

Мембран електродлары. Ән кениш јајылмыш мембран електроду шүшә електродудур (шәкил 29). Шүшә борунун јумру учуна буфер мәһлулу төкүлүр вә ичәрисинә күмүш-хлорид електроду салыныр. Күмүш-хлорид електродунда јаранан потенсиал сабит галыр вә шүшәнин сәтһи илә тәдгиг олунан маје арасында јаранан потенсиала һеч бир тә'сир көстәрмир. Шүшә електроду мәһлула саланда мәһлулдакы һидрокен ионлары шүшәнин сәтһиндәки тәбәгәјә нүфуз едәрәк орадакы гәләви металлары (натриуму вә ја литиуму) сыхышдырыб чыхардырлар. Мүбадилә дәрәҹәси әсасән шүшәнин кимјәви тәркибиндән асылыдыр. Ионларын шүшәдә вә мәһлулда енеркетик һалларынын мүхтәлиф олмасы бу фазалар сәрһәддиндә рН-дан асылы олан потенсиалын јаранмасына сәбәб олур.

Шүшә електродун стандарт потенсиалы шүшәнин нөвүндән асылы олуб, замаи кечдикчә дәјишдијиндән, һәр дәфә ишә башламаздан әввәл ону буфер мәһлула көрә калибрә едирләр.

Ионселективелектродлар. Сон вахтлар електрокимјаиын имканлары ионселектив електродларын тәтбиги һесабына хејли кенишләнмишдир. Бу електродларын потенсиалы анчаг мүәјјән нөв иоиун активлијиндән асылы олдуғундан һәмин иону електро–кимјәви үсулла тә'јин етмәк мүмкүн олур. Иоиселектив електродларын көмәјилә биоложи мајеләрин ион тәркибинин, һүчејрә дахилиндә Na, K, Ca вә Cl ионларынын гатылығынын дәјишмәсини изләјирләр.

Шәкил 29. Шүшә електрод

1 - күмүш хлорид електроду
2 - буфер мәһлулу.

Һал-һазырда 20-дән артыг гејри-үзви иона гаршы јүксәк селективлик көстәрән електродлар мөвчуддур. Бундан башга бә'зи үзви бирләшмәләрин (глүкоза, сидик чөвһәри вә с.) мигдарыны өлчмәјә имкан верән мүхтәлиф фермент електродларындан кениш истифадә олунур. Өтраф мүһитин чиркләнмәсинә нәзарәт етмәк үчүн NO_3^-, ClO_4^-, S^{2-}, CN^-, F^-, Pb^{2+}, Cu^{2+} ионларыны тә'јин едән селектив електродлар да сәнаједә мүвәффәгијјәтлә тәтбиг едилир. Анализ үчүи тәләб олунан мајенин мигдары чох вахт 0,05-1 мл-дән чох олмур.

4.5. Редокс-системләр вә биоложи оксидләшмә

Оксидләшмә-редуксија реаксијалары биоложи системләрдә мүһүм рол ојнајыр. Чүнки онлар гида маддәләрини оксидләшдирәрәк макроергик бирләшмәләр әмәлә кәтирән метаболик просесләрдә јахындан иштирак едирләр. Биоложи оксидләшмә просеси чохмәрһәләли характер дашыјараг организми енержи илә тә'мин едир. Биокимјәви оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын әксәријјәти һидрокен ионларынын иштиракы илә кедир. Мәсәләи, сүд туршусунуи пироүзүм туршусуна гәдәр оксидләшмәси ашағыдакы схем үзрә кедир:

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH \rightleftarrows CH_3\text{-}CO\text{-}COOH+2H^++2e$$

Вә јахуд, оксикенин суја гәдәр редуксија олунмасы (бу реаксија тәнәффүс просесииин мүһүм мәрһәләсидир)

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

схеми үзрә кедир, һәрчәнд ки, бир чох һалларда мә'лум дејил ки, H^+ вә е- бирликдә Н атому шәклиндә, јохса ајры-ајрылыгда реаксијада иштирак едир.

Оксидләшмә-редуксија реаксијаларына мисал олараг митохондриләрдә кедән термниал оксидләшмә реаксијаларына бахаг. Митохондридә кедән јекун реаксија "јаначаг" молекулундан електронун молекулјар оксикенә кечмәси вә нәтичәдә оксикенин редуксија олунараг суја чеврилмәсидир. Реаксијанын дикәр сон мәһсулу исә карбон газыдыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, гликолиз просеси үмумијјәтлә о гәдәр дә сәмәрәли просес дејил. Әкәр системдә оксикен јохдурса (анаероб оксидләшмә), онда гликолизин сон мәһсулу олан пироүзүм туршусу НАД.Н (никотинамидадениндинуклеотид) илә сүд туршусуна гәдәр редуксија олунур. Системдә оксикен оланда исә (аероб оксидләшмә) пироүзүм туршусу асетат туршусунун төрәмәләриндән олан асетилкофермент А (асетил-КоА) васитәсилә оксидләшир. Кребс тсикли адланан бу просесин сон нәтичәси

$$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H$$

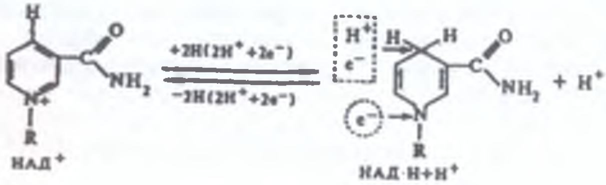
реаксијасы илә ифадә олунур. Һидрокен атомлары вә ја онлара еквивалент олан електронлар сонра молекулјар оксикенин редуксијасында иштирак едирләр.

Сон тәдгигатларын нәтичәсинә көрә $НАД^+/(НАД \cdot H^+)$ системиндә реаксија белә бир ардычыллыгла кедир. XH_2 субстратында олан һидрокенләрдән бири НАД·Н формасында һидрид-нон (H^-) шәклиндә бирләшир, икинчи атом исә H^+ катиону шәклиндә мәһлула кечир:

$$XH_2 \rightleftarrows X + H^+ + H^-$$

$$НАД^+ + H^- \rightleftarrows НАД \cdot H$$

Мараглыдыр ки, НАД молекулунда пиридин нүвәси редуксија олунур, өзү дә һидрокен 4 вәзијјәтиндә олан карбон атомуна бирләшир:



Организмә спирт дахил оланда ашағыдакы реаксија кедир:

$$C_2H_5OH + НАД^+ \rightleftarrows CH_3CHO + НАД \cdot H + H^+$$

Әмәлә кәләи асеталдеһид башга реасијалар һесабына снстемдән харич олур, бу исә редокс-потенсиалын ишарәсинин мәнфи галмасына вә демәли, реаксијанын солдан сага кетмәсини тә'мин едир.

Оксидләшмә-редуксија просесләриндә $НАД^+/(НАД \cdot H^+)$ кими дашыјычы ролуну ФАД вә $ФАД \cdot H_2$ системи (флавинадениндинуклеотидии оксидләшмиш вә редуксија олунмуш формалары) да ојнаја билир. Һәр ики һалда електрон сонра тәркибиндә һем групу сахлајан електрон дашыјан зүлаллара - ситохромлара кечир (ситохромун мүхтәлиф формалары в,с,а,$а_3$ илә ишарә олунур). Ситохромларда дәмир ионлары оксидләшмиш (Fe^{3+}) вә редуксија олунмуш (Fe^{2+}) формаларда олур. а вә $а_3$ ситохромлары ситохромоксидаза вә ја тәнәффүс ферменти адланыр. Мәһз онлар електрону оксикен молекулуна кечирмәклә тәнәффүс просесинин сон мәһсулу олан сујун әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Глүкозаныи һәр молекулунун там оксидләшмәси үчүн 12 електрон чүтү тәләб олунур. Реаксија нәтичәсиндә ајрылан енержинин чох һиссәси 34 АТФ молекулунун синтезинә сәрф олунур. Даһа 2 АТФ молекулу гликолиз просесиндә вә икиси дә Кребс тсиклиндә әмәлә кәлир. Беләликлә, 1 мол глүкозанын CO_2 вә H_2O-ја оксидләшмәси заманы 38 мол АТФ синтез олунур.

4.6. Мембран потенсиалы вә биопотенсиалларын тәбиәти

Галваник елементләр истифадә олунан мәһлулларын тәркибинә вә гатылығына көрә фәргләнә биләр (мәсәлән, Даниел-Јакоби вә гатылыг елементләри). Икинчи һалда електрод-мәһлул сәрһәддиндә јаранан потенсиалдан башга әлавә олараг мәһлул-мәһлул сәрһәддиндә дә диффузија потенсиалы јараныр. Бу потенсиал ионларын мәһлуллар сәрһәддиндә диффузијасы һесабына ортаја чыхыр.

Биоложи системләрдә диффузија потенсиалы һүчејрәләрин механики зәдәләнмәси, јә'ни ионлары зәдәләнмиш јердән зәдәләнмәмиш јерләрә диффузијасы нәтичәсиндә мејдана чыха биләр.

Тәбиәтчә диффузија потенсиалына јахын олан башга бир потенсиал нөвү мембран потенсиалыдыр. Мембран потенсиалы һаггында анлајышы елмә Оствалд һәлә кечән әсрин ахырларында дахил етмишдир. Гатылыглары мүхтәлиф (C_1 вә C_2) олан ики мәһлул арасында јалныз катионлары вә ја јалныз анионлары бурахан јарымкечиричи мембран јерләшдирәндә мүәјјән вахтдан сонра мембранын бир тәрәфиндә мүсбәт, о бири тәрәфиндә исә мәнфи јүклү ионлар топланыр. Нәтичәдә 1 вә 2 мәһлулларынын

потенсиалы мүвафнг олараг φ_1 вә φ_2-јә бәрабәр олачаг. Мембран потенсиалы бу потенсиалларын фәргинә бәрабәрдир:

$$\varphi_M = \varphi_2 - \varphi_1 \qquad (4.29)$$

Мембран потенсналы үчүн Нернст тәнлији ашагыдакы шәкилдә јазылыр:

$$\varphi_M = \frac{2,3RT}{nF} \lg\frac{C_2}{C_1} \qquad (4.30)$$

Мембраи потенсиалыны өлчмәк үчүн јарымкечиричн мембран илә ајрылан 1 вә 2 мәһлулларына каломел електродлары салырлар. Белә елементнн ЕҺГ-и мембран потенсиалыны көстәрнр.

Һүчејрә мембранларынын дахили вә харичи сәтһләри арасында һәмншә електрик потенсиалларынын фәрги мөвчуддур. Физиоложи бахымдан сакит һалда өлчүлән бу потеисиаллар фәрги сүкунәт потенсналы адланыр. Мүхтәлиф һүчејрәләрдә сүкунәт потенсиалы 50-100 мВ арасында дәјишир.

Инсанын синнр һүчејрәси кәвдәдән вә диаметри 10^{-5}-10^{-3} см олан назик чыхынтыдан-аксондан нбарәтдир. Һүчејрә вә ондан узаиан аксон мембранла әһатә олунмушдур. Синир һүчејрәсинин ион тәркиби ашағыда көстәрилмишдир:

Ионлар	Һүчејрә дахилиндә (ммол)	Һүчејрә харичиндә (ммол)
K^+	400	20
Na^+	50	440
Cl^-	120	550
һүчејрә дахили үзви ионлар	350	–

Биопотенсиалларын јаранмасынын сәбәби натриум вә калиум ионларыныи гатылығынын һүчејрә дахилиндә вә харичиндә мүхтәлиф олмасыдыр. Калиум ионлары һүчејрә дахилнндә, натриум нонлары исә харнчдә чохдур. Физики-кимјәви тәдгигатлар көстәрир ки, калиум ионлары һүчејрәләрин дахилиидә сәрбәст шәкилдәднр. Анионлардан исә һүчејрә дахилиидә аспаркин, пироүзүм, асетат вә с. туршуларын анионлары олур. Гејри-үзви аннонларын һүчејрә дахнлиндә мигдары адәтән аз олур.

Сиииp һүчејрәләрииин мембранынын сүкунәт (һәјәчанлаш-мамыш) һалда калиум ионларыны бурахмаг габилнјјәти натриум ионларына нисбәтәи 100 дәфә артыгдыр. Она көрә дә мембран потенсиалы башлыча олараг калиум нонларындан асылыдыр. Һүчејрә мембранынын потеисиалы сүкунәт һалында ашагыдакы тәнликдә ифадә олунур:

$$\varphi_c = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{[K^+]_{дах}}{[K^+]_{хар}} \qquad (4.31)$$

Синир һүчејрәсини електрик, кимјәви вә ја механики факторларла һәјәчанландыранда һүчејрә мембранынын натриум ионларыны бурахма габилнјјәти калиум ионларына нисбәтән даһа чох олур.

$$\frac{P_{Na^+}}{P_{K^+}} = 12$$

Һүчејрәнин дахилинә кечән натриум ионлары мембран потенсиалыны азалдыр, бу исә натриум ионларына көрә кечиричилијин даһа да артмасына сәбәб олур.

Натриум ионларынын белә јердәјишмәси һесабына електрик јүкүнүн ишарәсинин дәјишмәси мембраны деполјарлашдырыр вә чох кичик заман интервалында (10^{-4} сан) мембран потенсиалынын гијмәти -75 мВ-дән +50 мВ-а гәдәр дәјишир. Бундан дәрһал сонра мембранын кечиричилији калиум ионларына көрә јенидән сүр'әтлә артыр, натриум ионларына көрә исә азалыр. Натриум ионларынын артыг мигдары һүчејрә дахилиндән чыхарыландан сонра мембран потенсиалы башланғыч гијмәтини алыр (реполјарлашма). Мембран потенсиалынын белә кәскин һалда артыб азалмасына фәалијјәт потенсиалы $\varphi_ф$ дејилир вә ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

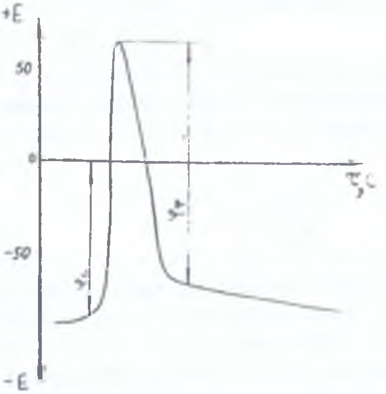
$$\varphi_ф = \frac{2,3RT}{F}\left(\lg \frac{[K^+]_{дах}}{[K^+]_{хар}} + \lg \frac{[Na^+]_{хар}}{[Na^+]_{дах}}\right) \qquad (4.32)$$

Фәалијјәт потенсиалынын гијмәти 90-130 мВ-а чатыр. Аксонун узунлуғундан вә башга амилләрдән асылы олараг фәалијјәт потенсиалынын јајылма сүр'әти 30-150 м/сан интервалында дәјишир.

Беләликлә, фәалијјәт потенсиалы мембрандан кечән ики ион селинин һесабына јараныр: һүчејрә дахилинә јөнәлән натриум ионлары сели мембран потенсиалынын ишарәсини дәјишир, калиум ионлары сели исә әввәлки гијмәтинә гајтарыр. Әкәр һәр ики сел заманча үст-үстә дүшсә иди, һеч бир фәалијјәт потенсиалы мүшаһидә олунмазды. Лакин онларын заманча бир-биринин ардынча баш вермәси фәалијјәт потенсиалынын јаранмасына сәбәб олур (шәкил 30).

Фәалијјәт потенсиалынын јајылмасы синаптик бирләшмәјә (синир һүчејрәләринин бир-бирилә контактда олдугу саһә) чатана гәдәр давам едир вә бурада синапс габарчығындакы нејротрансмиттер ролуну ојнајан ацетилхолинин ајрылмасына сәбәб олур. Сонра ацетилхолин молекулу постсинаптик мембрана диффузија

едәрәк онун Na^+ вә K^+ ионларына көрә кечиричилијинн кәскин



Шәкил 30. Фәалијјәт потенсиалы.

артырыр вә беләликлә дә дахилә Na^+ селинин, һүчејрәдән харичә исә K^+ селинин јаранмасына сәбәб олур. Һүчејрәнин дахилинә јөнәлән Na^+ ионларынын сели јенидән постсинаптик мембраны деполјар–лашдырыр вә гоншу аксонда фәалијјәт потенсиалыны ишә салыр. Асетилхолин исә асетилхолинестераза ферментининин тә'сири алтында һидролиз едәрәк асетат туршусу вә холин верир:

$$CH_3COOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3 + H_2O \rightleftarrows HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3 + CH_3COOH$$

Ејни гајда илә синир һүчејрәсинин јаратдығы фәалијјәт потен–сиалы әзәлә һүчејрәсинә вериләбиләр Мараглыдыр ки, үрәјин һәр дөјүнмә актындан әввәл бөјүк фәалијјәт потенсиалы јараныр ки, о да електрик чөрәјанынын јаранмасына сәбәб олур. Електрик чәрәјаныны синә әзәләсиндә јерләшдирилән електродлар васитә–силә өлчүб күчләндирәндән сонра оссилографда гејд едирләр (електрокардиограмма вә ја гысача ЕКГ). Тибби прак тикада кениш истифадә олунан електрокардиографик вә ен селографик диагностика методларынын әсасыны биопотенсиал ларын өлчүлмәси вә онларын тәбиәтинин өјрәнилмәси тәшкил едир.

4.7. Електрокимјәви анализ үсулларынын тиббдә тәтбиги

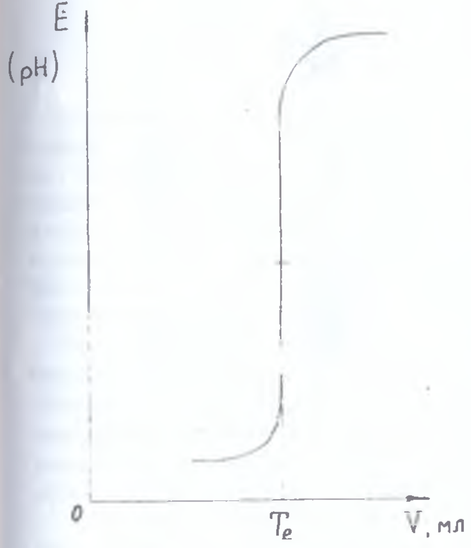
Електрокимјәви анализ үсуллары маддәләрин електрик чәрә–јаны илә гаршылыглы тә'сиринә әсасланан вәсфи вә мигдари анализ үсулларыдыр. Әввәлки бөлмәләрдә кондуктометрија, ре–докс-потенсиалларын вә рН-ын өлчүлмәси, ионселектив електрод–лар һаггында мә'лумат верилмишдир. Бу бөлмәдә исә биополимер–

ләрин тәдгигиндә вә аналитик мәгсәдләр үчүн истифадә олунан потенсиометрик титрләмә, волтамиерометрија, полјарографија вә кулонометрија үсуллары нәзәрдән кечириләчәкдир.

Потенсиометрик титрләмә. Һәчми титриметрик анализдә рәнкли вә буланыг мәһлулларын титрләнмәсиндә потенсиометрик титрләмәдән кениш истифадә олунур. Үсулун маһијјәти ондан ибарәтдир ки, еквивалент нөгтәдә титрләнән маддәнин вә ја титрантын ионларына көрә дөнән олан индикатор електродунун потенсиалы кәскин дәјишир.

Еквивалент нөгтәни тапмаг үчүн титрләмә әјрисини гурурлар. Бу мәгсәдлә абсисс охунда әлавә едилән титрантын һәчми миллилитрлә, ординант охунда исә галваник елементин ЕҺГ-нин вә ја pH-ын гијмәтини кәстәрирләр.

Тәчрүбәдә потенсиометрик титрләмәни *ашағыдакы гајдада* апарырлар. Анализ олунан мәһлулун ичәрисиндә електрод салыб pH-метрә бирләшдирирләр. Тәдгиг олунан мәһлула гарышдырмаг шәртилә титрант кичик порсијаларла әлавә едилир вә һәр дәфә елементин ЕҺГ-ни (вә ја pH-ы) өлчүрләр. Титрләмәнин башланғычында титрант әлавә едилдикчә pH аз дәјишир. Еквивалент нөгтәдә потенсиал кәскин артыр, сонра исә јенидән аз дәјишир. Шәкил 31-дә гүввәтли туршунун әсасла потенсиометрик титрләмә әјриси верилмишдир.



Шәкил 31. Гүввәтли туршунун әсасла потенсиометрик титрләмә әјриси.

Потенсиометрик титрләмәдән нејтраллашма реаксијаларындан савајы аминтуршуларын вә зәиф електролитләрин диссосиасија сабитләринин һесабланмасында, мүхтәлиф үсулларын көмәји илә апарылан титриметрик анализдә истифадә едилир.

Волтамперометрија. Бу үсулла верилән кәркинликдән асылы олараг микроелектрод илә мүгајисә електроду арасында јерләшдирилмиш тәдгиг олунан маједән кечән чәрәјан шиддәти өлчүлүр. Електрод кими платин мәфтилдән, фырланан дисквари платин електроддан вә ја көмүр електродундан истифадә едилир. Микроелектродлар чох вахт биоложи мајеләрдә, мәсәлән, ганда оксикенин гатылығынын тә'јин едилмәсиндә истифадә олунур. Бу мәгсәдлә тәдгиг олунан маје илә електролит арасында өзүндән јалныз оксикени бурахан

јарымкечиричи мембран јерләшдирилир вә електрод електролитин ичәрисинә салыныр.

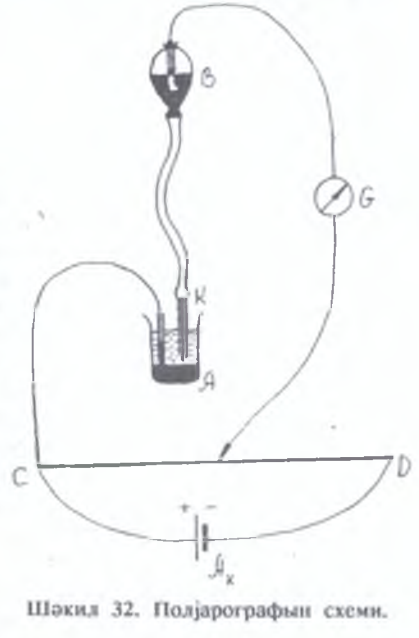
Сон заманлар истифадә олунан тсиклик волтамперометријада кәркинлик вахташыры дәјишир: платин електродун мәнфи потенсиалы електролитин әсас иону ајрылана гәдәр артыр, сонра исә чәрәјанын истигамәти дәјишир вә мүсбәт потенсиал оксикен ајрылана гәдәр артыр. Беләликлә, платин електродда оксидләшмә-редуксија просесләрини тәдгиг етмәклә електрод просесләринин механизмини өјрәнмәк олар. Кәркинлик сүр'әтлә дәјишдијиндән волтамперометрик әјриләри оссилограф васитәсилә гејд едирләр.

Полјарографија. Полјарографик анализ үсулу 1922-чи илдә Ј.Һејровски тәрәфиндән тәклиф едилмишдир. Маһијјәтчә полјарографија волтамперометријанын бир нөвүдүр, лакин ади електрод әвәзинә бурада дамчы чивә електродундан истифадә едилир.

Чәрәјан шиддәтинин кәркинликдән асылылыг әјриси полјарографик әјри адланыр. Чивә електродунун әлверишлилији бәрк електродлара нисбәтән онун сәтһинин даим тәзәләнмәсидир. Дамчы електродуну дүзәлтмәк үчүн галын диварлы шүшә капилјардан чивә дамчылары бир-бир мәһлулун ичинә дүшәрәк габын дибннә јығылыр. Һәр дамчы мәһлулдан кечдији вахтда катод ролуну ојнајыр (шәкил 32).

Дамчы чивә електродунун дикәр үстүнлүјү онун сәтһинин анодун сәтһинә нисбәтән чох кичик олмасыдыр, чүнки бу һалда чәрәјан шиддәтинин кичик гијмәтләриндә (10^{-6} А) чәрәјанын сыхлығы бөјүк олур.

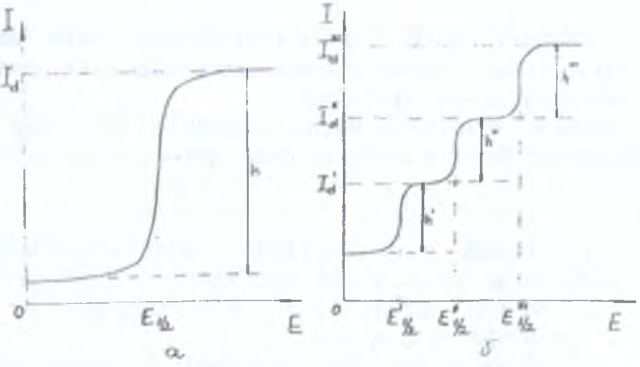
Полјарографын иш принсипи ашағыдакы кимидир. Кәркинлији тәдричән артыранда, әввәл бүтүн чәрәјан електродун јүкләнмәсинә, јә'ни икигат електрик тәбәгәсинин јаранмасына сәрф олунур. Бу вахт һәлә системдә електрокимјәви просес кетмир, кәркинлијин мүәјјән гијмәтиндә чәрәјан шиддәти кәскин артыр ки, бу да електрокимјәви редуксија (вә ја оксидләшмә) просесинин



Шәкил 32. Полјарографын схеми.

К - капилјар; А - габын дибинә топланан чивә мүгајисә електроду кими; В - чивә олан габ; A_x - аккумлјатор; G - галванометр.

башланмасыны көстәрир. Сонра кәркинлијин вә чәрәјан шиддәтинин артмасы нәтичәсиндә електродун сәтһи јахынлығындакы редуксија олунан һиссәчикләрин гатылығы азалыр вә сыфра дүшәндә чәрәјан шиддәти максимал гијмәт алыр. Чәрәјан шиддәтинин (J) вә кәркинлијин (E) гијмәтләри әсасында волт-ампер әјрисини-полјарограмманы гурурлар. Мәһлулда бир ион олса полјарограмма шәкил 33а формасында, бир нечә ион оланда исә шәкил 33б формасында олур.



Шәкил 33. Полјарографик әјриләр:

а - ејни ионлар үчүн; б - мүхтәлиф нөв ионлар үчүн

Шәкилдән көрүдүјү кими полјарографик әјринин h һүндүрлүјү чәрәјан шиддәтинин максимал гијмәтинә (J_d) ујғун кәлир, бу исә өз нөвбәсиндә һиссәчикләрин електрода тәрәф диффузијасыны характеризә едир. Диффузијанын сүр'әти гатылыгла дүз мүтәнасиб олдуғундан полјарографик далғанын һүндүрлүјү чәрәјанын јаранмасына сәбәб олан маддәнин гатылығы илә әлагәдар олур. Беләликлә, полјарографик далғанын һүндүрлүјүнү өлчмәклә електрокимјәви актив маддәнин гатылығыны тапмаг олар.

Полјарографијада икинчи мүһүм параметр јарымдалға потенсиалыдыр. Јарымдалға потенсиалы ($E_{1/2}$) полјарографик әјринин үзәриндәки елә нөгтәјә ујғун кәлир ки, һәмин нөгтәдә чәрәјан шиддәти өзүнүн максимал гијмәтинин јарсына бәрабәр олур. $E_{1/2}$ јалныз ионун тәбиәтиндән асылы олуб, онун гатылығындан асылы дејил, јә'ни верилән ион үчүн кејфијјәт характеристикасыдыр.

Јарымдалға потенсиалыны графики үсулла вә ја һесаблама јолу илә тапмаг олар. Һесаблама үсулу полјарографик далға үчүн Һејровски вә Илкович тәнлијинә әсасланыр:

$$E = E_{1/2} - \frac{2{,}3RT}{nF} lg \frac{J}{J_d - J} \quad (4.33)$$

Тәчрүбәдә алынан нәтичәләр $\lg \frac{J}{J_d - J}$ – E координатларында дүз хәтт верирләр. Тәнликдән көрүндүјү кими $J = \frac{1}{2}J_d$ олан һалда $E=E_{1/2}$ олур.

Полјарографик далғанын һүндүрлүјү илә гатылыг арасындакы әлагә исә Илкович тәнлијиндән көрүнүр:

$$J_d = 0{,}3732nFCD^{1/2}m^{1/2}\tau^{1/2} \qquad (4.34)$$

Бурада F-Фаредеј әдәди, C-редуксија олунан нонун гатылығы, D-диффузија әмсалы, m-чивә дамласынын күтләси, τ-чивәнин ики дамласы арасында кечән замандыр.

(4.34) тәнлији тәчрүбәдә өзүнү тамамилә доғрулдур. Бүтүн сабит кәмијјәтләр бирләшдирилсә, онда, јазмаг олар ки,

$$J_d=KC \qquad (4.35)$$

Һесаблама үсулунда јеканә чәтинлик ондан ибарәтдир ки, K сабитинә диффузија әмсалы да дахилдир. Диффузија әмсалы температурдан асылы олдугу үчүн полјарографик өлчмәләри термостатик шәраитдә апарырлар.

Полјарографијанын тибби-биоложи тәдгигатларда тәтбиги. Полјарографија јүксәк һәссаслыға малик олан анализ үсулудур. Һәчми 1л олан мәһлулда 10^{-2}-10^{-5} M маддә оланда полјарографик үсулун хәтасы 2-5%-дән јухары олмур.

Зүлалларын вә ферментләрин тәтбигиндә полјарографијадан кениш истифадә едилир. Радиоактив шүаларын тә'сири алтында зүлалларын полјарографик далғасынын һүндүрлүјү артыр ки, бу да зүлалларын адсорбсија габилијјәтинин дәјишмәсини көстәрир. Редуксија потенсиалынын мәнфи потенсиаллар истигамәтиндә јерини дәјишмәси исә зүлал молекулларынын ассосиасијаја уграмаларыны көстәрир.

Мә'лум олдуғу кими тромбин ишыг шүасынын тә'сириндән фибриноКенин денатурасија олунмагдан горујур. Лакин тромбин иштирак едәндә SH-групу S-S групуна гәдәр оксидләшир вә ганын лахталанмасы јавашыјыр. Монојодасетатын тә'сири алтында фибриноКен денатурасија едәндә полјарографик далғанын һүндүрлүјү азалыр. Она көрә беләә һесаб едирләр ки, SH-группары ганын лахталанмасында мүһүм рол ојнајыр.

Зүлалларын мүхтәлиф макро- вә микроелементләрлә комплекс әмәләкәтирмә хассәсининн өјрәнилмәсиндә полјарографијанын имканлары олдугча бөјүкдүр. Мә'лум олдуғу кими Fe^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} тәнәффүс ферментләрининн (пероксидаза, каталаза, фенолоксидаза, ситохромлар вә с.), Mn^{2+} вә Mg^{2+} үчкарбон тсиклиии апаран

ферментләрин, Zn^{2+} вә Co^{2+} пептид әлагәсини парчалајан пептидазалар, Mn^{2+} протеиназаларын, молибден нитратредуктаза, алдеhидоксидаза ферментләринин тәркибинә дахилдир. Метал ионлары зүлаллара бирбаша вә ја порфирин групу васитәсилә бирләширләр. Биринчи hалда комплексләр давамлы вә давамсыз ола биләр. Давамлы комплексләрдә метал иону өзүнү комплексин мүhүм компоненти кими апарыр, давамсыз комплексләрдә исә метал ионунун комплексин тәркибиндә олмасыны сүбут етмәк чәтин олур (мәсәлән, инсулиндә – Zn^{2+}, фенолоксидазада - Cu^{2+}), лакин hәмин ионлар олмајанда фермент каталитик активлик көстәрмир.

Мүхтәлиф металларын (Au, Ag, Hg, Cu, Sb, Bi, Co, Zn, Pb) токсики тә'сир механизминин өјрәнилмәсиндә полјарографија мүвәфәгијјәтлә тәтбиг олунур. Бу ионларын hамысы албумин зүлалынын вердији полјарографик далғанын hүндүрлүјүнү азалдырлар: ән чох Au,Ag,Hg,Bi ; нисбәтән аз Cu, Cd вә Pb. Ағыр металларла зәhәрләнмәдә антидот кими истифадә олунан 2–димеркаптопропанол (БАЛ), полјарографик анализин көстәрдији кими, hәмин металларла зүлаллара нисбәтән хејли давамлы вә чәтин hәллолан комплекс әмәлә кәтирир. БАЛ-ын метал-зүлал гарышығына әлавә едилмәси hәгигәтән дә зүлалын полјарографик далғасынын hүндүрлүјүнү артырыр.

Хәрчәнк хәстәлијинә дүчар олан адамларын ганындакы зүлалларын полјарографик далғасынын hүндүрлүјү адәтән аз олур. Буну зүлалдакы SH-групларынын мигдарынын азалмасы илә изаh едирләр. Бу фикир онунла сүбут олунур ки, әввәлчәдән дезактивләшдирилмиш папаин вә глиоксалаза сағлам адамын ган плазмасынын тә'сириндән тезликлә активлијини бәрпа етдији hалда, хәрчәнк хәстәлијинә тутулмуш адамын ганы белә хассәјә малик олмур.

Көрүндүјү кими полјарографијадан физики-кимјәви тәдгигат үсулундан башга тиббдә диагностик мәгсәдләр үчүн дә кениш истифадә едилир.

Кулонометрик титрләмә. Бу үсулда титрант титрләнән мәhлулда билаваситә електрик чәрәјаны кечән електродун сәтhиндә әмәлә кәлир. Мәсәлән, үзви бирләшмәләрин анализиндә бромид иону електродда оксидләшиб бром верир, о исә дәрhал тә'јин едилән маддә илә реаксијаја дахил олур. Беләликлә, давамсыз бромлу судан вә бүретдан истифадә етмәјә еhтијач галмыр. Еквивалент нөгтәни тә'јин етмәк үчүн ики платин електродлу системдән истифадә едилир. Бу електродлардан зәиф чәрәјан бурахылыр. Еквивалент нөгтәдән әввәл әмәлә кәлән бромун hамысы дәрhал реаксијаја сәрф олунур. Бу нөгтәдән сонра

реаксијаја кирмәјән бромун мәһлулда әмәлә кәлмәси платин електродлары арасында чәрәјанын јаранмасына сәбәб олур. Мәһлулдан кечән електрик мигдары (Q) титрләмә мүддәти (t) илә сабит чәрәјан шиддәтинин (J) һасилинә бәрабәрдир.

$$Q=JT \tag{4.36}$$

Фарадеј ганунундан истифадә етмәклә титрләнән маддәнин мигдарыны ашағыдакы тәнлик васитәсилә һесабламаг олар:

$$m = \frac{M}{n}\frac{Jt}{F} \tag{4.37}$$

Бурада M - маддәнин молекул күтләси, n - һиссәчијин електрик јүкү, F - Фарадеј әдәдидир (96487 Кл/мол).

Кулонометрик анализин үстүнлүјү маддәнин мигдары аз оланда белә јүксәк дәгиглијә малик олмасыдыр. Сон заманлар автоматик анализ апаран кулонометрик титриметрләрин тәтбиги бу үсулун имканларыны хејли артырмышдыр.

V ФӘСИЛ

БИОКИМЈӘВИ РЕАКСИЈАЛАРЫН КИНЕТИКАСЫ

Кимјәви просес һаггында тә'лим ики һиссәдән ибарәтдир: кимјәви термодинамикадан вә кимјәви кинетикадан. Кимјәви термодинамика системләринин таразлыг һалыны вә верилән шәраитдә системин бир һалдан башга һала кечмәсини тәдгиг етдији һалда, кимјәви кинетика принсипчә мүмкүн олан просесин һансы сүр'әтлә вә һансы механизмлә кетмәсини өјрәнир.

Елә һаллар олур ки, термодинамики мүмкүн олан реаксијалара кинетик мәһдудијјәтләр гојулур. Мәсәлән, әкәр кинетик мәһдудијјәтләр олмаса иди, бүтүн үзви бирләшмәләр сон мәһсуллара - карбон газы вә суја гәдәр оксидләшәрди вә Јер үзәриндә һәјат мүмкүн олмазды.

Кимјәви кинетика-кимјәви реаксијалар, онларын механизми вә тәкамүл ганунаујғунлуглары һаггында олан тә'лимдир. Кинетика ики бөлмәдән - формал кинетикадан (реаксија сүр'әтинин маддәләрин гатылығындан асылылыг ганунаујгунлуглары) вә молекулјар кинетикадан (кимјәви гаршылыглы тә'сирин механизми) ибарәтдир.

Чанлы организмдә кедән кимјәви вә биокимјәви реаксијалар мүәјјән сүр'әтлә кедир вә бир чох һалларда биоложи катализаторларын активлијинин дәјишмәси һесабына реаксијалар топлусунда балансалашдырылмыш сүр'әтләр нисбәтинин дәјишмәси патоложи һаллара кәтириб чыхарыр. Чүнки чанлы һүчејрәдә кедән просесләр һејрәт доғуручу дәрәчәдә һармоник вә бир-бирилә әлагәдар шәкилдә кедир. Һәр бир реаксија лазым олан заманда вә мәканда баш верир. Она көрә ки, биокимјәви реаксијаларын кинетикасынын өјрәнилмәси биоложи просесләрин ријази моделинин јарадылмасында илкин аддым сајылыр.

5.1. Кимјәви кинетиканын әсас анлајышлары реаксијаларын сүр'әти, тәртиби вә молекулјарлығы

Кимјәви кинетиканын әсас анлајышы олан реаксијанын сүр'әти ваһид заманда вә ваһид һәчмдә реаксијада иштирак едән маддәнин мигдарынын дәјишмәси кими тә'јин едилир. Үмуми һалда реаксијанын сүр'әти заман кечдикчә дәјишдијиндән ону маддәләрин гатылығынын замана көрә төрәмәси кими тапырлар:

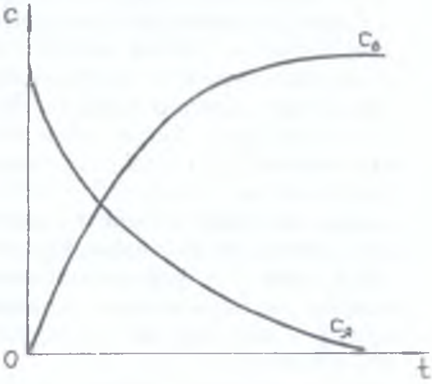
$$v = \pm \frac{dC}{dt} \qquad (5.1)$$

Әкәр $A \rightarrow B$ реаксијаны нәзәрдән кечирсәк, (5.1) тәнлијини конкрет маддә үчүн ашағыдакы шәкилдә јазмаг олар:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = +\frac{dC_B}{dt} \qquad (5.2)$$

(5.2) тәнлиҹи шәкил 34-дә көстәрилән әјриләрә ујғун кәлир. Кәсрин габағында дуран мәнфи вә мүсбәт ишарәси верилән компонентин гатылығынын заманча азалмасындан вә ја артмасындан асылыдыр.

Гаршылыглы тә'сирдә олан маддәләрин гатылығынын реаксија сүр'әтинә тә'сири кинетиканын әсас постулаты илә мүәјјән едилир: реаксијанын сүр'әти реаксијаја дахил олан маддәләрин гатылығынын һасили илә дүз мүтәнасибдир. Мәсәлән, J^- ионларынын катализатор ролуну ојнадығы һидрокен-пероксидин парчаланма реаксијасы үчүн



Шәкил 34. А → В реаксијасында компонентләрин гатылығынын заманча дәјишмә әјриләри.

$(2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2)$

јазмаг олар ки,

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][J^-] \qquad (5.3)$$

бурада k–реаксијанын сүр'әт сабити олуб компонентләрин гатылығы ваһид оланда реаксија сүр'әтинә бәрабәрдир.

Фәрз едәк ки, һәр һансы бир дөнән реаксија кедир:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Дүз вә әкс истигамәтдә кедән реаксијаларын сүр'әти кинетиканын әсас постулатына көрә

$$v_1=k_1[A]^a[B]^b \qquad (5.4)$$

$$v_2=k_2[c]^c[D]^d \qquad (5.5)$$

тәнликләри илә ифадә олунур. Таразлыг һалында $v_1 = v_2$ олдуғундан јазмаг олар ки,

$$k_1[A]^a[B]^в=k_2[C]^c[D]^d \qquad (5.6)$$

Күтләләрии тә'сир ганунуна көрә (5.6) тәнлијини ашағыдакы шәкилдә јазмаг олар:

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K_p \qquad (5.7)$$

(5.7) тәнлији көстәрнр ки, дөнән реаксијаларда дүз вә әкс истигамәтдә кедән реаксијаларын сүр'әт сабитләринин нисбәти таразлыг сабитинә (K_p) бәрабәрдир.

Механнзминә көрә реаксијалары садә вә мүрәккәб реаксијалара бөлүрләр. Мүрәккәб реаксијалар садә реаксијалардан ибарәтдир. Формал кинетиканын ганунлары јалныз садә реаксијалара шамил едилир. Мүрәккәб реакснјаларын кинетикасы белә бир мүддәаја әсасланыр ки, системдә ејни заманда бир иечә реаксија кедәрсә, онларын һәр бири мүстәгил кедир вә онлара садә реаксијаларын кинетикасыны тәтбиг етмәк олар.

Јалныз бир мәрһәләдән ибарәт олан кимјәви реаксијалара елементар реаксијалар дејилир. Һәр бир елементар реаксија чохлу сајда тәкрар олунан ејни кимјәви чеврилмәләрдән-кимјәви актлардан ибарәтдир. Һомокен елемеитар реаксијалар бир-бириндән елементар актда иштирак едән молекулларын сајына көрә фәргләниб мүвафиг олараг мономолекулјар, бимолекулјар вә тримолекулјар реаксијалар адланыр.

Реакснјалары бир-бириндән башга әламәтә-реаксијанын тәртибинә көрә дә фәргләндирирләр. Реаксијанын үмуми тәртиби реакснјада иштирак едән маддәләрин гатылыг дәрәчәләринин җәминә бәрабәрдир. Реаксијанын тәртиби формал көстәричи олуб тәҹрүбәдә өлчүлүр. Реаксија механизмини баша дүшмәк үчүнсә реаксијаиын молекулјарлығыны мүәјјәиләшдирмәк лазымдыр. Дикәр тәрәфдән реаксијанын тәртиби чохмәрһәләли просесдә сүр'әтин гатылыгдан јекун кинетик асылылығы көстәрир, молекулјарлыг исә мүрәккәб просесин елементар мәрһәләсинин механизми илә әлагәдардыр. Она көрә садә реаксијалар үчүн реаксијанын тәртиби илә молекулјарлығы үст-үстә дүшүр.

Әкәр A+B → P реакснјасы кедирсә реаксијанын сүр'әтини

$$v = kC_AC_B \qquad (5.8)$$

кими јазмаг олар. Белә реаксијалары адәтән икинчи тәртиб реаксијалар адландырырлар. Әкәр реаксијада үч маддә иштирак едәрсә онда

$$v = kC_AC_BC_C \qquad (5.9)$$

вә белә реаксијалара үчүнҹү тәртиб реаксијалар дејилир. Парчаланма реаксијаларына (A → P+Д) биринчи тәртиб реаксија кими бахылыр:

$$v=kC_A \qquad (5.10)$$

Молекулјарлыгдан фәргли олараг реаксијанын тәртиби кәср вә һәтта сыфыр да ола биләр. Реаксијанын тәртиби о вахт сыфыр олур ки, реаксијанын сүр'әти гатылыгдан асылы олмасын, јә'ни $v=k$. Белә реаксијалара мисал олараг ферментатив реаксијалары көстәрмәк олар. Бу реаксијаларда субстратын гатылыгы ферментин мигдарындан хејли чох олдугундан реаксијанын сүр'әти јалныз ферментин мигдарындан асылы олуб, субстратын гатылығындан асылы олмур. Мәсәлән, етанолун инсан организминдә (мә'дәдә) сорулмасы биринчи тәртиб, харич олмасы исә сыфырынчы тәртиб реаксијадыр. Бу онунла әлагәдардыр ки, етанолун оксидләшмәсиндә иштирак едән ферментин мигдары мәһдуд олдугундан етанолун организмдән чыхарылма сүр'әти онун организмдәки мигдарындан асылы дејил.

Биринчи тәртиб реаксијалара мисал олараг радиоактив парчаланманы, бактеријаларын бөјүмәсини, фармакокинетик просесләри вә бир чох кимјәви реаксијалары көстәрмәк олар. Үмуми һалда биринчи тәртиб реаксијаларын кинетик тәнлијини

$$v=\frac{dC}{dt}=kC \qquad (5.11)$$

тәнлији шәклиндә ифадә етмәк олар. Адәтән гатылыг (С) әвәзинә чеврилмә дәрәчәсиндән (х) истифадә етмәклә (5.11) тәнлијини

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x) \qquad (5.12)$$

шәкилдә јазырлар. Бурада a - субстратын башланғыч гатылыгы олуб, 100%-ә бәрабәр көтүрүлүр. Тәнлији интегралласаг реаксијанын сүр'әт сабити үчүн

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \qquad (5.13)$$

тәнлији васитәсилә t-нин верилән анында чеврилмә дәрәчәсини билмәклә реаксијанын сүр'әт сабитини асанлыгла һесабламаг олар. (5.13) тәнлијиндән көрүндүјү кими реаксијанын сүр'әт сабитинин замандан асылылығы експоненсиал характер дашыјыр.

Ејни гајда илә икинчи тәртиб реаксијалар үчүн

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2 \qquad (5.14)$$

олдуғундан реаксијанын сүр'әт сабити үчүн (5.14) тәнлијини интегралладыгдан сонра

$$k = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} \quad (5.15)$$

ифадәси алыныр.

Кимјәви кинетикада чох вахт јарымпарчаланма мүддәти дејилән анлајышдан кениш истифадә олунур. Јарымпарчаланма мүддәти (τ) башлангыч мадданин 50%-нин реаксијаја дахил олмасы үчүн лазым олан вахта дејилир. Биринчи вә икинчи тәртиб реаксијалар үчүн τ ашагыдакы тәнликләрлә ифадә олунур.

$$\tau = \frac{ln2}{k} \quad (5.16)$$

$$\tau = \frac{1}{ka} \quad (5.17)$$

Көрүндүјү кими биринчи тәртиб реаксијаларда τ башланғыч гатылыгдан (a) асылы олмадығы һалда икинчи тәртиб реаксијаларда белә асылылыг мөвчуддур.

Бириичи тәртиб реаксијалара мисал олараг ашағыдакы просесләри көстәрмәк олар.

1. Микроорганизмләрин бөјүмә сүр'әти биринчи тәртиб реаксијаларын ганунаујғунлуғуна табе олур. Бу она көрә мараглыдыр ки, бәдхассәли шишләрин инкишаф сүр'әти замандан експоненсиал асылыдыр. Она көрә дә хәрчәнк хәстәлијини мүаличә етмәк үчүн тәклиф олунан бүтүн үсуллар о вахт сәмәрә верир ки, онлар хәстәлијин башлангыч мәрһәләсиндә тәтбиг олунсунлар.

2. Археоложи тапынтыларын јашыны тә'јин етмәк үчүн сон вахтлар тәклиф олунан перспективли үсул ики факта әсасланыр: 1) чанлы организмдә олан аминтуршулар јалныз L-формада олур, 2) чанлы организм өләндән сонра кечән илләр әрзиндә расемизасија кедир, јә'ни L-форма D-формаја чеврилир (бу реаксија биринчи тәртиб реаксијадыр).

Археоложи газынтыларда тапылан үзви објектин јашыны тапмаг үчүн онда [D]/[L] нисбәтини вә еталон кими көтүрүлән мүасир үзви објектдә [D]/[L] нисбәтини өлчүб мүгајисә едирләр. Бу үсулла Ејази I Һоминидин јашынын 34.000 ил олмасы сүбут едилмишдир.

3. Кеоложи јашы һесабламаг үчүн башга бир үсул радиоактив ^{14}C изотопунун парчаланмасына әсасланыр. Мә'лум олдугу кими тәбии ^{12}C изотопу тәхминән 1% ^{13}C изотопу сахлајыр. Радиоактив изотоп олан ^{14}C исә атмосфердә космик шүаларын азота тә'сириндән алыныр. Сонра ^{14}C оксидләшиб $^{14}CO_2$ верир, биткиләр тәрәфиндән удулараг фотоситез просесиндә иштирак едир вә

белəликлə дə чанлыларын организминə дахил олур. ^{14}C изотопунун јарымпарчаланма мүддəти 5668 ил олдуғундан онун јаранмасы вə парчаланмасы стасноиар таразлыгда олур. Бу сəбəбдəн чанлы организмлəрдə ^{14}C изотопунун нисбн гатылығы тəхминəн 10^{-12} г олур (1 г ^{12}C-јə дүшəн ^{14}C-иин мигдары). Организм мəһв оланда објект илə атмосфер арасында карбон мүбадилəси дајаныр. Онда организмдə галан ^{14}C-нии радиоактивлијини күман едилəн башлангыч активликлə A_0 илə мүгајисə етмəклə објектин јашыны

$$t = \frac{\tau}{\ln 2} \ln \frac{A_0}{A} \qquad (5.18)$$

тəнлијн илə һесаблајырлар.

5.2. Температурун реаксија сүр'əтинə тə'сири

Реаксија сүр'əтинə тə'сир кəстəрəн əсас амиллəрдəн бири температурдур. Вант-Һоффун емпирик гајдасына көрə температуру 10^0 артыранда реаксијанын сүр'əти 2-4 дəфə артыр. Реаксијанын температур əмсалыны ашагыда көстəрилəн нисбəтлə һесаблајырлар:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \qquad (5.19)$$

Ферментатив просеслəр вə хүсусəн зүлалларын денатурасијасы температур əмсалынын јүксəк гијмəти илə (γ=7-10) характеризə олунур. Белə һалларда адəтəн температурун кичик интервалыны көтүрүрлəр вə температур əмсалыны

$$\lg\gamma_{10} = \frac{\lg k_2 - \lg k_1}{T_2 - T_1}$$

тəнлијн илə һесаблајырлар.

Чанлы организмдə бүтүн просеслəр температурун нисбəтəн дар интервалында - 0°С илə 45-50°С арасында кедир. Бу интервалдан кəнара чыханда өлүм баш верир.

Биолоҗи просеслəрин температурдан асылылығы үч нөгтə илə характеризə олунур: минимум, оптимум вə максимум. Минимумдан оптимум температура гəдəр биолоҗи просеслəрин интенсивлији артыр. Чанлыларда температур оптимуму 35-40°С-јə ујғун кəлир, биткилəрдə бу рəгəм бир гəдəр јухарыдыр. Оптимумдан максимум температура галхдыгча биолоҗи просеслəрин сүр'əти јавашыјыр. Бу, илк нөвбəдə зүлалларын денатурасијасы вə ферментлəрин дезактивлəшмəси илə əлагəдардыр. Мəсəлəн, трип–

син ферментинин активлији 40°С-дә максимум олур, температурун сонракы артымы активлијин азалмасына вә 65°С-дә ферментин гурулушунун дағылмасына сәбәб олур.

Чанлы организмләрин әксәријјәтинин температуру 35-40°С арасында дәјишир. Лакин бә'зи бактеријалар 70°С-јә гәдәр температура давам көтирирләр. Хлорелла адлы јосун исә температуру 80°С-јә чатан исти су һөвзәләриндә јашајыр.

Инсанын вә истиганлы һејванларын бәдән температурунун сабит галмасы хүсуси термонизамлајычы механизмләрин һесабына баш верир. Бунун нәтичәсиндә әтраф мүһитдә температурун дәјишмәси физиоложи просесләрин нормал кедишинә тә'сир етмир.

Аррениус 1889-чу илдә көстәрмишдир ки, бир чох реаксијаларын сүр'әтинин температурундан асылылығыны

$$k=Ae^{-E/RT} \quad (5.21)$$

тәнлији илә ифадә етмәк олар. Бурада k – реаксијасынын сүр'әт сабити, А-експонентгабағы вурғу, Е-активләшмә енержисидир. (5.21) тәнлијиндәки $e^{-E/RT}$ һәдди молекулларын орта енержисинә нисбәтән артыг енержијә (Е) малик олан молекулларын сајыны көстәрир.

Тәчрүби јолла експонентгабағы вурғуну вә активләшмә енержисини тапмаг мүмкүндүр. Бунун үчүн (5.21) тәнлијинин логарифмик формасындан истифадә едилир:

$$\lg k=\lg A-\frac{E}{2,3RT} \quad (5.22)$$

Тәчрүби јолла бир нечә температурда (4-дән аз олмамаг шәртилә) сүр'әт сабитини өлчүб алынан нәтичәләри $lgk-\frac{1}{T}$ координатларында хәтти асылылыг шәклиндә гурурлар. Алынан дүз хәттин ординат охундан ајырдығы парчанын узунлуғу *lg*A-ны, абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучағын танкенси исә $\frac{E}{2,3R}$ кәмијјәтини верир.

Аррениус белә һесаб едирди ки, реаксијанын механизмини өјрәнмәк А вә Е-ни һесабламагдан ибарәтдир. Бу проблемин һәлли илә чох алимләр мәшгул олмушлар. Онларын јаратдығы нәзәријјәләр арасында ән мараглысы вә кениш јајыланы актив тоггушмалар нәзәријјәти вә кечид һалы вә ја актив комплексләр нәзәријјәсидир.

Лјуисин 1918-чи илдә тәклиф етдији актив тоггушмалар нәзәријјәси газларын кинетик нәзәријјәсинә әсасланыр. Садә һалда бу нәзәријјә газ фазасында кедән бимолекулјар реаксијалара аид

едилир вə експоненттабағы вурғуја актив тоггушмаларын сајы (Z) кими бахылыр. Нəзəријјə Z үчүн ашағыда көстəрилəн ифадəни верир:

$$Z = \frac{N \cdot \sigma_{AB}^2}{1000} \sqrt{\frac{8\pi kT}{m}} \qquad (5.22)$$

Бурада N-Авогадро əдəди, σ_{AB}-реаксијада иштирак едəн A вə B молекулларынын орта диаметри, k-Болсман сабити, m-кəтирилмиш күтлə адланыб:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad (5.23)$$

тəнлији илə hесабланыр (m_1 вə m_2 молекулларын күтлəсидир).

Белəликлə Z-и нəзəри јолла hесаблајыб, ону тəчрүбəдəн тапылан A илə мүгајисə етмəк олар. Садə атомлар вə молекулларын иштиракы илə кедəн реаксијалар үчүн бə'зи hалларда јахшы ујғунлуг мүшаhидə олунса да əксəр реаксијаларда, хүсусəн мүрəккəб молекулларын иштиракы илə кедəн просеслəрдə, тəчрүбə илə нəзəријјə арасындакы фəрг кифајəт гəдəр бөјүк олуб, həтта 7-12 тəртибə чатыр.

Бу ујғунсузлугу арадан көтүрмəкдəн өтрү Аррениус тəнлијинин шəкли A=PZ ифадəси нəзəрə алмагла бир гəдəр дəјишдирилди:

$$k = PZe^{-E/RT} \qquad (5.24)$$

Бурада P-еhтимал фактору вə ја стерик фактор адланыр. Бу параметрин Аррениусун тəнлијинə дахил едилмəси онунла əлагəдардыр ки, молекулларын тоггушмасы заманы əмəлə кəлəн актив комплексдə молекуллар фəзада бир-биринə нисбəтəн мүəјјəн истигамəтлəнмиш вəзијјəтдə олмалыдырлар. Лакин актив тоггушмалар нəзəријјəси еhтимал факторунун hесабланмасында чəтинлик чəкирди. Бунунла əлагəдар олараг Ејрингин вə башгаларынын ишлəјиб hазырладыгы реаксијаларын мүтлəг сүр'əт нəзəријјəси ирəлијə атылан бир аддым олараг реаксијаларын механизмини молекулјар сəвијјəдə баша дүшмəјə вə бир чох реаксијаларын сүр'əт сабитини дəгиг hесабламаға имкан верир.

Реаксијаларын мүтлəг сүр'əт нəзəријјəсиндə hесабламалар апармаг үчүн ики вариант: кечид hалы методу вə актив комплекслəр методу тəклиф едилмишдир. Бу методларын статистик физикаја əсасланан чəтин ријази апаратыны бүтөвлүклə бурахыб, $A+B \rightarrow AB^* \rightarrow P$ (AB^*-актив комплекс адланыр) реаксијасы үчүн сон тəнлији ашағыдакы шəкилдə јазмаг олар.

$$k = x\frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \qquad (5.25)$$

Бурада k-реаксијанын сүр'әт сабити, x - трансмиссија әмсалы (актив комплексин сон мәһсуллара кечмә еһтималыны характеризә едән әмсал), к-Болсман сабити, T-мүтләг температур, h-Планк сабити, ΔS^* вә ΔH^* - актив комплексин ентропијасы вә енталпијасыдыр. (5.25) тәнлији реаксијаларын мүтләг сүр'әт нәзәријјәсинин термодинамик ифадәсидир. Башга сөзлә, һәмин тәнлик кинетика илә термодинамик функсијалар арасында әлагәни әкс етдирир.

(5.24) вә (5.25) тәнликләринин мүгајисәси көстәрир ки, Арренус тәнлијиндә олан тоггушмаларын сајы (Z) $x\frac{\kappa T}{h}$ һәддинә, стерик фактор (P) $e^{\Delta S^*/R}$ һәддинә, активләшмә енержиси (E) исә актив комплексин енталпијасына (ΔH^*) ујғун кәлир.

5.3. Мүрәккәб реаксијаларын механизми

Арренус гануну вә кинетиканын башга ганунаујғунлуглары садә реаксијалара тәтбиг едилир. Лакин белә реаксијаларын сајы олдугча аздыр вә кимјәви, еләчә дә биокимјәви реаксијаларын әксәријјәти мүрәккәб просесләр олуб, ардычыл, паралел, гошулмуш вә ја зәнчирвары механизмлә кедир.

Ардычыл реаксијаларын үмуми схеми

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow$$

кими көстәрилә биләр. Белә просесин сүр'әти ән јаваш кедән мәрһәләнин сүр'әти илә мүәјјән едилир. Белә реаксијалар мүрәккәб кинетик тәнликләрлә тәсвир олунур. Ардычыл реаксијалара мисал олараг рафинозанын һидролизини көстәрмәк олар.

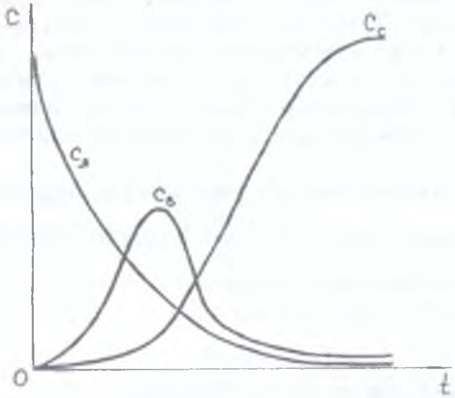
$$C_{18}H_{32}O_{16}+H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6+C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$$

Организмдә баш верән гликокенин һидролизи (гликокенин молекулундан ардычыл олараг бир-бир глүкоза галыгларынын ајрылмасы), АТФ-ин һидролизи вә дикәр реаксијалар ардычыл механизмлә кедирләр.

$A \rightarrow B \rightarrow C$ схеми үзрә кедән садә ардычыл реаксијаларда башланғыч (C_A), аралыг (C_B) вә сон мәһсулун (C_C) гатылығынын замандан асылылығы шәкил 35-дә көстәрилмишдир. Шәкилдән көрүндүјү кими аралыг мәһсулун гатылығынын максимум нөгтәси

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \qquad (5.26)$$



Шәкил 35. Ардычыл реаксијаларын кинетик әјриләри.

шәртинә ујғун кәлир. Мәлумдур ки, максимумун вәзијјәти k_1 вә k_2-нин мүтләг гијмәтләриндән асылы олмајыб, онларын нисбәтиндән асылыдыр. k_1/k_2 нә гәдәр бөјүк олса максимум ординат охуна о гәдәр јахын олур.

Паралел реаксијаларда еј-ни башланғыч маддә бир нечә истигамәтдә реаксијаја кирир. Белә реаксијалара мисал олараг калиум хлоратын парчаланмасыны вә ја чанлы организмдә гүкозанын оксидләшмәсиндән алынан пироүзүм туршусунун ики паралел истигамәтдә-Кребс тсикли вә һексозомонофосфат тсикли үзрә оксидләшмәсини көстәрмәк олар.

Гошулмуш реаксијалара ашағыда көстәрилән схем ујғун кәлир:

$$A + B \rightarrow M$$

$$A + C \rightarrow D$$

Икинчи реаксија јалныз о вахт кедир ки, системдә биринчи реаксија да кетсин, јә'ни онлар бирликдә оланда просес мүшаһидә олунур. Белә реаксијаларда В маддәси икинчи реаксија үчүн индуктор ролуну ојнајыр. С маддәси акцептор адланыр, һәр ики реаксија үчүн үмуми олан А маддәсинә исә актор дејилир. Чанлы организмләрдә бүтүн ендергоник просесләр екзергоник реаксијаларла бирликдә, јә'ни гошулмуш шәкилдә кедирләр.

Бир чох оксидләшмә, парчаланма, һалокенләшмә вә полимерләшмә реаксијалары зәнчирвари механизмлә - сәрбәст радикалларын, атомларын вә ионларын иштиракы илә мүтәмади тәкрар олунан елементар реаксијалар шәклиндә кедирләр. Истәнилән зәнчирвари реаксијада үч мәрһәләни ајырмаг олар: 1) зәнчирин јаранмасы, 2) зәнчирин давамы, 3) зәнчирин гырылмасы.

Һәртәрәфли тәдгиг едилән зәнчирвари реаксијалардан бири газ фазасында кедән

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

реаксијадыр. Реаксијанын стехиометрик тәнлијинин кифајәт гәдәр садә олмасына бахмајараг реаксијанын кинетик тәнлији мүрәккәб формаја маликдир.

Реаксија ашағыдакы схем үзрә кедир:

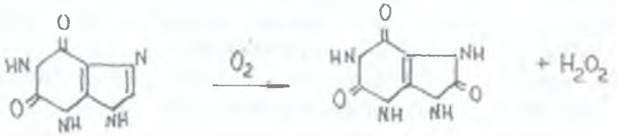
1. $Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br$ — зәнчирин јаранмасы

2. $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$
   $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ — зәнчирин давамы

3. $H + H \rightarrow H_2$
   $H + Br \rightarrow HBr$ — зәнчирин гырылмасы
   $Br + Br \rightarrow Br_2$

Чох вахт зәнчирин јаранмасы үчүн системә хүсуси маддәләр-инисиаторлар дахил едирләр. Инисиатор ролуну асанлыгла парчаланыб сәрбәст радикал верән бирләшмәләр, мәсәлән, пероксидләр вә мүхтәлиф шүаланмалар ојнајыр. Зәнчирвари реаксија о вахта гәдәр давам едир ки, актив һиссәчикләр сәрф олунуб гуртарсынлар. Зәнчирин јараимасындан гырылмасына гәдәр кедән реаксијаларын сајына зәнчирин узунлуғу дејилир. Зәнчирин гырылмасы мүхтәлиф сәбәбләрдән - системдәки кәнар маддәләрлә вә ја реаксија апарылан габын диварлары илә тоггушма нәтичәсиндә, һәмчинин актив һиссәчикләрин бир-бирилә бирләшмәси нәтичәсиндә баш верир.

Бир чох биокимјәви реаксијалар зәнчирвары механизмлә кедирләр. Чанлы организмдә сәрбәст радикалларын әсас мәнбәји ролуну тәк електрон кечиди илә мүшајиәт олунан оксидләшмә-редуксија реаксијалары ојнајыр. Ксантинин сидик туршусуна оксидләшмә просесиндә (бу просеси ксантиноксидаза ферменти апарыр) әлавә мәһсул кими һидрокен-пероксид әмәлә кәлир:



Каталаза ферменти әмәлә кәлән һидрокен-пероксиди дәрһал парчалајыр. Лакин организм гочаланда вә онун мүгавимәт габилијјәти зәифләјәндә каталаза ферментинин дә активлији азалыр вә һидрокен-пероксидин парчаланмасы башга истигамәтдә-сәрбәст радикалларын јаранмасы илә кедир. Организмдә баш верән бир чох патоложи һаллар-шүа хәстәлији, бәдхассәли шишләрин инкишафы, зәһәрли маддәләрин организмә тә'сири вә с. зәнчирвары механизмлә кедир.

5.4. Ферментләр вә онларын тә'сир механизми

Кимјәви кинетиканын ән мараглы саһәләриндән бири ферментатив катализ һесаб олунур. Ади катализаторлардан фәргли олараг ферментләр реаксијанын сүр'әтини чох кәскин (10^4-10^5 дәфә) артырыр вә јүксәк спесификлијә малик олурлар. Спесификлик ферментин јалныз конкрет субстратлар арасында кедән реаксијаны сүр'әтләндирмәк габилијјәти демәкдир.

Ферментин активлијини характеризә етмәк үчүн ферментин молекулјар активлији анлајышындан, јә'ни бир фермент молекулунун бир санијәдә чевирдији субстрат молекулларынын мигдарындан истифадә едилир. Мәсәлән, пепсин ферментинин молекулјар активлији 20-ә, амилазанынкы 300-ә, каталазанынкы 100.000-ә, холинестеразанынкы исә 300.000-ә чатыр.

Һал-һазырда 2000-дән артыг фермент мә'лумдур. Организмин бүтүн биоложи функсијаларыны - фәал һәрәкәт, бөјүмә, чохалма, тәнәффүс, һәзметмә, маддәләрин синтези вә парчаланмасы ферментләр тәрәфиндән идарә олунур. Ферментләр маддәләр мүбадиләсинин мәһсулларыны зәрәрсизләшдирир вә организмдән харич едирләр.

Сон илләрдә нәзәри вә клиник тәбабәтдә јени бир саһә-тибби ензимолокија формалашмышдыр. Бу саһә үч истигамәтдә инкишаф етдирилир:

1) ензимодиагностика-диагностика мәгсәдилә ферментләрин биоложи мајеләрдә вә тохумаларда тәдгиги;

2) ензимотерапија-ферментләрин, онларын активаторларынын вә инкибиторларынын мүаличә мәгсәдилә тәтбиги;

3) ферментләрдән хәстәликләрин патокенезинин өјрәнилмәсиндә истифадә олунмасы.

Ферментләр чанлы материјанын милјард илдән чох чәкән тәкамүл просеси нәтичәсиндә маддәләр мүбадиләсини сүр'әтләндирән катализаторлар кими мејдана кәлмишләр. Она көрә дә онларын бу гәдәр јүксәк активлијә вә спесификлијә малик олмасы, башга сөзлә онларын катализатор кими тә'сир механизми тәдгигатчылары һәмишә дүшүндүрмүшдүр.

Биокимјачыларын һесабламаларына көрә инсан организминдә 10.000-ә гәдәр мүхтәлиф кимјәви реаксијалар кедир. Бу реаксијалар һамысы ејни шәраитдә вә ејни һәчмдә кетдијиндән метаболик просесин әлавә реаксијалар һесабына позулмамасы үчүн чох јүксәк дәрәчәдә мүтәшәккиллик тәләб олунур.

Бүтүн ферментләр өз тәбиәтинә көрә зүлали маддәләрдир. Зүлаллары формал олараг 2 група бөлүрләр: фибриллјар вә глобулјар зүлаллар. Фибриллјар зүлаллар лифвари хәтти гурулуша маликдирләр. Онларын икинчи гурулушу үчүнчү гурулушла үст-үстә дүшүр. Глобулјар зүлаллар исә типик үчүнчү гурулуша малик олан шарабәнзәр вә ја еллипсоидин фырланмасыны

хатырладан макромолекуллардыр. Мараглыдыр ки, каталитик активлији јалныз глобулјар зүлаллар көстәрирләр. Индијә гәдәр бир дәнә дә олсун фибриллјар фермент ашкар едилмәмишдир.

Демәли, ферментләрин хассәләрини билмәк үчүн онлары тәшкил едән зүлалларын гурулушуну өјрәнмәк лазымдыр. Сон илләрдә апарылан көркин тәдгигатлар нәтичәсиндә 150-дән артыг фермент кристаллик шәкилдә ајрылыб тәмизләнмиш, онларла ферментин гурулушу ачыглаимышдыр. 1969-чу илдә исә кимјәви јолла илк фермент-рибонуклеаза синтез олуимушдур.

Лакин сонракы тәдгигатлар көстәрди ки, ферментләрин тә'сир механизмини ајдынлашдырмаг, онларын гурулушуну ачыгламагдан даһа мүрәккәбдир. Бунун үчүн гурулушдан башга биокимјәви реаксијаларын кииетикасыны тәдгиг етмәк вә ади кимјәви катализаторлара хас олмајан бә'зи ганунаујғунлуглары үзә чыхартмаг лазымдыр.

Ферментатив катализин мүасир нәзәријјәсинә көрә ферментләрин тә'сир механизминин әсасыны үч мүһүм амил тәшкил едир:

1) гатылыг еффекти;
2) ориентасион еффект;
3) полифунксионал катализ.

Гатылыг еффекти дејәндә ферментин реаксија мүһитиндән субстраты "тутараг" өз сәтһиндә онун гатылығыны артырмасы баша дүшүлүр. Мүхтәлиф молекулларын ферментин сәтһиндә топланараг реаксијаја асан дахил олмасы һесабына реаксијанын сүр'әти 1000 вә даһа артыг дәфә артыр.

Ферментләрин сүр'әтләндирдији бүтүн кимјәви реаксијалар ферментин актив мәркәз адланан мүәјјән саһәләриндә кедир. Бурада олан груплар мәһлулдан субстраты чәзб едәрәк она "һүчум" едир. Бу груплар зүлалын биринчи гурулушунда полипептид зәнчир бојунча пајланыб. Зүлал макромолекулу үчүнчү гурулуш әмәлә кәтирәндә һәмин груплар мүәјјән саһәдә топланараг актив мәркәз әмәлә кәтирирләр. Демәли, ферментин каталитик тә'сири билаваситә зүлалын үчүнчү гурулушу илә әлагәдардыр.

Она көрә дә зүлалын үчүнчү гурулушунун позулмасы ферментин каталитик хассәләринин итмәсинә сәбәб олур. Фибриллјар зүлалларын каталитик активлик көстәрмәмәси дә бунунла изаһ едилир.

Ферментлә гаршылыглы тә'сирдә олан субстрат молекулуна ејни заманда ферментин бир нечә групу тә'сир көстәрир. Белә полифунксионал тә'сир нәтичәсиндә ферментин ајры-ајры фрагментләри ардычыл олараг кимјәви рабитәјә "һүчум " едир вә нәтичәдә ади кимјәви реаксијаларда мүшаһидә олунмајан спесификлијә наил олур. Башга сөзлә, XIX әсрин ахырларында Е.Фишерин тәклиф етдији классик гајдаја көрә ачар гыфыла ујғун кәлдији кими һәр бир субстрат да өз ферментинә о чүр ујғун кәлмәлидир. Лакин сонракы илләрин тәдгигатлары көстәрди ки,

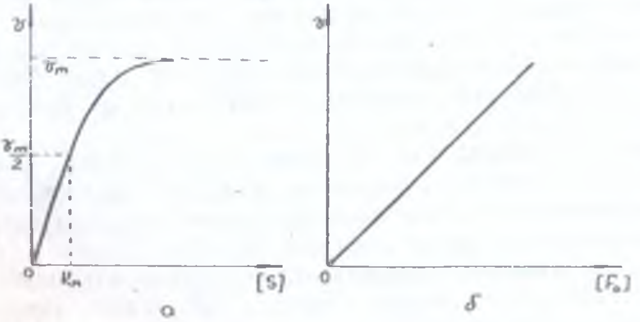
фермент субстратла гаршылыглы тә'сирдә оланда ферментин гурулушу субстрата ујғун олараг дәјишир вә реаксијанын ахырында фермент әввәлки формасыны алыр.

Ферментләр кимјәви тәкибинә вә гурулушуна көрә садә вә мүрәккәб олурлар. Садә ферментләрдә каталитик активлик јалныз зүлал молекулунун гурулушу илә әлагәдардыр. Мүрәккәб ферментләрдә исә каталитик активлијин мејдана чыхмасы үчүн зүлалдан башга гејри-зүлал характерли груплардан да олмасы тәләб олунур. Белә групларa кофактор дејилир. Кофактор ролунда метал иону вә ја мүрәккәб үзви молекул чыхыш едә биләр. Әввәлләр фермент-кофактор комплексини голофермент, кофакторсуз актив олмајан ферментин әзүнү исә апофермент адландырырдылар. Кофакторлар адәтән биокимјәви реаксијаларда електронларын, атомларын вә функсионал групларын дашыјычысы ролуну ојнајыр. Кофактор ферментин зүлал һиссәси илә мөһкәм баглы оланда простетик груп, зәиф әлагә јараданда исә кофермент адланыр. Коферменти асанлыгла, мәсәләи диализ үсулунун көмәји илә ферментдән ајырмаг мүмкүндүр.

Ферментин актив мәркәзинин гурулушунун өјрәнилмәси онлары моделләшдирмәкдә вә бунун әсасында активлији ферментләрә јахын олан синтетик катализаторларын һазырланмасында мүһүм рол ојнајыр. Ферментләри моделләшдирмәк үчүн мүһүм мәрһәләләрдән бири ферментатив реаксијаларын кинетикасынын хүсусијјәтләрнинин һәртәрәфли тәдгиг едилмәсидир.

5.5.Ферментатив реаксијаларын кинетикасы

Ферментатив реаксијаларын кинетикасыны илк дәфә тәдгиг едәнләр 1913-чү илдә Л.Михаелис вә М.Ментен олмушлар. Онлар реаксија сүр'әтинин ферментин вә субстратын гатылыгындан асылылыгыны чыхартмаг үчүн шәкил 36-да көстәрилән тәчрүби әјриләрдән истифадә етмишләр.



Шәкил 36. Ферментатив реаксијаларын сүр'әтинин субстратын (а) вә ферментин (б) гатылыгындан асылылыг әјриләри.

Шәкилдән көрүндүјү кими ферментин гатылығы артдыгча реаксијанын сүр'әти хәтти артыр. Субстратын гатылығындан асылы олараг реаксијанын сүр'әти һиперболик артараг максимал гијмәт алыр. Бу ону көстәрир ки, ферментләрдә мәһдуд сајда актив мәркәзләр вар вә онлар субстратла доландан сонра реаксијанын сүр'әти артыг дәјишмир.

Ферментатив реаксијаларын кинетик тәнлијини чыхартмаг үчүн белә бир схем тәклиф олунур ки, фермент F субстратла S бирләшәрәк фермент-субстрат комплексини FS әмәлә кәтирир вә сонра бу комплексдән фермент вә реаксијанын мәһсулу P алыныр.

Субстратын башланғыч гатылығы ферментин башланғыч гатылығындан хејли артыг олдуғундан $[S_0] > [F_0]$, гәбул етмәк олар ки, $[S] \approx [S_0]$. Ферментин исә үмуми мигдарыны

$$[F_0] = [F] + [FS] \qquad (5.28)$$

ифадәси илә көстәрмәк олар. Бурада $[F]$-ферментин сәрбәст галан мигдары, $[FS]$-ферментин фермент-субстрат комплексиндә олан мигдарыдыр.

Фермент-субстрат комплексинин диссосиасијасыны ($[FS] \to [F] + [S]$) диссосиасија сабити K_S илә характеризә етмәк олар:

$$K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[F][S]}{[FS]} = \frac{([F_0] - [FS])[S]}{[FS]} \qquad (5.29)$$

Фермент-субстрат комплексинин парчаланма сүр'әтини исә

$$v = k_2 [FS] \qquad (5.30)$$

кинетик тәнлији илә көстәрмәк олар. Ахырынчы ики тәнлији бирләшдирсәк аларыг:

$$v = \frac{k_2 [F_0][S]}{K_M + [S]} \qquad (5.31)$$

(5.31) тәнлијинә Михаелис-Ментен тәнлији дејилир. K_M сабити Михаелис сабити адланыб ашағыда көстәрилән ифадә илә тә'јин едилир.

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \qquad (5.32)$$

Физики мә'на вә өлчү ваһидинә көрә Михаелис сабити фермент молекулларынын јарысынын фермент-субстрат комплексинин тәркибиндә олан һала ујғун кәлән субстратын гатылығыны көстәрир. Башга сөзлә, $k_{-1} > k_2$ олан һалларда Михаелис сабити FS комплексинин давамлылығыны характеризә едир. K_M-ин гијмәти кичик олдугча субстрат ферментлә даһа давамлы комплекс әмәлә

көтирир, вә әксинә. Михаелис сабитииин гијмәти температурдан, рН-дан, субстратын тәбиәтиндән асылы олуб мүәјјән шәраитдә конкрет фермеит-субстрат системини характеризә едир. Адәтән Км 10^{-1}–10^{-6} М интервалында дәјишир.

Михаелис-Ментен тәнлијинин анализи көстәрир ки, субстратын гатылығы аз оланда, јә'ии $K_M >> [S]$ шәрти өдәнәндә (5.31) тәнлији ашағыдакы шәклә дүшүр:

$$v = \frac{k_2[F_0]}{K_M}[S] = \frac{v_m}{K_M}[S], \qquad (5.33)$$

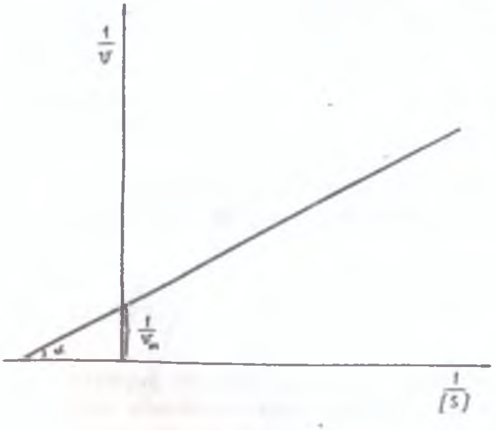
јә'ни реаксијанын сүр'әти гатылыға көрә биринчи тәртиб тәнликлә ифадә олунур. Бурада v_m-реаксијанын максимал сүр'әти олуб ферментин һамысынын фермент-субстрат комплексинин тәркибиндә олан һала, јә'ни $[F_0] = [FS]$ оланда реаксијанын сүр'әтинә ујғун кәлир.

Субстратын гатылығы чох оланда исә ($K_M << [S]$) реаксијанын тәртиби субстратын гатылығына көрә сыфырынчы тәртиб олур:

$$v = k_2 \; [F_0] = v_m \qquad (5.34)$$

Адәтән реаксијанын максимал сүр'әтиии вә Миахелис сабитини һесабламаг үчүн Михаелис-Ментен тәнлијини хәтти тәнлик формасына салырлар:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{K_M}{v_m}\frac{1}{[S]}$$



Шәкил 37. Лајнуивер вә Берк координатларында максимал сүр'әтин вә Михаелис сабитинин графики үсулла һесабланмасы.

Бу тәнлијин координатларында (она Лајнуивер вә Берк координатлары да дејилир) тәчрүби нәтичәләри $\frac{1}{v} - \frac{1}{S}$ асылылығы шәклиндә гурурлар (шәкил 37). (5.35) тәнлији y=ax+b типли тәнлик олдуғундан алынан дүз хәттин ординат охундан кәсдији парчанын узунлуғу $\frac{1}{v_m}$, онун абсисс оху илә әмәлә кәтирдији бучағын танкенси исә K_M/v_m кәмијјәтини верир.

$v_m = k_2[F_0]$ тәнлијиндә олан k_2 сабити ферментин дөвријјә әдәди адланыб, ферментин

hамысы фермент-субстрат комплексинин тәркибиндә оланда реаксија мәhсулларына чеврилән субстрат молекулларынын сајыны көстәрир. Ферментләр үчүн дөвријјә әдәди 0,5 илә 10^4 арасында дәјишир.

Елә синиф ферментләр дә вар ки, онлар Михаелис-Ментен тәнлијинә табе олмур. Мәсәлән, низамлајычы ферментләрдә реаксија сүр'әтинин субстратын гатылығындан асылылығы hипер-болик әјриләрлә дејил, S-вари әјриләрлә характеризә олунур. Бу hәмин ферментләрдә мүхтәлиф нөв актив мәркәзләрин олмасы илә әлагәдардыр. Белә ферментләри адәтән ики група бөлүрләр: hомотроп вә hетеротроп ферментләр. Һомотроп ферментләр ејни субстрат молекуллары илә бирләширләр. Һетеротроп ферментләр исә субстрат молекулу илә ејни заманда еффектор молекулла да бирләширләр. Еффектор ады алтында ферментин активлијини hәм азалдан (инкибитор) вә hәм дә артыран (активатор) маддәләр баша дүшүлүр. Әдәбијјатда бә'зән еффектор әвәзинә она еквивалент олан медиатор термининдән истифадә олунур.

Биоложи просесләрин ифадә олунмасында вә низамланмасында инкибиторлар мүhүм рол ојнајырлар. Тәбиәтдә ферментләр чох надир hалларда там күчү илә ишләјирләр, әксәр hалларда онларын күчүнүн бир hиссәси еhтијат шәклиндә сахланылыр. Бунун үчүн ферментин активлији инкибитор васитәсилә мүәјјән дәрәчәдә тормозланыр. Ферментин активлијини артырмаг лазым кәләндә hүчејрә тормозланманы азалдыр, азалтмаг үчүнсә әксинә артырыр.

Инкибиторлар о гәдәр дә бөјүк олмајан молекуллар олуб әксәр hалларда гурулушча субстрат молекулларына вә ја реаксија мәhсулларына јахын олурлар. Инкибиторун ферментин активлијинә тә'сири рәгабәт (изостерик тормозланма) вә гејри-рәгабәт (аллостерик тормозланма) јолу илә баш верир.

Биринчи hалда инкибитор гурулушча субстрата охшајыр вә ферментин актив мәркәзи илә бирләшмәк угрунда рәгабәт апарыр. Икинчи hалда исә инкибитор ферментин башга hиссәсинә бирләшәрәк фермент-субстрат комплексинин әмәлә кәлмәсинә манечилик төрәтмир, лакин ферментин ишини позмагла субстратын реаксија мәhсулларына чеврилмәсинин гаршысыны алыр.

Ферментләр максимал активлијә pH-ын кичик интервалында малик олурлар. Мәсәлән, пепсин ферменти турш, фосфатаза ферменти исә әсаси мүhитдә јүксәк активлик көстәрирләр. Бу онунла әлагәдардыр ки, ферментләр башга зүлали маддәләр кими амфолит бирләшмәләр олуб, чохлу сајда ионокен груплар сахлајырлар. Онларын нејтрал вә ја ионлашмыш формада олмалары исә мүhитин pH-ындан асылыдыр.

5.6. Фотокимјәви реаксијалар

Көрүнән ишығын вә ултрабәнөвшәји шүаларын тә'сири алтында кедән реаксијалара фотокимјәви реаксијалар дејилир. Фотокимјәви реаксијаларын әсасыны молекулларын ишыг квантыны удмасы илә

һәјәчанлаимыш һала кечмәси тәшкил едир. Истәнилән фотокимјәви реаксијаларда ики мәрһәләни ајырмаг олар: ишыг шүаларынын тә'сири нәтичәсиндә актив һиссәчикләрин јаранмасы илә кедән илкин мәрһәлә вә ишыг шүаларына еһтијач олмадан кедән сонраки гаранлыг мәрһәлә.

Фотокимјанын әсасында бир нечә ганун дурур. Гротгус ганунуна көрә јалныз маддә тәрәфиндән удулан шүаланма кимјәви реаксијаја сәбәб олур. Ејнштејн 1914-чү илдә фотокимјәви еквивалентлик гануну кәшф етмишдир. Бу гануна һәр бир удулан ишыг кванты (hv) јалныз бир молекулу активләшдирәрәк онун реаксијаја дахил олмасыны тә'мин едир.

Фотокимјәви реаксијаларын кәмијјәт көстәричиси ролуну квант чыхымы ојнајыр. Квант чыхымы реаксијаја дахил олан молекулларын сајынын (N_p) удулан ишыг квантларынын сајына (N_k) олан нисбәтини көстәрир:

$$\gamma = \frac{N_p}{N_k} \qquad (5.36)$$

Мәһлулда кедән реаксијаларын әксәријјәти үчүн $\gamma < 1$ олур ки, бу да актив һиссәчикләрин һәллeдичи молекуллары илә тоггушмасы нәтичәсиндә активлијин итирилмәси илә изаһ олунур.

Вант-Һофф фотокимјәви реаксијанын сүр'әти илә удулан ишыг енержисинин интенсивлији арасында мигдари асылылығы мүәјјән етмишдир: фотокимјәви реаксијанын сүр'әти удулан ишыг шүасынын интенсивлији, маддәнин гатылығы вә шүанын мәһлулда кечдији јолун узунлуғу илә дүз мүтәнасиб олуб, температурдан аз асылыдыр:

$$v = \gamma \frac{I_0}{h\nu}\left(1 - e^{-\varepsilon n l}\right) \qquad (5.37)$$

Бурада I_0-ишыг шүасынын башланғыч интенсивлији. ε-удманын молјар әмсалы, n-ваһид һәчмдә һәллолан маддә һиссәчикләринин мигдары, l-ишыг шүасынын кечдији јолун узунлуғудур. (5.37) тәнлијиндән көрүндүјү кими фотокимјәви реаксијанын кинетикасынын тәдгиги башлыча олараг квант чыхымынын тә'јин олунмасына кәтириб чыхарыр.

Бә'зи һалларда фотокимјәви реаксија өзбашына кетмир, онун кетмәси үчүн системдә хүсуси маддәләр олмалыдыр. Сенсебилизатор адланан бу маддәләр ишыг енержисини удуб реаксијада билаваситә иштирак едән реакентләрә верирләр. Мәсәлән, фотосинтез просесиндә сенсибилизатор ролуну хлорофил ојнајыр. Јашыл биткиләрдә гурулушлары илә фәргләнән а вә б хлорофилләр мөвчуддур. Спектрин көрүнән саһәсиндә ишығын удулмасы хлорофилдә порфирин системинин олмасы илә бағлыдыр.

Биткиләрдә хлорофил һүчејрәнин хүсуси органеллаларында-хлоропластларда јерләшмиш липопротеин мембранлары илә әлагәдардыр. Һәр бир битки һүчејрәсиидә 50-дән 200-ә гәдәр хлоропласт олур.

Кимјәви анализдә кениш истифадә олунан лүминессент анализ үсулу фотокимјәви реаксијаларын ганунаујғунлугларына әсасланыр. Вәсфи анализ һәр һансы бирләшмәнин мүәјјән рәнк вермәсинә (мәсәлән, салисил туршусу - түнд көј, кодеин - сары рәнк), мигдари анализ исә рәнкин интенсивлији илә маддәнин гатылығы арасында олан хәтти асылылыға әсасланыр.

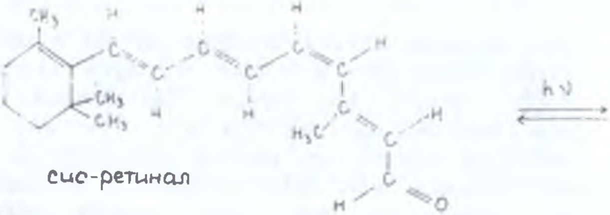
Чанлы организмдә баш верән реаксијаларын бә'зиләрини фотокимјәви реаксијалара аид етмәк олар. Јенидән анадан олмуш ушагларда тәсадүф едилән физиоложи сарылыг бә'зи тохумаларда һемоглобинин парчаланма мәһсулу олан билирубинин топланмасы илә әлагәдардыр. Билирубин зәһәрли маддәдир, онун бејиндә топланмасы инсанын һәјаты үчүн чох тәһлүкәлидир. Билирубинин зәрәрсизләшмәси гарачијәрдә кедир. Көрпә ушағын гарачијәрн илк вахтлар зәиф олдуғундан билирубин организмдә топланыб дәријә сары рәнк верир.

Тәдгигатлар көстәрмишдир ки, билирубинин ишыгда парчаланмасы фотокимјәви реаксијалара аиддир. Она көрә дә физиоложи сарылығы мүаличә етмәк үчүн көрпәјә мүәјјән доза ишыг енержиси вермәк лазымдыр. Бу заман билирубин парчаланыб суда һәлл олмајан зијансыз маддәләр верир вә онлар да асанлыгла организмдән харич олурлар.

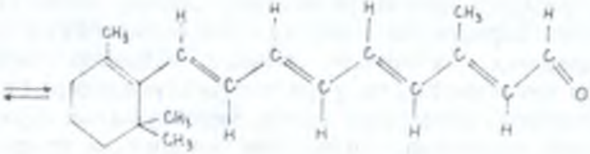
Фотокимјәви реаксијаларын ганунаујғунлугларындан көрмә просесинин механизминин изаһ олунмасында истифадә едилир. Көрмә просеси шүа енержисинин удулмасындан вә онун әсәб импулсуна чеврилмәсиндән ибарәтдир.

Фотосинтез просесиндә олдуғу кими бу һалда да биринчи мәрһәлә ишығын мүвафиг хромофор тәрәфиндән удулмасыдыр. Көрүнән ишыг үчүн хромофор ролуну А витамининин алдеһид төрәмәси вә ја ретниал ојнајыр. Көзүн торлу гишасында 100 млн.–а гәдәр чөпчүк вә 5 млн.-а гәдәр колбачыг адланан хүсуси һүчејрәләр вар. Бу һүчејрәләрлә онлары бејинлә бирләшдирән әсәб синирләри арасында синапслар вә ја бирләшдиричи саһәләр мөвчуддур.

Ретинал чөпчүк вә колбачыгларда опсин адланан зүлала бирләшмиш шәкилдә олур. Опсинин дөрд нөвү мә'лумдур. Онлардан бири чөпчүкләрдә, үчү исә колбачыгларда олур. Мүхтәлиф һүчејрәләрдә олан опсин зүлалы илә хромофорун әмәлә кәтирдији комплекс бирләшмә мүвафиг олараг родопсин вә иодопсин адланыр. Ишыг шүасынын тә'сири алтында баш верән дәјишиклик родопсиндә вә иодопсиндә ејни олуб фактики олараг хромофор група сис-транс-изомерләшмәдән ибарәтдир.



сис-ретинал



транс-ретинал

Көрмә просеси илә фотосинтезин фәрги ондан ибарәтдир ки, фотосинтездә ишыг енержиси електронун електрокимјәви градиент һесабына верилмәсинә вә АТФ молекулунун синтезинә сәрф олундуғу һалда көрмә просесиндә ишыг сис-транс-изомерләшмәнин кетмәсинә сәбәб олур.

Опсин-молекул күтләси 30.000 олан зүлалдыр. Онун дәгиг гурулушу мүәјјән едилмәсә дә мә'лумдур ки, родопсиндә 11-сис-ретиналын алдеһид групу опсиндәки лизин галығынын амин групу илә Шифф әсасы верир:

$$>C{=}O + -NH_2 \rightarrow >C{=}N- + H_2O$$

Родопсин гаранлыгда көрмәни тә'мин едир. Онун васитәсилә адамлар ағ вә гара рәнкләри бир-бириндән фәргләндирирләр. Рәнкләри бир-бириндән ајырмағы тә'мин едән исә иодопсиндир. Белә ки, иодопсинин тәркибиндә удма максимумлары 450 нм (көј рәнк), 525 нм (јашыл рәнк) вә 555 нм (сары рәнк) олан пигментләр вар. Ахырынчы пигментин һәссаслығы спектрин гырмызы һиссәсинә гәдәр сүрүшә билдијиндән гырмызы рәнкләр дә сечилир. Үмумијјәтлә, торлу гишада олан колбачыгларын һәссаслығы чөпчүкләрә нисбәтән хејли азалыр. Инсанлардан савајы приматлар, гушларын вә балыгларын бә'зи нөвләри ајры-ајры рәнкләри ајырмаг габилијјәтинә маликдирләр.

Тәбиәтдә фотокимјәви реаксијанын әкси олан просесләрә дә тәсадүф едилир. Бә'зи кимјәви реаксијалар нәтичәсиндә ишыгланма мүшаһидә олунур ки, белә һадисәләрә хемилүминессенсија дејилир. Реаксија заманы аралыг бирләшмәләр әввәлчә һәјәчан–

ланмыш һала кечиб сонра флүоресценсија јолу илә өзләриндән ишыг шүасы бурахырлар. Фотосинтездән фәргли олараг бу һалда кимјәви реаксијанын енержиси ишыг енержисинә чеврилир. Ишыгланма биоложи просесләр нәтичәсиндә дә баш верә биләр (биолүминессенсија). Адәтән, белә реаксијалар оксикенин вә хүсуси ферментләрин иштиракы илә кедир.

Мәсәлән, өзүндән ишыг бурахан бөчәкләрдә биолүминессенсија АТФ, лүсиферин, молекулјар оксикен вә лүсифераза ферменти иштиракында кедир. Биолүминессенсијада истилик ајрылмадығындан она чох вахт "сојуг ишыг" да дејилир.

Биолүминессенсијанын физиоложи мә'насы чанлы аләмин тәкамүл просеси илә әлагәдардыр. Јерин атмосфериндә оксикенин мигдарынын тәдричән артмасы нәтичәсиндә анаероб организмләр өзләрини онлар үчүн токсики олан оксикендән горумаг үчүн чыхыш јолу тапмалы идиләр. Бу јоллардан бири оксикенин суја гәдәр редуксијасы вә ајрылан енержинин бә'зи молекулларын вә аралыг бирләшмәләрин һәјәчанланмасына сәрф олунмасы, сонра да шүа шәклиндә ајрылмасындан ибарәт иди. Бу механизм инди о гәдәр мүһүм рол ојнамыр, чүнки бу организмләр анаероб типдән аероб типә кечмәләри үчүн узун мүддәтли тәкамүл просеси кечмишләр. Бунунла белә ишыгланма әлавә мәһсул кими бә'зи бөчәкләрдә индијә гәдәр дә галыб башга функсијаны һәјаты кечирир, мәсәлән, бөчәкләрин бә'зи нөвләриндә чүтләшмә үчүн ишарә ролуну ојнајыр.

5.7. Радиасион реаксијалар

Чанлы организмләрин шүаланмасы атомларын ионлашмасына, молекулларын радиасион-кимјәви чеврилмәләрә мә'руз галмасына вә мүәјјән биоложи еффектә кәтириб чыхаран кимјәви вә биокимјәви реаксијаларын кетмәсинә сәбәб олур. Радиасион кимјанын ганунаујғунлугларынын өјрәнилмәси шүаланма нәтичәсиндә һүчејрә вә организмләрин зәдәләнмәсини вә мәһв олмасыны анализ етмәјә имкан верир.

Атомун тәркибиндә олан електронун енержиси мүәјјән гијмәтдән чох оланда електрон даһа јүксәк енержи сәвијјәсинә кечир вә атом һәјәчанлашмыш һалда олур. Атомун һәјәчанланмасы ишыг квантларынын вә ултрабәнөвшәји шүаларын удулмасы нәтичәсиндә дә баш верә биләр.

Електронун енержиси мүәјјән бөһран гијмәтиндән јухары оланда електрон атомдан ајрылыр вә ион чүтү әмәлә кәлир: мәнфи јүклү електрон вә мүсбәт јүклү атом галығы. Бу просес ионлашма адланыр. Атомларын ионлашмасына сәбәб олан шүаланмаја ионлашдырычы шүаланма дејилир. Белә шүаланмаја корпускулјар шүаланма - рентген вә γ-шүалары, атом һиссәчикләринин сели аиддир.

Рентген вә γ-шүаларын далға узунлуғу, инфрагырмызы, көрүнән вә үлтрабәнөвшәји шүаларын далға узунлуғундан кичик олдуғу үчүн даһа јүксәк енержијә маликдирләр:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{5.38}$$

Рентген шүалары сүр'әтлә һәрәкәт едән електронларын рентген борусунун анодунда тормозланмасы, γ-шүалар исә атомларын радиоактив парчаланмасы нәтичәсиндә јаранырлар. Ионлашдырычы тә'сирә һәм дә α- вә β-һиссәчикләр, протонлар вә нејтронлар маликдирләр. Онлар чанлы тохумадан кечәндә атомларын ионлашмасына сәбәб олурлар.

Мүхтәлиф үзви бирләшмәләрин, о чүмләдән биополимерләрин шүаланмасы молекулларын гурулушуну нәзәрә чарпачаг дәрәчәдә дәјишдирир. Зүлалларын бөјүк дозаларда шүаланмасы онларын денатурасијасына сәбәб олур. Дезоксирибонуклеин туршуларынын шүаланмасы онларын деполимерләшмәсинә вә бунун нәтичәси кими мәһлулларын өзлүлүјүнүн азалмасына кәтириб чыхарыр. Ферментләрин шүаланмасы онларын спесифик активлијини мүәјјән реаксијалар һесабына ашағы салыр.

Һүчејрәләри шүаландыранда онларын бөлүнмәси мүвәггәти олараг тормозланыр. Тормозланма мүддәти шүаланманын дозасындан асылыдыр. Көрүнүр шүаланмыш һүчејрә бөлүнмәсинин тормозланмасы ДНТ-нин синтезинин јавашымасы илә әлагәдардыр, чүнки бөлүнмә мәрһәләсинә артыг дахил олан һүчејрәнин бөлүнмәсини дајандырмаг үчүн даһа чох дозада шүаланма тәләб олунур.

Шүаланманын тә'сири нәтичәсиндә һүчејрәнин кенетик апаратынын дәјишмәси, јә'ни мутасија баш верир. Молекулјар кенетика көстәрир ки, ДНТ зәнчириндә бир нуклеотидин башгасы илә әвәз олунмасы мутасијаја сәбәб олур. Белә реаксија үчүн исә ионлашма енержиси кифајәт едир.

Мараглыдыр ки, шүаланманын мутакен тә'сири өзүнү илк нөвбәдә һүчејрәләрин бөлүнмәси даһа јүксәк сүр'әтлә кедән органларда-онурға бејниндә, далагда, лимфатик дүјүнләрдә вә назик бағырсағын епителисиндә көстәрир.

Шүаланманын кифајәт гәдәр јүксәк дозаларында һүчејрәнин тамамилә мәһв олмасы бүтөв һүчејрә структурунун дағылмасы илә әлагәдардыр. Бу заман һүчејрә мембранларынын кечиричилији дәјишир, нүклеин туршуларынын деполимерләшмәси кәскин артыр вә һүчејрәдә кедән синтез просесләри позулур, протеолитик ферментләр сәрбәстләшәрәк һүчејрәни дағыдырлар.

Тә'сир механизминә көрә енержиси аз олан шүалар (инфрагырмызы, көрүнән вә үлтрабәнөвшәји) јүксәк енержили шүалардан хејли фәргләнир. Енержи 1 електрон-волтдан аз олан шүанын

тә’сири биоложи објектин јалныз гызмасына сәбәб олур. Ултрабәнөвшәји шүа квантларынын енержиси 3-5 ев олдугундан онлар електромагнит спектрдә көрүнән ишыг илә рентген шүалары арасында аралыг јер тутурлар. УБ-шүалар бактеријалары гырыр, лакин ејни заманда хромосомлара да тә’сир көстәрир вә бә’зи фотокимјәви реаксијаларын кетмәсинә сәбәб олур.

Һүчејрәнин мүхтәлиф кимјәви компонентләриндән зүлаллар вә нуклеин туршулары УБ-шүалары даһа интенсив удурлар. Зүлалларда хромофор ролуну әсасән тсиклик аминтуршулар - тирозин, триптофан вә нисбәтән аз дәрәчәдә фенилаланин вә систин, даһа догрусу онларын тәркибиндә олан фенол, индол вә фенил груплары ојнајыр. Дисулфид S-S рабитәсинин УБ-шүалары удмасы зәиф олса да протеинләрин фотокимјәви реаксијаларында мүһүм рол ојнајыр. УБ-шүаларын бирбаша тә’сири нәтичәсиндә зүлалларын денатурасијасы һидрокен рабитәләрнинин гырылмасы һесабына баш верир. Лакин пептид, амид вә дисулфид рабитәләрин гырылмасы да истисна олунмур.

Азотлу әсасларда (пуриинләрдә вә пиримидинләрдә) әсас хромофор

$$-\overset{|}{C}=C-\overset{|}{C}=N-$$

групу сајылыр. Пиримидинләрә нисбәтән пурин әсаслары УБ-шүаларын тә’сиринә даһа давамлыдырлар. Күман едирләр ки, нуклеин туршуларында УБ-шүаларын тә’сири алтында баш верән әсас фотокимјәви реаксија-тиминин димерләшмәсидир.

Шүа енержисинин, вә о чүмләдән УБ-шүаларын, тәбии мәнбәји ролуну күнәш ојнајыр. Күнәшин спектриндә УБ-шүаланманын енержиси кичик бир һиссә тәшкил етмәсинә бахмајараг онун тәкамүл просесиндә вә биоложи системләрин өз функсијаларыны јеринә јетирмәсиндә ролу олдугча бөјүкдүр. Јер күрәсиндә һәјатын әмәлә кәлмәсинин илкин мәрһәләләриндә ола билсин ки, УБ-шүаларын тә’сири алтында садә молекуллардан (CO_2,NH_3, N_2, H_2O) карбоһидрокенләр, аминтуршулар, карбоһидратлар әмәлә кәлмишләр.

Јер атмосферинин јухары гатларында гыса далғалы УБ-шүаларын тә’сири алтында оксикенин атом вә молекулларындан озон тәбәгәси әмәлә кәлир. Бу тәбәгәнин гыса далғалы УБ-шүалары удмасы Јер үзәриндә үзви аләмин јаранмасында мүһүм рол ојнамышдыр.

Тәкамүл просеси үчүн УБ-шүаларын бөјүк әһәмијјәти вар. Нә гәдәр ки, озон тәбәгәси јаранмамышды, макромолекулларын дәјишмәси хүсусилә интенсив кедирди. Лакин сонралар атмосферин јухары гатларында јаранан озон тәбәгәси Јер күрәсинин сәтһини гыса далғалы УБ-шүаларындан мүһафизә етмәјә башламышдыр.

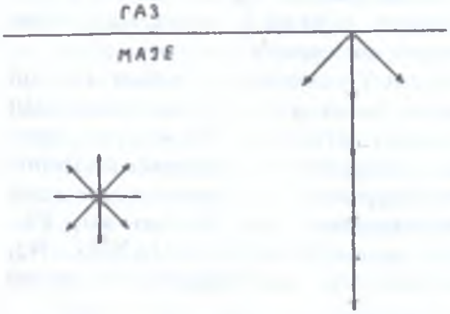
VI ФƏСИЛ

СƏТҺ ҺАДИСƏЛƏРИ ВƏ ДИСПЕРС СИСТЕМЛƏР

Фазалар сəрһəддиндə баш верəн вə маддə сəтһинин хүсусиј̌јəтлəрини əкс етдирəн һадисəлəрə сəтһ һадисəлəри дејилир. Бəрк маддəнин вə мајенин сəтһиндə олан молекуллар фəза вəзијјəти вə енеркетик һалына көрə һəчмдə олан молекуллардан фəрглəнирлəр. Фазалар сəрһəддинин хүсуси сəтһи бөјүк олдугча онун системинин хассəлəринə тə'сири дə күчлү олур. Она көрə дə фазалар сəрһəддиндə физики вə кимјəви гаршылыглы тə'сирин өјрəнилмəси атмосфер һадисəлəриндəн башламыш дəрман маддəлəринин технолокијасына гəдəр елмин мүхтəлиф саһəлəри үчүн мүһүм əһəмијјəт кəсб едир.

6.1. Сəтһ енержиси вə сəтһи kəрилмə

Биоложи системлəр һетерокен системлəр олуб, бир нечə фазадан ибарəтдир. Мајенин һəчминдə олан молекул һəр тəрəфдəн ејни тə'сирə мə'руз галыр вə нəтичəдə гаршылыглы тə'сир гүввəлəринин чəми сыфра бəрабəр олур. Молекул маје вə газ сəрһəддиндə јерлəшəндə исə фазаларын сыхлыгы мүхтəлиф олдуғундан молекула тə'сир едəн чазибə гүввəлəринин чəми сəтһə перпендикулјар истигамəтдə мајенин дахилинə јөнəлир (шəкил 38). Беләликлə, мејенин сəтһиндə олан молекуллар онлары дахилə чəзб едəн гүввəнин тə'сири алтында олурлар вə мајенин сəтһини азалтмага чалышырлар. Маје дамчыларынын күрəви форма, јə'ни минимал сəтһə малик олмаға чалышмасы да бунунла изаһ едилир.



Шəкил 38. Мајенин һəчминдə вə сəтһиндə јерлəшəн молекуллара тə"сир көстəрəн гүввəлəр

Маје сəтһинин 1 $м^2$ саһəсини тутан молекулларын мајенин дəрин лајларына чəзб едəн гүввə верилəн мајенин дахили тəзјиги адланыр. Дахили тəзјиги јарадан сəбəб мајенин һəчминдə олан молекуллар арасындакы чазибə гүввəсидир. Онун һесабына мајенин сəтһи верилəн шəраитдə минимум гијмəт алмаға чалышыр.

Мајенин сəтһини артырмаг үчүн дахили тəзјигин гүввəсини дəф етмəк вə мүəјјəн гəдəр иш көрмəк лазымдыр. Бу просес Киббс сəрбəст енержисинин (сабит температур вə тəзјигдə) артмасы илə кедир вə бу артым гијмəтчə сəтһ енержисинə бəрабəрдир.

Температур вə тəзјиг сабит оланда маје сəтһинин дəјишмəси илə Киббс сəрбəст енержисинин дəјишмəсн арасындакы олан əлагə ашағыда верилəн тəиликлə ифадə олунур:

$$dG = \sigma dS \quad (6.1)$$

Бурада dS-сəтһии сонсуз кичик дəјишмəси, σ-сəтһи кəрилмə өмсалы вə ја садəчə олараг сəтһи кəрилмəдир. (6.1) тəнлијиндəн алыныр ки,

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,P,n_j} \quad (6.2)$$

Көрүндүјү кими сəтһи кəрилмə температур, тəзјиг вə компонентлəрин молларынын сајы сабит оланда Киббс сəрбəст енержисиин фазалараасы сəтһə көрə хүсуси тəрəмəси кими тə'јин едилир. Сəтһи кəрилмəјə белə дə тə'риф вермəк олар ки, ваһид сəтһə дүшəн сəтһ енержисинə сəтһи кəрилмə дејилир вə јахуд сəтһи кəрилмə сəтһин бир ваһид артырылмасы үчүн лазым олан ишə бəрабəрдир.

Дисперс системлəрдə фазалараасы сəтһ (S) вə сəтһин Киббс енержиси (G_S) бөјүк гијмəтə маликдирлəр. Термодинамиканын икинчи ганунуна көрə системин Киббс енержиси өзбашына минимал гијмəт алмаға чалышыр. Фəрди мајелəрдə G_S-ин гијмəтинин ашағы дүшмəси əсасəн сəтһин азалмасы мəсəлəн, хырда дамчыларын бирлəшəрəк ири дамчылар əмəлə кəтирмəси һесабына, мəһлулларда исə һəм дə мајенин сəтһиндə компонентлəрин гатылығынын дəјишмəси нəтичəсиндə баш верир.

Сəтһ енержиси вə елəчə дə сəтһи кəрилмə температурдан, фазалараасы сəтһин тəбиəтиндəн, һəллолан маддəнин гатылығындан вə хассəлəриндə асылыдыр. Температур артдыгча фəрди мајелəрин һава илə сəрһəддиндə сəтһи кəрилмə хəтти олараг азалыр. Лакин сəтһи кəрилмə сəтһин там енержисинин (U_S) јалныз бир һиссəсидир. Там енержинин галан һиссəсини исə ваһид сəтһин əмəлəкəлмə истилији (q_S) тəшкил едир. Ваһид сəтһин там енержиси

$$U_s = \sigma + q_s \quad (6.3)$$

тəнлији илə верилир вə температурдан асылы олмур.

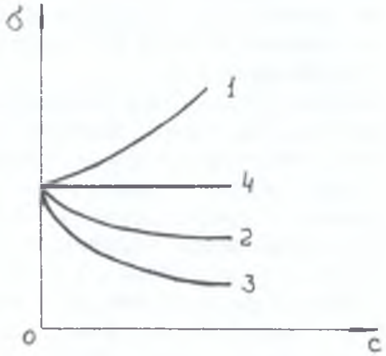
Мајелəрин сəтһи кəрилмəси мајенин полјарлығындан, јə'ни маддəнин молекулјар илишмə гүввəлəринин интенсивлијиндəн асылыдыр. Мајенин полјарлығы дипол моментиндəн, полјарлашма габилијјəтиндəн вə диелектрик нүфузлуғундан асылыдыр. Ребиндер мајенин полјарлығы (П) илə диелектрик нүфузлуғу (ε) арасында əлагəни

$$П = \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon} + 2 \quad (6.4)$$

тәнлији илә ифадә етмишдир. Мaje-мaje вә мaje-газ сәрhәдләриндә сәтhи кәрилмә фазаларын полјарлыгларынын фәрги (ΔП) илә мүәјјән едилир (Ребиндер гајдасы). Бу фәрг бөјүк олдугча hәмин сәрhәддә сәтhи кәрилмәнин дә гијмәти јүксәк олур. Сәтhи кәрилмәнин ΔП-дән асылылыгы хәтти характер дашыјыр. ΔП-нин азалмасы билаваситә тәмасда олан фазаларын хассәләринин бир-биринә јахынлашмасыны, ики фаза арасында молекуллрарасы чазибә гүввәсинин артмасыны вә бу сәбәбдән онларын гаршылыглы hәлл олмасынын јахынлашмасыны көстәрир. Бунларын hамысы сәтhи кәрилмәнин азалмасына кәтириб чыхарыр.

6.2. Сәтhи актив маддәләр

Мәhлулларын сәтhи кәрилмәси бир гајда олараг тәмиз hәллединичинин сәтhи кәрилмәсиндән фәргли олур. Сабит температурда мәhлулун сәтhи кәрилмәсинин hәллолан маддәнин гатылығындан асылылыгыны көстәрән әјриләр сәтhи кәрилмәнин изотермләри адланыр. Сәтhи кәрилмәнин гатылыга көрә төрәмәсинин ($d\sigma/dC$) ишарәси σ-нин С-дән асылылыгынын характери илә мүәјјән едилир (шәкил 39).



Шәкил 39. Сәтhи кәрилмәнин мәhлулун гатылығындан асылылыг әјриләри.

Һәлл олан маддәнин тәбиәтиндән асылы олараг hәллединичинин сәтhи кәрилмәси арта (әјри 1), азала (әјри 2,3) вә ја дәјишмәз (әјри 4) гала биләр. Һәлл олан заман фазалар сәрhәддиндә сәтhи кәрилмәни азалдан маддәләрә сәтhи актив (САМ), сәтhи кәрил–мәни артыран маддәләрә исә сәтhи инактив маддәләр СИМ) дејилир.

Сәтhи актив маддәләрә полјар вә гејри-полјар груплар сахлајан асимметрик гурулушлу үзви бирләшмәләр (спиртләр, аминләр, үзви туршулар вә с.), сәтhи инактив маддәләрә исә гејри-үзви туршулар, гәләвиләр вә дузлар аиддир. Һәлл олан маддәнин фазалар сәрhәддиндә сәтhи кәрилмәни азалтмаг габилијјәтинә сәтhи активлик дејилир. Сәтhи актив маддәләрин сәтhи кәрилмәси адәтән кичик олур. Онларын молекулларынын характерик хүсусијјәти дифил гурулуша малик олмасы, јә'ни тәркибиндә полјар груп (-OH,-NH_2,-COOH) вә гејри-полјар карбоhидрокен радикалы сахламасыдыр.

Дифил молекулларын сәтhи активлији карбоhидрокен радикалынын узунлуғундан асылыдыр. Дүкло вә Траубе гајдасына көрә

карбоһидрокен радикалынын узунлуғу бир метилен групу ($-CH_2-$) гәдәр артанда сәтһи кәрилмә 2-3,5 дәфә артыр.

Мәһлулун сәтһи кәрилмәсинин сәтһи актив маддәнин гатылығындан асылылығы Шишковски тәнлији илә ифадә олунур:

$$\sigma = \sigma_0 - B\ln(1 + AC) \qquad (6.5)$$

Бурада σ вә σ_0- мәһлулун вә һәлледичинин сәтһи кәрилмәси, В вә А - емпирик сабитләр, С-сәтһи актив маддәнин гатылығыдыр. Верилән һомоложн сыра үчүн В сабитинин гијмәти дәјишилмәз галыр. А сабити исә һәр нөвбәти һомолога кечәндә 3-3,5 дәфә артыр. Сәтһи актив маддәләрин сәтһи кәрилмәни ашағы салмасынын сәбәби онларын молекулларынын мәһлулун сәтһи илә һәчминдә гејри-бәрабәр пајланмасыдыр. Полјар груп мәһлулда, јә'ни полјар мүһитдә, карбоһидрокен радикалы исә гејри-полјар фазада јерләшәндә, башга сөзлә дифил молекуллар фазалар сәрһәддиндә топлананда, белә системин Киббс енержиси минимал олур.

Сујун сәтһини өртән назик јағ тәбәгәси сәтһи кәрилмәни азалтмагла системи даһа давамлы едир. Дәнизчиләрин гәдим вахтлардан кәмиләрдә јағ чәлләкләрини сахламасы вә фыртына заманы кәминин әтрафындакы далғаларын үстүнә јағ төкмәләри термодинамиканын икинчи ганунунунда өз изаһыны тапыр.

Липидләр ганда зүлал тәбәгәси илә өртүлмүш дамчылар шәклиндә һәрәкәт едирләр. Зүлал тәбәгәси бу дамчыларын давамлылығыны артырмагла бәрабәр, һәм дә суда һәлл олмасыны јахшылашдырыр.

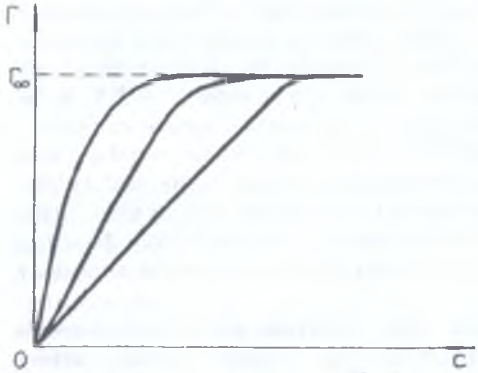
Мүәјјән маддәләрин сәтһи актив вә ја сәтһи инактив хассәләр көстәрмәси адсорбсија әсасында изаһ едилир. Адсорбсија-компонентләрин гатылығынын фазанын һәчминә нисбәтән сәтһ тәбәгәсиидә дәјишмәсинә дејилир. Адсорбсија һаднсәси мүхтәлиф фазаларын сәрһәддиндә баш верир.

Маје-һава сәрһәддиндә адсорбсијаны характеризә етмәк үчүн Киббс адсорбсијасы (Г) дејилән кәмијјәтдән истифадә едилир. Бу кәмнјјәт ваһид сәтһә ујғун кәлән һәчмә нисбәтән сәтһдә верилән компонентин молларынын нә гәдәр артыг олмасыны көстәрир. Сәтһи актив маддәләрнн су диполлары илә гаршылыглы тә'сири су молекулларынын өз арасындакы гаршылыглы тә'сирдән зәиф олдуғундан онлар мәһлул тәрәфдән итәләиир вә сәтһдә топланырлар. Бу һала мүсбәт адсорбсија (Г>О) дејилир. Сәтһи инактив маддәләр исә суда јахшы олуб су молекуллары илә даһа күчлү гаршылыглы тә'сирдә олурлар. Бу сәбәбдән онларын гатылығы мәһлулун дәрин гатларында даһа чох олур вә беләликлә мәнфи адсорбсија (Г<О) баш верир.

Адсорбсија кәмијјәти илә мәһлулун сәтһи кәрилмәси вә сәтһи актив маддәнин гатылығы арасында әлагәни Киббс мүәјјән етмишдир:

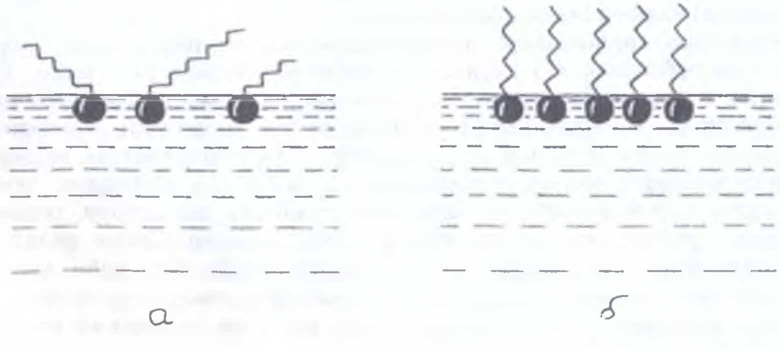
$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \qquad (6.6)$$

Киббс тәнлијиндә олаи $\Delta\sigma/\Delta C$ кәмијјәти сәтһи активлик адланыр. $\Delta\sigma/\Delta C > 0$ оланда адсорбсија мәнфи, $\Delta\sigma/\Delta C < 0$ оланда исә адсорбсија мүсбәтдир.



Шәкил 40. Г=f(С) адсорбсија изотермләри

Сабит температурда Киббс адсорбсијасынын һәлл олан маддә гатылығындан асылылығы адсорбсија изотерми адланыр. Г=f(c) асылылығынын анализи көстәрир ки, сәтһи актив маддәнин кичик гатылыгларында адсорбсија гатылыг чохалдыгча артыр, јүксәк гатылыгда максимал гијмәт ($Г_\infty$) алыр вә сонра дәјишмир (шәкил 40). Верилән һомоложи сыранын бүтүн үзвләри үчүн $Г_\infty$ ејнидир. Бу ону көстәрир ки, карбоһидрокен радикалынын узунлуғундан асылы олмајараг мәһлулун сәтһинин 1 $см^2$-дә максимал сајда јерләшән молекулларын сајы сабит кәмијјәтдир. Бурадан беле бир нәтичә чыхыр ки, сәтһи актив маддәләрин маје сәтһиндә топланмасы мономолекулјар тәбәгә алынана кими давам едир (шәкил 41). Рентгенографик тәдгигатлар сәтһ гурулушунун һәгигәтән дә белә олмасыны сүбут едир.



Шәкил 41. Сәтһи актив маддәнин гатылыгдан асылы олараг мајенин сәтһиндә јерләшмәси.

Шәкил 41-дә көстәрилән гурулуш, биоложи мембранларын моделинин јарадылмасында истифадә олунур. Мүасир тәсәввүрләрә көрә биоложи мембранларда фосфолипид молекуллары ики тәбәгә әмәлә кәтирирләр. Онларын полјар (һидрофил) учу харичә, гејри-полјар (һидрофоб) учу исә мембранын дахилинә јөнәлир. Фосфолипид молекулларынын полјар групларында фибриллјар вә глобулјар зүлаллар адсорбсија олунурлар. Мембранын күтләсинин 60-70%-ни мәһз бу зүлаллар тәшкил едир. Онлар да өз хассәләринә көрә гурулуш әмәләкәтирән вә катализатор ролуну ојнајан зүллалара бөлүнүрләр.

Чанлы организмдә олан бир чох маддәләр сәтһи актив маддәләр олуб мүхтәлиф физиоложи просесләрдә иштирак едирләр. Мәсәлән, јағларын һәзм олунмасына бөјүк тә'сир көстәрән өд туршуларынын дузлары чох кичик сәтһи кәрилмәјә малик олуб јағлар үчүн емулгатор ролуну ојнајырлар. Јағлар исә емулсија шәклиндә асан һәзм олунурлар.

Әчзачылыгла сәтһи актив маддәләрдән шамларын вә мәлһәмләрин һазырланмасында, мүхтәлиф емулсијаларын давамлылығынын артырылмасында кениш истифадә едирләр.

6.3. Сорбсија һадисәләри

Һетероген системләрин фазалар сәрһәддиндә баш верән просесләр арасында мүһүм јери сорбсија һадисәләри тутур. Сорбсија – бир маддәнин башга маддә тәрәфиндән удулмасына дејилир. Удулан маддәјә сорбат (вә ја сорбтив), удан маје вә ја бәрк маддәјә исә сорбент дејилир. Истәнилән сорбсија һадисәси фазалар сәрһәддиндә башлајыб ики чүр гуртара биләр: ја сорбат һиссәчикләри сорбентин һәчминдә пајлана биләр (абсорбсија), ја да сорбентин јалныз сәтһиндә топлана биләр (адсорбсија).

Сорбент илә сорбат арасында гаршылыглы тә'сир јалныз молекулларарасы гаршылыглы тә'сирлә мәһдудлашырса, бу просесә физики сорбсија, әкәр сорбсија кимјәви рабитәнин јаранмасы илә кедирсә она кимјәви сорбсија вә ја хемосорбсија дејилир. Физики вә кимјәви сорбсија арасында кәскин сәрһәд гојмаг мүмкүн дејил, чүнки шәраитдән асылы олараг физики сорбсија хемосорбсијаја вә ја әксинә кечә биләр.

Бәрк сорбентләрин сәтһиндә баш верән адсорбсија һадисәләри илә инсанлар өз фәалијјәтинин мүхтәлиф саһәләриндә растлашырлар. Әтраф мүһитин горунмасы үчүн мүхтәлиф газларын вә зәһәрли маддәләрин адсорбентләрлә удулмасы, гида маддәләринин (шәкәрин, спиртин, глисеринин) сафлашдырылмасы, мүхтәлиф ионитләрин вә пермутитләрин көмәјилә ичмәли сујун тәмизләнмәси вә чодлуғунун азалдылмасы, һетероген катализ, тиббдә адсорбсион терапија вә дикәр просесләр сорбсија һадисәләринә аиддирләр.

Мајеләрә нисбәтән бәрк адсорбентләрдә адсорбсијанын нәзәри анализини вермәк хејли чәтиндир, чүнки бәрк маддәләрин сәтһи көрилмәсини өлчмәк вә Киббс тәнлијиндән истифадә етмәк практики олараг мүмкүн дејил. Она көрә дә бәрк адсорбентләрдә адсорбсијаны көстәрмәк үчүн адсорбентин ваһид күтләсинә дүшән адсорбатын молларла мигдарыны көстәрирләр.

Газларын бәрк сәтһдә адсорбсијаны анализ етмәк үчүн Ленгмјур 1915-чи илдә мономолекулјар адсорбсија нәзәријјәсини вермишдир. Адсорбсија изотермининин тәнлијини чыхартмаг үчүн Ленгмјур нәзәријјәси ашағыдакы мүддәалара әсасланыр.

1. Адсорбсија тәбиәтчә кимјәви рабитәјә јахын олан гүввәләр һесабына баш верир.

2. Адсорбсија бәрк маддәнин сәтһиндә олан актив мәркәзләрдә кедир. Белә мәркәз ролуну сәтһин молекуллрарасы гүввәләрлә компенсә олунмајан саһәләри ојнајыр.

3. Адсорбентин сәтһиндә адсорбатын јалныз мономолекулјар тәбәгәси әмәлә кәлир.

4. Адсорбсијанын актив мәркәзләри енержи бахымындан јекчинсдирләр, адсорбсија олунан һиссәчикләр сәтһдә јерләрини дәјишмирләр вә бир-бирилә гаршылыглы тә'сирдә олмурлар.

5. Адсорбсија вә десорбсија просесләри бир-бирилә динамик таразлыгда олурлар.

Адсорбсија просесинин сүр'әти

$$v_{адс} = K_{адс}P(1-\theta) \quad (6.7)$$

тәнлији, десорбсија просесинин сүр'әти исә

$$v_{дес} = K_{дес}\theta \quad (6.8)$$

тәнлији илә ифадә олунур. Бурада $K_{адс}$ вә $K_{дес}$ адсорбсија вә десорбсија просесләринин сүр'әт сабити, P-газын парсиал тәзјиги, θ-сәтһин дојма дәрәчәси олуб

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (6.9)$$

нисбәти илә тә'јин едилир. Бурада Γ_∞ - адсорбентин бүтүн актив мәркәзләринин адсорбатла тутулмасына ујғун кәлир.

Систем таразлыг һалына кечәндә $v_{адс} = v_{дес}$ олдуғундан јазмаг олар ки,

$$K_{адс}P(1-\theta) = K_{дес}\theta \quad (6.10)$$

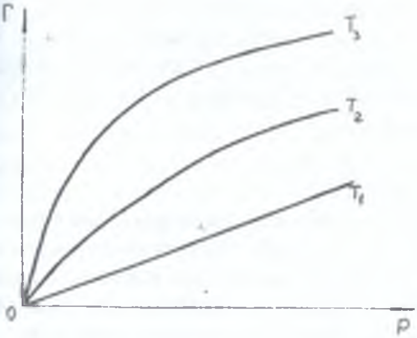
Бу тәнлији θ-ја һәлл етсәк вә нисбәтини K илә ишарә етсәк (K-ја адсорбсијанын таразлыг сабити вә ја садәчә адсорбсија сабити дејилир) сәтһин дојма дәрәчәси үчүн

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (6.11)$$

тәнлијини алмыш олуруг. (6.9) ифадәсини нәзәрә алмагла (6.11) тәнлијини ашағыда көстәрилән шәкилдә дә јазмаг олар:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{KP}{1 + KP} \qquad (6.12)$$

(6.11) вә (6.12) тәнликләрини Ленгмјурун адсорбсија изотерми адландырырлар. Онларын мүхтәлиф температурда график тәсвири шәкил 42-дә көстәрилмишдир.



Шәкил 42 Ленгмјурун адсорбсија изотермләри.

Шәкилдән көрүндүјү кими кичик тәзјигләрдә адсорбсија хәтти олараг артыр, јухары тәзјигләрдә исә адсорбсија максимал гијмәт алыр вә тәзјигин сонракы гијмәтләриндә дәјишилмәз галыр. Нәзәри чыхарылан (6.12) тәнлији адсорбсија изотерминин белә кедишини јахшы изаһ едир. Белә ки, тәзјигин кичик гијмәтләриндә $1 \gg KP$ шәрти өдәндијиндән (6.12) тәнлији $\Gamma = \Gamma_\infty KP$ шәклинә дүшүр.

Јухары тәзјигләрдә исә $KP \gg 1$ шәрти өдәндијиндән $\Gamma = \Gamma_\infty$ олур, јә'ни адсорбсијанын гијмәти тәзјигдән асылы олмур.

(6.12) тәнлијиндә олан Γ_∞ вә K кәмијјәтләри $\Gamma = f(P)$ асылылығына әсасән графики үсулла һесаблајырлар. Бу мәгсәдлә (6.12) тәнлијини хәтти формаја салырлар.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K}\frac{1}{P} \qquad (6.13)$$

Тәчрүби нәтичәләри $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{P}$ координатларында гуранда алынан дүз хәттин ординат охундан ајырдығы парча $\frac{1}{\Gamma_\infty}$ абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучағын танкенси исә $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$ кәмијјәтини верир.

Адсорбсија изотерми өз формасына көрә параболаја охшадығындан Фрејндлих, адсорбсијанын аналитик тәсвири үчүн

$$a = \beta P^{1/n} \qquad (6.14)$$

типли емпирик тәнлик тәклиф етмишдир. Бурада a-адсорбсија, јә'ни адсорбентин ваһид күтләсинә дүшән адсорбатын молларынын сајы, β вә n-исә сабитләрдир. Онлары графики үсулла тә'јин етмәк үчүн Фрејндлих тәнлијини логарифмләјирләр:

$$\lg a = \lg\beta + \frac{1}{n}\lg P \qquad (6.15)$$

Алынан тәчрүби нәтичәләр әсасында $\lg a$ - $\lg P$ асылылығыны гуруб $\lg\beta$ вә n кәмијјәтини һесаблајырлар.

Бәрк адсорбентләрин мүһүм хассәләриндән бири онун хүсуси сәтһи, јә'ни ваһид күтләјә дүшән сәтһинин саһәсидир ($S_{xүc}$). Әкәр Γ_∞ кәмијјәти вә һәр һансы газын вә јахуд сәтһи актив мадднин бир молекулунун дојмуш монотәбәгәдә тутдуғу саһә (S_0) мә'лумдурса, адсорбентин хүсуси сәтһини

$$S_{xүc} = \Gamma_\infty \; S_0 \; N_a \qquad (6.16)$$

тәнлији илә һесабламаг олар. Бурада N_a-Авогадро әдәдидир.

Адсорбсија полимолекулјар адсорбсија тәбәгәсинин алынмасы илә кедирсә, белә һалда Ленгмүјүрүн адсорбсија изотерми әвәзинә даһа мүрәккәб формалы S-ә охшар вә пилләвари адсорбсија изотермләри мүшаһидә олунур. Белә әјриләрин анализи үчүн Полјанинин потенсиал нәзәријјәсиндән вә ја Брунауер, Еммет вә Теллер (БЕТ) нәзәријјәсиндән истифадә едилир.

6.4. Мәһлуллардан адсорбсија

Бәрк чисим - мәһлул сәрһәддиндә адсорбсија үмуми чәһәтләринә көрә газын бәрк адсорбентин сәтһиндә адсорбсијасына охшајыр. Мәһлуллардан адсорбсијаны тәдгиг етмәк үчүн газын тәзјигини мәһлулун гатылығы илә әвәз едиб Ленгмјүр вә Фрејндлих тәнликләриндән истифадә етмәк олар:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{KC}{1+KC} \qquad (6.17)$$

Мәһлуллардан адсорбсија һадисәсиндә системдә үчүнчү компонентин - һәлледичинин олмасы просеси мүрәккәбләшдирир, чүнки һәлледичинин дә молекуллары бәрк сәтһдә адсорбсија олуна билдијиндән актив мәркәзләр уғрунда һәллолан маддә молекуллары илә рәгабәт апарырлар. Дикәр тәрәфдән, адсорбат вә һәлледичи молекуллары арасында мөвчуд олан гаршылыглы тә'сир дә адсорбсија просесини мүрәккәбләшдирән амилә чеврилир. Она көрә мәһлулдан адсорбсија һадисәсини нәзәрдән кечирәндә ики һалы бир-бириндән фәргләндирмәк лазымдыр: молекулјар адсорбсија (гејри-електролитләрин вә ја чох зәиф диссосиасија едән електролитләрин молекул шәклиндә адсорбсијасы) вә електролит-

ләрин адсорбсијасы (бу һалда електролит ионларындан бири адсорбсија олунур).

Молекулјар адсорбсија. Мәһлулдан адсорбсија заманы адсорбат вә һәлледичи молекуллары бир-бирилә рәгабәт апардығындан һәлледичи нә гәдәр чәтин адсорбсија олунса, адсорбат молекулларынын адсорбсијасы о гәдәр асан кедир. Дикәр тәрфдән, һәлледичи адсорбаты јахшы һәлл едәндә, адсорбсија белә мүһитдә чәтин кедир.

Бәрк адсорбентләри һидрофил вә һидрофоб олмагла ики јерә бөлүрләр. Суда јахшы исланан адсорбентләрә һидрофил (килләр, силикакел, сеолит), суда исланмајан адсорбентләрә исә һидрофоб адсорбентләр (актив көмүр, графит, талк) дејилир.

Ребиндерин тәклиф етдији фазаларын полјарлыгларынын бәрабәрләшмәси гајдасына көрә һәлл олан маддә илә һәлледичинин полјарлығы бир-бириндән нә гәдәр чох фәргләнсә һәлл олан маддәнин мәһлулдан адсорбсијасы о гәдәр асан кедир. Дифил молекуллар адсорбент-мүһит сәрһәддиндә елә адсорбсија олунурлар ки, молекулун полјар һиссәси полјар, гејри-полјар һиссәси исә гејри-полјар фазаја тәрәф јөнәлмиш олур. Бу бахымдан сәтһи актив маддәләр сулу мәһлуллардан һидрофоб адсорбентләрдә, полјарлығы аз олан һәлледичиләрдән исә һидрофил адсорбентләрдә јахшы адсорбсија олунурлар. Она көрә дә спиртләри сивуш јағларындан тәмизләјәндә көмүрдән, нефт фраксијаларыны вә јағлары гурутмаг үчүнсә килләрдән вә силикакелдән истифадә едирләр.

Мәһлулдан адсорбсијаја тә'сир едән амилләрдән бири адсорбентин мәсамәләринин өлчүсүдүр. Адсорбентин мәсамәлилији артанда кичик молекулларын мәһлулдан адсорбсијасы адәтән артыр, чүнки кичик мәсамәли адсорбентләрдә сечичилик хассәси даһа јахшы олур. Лакин белә һал о вахт мүшаһидә олунур ки, адсорбатын молекуллары өз өлчүләринә көрә мәсамәләрә дахил ола билсинләр. Адсорбатын молекуллары ири олдугда исә онлар адсорбентын дар мәсамәләринә дахил ола билмирләр, нәтичәдә исә адсорбсија зәифләјир, вә ја онун сүр'әти чох кәскин ашағы дүшүр.

Адсорбсија габилијјәти һәлл олан маддәнин тәбиәтиндән дә чох асылыдыр. Мәсәлән, молекул чәкиси артанда бә'зи молекулларын адсорбсија олуима габилијјәти дә артыр. Белә ки, молекул чәкиси јүксәк олан алкалоидләр вә бә'зи бојалар јахшы адсорбсија олунурлар.

Газларын адсорбсијасына нисбәтән мәһлулдан адсорбсија јаваш сүр'әтлә кедир, чүнки сәрһәдјаны тәбәгәдә лазыми гатылығын тә'мии едилмәси јалныз диффузија һесабына олур. Она көрә дә адсорбсија таразлығынын јаранмасыны сүр'әтләндирмәк үчүн чох вахт механики гарышдырмадан истифадә едирләр. Бөјүк молекулларын дар мәсамәли адсорбентләрдә адсорбсијасы хүсусилә

јаваш кедир, она көрә дә бу һалда таразлыг ја чох кеч јаранып, ја да үмумијјәтлә һеч јаранмыр.

Мәһлуллардан адсорбсија чанлы вә битки аләминдә баш верән бир чох физики-кимјәви просесләр үчүн мүһүм әһәмијјәтә маликдир. Ферментатив реаксијалар, маддәнин мембранлар васитәсилә һүчејрәјә дахил олмасы адәтән фазалар сәрһәддиндә адсорбсијадан башлајыр.

Мүасир мүаличә үсулларындан бири олан һемосорбсија, јә'ни мүхтәлиф адсорбентләрин көмәјилә ганын токсики маддәләрдән тәмизләнмәси молекулјар адсорбсијаја әсасланыр. Тиббдә бу үсул һемоперфузија адланыр вә бөјрәк чатышмазлығында, ағыр зәһәрләнмә заманы кениш тәтбиг олунур. Һемосорбсија просесиндә адсорбент кими хүсуси көмүр нөвләриндән, бә'зи һалларда исә ионитләрдән дә истифадә олунур.

Електролитләрин адсорбсијасы. Електролитләр мәһлулда ионлара диссосиасија етдијиндән онларын адсорбсијасы заманы һәм адсорбсион вә һәм дә електростатик гүввәләри нәзәрә алмаг лазымдыр.

Ионлар адәтән полјар адсорбентләрдә адсорбсија олунур. Ионларын адсорбсијасы јүксәк сечичиликлә сәчијјәләниб мүбадилә характери дашыјырлар. Ион адсорбсијасынын сечичилији бәрк адсорбентин сәтһиндә мүәјјән јүклү ионларын топланмасы илә әлагәдардыр.

Панет вә Фајанс гајдасына көрә кристаллик маддәнин сәтһиндә елә ионлар адсорбсија олунур ки, онлар ја кристаллик гәфәсин тәркибиндә олсунлар ја да гәфәсдәки ионлары изоморф әвәз етсинләр. Мәсәлән, KJ мәһлулунда олан AgJ кристалларынын сәтһиндә J^- ионлары адсорбсија олунур. Әкәр AgJ кристаллары $AgNO_3$ мәһлулунда олса, онда онун сәтһиндә Ag^+ ионлары адсорбсија олуначаг.

Ионларын радиусу онларын адсорбсија габилијјәтинә мүһүм тә'сир көстәрир. Валентлији ејни олан ионлар арасында радиусу ән бөјүк олан ионлар максимал адсорбсија габилијјәтинә маликдирләр. Бунун сәбәби радиусу бөјүк олан ионларын асан полјарлашмасы, јә'ни бәрк сәтһ тәрәфиндән даһа күчлү чәзб едилмәси вә һидратлашма хассәсинин нисбәтән зәиф олмасыдыр. Һидратасија үмумијјәтлә ионларын адсорбсијасына мәнфи тә'сир көтәрир, чүнки һидрат тәбәгәси електрик гаршылыглы тә'сирини хејли зәифләдир. Бир вә ики валентли ионлар үчүн адсорбсија габилијјәтинин артмасы ашағыдакы сыраларла көстәрилә биләр:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < J^- < SCN^-$$

Белə сыралара лиотроп сыра вə ја Һофмејстер сырасы дејилир.

Ионларын адсорбсија габилијјəти онларын валентлијиндəн дə асылыдыр. Ионун валентлији артдыгда онун адсорбсијасы олунма габилијјəти јүксəлир:

$$K^{+} < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$$

Əкəр адсорбентин сəтһиндə артыг мүəјјəн електролит адсорбсија олунубса, онда бу адсорбентин башга електролит мəһлулу илə тəмасы заманы адсорбентин икигат електрик тəбəгəси илə мəһлул арасына ион мүбадилəси баш верир. Мүбадилə просесиндə адсорбент мүəјјəн мигдар иону мəһлулдан адсорбсија едир вə ејни вахтда еквивалент мигдарда башга ион бəрк сəтһдəн мəһлула кечир.

Ион мүбадилəсини апаран сорбентлəрə ионитлəр дејилир. Туршу хассəси көстəрəн маддəлəр катион мүбадилəсини апардығындан катионитлəр, анион мүбадилəсини тə'мин едəн əсаси хассəли маддəлəр исə анионитлəр адланыр. Амфотер ионитлəринин тəркибиндə һəм катион һəм дə анион мүбадилəсини апаран груплар олур. Онлара мисал олараг $H^{+}SO_3^{-}$-R-$N^{+}(CH_3)_3OH^{-}$ тəркибли синтетик маддəлəри көстəрмəк олар.

Ионитлəрин əксəријјəти бəрк маддəлəрдир, лакин маје һалда олан ионитлəр дə мөвчуддур. 1935-чи илдə ион мүбадилəли гəтранлар адланан сүн'и ионитлəрин истеһсалы сəнаје мигјасында башлајандан сонра онларын мүхтəлиф мəгсəдлəр үчүн тəтбиги бөјүк вүс'əт алмышдыр. Ионитлəр чод суларын јумшалдылмасында кениш истифадə олунур. Чод суларда калсиум вə магнезиум ионларынын олмасы нəтичəсиндə сабун һəлл олмајан Са вə Mg дузлары əмəлə кəтирир, белə сабунларын исə јума габилијəти ашағы олур. Бухар мүһəррниклəриндə чод сујун ишлəнмəси диварларда əрпин топланмасына сəбəб олур, бу исə истилик кечиричилијинин азалмасына вə истилијин лазымсыз сəрфинə кəтириб чыхарыр.

Ион адсорбсијасы биоложи системлəрдə мүһүм рол ојнајыр. Торпаг күбрəлəрдə олан калиум вə аммониум ионларыны удараг өзүндə сахлајыр (бу ионлар биткилəрин гидаланмасы үчүн лазымдыр), əвəзиндə исə калсиум вə магнезиум ионларыны верир. Анионлар (мəсəлəн, Cl^{-}, SO_4^{2-}) торпаг тəрəфиндəн удулур.

Биткилəрин көклəри катион мүбадилə хассəсинə маликдирлəр. Онлар өзлəриндəн H^{+} ионларыны верəрəк əвəзиндə торпагдан катионлары удурлар.

Биоложи фəал бирлəшмəлəрдə катион мүбадилəсини карбоксил вə фосфат-груплары, анион мүбадилəсини исə зүлалларын амино-груплары тə'мин едир.

Ион мүбадилəси мембран кечиричилијиндə мүһүм рол ојнајыр. Ион дашыјычысы ролуну ојнајан зүлаллар шəраитдəн асылы олараг

Na^+,K^+,Mg^{2+},Ca^{2+} вә дикәр ионлара гаршы мүхтәлиф селективлик көстәрирләр.

Тиббдә катион мүбадиләли гәтранлар ганы консевләшдирмәк үчүн ону калсиум ионларындан тәмизләмәк мәгсәдилә истифадә олунурлар. Поливинил спирти вә поливиниилпирролидон әсасында һазырланан меје ионитләр бә'зи дәрман маддәләринин организмдә узун мүддәт јүксәк гатылыгда галмасыны тә'мии едән пролонгатор кими тәтбиг едилирләр.

6.5. Хроматографија вә онун тиббдә тәтбиги

Хроматографик анализ адсоробсија һадисәсинә әсасланыр. Хроматографија мүрәккәб газ гарышыгларынын, бухар, маје вә һәлл олан маддәләрин ајрылмасы вә анализи үчүн истифадә олунан физики кимјәви үсулдур. Хроматографија кимјада, биолокијада, тиббдә вә сәнаједә мүхтәлиф мәһсулларын тәмизләнмәсинә нәзарәт мәгсәдилә кениш тәтбиг олунур.

Хроматографик анализи 1903-чү илдә М.Свет тәклиф етмишдир. О мүшаһидә етмишдир ки, адсорбент долдурулмуш шүшә борудан анализ едиләчәк гарышыгы бураханда ајры-ајры компонентләр адсорбсија габилијјәтиндән асылы олараг мүхтәлиф ардычыллыгла десорбсија олунур. Әкәр компонентләр рәнклидирсә, онда шүшә бору бојунча рәнкли хроматограмма алыныр.

Хроматографик анализ үсулларынын тәснифаты мүхтәлиф әламәтләрә көрә верилир:

1) анализи апарылан маддәләрин агрегат һалына көрә - газ, маје вә газ-маје хроматографијасы;

2) гарышыгын компонентләрә ајрылма механизминә көрә - адсорбсион, пајлашдырычы, ион-мүбадилә, чәкдүрүчү, адсорбсион-комплексәмәләкәтиричи, кел-хроматографија вә аффин хроматографија;

3) просесин апарылма формасына көрә - бору, капилјар, кагыз үзәриндә вә назик сәтһдә хроматографија.

Һал-һазырда хроматографија мүасир физики-кимјәви тәдгигат үсулуна чevриләрәк ашагыда көстәрилән мәгсәдләр үчүн тәтбиг олунур:

1) гејри-үзви вә үзви маддәләрин мүрәккәб гарышыгларынын компонентләрә ајрылмасы;

2) маддәләрин мүхтәлиф гатышыглардан тәмизләнмәси;

3) дуру мәһлулларда олан јарарлы маддәләрин гатылашдырылмасы;

4) бә'зи бирләшмәләрин гурулушу илә адсорбсија габилијјәти арасында олан әлагә әсасында онларын молекулјар гурулушунун тә'јин едилмәси;

5) гарышыгларда компонентләрин вәсфи вә мигдари анализи.

Хроматографик просесии һансы мәгсәдлә апарылмасы бахымындан ону үч група бөлүрләр: аналитик, препаратив вә сәнаје хроматографијасы.

Хроматографик анализин јеринә јетирилмәсиндә фронтал, ашкарлајычы (елјуент) вә сыхышдырычы хроматографија үсулларындан истифадә едирләр.

Фронтал үсулда сорбент лајындан фасиләсиз олараг гарышыгы бурахырлар. Бу заман сорбент лајы бојунча зоналар јараныр, зәиф адсорбсија олунан компонент әввәлдә, ән ахырда исә башлангыч гарышыг чыхыр.

Ашкарлајычы (елјуент) үсулда бүтүн компонентләр адсорбсија олунуб гуртарандан сонра сорбент лајындан чох зәиф адсорбсија олунан һәлледичини бурахырлар. Бу һалда адсорбсија габилијјәтиндән асылы олараг компонетләр мүәјјән ардычыллыгла десорбсија олунурлар.

Сыхышдырма үсулунда ахырда јахшы адсорбсија олунан маддәни сорбент лајындан бурахырлар, о да компонентләри сорбсија габилијјәтинин азалма истигамәтиндә сорбентдән сыхышдырыб чыхарыр. Термики десорбсија да сыхышдырма үсулунун бир нөвүдүр.

Адсорбсион хроматографија. Хроматографијанын кениш јајылмыш вариантларындан бири адсорбсион хроматографијадыр. Гарышыгдакы компонентләрин бу үсулла ајрылмасы адсорбсија габилијјәтинин мүхтәлифлијинә әсасланыр. Бәрк адсорбентин сәтһиндә елә саһәләр мөвчуддур ки, онларын саһәси кәнар маддәләри өзүнә чәзб едә билир вә адсорбентин сәтһи илә мүһит арасында адсорбсија вә десорбсија мәрһәләләринин сүр'әтләринин бәрабәрлији илә характеризә олунан динамик таразлыг јараныр. Адсорбсија олунан маддә мигдарынын онун газ вә ја маје фазадакы гатылыгындан асылылыгы Һенри вә Ленгмјүр изотермләри илә ифадә едилир.

Газ хроматографијасында газ гарышыгы тә'сирсиз газ олан дашыјычынын (N_2, He) тәркибиндә бәрк адсорбент лајындан бурахылыр. Адсорбсија-десорбсија актларынын чохлу сајда тәкрар олунмасы нәтичәсиндә гарышыгын компонентләрә ајрылмасы баш верир.

Газ-маје хроматографијасында газ гарышыгынын компонентләрә ајрылмасы онларын һәрәкәтсиз маје фаза илә һәрәкәт едән газ фазасы арасында мүхтәлиф пајланмасына әсасланыр. Гарышыгын компонентләрә ајрылмасынын сәмәрәлији селектив маје фазанын вә онун, үзәриндә чөкдүрүләчәк бәрк адсорбентин дүзкүн сечилмәсиндән асылыдыр. Газларын маје фазада адсорбсијасы онларын һәмин маједә һәллолма габилијјәтиндән вә газ гарышыгындакы парсиал тәзјигиндән асылы олуб Һенри ганунуна табе олур (a=KP).

Гарышыгын компонентләрә ајрылма просеси кәмијјәтчә пајланма әмсалы (K_P), јә'ни верилән компонентин һәрәкәтсиз маје фаза

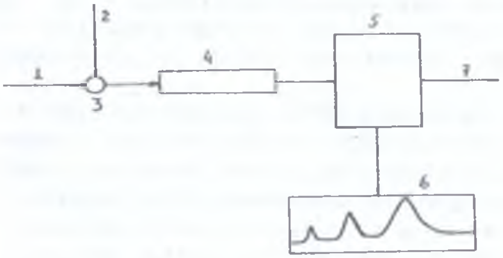
илә газ фазасындакы гатылыглары нисбәти илә характеризә олунур.

$$K_p = \frac{C_{маје}}{C_{газ}} \qquad (6.19)$$

Компонентләрин физики-кимјәви хассәләри мүхтәлиф олдуғундан пајланма әмсалы да онларын һәр бири үчүн мүхтәлиф гијмәтләрә маликдир.

Маје хроматографијада һәрәкәтсиз фаза бәрк адсорбент һәрәкәт едән фаза исә маје олур вә компонентләр бәрк фаза илә маје фазада мүхтәлиф чүр пајланырлар.

Хроматографик анализ хүсуси чиһазларын-хроматографларын көмәји илә апарылыр. Хроматографын принсипиал иш схеми шәкил 43-дә көстәрилмишдир.



Шәкил 43. Хроматографын иш схеми.
1-газ-дашыјычы, 2-нүмунә, 3-дозатор, 4-адсорбент олан бору, 5-детектор, 6-гејдедичи, 7-чыхыш.

Дозатор анализ олуначаг нүмунәнин системә дахил едилмәсинә хидмәт едир. Гарышығын компонентләрә ајрылмасы адсорбентлә долдурулмуш боруда баш верир. Детекторда сорбент лајыны кечәндән сонра гарышығын тәркибинин дәјишмәси гејд олунур. Дифференсиал детектор газ-дашыјычыда олан компонентләрин гатылығыны, интеграл детектор исә тәчрүбәнин әввәлиндән ахырына гәдәр чыхан компонентин үмуми мигдарыны гејд едир. Детекторун сигналы күчләндириләрәк хүсуси гејдедичи чиһазда хроматограмма шәклиндә јазылыр. Хроматограммада олан пикләрин һәр бири конкрет компонентә, пикин саһәси исә һәмин компонентин мигдарына ујғун кәлир.

Адсорбсион хроматографијадан тиббдә мүхтәлиф биополимерләрин мүрәккәб гарышыглардан чыхарылмасында, микроорганизмләрин вә һејвани һүчејрәләрин ајрылмасында вә тәмизлән-

мәсиндә, мүхтәлиф тәбии бирләшмәләрин анализиндә истифадә олунур.

Ион мүбадилә хроматографијасы шишмиш ионит илә мәһлул арасында ион мүбадиләси һадисәсинә әсасланыр. Ионитин һәр һансы иона гаршы һәрислији онун јүкү илә дүз, һидратлашмыш шәкилдә олан ионун радиусу илә тәрс мүтәнасибдир. Ионит кими гејри-үзви (сеолитләр, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$) вә үзви (ион-мүбадилә гәтранлары) бирләшмәләрдән истифадә едирләр. Биополимерләри ајырмаг үчүн ири мәсамәли ионитләрдән–селлүлозанын төрәмәләриндән вә полидекстранлардан истифадә олунур. Ион мүбадилә хроматографијасы мүхтәлиф ионлар үчүн ион мүбадилә таразлығынын гијмәтинин мүхтәлифлијинә әсасланыр.

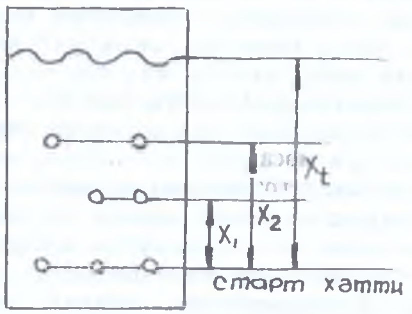
Тиббдә ион мүбадилә хроматографијасындан ган плазмасында олан зүлал фраксијаларыны, клиник анализләрдә һемоглобин препаратындан онун төрәмәләрини, аминтуршулары, витаминләри вә антибиотикләри мүхтәлиф гарышыглардан ајырмаг мәгсәдилә истифадә олунур.

Кел-хроматографијасынын иш принсипи ондан ибарәтдир ки, анализ олунан мәһлул јаваш-јаваш кел илә долдурулмуш борудан филтрасија олунур (кел-филтрасија ады да бурадан чыхмышдыр). Келин торвари гурулушу онун суда шишмәсинә имкан верир. Шишмиш кел мәсамәли гурулуша малик олдугундан диаметри кичик олан молекуллар келин дахилинә нүфуз едәрәк орада даһа чох галырлар. Диаметри бөјүк олан молекуллар исә мәсамәләрә дахил олмадығындан тез харич олунурлар.

Кел-хроматографијасы үсулу илә мүәјјән группара дахил олан бирләшмәләри ајырырлар. Белә груп бирләшмәләр молекул күтләсинә вә келин дахилиндә диффузија сүр'әтинә көрә фәргләндији үчүн онлар фраксијалара бөлүнүрләр. Кел-хроматографија ән чох биокимјада, үзви кимјада вә полимерләр кимјасында, хүсусән молекул күтләсинин тә'јининдә истифадә олунур.

Кағыз хроматографијасы 1943-чү илдә кәшф едилмиш вә аминтуршуларын ајрылмасына вә тә'јин олунмасына мүвәффәгијјәтлә тәтбиг олунмушдур. Кағыз хроматографијасы принсипчә садә вә әлверишли үсул олуб һәрәкәтсиз фаза кими филтр кағызындан вә ја хүсуси тәмизлијә вә мүәјјән хассәләрә малик олан хроматографик кағыздан истифадә едир.

Селлүлоза кағызынын мәсамәләриндә 22%-ә гәдәр су олур. Бу су бир нөв һәрәкәтсиз һәллედичи ролуну ојнајыр. Кағызын үзәринә дамыздырылан мәһлулдакы маддәләр кағызын капилјары илә мүхтәлиф сүр'әтлә һәрәкәт етдикләри үчүн бир-бириндән ләкә шәклиндә ајрылырлар. Маддәләрин кағыз үзәриндә бир-бириндән ајрылмасыны кәмијјәтчә характеризә етмәк үчүн R_f әмсалындан истифадә едилир. Бу әмсал анализ олунан мәһлулдакы маддәнин вә һәлледичинин јердәјишмә мәсафәләринин нисбәти кими мүәјјән едилир (шәкил 44).



Шәкил 44. Кағыз хроматографијасында R_f әмсалынын тә'јин едилмәси (0–старт хәттидир).

Беләликлә, R_f әмсалы верилән маддә үчүн сәчијјәви олуб, онларын тә'јининдә истифадә олунур.

Кағыз хроматографијасында анализин уғурлу апарылмасы үчүн мүһүм шәрт һәлледичинин дүзкүн сечилмәсидир. Һәлледичи вә анализ олунан маддә полјарлығына вә һидрофиллијинә көрә бир-бириндән кәскин фәргләнмәмәлидирләр, әкс һалда тәдгиг олунан маддә ја старт хәтти үстүндә галыб јерини дәјишмәјәчәк, ја да һәлледичи илә бәрабәр һәрәкәт едәчәкдир. Һәлледичини дүзкүн сечмәк үчүн ја әдәбијјатда артыг мә'лум олан нәтичәләрдән истифадә едирләр, ја да верилән систем үчүн тәчрүби јолла ән әлверишли һәлледичиләри вә ја онларын гарышығыны сечирләр.

Кағыз үзәриндә алынан ләкәләри сонра екстраксија едиб һәр һансы физики-кимјәви үсулларын көмәјилә анализ етмәк олар. Бә'зән мигдари анализ апармаг үчүн ајры-ајры ләкәләрин саһәсини өлчүр вә јахуд ләкәнин контуру илә кәсилмиш кағыз парчаларыны тәрәзидә чәкирләр.

Назик тәбәгәдә хроматографија садә вә експресс-анализ методу олдуғундан бир чох саһәләрдә кағыз хроматографијасыны сыхышдырыб чыхартмышдыр. Кағыз хроматографијасындан фәргли олараг бу үсулда тоз вә ја паста һалында олан сорбент назик тәбәгә шәклиндә шүшә вә ја металлик лөвһәнин үзәринә чәкилир. Анализин апарылма гајдасы кағыз хроматографијасында олдуғу кимидир. Сорбент кими алүминиум-оксид, силикагел, гипс вә селлүлоза истифадә олунур. Һәлледичи сечилән заман ајрылан маддәләрин һәллолма габилијјәти нәзәрә алынмалыдыр, чүнки маддәләрин ајрылмасы онларын ики маје фаза арасында пајланма әмсалларынын мүхтәлиф олмасына әсасланыр.

Клиник анализләрдә назик тәбәгәдә хромотографиједан ганда вә сидикдә олан дәрман маддәләрининн, зүлалларын, аминтуршуларын вә метаболизм мәһсулларынын тә'јинниндә истифадә олунур. Әчзачылыг сәнајесиндә назик тәбәгәдә хроматографија дәрман маддәләринин синтезинә нәзарәт едилмәсиндә, онларын тәмизлијинин вә стабиллијинин мүәјјән едилмәсиндә кениш тәтбиг олунур.

Аффин хроматографија биоложи макромолекулларын кичик молекул күтләси олан молекуллара гаршы һәрислијинә әсасланыр. Бу үсулун сәчијјәви чәһәти онун мүәјјән молекулларын тә'јининдә јүксәк сечичилик көстәрмәсидир.

6.6. Дисперс системләр һаггында үмуми мә'лумат

Һәлә XIX әсрин орталарында мүшаһидә едилмишдир ки, лимфа, ган плазмасы вә зәрдабы кими биоложи мајеләр физики-кимја нөгтеји-нәзәриндән өзләрини анормал апарыб хассәләринә көрә һәгиги мәһлуллардан кәскин фәргләнирләр. Белә мәһлуллары Т.Грем коллоидләр адландырмышдыр. Коллоид јунан сөзү олуб Kolla-јапышмаг, eidos-көрүнүш мә'насыны верир. Һал-һазырда "коллоид" ады јалныз ән'әнә характерини дашыјыр. Мүасир коллоид кимја маддәләрин дисперс вәзијјәти вә дисперс системләрдә сәтһ һадисәләри һаггында елм олуб даһа дәгиг формада дисперс системләрин физики-кимјасы адланыр.

Дисперслик, јә'ни маддәнин хырдаланма дәрәчәси (D), әсас коллоид-кимјәви характеристика сајылыб, дисперс һиссәчијин диаметринин (a) тәрс гијмәти кими тә'јин едилир:

$$D=\frac{1}{a} \qquad (6.20)$$

Һәгиги мәһлуллары әмәлә кәтирән һиссәчикләрин (молекулларын, ионларын) өлчүсү ($a<10^{-7}$ см) һәлледичи молекулларынын өлчүсүнә јахын олдуғундан дисперслик анлајышы онлара аид едилмир.

Дисперс системләрә тәкчә классик келләр вә золлар дејил, һәм дә мүхтәлиф техники суспензијалар вә емулсијалар, бојалар, тозлар, јағлар, мәсамәли маддәләр, көпүкләр, аерозоллар, тәбии дисперс системләр-нефт, көмүр, торф, торпаг, дағ сүхурлары, булуд, думан, әсәб вә әзәлә һүчејрәләри, кенләр, вируслар, еритроситләр, лимфоситләр вә с. аиддир. Коллоид кимја һиссәчикләринин өлчүсү 10^{-7}-дән 10^{-2} см-ә гәдәр олан дисперс системләри өјрәнир. Бу интервал демәк олар ки, бүтүн реал маддәләри әһатә едир.

Һәлә кечән әсрдә Ф.Селми, Т.Грем вә башгалары дисперс системләри хүсуси синиф маддәләрә-коллоидләрә аид едирдиләр. Онларын фикринчә дисперс системләр һәгиги мәһлул вермир, кристаллашмыр, диффузија вә осмос һадисәләри онларда мүшаһидә олунмур. Лакин сонракы илләрин тәдгигатлары костәрди ки, маддәнин коллоид һалы универсал характер дашыјыр. Вејмарн белә бир мүддәа ирәли сүрдү ки, коллоид маддәләр һаггында дејил, јалныз маддәнин коллоид һалы һаггында данышмаг дүзкүндүр. Һәгигәтән дә, ејни бир маддә һәллედичинин тәбиәтиндән асылы олараг һәм һәгиги вә һәм дә коллоид мәһлул верә биләр.

Коллоид һалын башлыча чәһәти сәтһ һадисәләринин һәлледичи рол ојнамасыдыр. Бәрк маддәни хырдалаjанда, jә'ни дисперслиjи артырдыгда, ваһид күтләjә дүшән хүсуси сәтһ дә артараг коллоид системләр үчүн јүзләрлә $м^2/г$ гиjмәтини алыр. Маддәләрин коллоид һала кечмәсиндә онларын хассәләриндә баш верән дәjишикликләр онун нәтичәсидир ки, коллоид һалында маддәни тәшкил едән атом вә молекулларын әксәриjјәти фазалары бир-бириндән аjыран сәтһдә јерләшир. Гејри-симметрик гүввә саһәсиндә јерләшән белә молекуллар өз енеркетик вәзијјәтинә көрә һәчмдә олан молекуллардан фәргләнирләр, чүнки јени фазаларарасы сәрһәддин әмәләкәлмә процесиндә әлагәләрин гырылмасына сәрф олунан ишин хејли һиссәси сәрбәст енержинин артығы кими сәтһдә топланыр.

Дикәр тәрәфдән, һетерокен дисперс системин гејри-мәһдуд дисперсләшдирилмәси ону һомокен молекулјар мәһлула кечирир. Бу кечид фасиләсизлик илә сычрајышын вәһдәтини әкс етдириб кәмијјәт дәјишиклијинин кејфијјәт дәјишиклијинә кечмәсинә әјани мисалдыр.

Дисперс системләрдә сәрбәст енержинин артыглыгы онларын термодинамика бахымындан давамсызлығына сәбәб олур. Сәрбәст енержинин азалмасы үчүн системдә өзбашына процесләр кедәрәк дисперслик дәрәчәсини ашағы салырлар. Белә процесләр нәтичәсиндә кимјәви тәркиб галмағла системин енеркетик характеристикасы вә коллоид-кимјәви хассәләри дәјишир. Бу хүсусијјәтләр материјанын тәкамүлүндә, онун јүксәк низамланмыш формасы олан һәјатын јаранмасында мүһүм рол ојнамышдыр. Чүнки һәјат процесләринин потенсиал имканлары рүшејмин өзүндә мөвчуддур, рүшејм исә дисперс системләрдән тәшкил олунмушдур. Демәли, материјанын коллоид сәвијјәси биолокијада молекулјар сәвијјәјә ујғун кәләрәк тәкамүл процесинин вачиб вә зәрури пилләсини тәшкил едир. Бу бахымдан дисперс системләрин өјрәнилмәси үмумијјәтлә елмин инкишафы үчүн мүһүм вә принсипиал әһәмијјәтә маликдир.

6.7. Дисперс системләрин тәснифаты

Дисперс системләрин хассәләринин мүхтәлифлији онларын јалныз бир әламәтә әсасланан тәснифатынын верилмәсини гејри-мүмкүн едир. Үч өлчүлү чисим һаггында анчаг проjексиjалар

мәчмују дүзкүн тәсәввүр вердији кими коллоид системләрин рәнкарәнклији илә әлагәдар бурада да мүхтәлиф әламәтләрә әсасланан тәсиифатлар биркә бахылмалыдыр. Белә тәснифатлар адәтән дисперслик дәрәчәсинә, агрегат һалына, гурулуша вә фазалараарасы гарышыглыгы тә'сирә әсасланыр.

1. Дисперслик әламәтинә көрә тәснифат дисперс системләри һиссәчикләринин өлчүсү 10^{-4}-10^{-2}см олан кобуд-дисперс вә өлчүсү 10^{-7}-10^{-5}см олан коллоид-дисперс системләрә бөлүр. Бу системләр бир-бириндән һәм дә оиунла фәргләнирләр ки, кобуд-дисперс системләрдә (буланыг сулар, суспензијалар, емулсијалар) дисперс фазанын һиссәчикләри чазибә саһәсиндә чөкүрләр, кағыз филтрдән кечмирләр вә ади микроскопда көрүнүрләр. Коллоид-дисперс системләр исә (онлара јүксәк-дисперс системләр дә дејилир) ади филтрдән кечирләр (јалныз селлофан вә пергамент кими филтрләр онлары сахлајыр), практики олараг чөкмүрләр вә оптики микроскопда көрүнмүрләр. Јүксәк-дисперс системләрә фибриллјар гурулушлу маддәләр, тәбии вә сүн'и лифләр, әсәб вә әзәлә һүчејрәләри, вируслар вә с. аиддир. Мәсәлән, инсан ганында еритроситләрин өлчүсү $7 \cdot 10^{-4}$ см, бағырсаг чөпүнүн-$3 \cdot 10^{-4}$ см, грип вирусунун вә гликокен молекулунун өлчүсү исә $1 \cdot 10^{-5}$см-дир.

2. Агрегат һалына көрә олан тәснифат дисперс фазанын вә дисперсион мүһитин агрегат һалындан асылы олараг бүтүн дисперс системләри 9 типә бөлүр. Онлары гыса шәкилдә көстәрмәк үчүн сурәтдә дисперс фазаны, мәхрәчдә исә дисперсион мүһити көстәрирләр (чәдвәл 6).

Чәдвәл 6

Дисперс системләрин нөвләри

№	Дисперс фаза	Дисперсион мүһит	Ишарә	Системин нөву	Бә'зи мисаллар
1	2	3	4	5	6
1	Бәрк	Маје	Б/М	Золлар, суспензијалар	Буланыг сулар, бактеријалар,
2	Маје	Маје	М/М	Емулсијалар	Сүд, нефт, јағлар
3	Газ	Маје	Г/М	Көпүкләр	Сабун көпүјү
4	Бәрк	Бәрк	Б/Б	Бәрк мәһлуллар	Минераллар, бә'зи хәлитәләр
5	Маје	Бәрк	М/Б	Келләр, мәсамәли чисимләр, капилјар системләр	Торпаг, нәм сухурлар, адсорбентләр

1	2	3	4	5	6
6	Газ	Бәрк	Г/Б	Ксереокелләр, мәсамәли вә капиллјар системләр	Актив көмүр, силикакел, пемза
7	Бәрк	Газ	Б/Г	Аерозоллар (түстү, тоз)	Түтүн түстүсү, көмүр тозу
8	Маје	Газ	М/Г	Аерозоллар (думан)	Думан, булуд
9	Газ	Газ	Г/Г	Сыхлыгы флуктасија едән системләр	Јерин атмосфери

Дисперс системләрин јаранмасы үчүн вачиб шәрт дисперс фазанын дисперсион мүһитдә мәһдуд һәлл олмасыдыр. Она көрә газларын бир-бириндә гејри-мәһдуд һәлл олмасы нәтичәсиндә Г/Г системләри агрегат һалына көрә, верилән тәснифатда бир гајда олараг иштирак етмирләр. Лакин нәзәрә алмаг лазымдыр ки, һомокен газ мүһитиндә сыхлығын флуктасијасы нәтичәсиндә заманча мәһдуд олан вә дисперс фаза хассәләри көстәрән һетерокен гурумлар јарана биләр. Реал кристалларда олан дефектләр дә дисперс фаза ролуну ојнајыр вә бәрк чисмләрин физикасында дефектләрин коллоид-кимјәви хассәләриндән кениш истифадә едилир. Тәмиз мајеләрин ассосиатлар вә маје кристаллар әмәлә кәтирмәси јахшы мә'лумдур. Бир сөзлә, инди елә бир реал чисим тәсәввүр етмәк чәтиндир ки, о дисперс системләрин хассәләринә вә нишанәләринә малик олмасын.

3. Гурулуша көрә дисперс системләри ики синфә бөлүнүрләр: сәрбәст дисперс системләр (дисперс фазанын һиссәчикләри бир-бирилә әлагәдар дејил вә сәрбәст һәрәкәт едә билирләр) вә бағлы дисперс системләр (фазаларын бири дикәринә гурулушча бәркидилдијиндән сәрбәст һәрәкәт едә билмирләр). Биринчи синфә суспензијалар, емулсијалар вә золлар, икинчи синфә исә капилјар-мәсамәли чисимләр (адсорбентләр), мембранлар (маје вә газлары өзүндән бурахан назик полимер тәбәгәләри), келләр вә бәрк мәһлуллар аиддир.

4. Фазалараросы гаршылыглы тә'сирә көрә дисперс системләр лиофил вә ја лиофоб олурлар. Биринчи һалда дисперс фаза илә дисперсион мүһит арасында молекуллараросы гаршылыглы тә'сир күчлү, икинчи һалда исә зәиф олур. Белә гаршылыглы тә'сир нәтичәсиндә дисперс фаза һиссәчикләри әтрафында дисперсион мүһит һиссәчикләриндән ибарәт олан солват тәбәгәси (мүһит су

оланда һидрат тәбәгәси) әмәлә кәлир вә бу просес ади мәһлулларда олдуғу кими солватлашма (һидратлашма) адланыр.

Лиофил системләр термодинамика бахымындан давамлыдырлар ($\Delta G<O$) вә өзбашына конденсләшмәјә мә'руз галмырлар. Бу о вахт мүмкүн олур ки, сәтһин бөјүмәси нәтичәсиндә сәрбәст енержинин артымы солватлашма һесабына енталпијанын азалмасы вә ентропијанын артмасы илә компенсә олунсун. Мәсәлән, сабун вә бә'зи килләр (мәсәлән, бентонит) суда өзбашына јајылырлар. Елә полимерләр вар ки, онлар мүәјјән һәллედичиләрдә ајры-ајры макромолекуллар әмәлә кәләнә гәдәр һәлл олурлар. Бу бахымдан дисперсләшмәси өзбашына кетмәјән системләри лиофоб системләр адландырмаг олар.

Молекул күтләси јүксәк олан полимерләр вә онларын мәһлуллары коллоид-кимјәви тәснифатда хүсуси јер тутурлар. Полимер мәһлуллары маһијјәтчә һәгиги молекулјар мәһлуллар олмагла бәрабәр һәм дә коллоид һала хас олан бир чох хассәләрә маликдирләр. Онлар һәлледичидә һәлл оланда макромолекуллара гәдәр дисперсләшәрәк һомокен, бирфазалы вә давамлы системләр әмәлә кәтирирләр. Принсипчә бу мәһлуллар һәгиги мәһлуллардан сечилмирләр, лакин макромолекулларын өлчүсү бөјүк олуб коллоид һиссәчикләрин өлчүсүнә јахынлашдығындан бир сыра хассәләрә көрә (мәсәлән, диффузија, оптики вә електрик хассәләри, јени гурулуш әмәлә кәтирмәк мејли) һәгиги мәһлуллара нисбәтән коллоид системләрә даһа јахындырлар. Полимер мәһлуллары өзләриндә һәм һәгиги мәһлулларын вә һәм дә коллоид системләрин хассәләрини чәмләшдирдијиндән онлара молекулјар-коллоидләр ады верилмишдир. Һомокен систем олан молекулјар коллоидләрдән фәргли олараг һиссәчикләрин атом вә молекул јығымындан ибарәт олан вә мүһитдән һәр һансы сәрһәдлә ајрылан јүксәк дисперс һетерокен системләр суспензоидләр адланыр. Дисперс системләрин бу әламәтә көрә ики синфә: молекулјар коллоидләрә вә суспензоидләрә бөлүнмәсинә фаза мүхтәлифлијинә әсасланан тәснифат кими дә бахмаг олар.

6.8. Дисперс системләрин алынма вә тәмизләнмә үсуллары

Јүксәк дисперс коллоид системләри ја кобуд дисперс системин һиссәчикләрини хырдаламагла (дисперсләшмә), ја да молекуллары, атомлары вә ионлары бирләшдирәрәк онлары коллоид һиссәчикләрә чевирмәк (конденсләшмә) јолу илә алмаг олар. Бу ики үсул арасында принсипиал фәрг ондан ибарәтдир ки, дисперсләшмә просесиндә һиссәчикләрин хүсуси сәтһи вә демәли сәтһин сәрбәст енержиси артыр, конденсләшмә просесиндә исә системин енержиси азалыр. Она көрә дә конденсләшмә үсулу енеркетика бахымындан даһа әлверишли үсулдур.

Конденслəшмə үсулу. Белə гəбул едилмишдир ки, конденслəшмə нəтичəсиндə коллоид системлəрин əмəлə кəлмəси маһијјəт е'тибарилə кристаллашма просесинə, коллоид һиссəчиклəр исə чох кичик өлчүлү кристаллитлəрə ујғун кəлир. Кристаллитлəрин јаранмасы ики мəрһəлəдə кедир:

1) ифрат дојмуш мəһлулда кристаллик рүшејмлəрин (кристаллашма мəркəзинин) јаранмасы (рүшејм дедикдə мүһит илə таразлыгда олан јени фазанын минимал мигдары баша дүшүлүр);

2) рүшејмлəрин бөјүмəси нəтичəсиндə кристаллитлəрин əмəлə кəлмəси.

Биринчи мəрһəлəнин сүр'əти (u_1) мəһлулун ифрат дојма дəрəчəсилə мүтəнасиб олуб, ашағыда кəстəрилəн тəнликлə ифадə олунур:

$$u_1 = k\frac{C_u - C_n}{C_u} \qquad (6.21)$$

Бурада k-мүтəнасиблик əмсалы, C_n вə C_u-дојмуш вə ифрат дојмуш мəһлулларын гатылығыдыр.

Јени фазанын рүшејмлəри ифрат дојма дəрəчəси јүксəк олан һалларда əмəлə кəлə билирлəр, чүнки јалныз белə оланда нисбəтəн ири рүшејмлəрин јаранмасынын статистик еһтималы даһа чох олур.

Микрокристаллик коллоид һиссəчиклəрин јаранма просесинə метастабил фазанын стабил фазаја кечиди кими бахмаг олар. Просес системин сəрбəст енержисинин азалмасы илə кетдијиндəн тəкчə рүшејмин əмəлəкəлмə мəрһəлəсинин чыхандан сонра галан просес өзбашына кедир. Метастабил фазанын стабил фазаја кечмəси үчүн системдə кифајəт гəдəр кристал рүшејмлəр олмалыдыр. Лакин чохлу сајда рүшејмлəрин əмəлə кəлмəси үчүн мүəјјəн гəдəр енержи тəлəб олунур ки, бу да стабил вə метастабил фазалар арасында јени сəтһин јаранмасына сəрф олунур. Рүшејмин əмəлəкəлмə мəрһəлəси сəрбəст енержинин артмасы илə кетдијиндəн системдə əмəлə кəлəн рүшејмлəрин өлчүсү мүəјјəн бир гијмəт алана гəдəр просес өзбашына кетмир. Рүшејмлəр мүəјјəн өлчүјə чатандан сонра јени фазанын јаранмасы өзбашына ахыра чатыр.

Системдə əввəлчəдəн дахил едилмиш вə ја јад рүшејмлəр олан һалда вəзијјəт тамамилə дəјишир. Бу һалда конденслəшмə просесинин фазалараралсы сəтһдə асан кетмəси һесабына системдə јени фазанын јаранма еһтималы хејли артыр.

Коллоид системлəрин алынмасында икинчи мəрһəлə кристаллик рүшејмлəрин бөјүмəсидир. Бу мəрһəлə илкин рүшејмлəрин үзəринə ифрат дојмуш мəһлулдан маддəнин чөкмəси нəтичəсиндə кедир. Кристалларын бөјүмə сүр'əтини (u_2) ашағыда верилəн тəнликлə кəстəрмəк олар:

$$u_2 = \frac{Ds}{\delta}(C_u - C_n) \qquad (6.22)$$

Бурада D - диффузија әмсалы, S - кристаллын сәтһи, δ - диффузија кедән мәһлул тәбәгәсинин галынлығыдыр.

Коллоид мәһлулларын алынмасында вачиб шәрт ондан ибарәтдир ки, рүшејмләрин әмәләкәлмә сүр'әти u_1 мүмкүн гәдәр бөјүк, кристалларын бөјүмә сүр'әти u_2 исә кичик олсун. Чүнки јалныз белә олан һалда коллоид һиссәчикләр алыныр, әкс һалда исә нисбәтән аз сајда, лакин ири өлчүлү кристаллар алыныр.

Коллоид мәһлуллары алмаг үчүн физики вә кимјәви конденсләшмә үсулларындан истифадә едирләр. Физики үсуллардан ән мүһүмләри бухарын конденсләшмәси вә һәлледичинин әвәз едилмәсидир. Биринчи үсула мисал олараг думанын әмәлә кәлмәсини көстәрмәк олар. Системин параметрләри дәјишәндә, хүсусән температур ашағы дүшәндә, бухарын тәзјиги маје үзәриндәки бухарын таразлыг тәзјигиндән чох ола биләр. Газ фазасында јени маје фазасы јарандығындан систем һетерокен тип олур вә думан әмәлә кәлмәјә башлајыр. Фосфор анһидридинин, синк оксидинин вә башга маддәләрин бухарларыны белә сојутмагла маскалајычы аерозоллар алырлар. Туфан, долу вә човғунла мүбаризә апармаг үчүн вә сүн'и јағыш јағдырмаг үчүн булудларда конденсләшмә мәркәзләри јаратмаг лазым кәлир. Бу мәгсәдлә аерозоллардан истифадә едирләр. Булудла гарышан хырда аерозол һиссәчикләри конденсләшмә мәркәзи ролуну ојнајыр вә кобуд дисперс системләрин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Һәлледичинин әвәз едилмәси үсулунда дисперсион мүһитин тәркибини дәјиширләр. Мәсәлән, күкүрдүн етил спиртиндә мәһлулуна чох мигдарда су әлавә едәндә алынан су-спирт мәһлулу күкүрдә көрә ифрат дојмуш олур. Ифрат дојма күкүрд молекулларынын бирләшәрәк јени дисперс фазанын-коллоид һиссәчикләрин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Кимјәви конденсләшмә үсулунда дисперс фаза кимјәви реаксија нәтичәсиндә әмәлә кәлир. Демәли, јени фазанын әмәлә кәлмәси илә кедән истәнилән кимјәви реаксија коллоид мәһлулун алынма мәнбәји ола биләр. Аналитик кимјадан јахшы мә'лум олан бариум сулфат вә күмүш хлорид чөкүнтүләринин алынма реаксијалары мүәјјән шәраитдә әввәлчә азча буланыг олан золлар верир, сонра исә чөкүнтү шәклиндә чөкүрләр.

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

Дәмир һидрокарбонатын оксидләшмәси вә һидролизи просесләри тәбиәтдә кениш јајылмышдыр. Һидротермал суларда һәлл олан

дәмир һидрокарбонат јердән чыханда ашағыдакы реаксијаја мә‘руз галыр:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$

Алынан дәмир һидроксидин золу тәбии сулара гырмызымтыл-гонур рәнк верир вә торпағын алт гатларында гонур рәнкли чөкүнтүләрин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Дисперсләшмә үсулу. Дисперсләшмә дедикдә бәрк вә маје чисимләрин тә’сирсиз мүһитдә хырдаланмасы нәтичәсиндә дисперслијин кәскин артмасы вә фазаларарасы сәтһи бөјүк олан дисперс системин јаранмасы баша дүшүлүр. Конденсләшмәдән фәргли олараг дисперсләшмә өзбашына кетмир, бунун үчүн молекулларарасы гүввәләри дәф етмәк, јә’ни мүәјјән гәдәр иш көрмәк лазымдыр. Дисперсләшмә просесләри тәбиәтдә вә сәнаједә кениш јајылмышлар. Тәбиәтдә бәрк сүхурларын сујун вә күләјин тә‘сириндән алынмасы вә хырдаланмасы, сәнаједә полимер вә бојалар үчүн долдуручу кими ишләнән јүксәк дисперс тозларын алынмасы, фајдалы газынтыларын хырдаланмасы буна мисалдыр.

Бәрк чисимләри хырдаламаг үчүн һәвәнкдән вә мүхтәлиф конструксијалы дәјирманлардан (күрәви дәјирман, вибродәјирман вә с.) истифдә едилир. Дисперслији даһа јүксәк олан бәрк вә маје материаллары коллоид дәјирманларда алырлар. Онларын иш принсипи фырланан дискләр арасындакы енсиз фазада јаранан мәркәздәнгачма гүввәсинин дағыдычы тә’сири алтында бәрк чисмин һиссәчикләринин хырдаланмасына әсасланыр.

Һал-һазырда кениш тәтбиг олунан ултрасәс үсулунда да дисперсләшмә дағыдычы тә‘сирин јаранмасы һесабына баш верир. Маједән сәс далғасы кечәндә јерләрдә сыхылма вә кенишләнмә просесләринин нөвбәләшмәси вә ја маједә һәлл олан газла долан бошлугларын јаранмасы вә јох олмасы һесабына бә’зи јерләрдә чох кичик заман дахилиндә (10^{-4}-10^{-5} сан) тәзјигин кәскин дәјишмәси нәинки мајеләрдә, һәтта бәрк маддәләрдә белә молекулларарасы гүввәләрин гырылмасына сәбәб олур. Көврәк металларын вә әринтиләрин органозоллары, күкүрдүн һидрозолу, кипс, графит вә мүхтәлиф полимер золлары бу јолла алыныр.

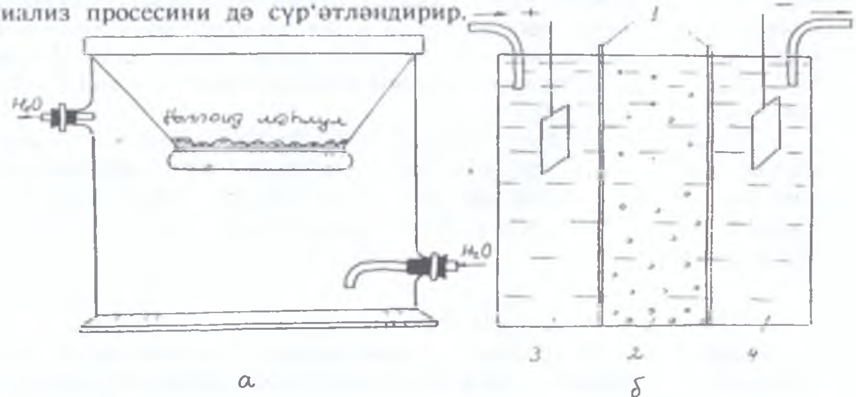
Бәрк минералларын вә металларын суда золуну алмаг үчүн Бредигин електрик үсулундан истифадә едирләр. Ики електрод арасындакы маје фазада јүксәк кәркинликли гығылчымларын вә ја волта гөвсүнүн тә‘сири алтында ајры-ајры јерләрдә тәзјиг кәскин дәјишир вә нәтичәдә дисперсләшмә просеси баш верир.

Тәчрүбә көстәрир ки, бә‘зи һалларда маје мүһитдә олан бәрк чисим вә ја маје өзбашына дисперсләшәрәк ики фазалы, лакин термодинамики давамлы коллоид вә микроһетерокен системләр әмәлә кәтирирләр. Белә системләрдә дисперс фаза илә дисперсион мүһит арасында гаршылыглы тә‘сир күчлү олдуғундан Ребиндер онлары лиофил коллоид системләр адландырмағы тәклиф етмиш-

дир. Тәркибиндә 10-40% сабун вә ја сабунабәнзәр сәтһи актив маддәләр олан карбоһидрокенләрин суда мәһлулу лиофил коллоид системләрә адид олуб, узун мүддәт дәјишмәз галырлар.

Коллоид системләрин тәмизләнмәси. Мүхтәлиф үсулларла алынан коллоид мәһлулларда чох вахт мүхтәлиф гатышыглар-молекуллар вә ионлар олур. Мәсәлән, күмүш јодид золуну күмүш нитратла калиум јодидин гаршылыглы тә'сириндән аланда золда хејли мигдарда калиум вә нитрат ионлары алыныр. Јад електролитләр коллоид системин давамлылығыны азалтдығындан золлары онлардан тәмизләмәк лазым кәлир.

Тәмизләмә үсуллары арасында мүһүмү вә кениш јајыланы Т.Гремин тәклиф етдији диализ үсулудур (шәкил 45). Ән садә диализатор јарым нүфуз етдирән мембрандан һазырланан вә ичәрисннә тәмизләнәчәк мәһлул төкүлмүш кисәдир. Пергаментдән, селлофандан вә ја керамик филтрдән һазырланмыш кисә тәмиз һәллединнин ичәрисинә салыныр. Дисперс фазанын һиссәчикләри кисәнин ичәрисиндә галыр, електролитләр вә ја молекулјар компонентләр исә мембрандан харичи мәһлула кечирләр. Гатылыг градиентини сахламаг мәгсәдилә харичи һәлледичини вахташыры дәјиширләр. Диализ адәтән бир нечә күн чәкир, температурун галхмасы диффузија сүр'әтинин артмасы һесабына диализ просесини дә сүр'әтләндирир.



Шәкил 45. Диализаторун (а) вә електродиализаторун (б) схеми.
1 - јарым нүфуз етдирән мембран; 2 - коллоид мәһлул; 3,4 - һәлледичи.

Диализи бә'зән дикәр тәмизләмә үсулу олан ултрафилтрасија илә бирләшдирирләр, башга сөзлә диализи дахили камерада тәзјиг јаратмагла апарырлар. "Сүн'и бөјрәк" адланан чиһаз бу принсипә әсасланыр: хәстәнин ган дөвраны системинә гошулан чиһазда пулсасија едән насос васитәсилә ган, тәзјиг алтында ики мембран арасындакы фәзадан кечир. Мембранлар харичи тәрәфдән физиоложи мәһлул илә јујулур вә онларын сәтһи бөјүк олдуғундан аз заман әрзиндә ган сидик чөвһәриндән, креатиндән вә башга бирләшмәләрдән тәмизләнир.

Коллоид мәһлуллары електролитләрдән тәмизләјәндә харичи електрик саһәсинин јарадылмасы диализи хеј̆ли сүр'әтләндирир. Бу просес електродиализ адланыр (шәкил 45 б) вә дәниз, чај, көл суларынын дузсузлашдырылмасында, тулланты суларынын вә вакциналарын тәмизләнмәсиндә кениш истифадә олунур.

6.9. Дисперс системләрин молекулјар-кинетик хассәләри

Молекулјар-кинетик нәзәријјә молекулларын өзбашына һәрәкәт ганунауј̆ғунлугларыны өјрәнир. Һәгиги мәһлуллар үчүн хас олан коллигатив хассәләр (диффузија, осмос) коллоид мәһлуллар үчүн дә сәчијјәви олуб, јалныз кәмијјәт бахымындан фәргләнирләр. Бунунла јанашы һәгиги мәһлулларда мүшаһидә олунмајан бә'зи һадисәләр, мәсәлән, Броун һәрәкәти вә седиментасион-диффузија таразлығы јалныз коллоид мәһлуллар үчүн характерикдир. Үмумијјәтлә, дисперс системләрин бүтүн молекулјар-кинетик хассәләри дисперс фаза һиссәчикләринин дисперслик дәрәчәсинин функсијасыдыр.

Броун һәрәкәти. Дисперс һиссәчикләрин низамсыз истилик һәрәкәтинә Броун һәрәкәти дејилир. Һәлә XIX әсрин әввәлләриндә белә бир мүлаһизә ирәли сүрүлмүшдүр ки, Броун һәрәкәти молекулјар-кинетик тәбиәтлидир, јә'ни дисперс фаза һиссәчикләринин дисперсион мүһитдә истилик һәрәкәтинин нәтичәсидир. Бу мүлаһизәнин доғрулуғу сонракы илләрдә апарылан тәдгигатлар нәтичәсиндә сүбут олунду.

Ен̆штејнин статистик нәзәријјәсиндә Броун һәрәкәтини характеризә етмәк үчүн Т заманда һиссәчикләрин орта јердәјишмәсини көстәрән Δx кәмијјәтиндән истифадә едилир. Ејнштејн көстәрмишдир ки, Δx кәмијјәти диффузија әмсалынын квадрат көкү илә дүз мүтәнасибдир:

$$\Delta x = \sqrt{2DT} \tag{6.32}$$

Диффузија. Системдәки һиссәчикләрин низамсыз истилик һәрәкәти нәтичәсиндә дисперсләшдирилмиш маддә гатылығынын мәһлулун бүтүн һәчминдә өзбашына бәрабәрләшмәси просесинә диффузија дејилир. Коллоид һиссәчикләрин күтләси бөјүк олдуғундан онларын диффузија сүр'әти молекул вә ионларын диффузија сүр'әтиндән аздыр. Һәгиги вә коллоид мәһлуллар үчүн диффузија просесинин ганунауј̆ғунлуглары Фик ганунлары илә мүәјјән едилир.

Фикин I ганунуна көрә диффузија едән маддәнин мигдары (m) диффузијанын баш вердији саһәнин ен кәсији (S), гатылығын градиенти ($\frac{\Delta c}{\Delta x}$) вә диффузија мүддәти ($\tau$) илә дүз мүтәнасибдир:

$$m = -DS\frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot \tau \qquad (6.33)$$

Бурада D диффузија әмсалы адланыр.

Фикин II ганунуна көрә диффузија нәтичәсиндә маддәнин топланма сүр'әти гатылыг градиентинин икинчи тәртиб төрәмәсинин функсијасыдыр:

$$\frac{dm}{d\tau} = D\frac{d^2c}{d^2x} \qquad (6.34)$$

Диффузија әмсалы D температур илә дүз, мүһитин өзлүлүјү (η) вә дисперс һиссәчикләрин радиусу (r) илә тәрс мүтәнасибдир. Бу кәмијјәтләр арасында олан аналитик тәнлик Ејнштејн тәрәфиндән чыхарылмышдыр:

$$D=\frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad (6.35)$$

Бурада k-Болсман сабитидир. Тәчрүби јолла диффузија әмсалыны өлчмәклә диффузија едән һиссәчикләрин радиусуну вә дисперслик дәрәчәсини һесабламаг олар.

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \qquad (6.36)$$

(6.36) тәнлијиндән истифадә етмәклә јүксәк молекулјар бирләшмәләрин, о чүмләдән глобулјар гурулушлу биополимерләрин молекул күтләсини тә'јин етмәк олар. Бу мәгсәдлә

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N \qquad (6.37)$$

тәнлијиндән истифадә едилир (бурада ρ - дисперс фазаны сыхлығы, N-Авогадро әдәдидир).

Осмос. Һәгиги мәһлулларла мүгајисәдә коллоид мәһлулларын осмотик тәзјиги чох кичикдир ки, бу да коллоид һиссәчикләрин өлчүсүнүн бөјүк вә коллоид мәһлулларын гатылығынын аз олмасы илә әлағәдардыр. Мәсәлән, 1%-ли сахароза мәһлулунун вә гызыл золунун осмотик тәзјиги мүвафиг олараг 0,725 вә 0,00045 атм-ә бәрабәрдир.

Дисперс системләрин осмотик тәзјигинин дикәр хүсусијјәти онларын гијмәтинин сабит олмамасыдыр. Бу дисперс системләрин өзләринин давамсызлығы вә заман кечдикчә һиссәчикләрин ириләшмәјә мејилли олмасы илә әлағәдардыр. Тәбиәти ејни олан ики дисперс системин осмотик тәзјигләринин нисбәти һиссәчикләрин радиусунун кублары нисбәти илә мүтәнасибдир:

$$\frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \qquad (6.38)$$

Золларын осмотик тәзјиги кичик вә гејри-сабит олдуғундан осмометрија үсулу золларын өлчүсүнү тә'јин етмәк үчүн тәтбиг олунмур. Лакин биоложи полимерләрин молекул күтләсини өлчмәк үчүн осмометрија әлверишли үсуллардан бири сајылыр.

Биоложи полимерләрин дуру мәһлуллары үчүн осмотик тәзјиг Вант-Һофф тәнлији илә һесабланыр:

$$\Pi = \frac{C}{M} RT \qquad (6.39)$$

Мәһлулун гатылығы артанда осмотик тәзјиг даһа мүрәккәб тәнликлә ифадә олунур:

$$\Pi = \frac{C}{M} RT + KC^2 \qquad (6.40)$$

Бурада C-биополимерин күтлә гатылығы, M-молекулјар күтлә, K-һәлледичинин хассәләриндән асылы олан сабитдир. (6.40) тәнлијини ашағыда көстәрилән шәкилдә јазмаг олар:

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M} + KC \qquad (6.41)$$

Тәчрүби нәтичәләри П/С-нин С-дән асылылыг графики шәклиндә гуруб, алынан дүз хәттин ординат охундан кәсдији парчанын узунлуғуна әсасән М-и һесаблајырлар. Һәмин дүз хәттин абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучағын танкенси исә K сабитинин гијмәтини верир.

Температур јүксәләндә ионокен груиларын диссосиасијасы сүр'әтләндијиндән һәлледичинин даһа чох һиссәси һидратасијаја сәрф олунур. Нәтичәдә исә мәһлулун гатылығы вә осмотик тәзјиг дә артыр.

Биополимер мәһлулларынын осмотик тәзјигинә pH-ын тә'сири мүсбәт вә мәнфи јүклү ионларын мигдарлары нисбәтинин дәјишмәси илә әлагәдардыр. Изоелектрик зулал мәһлулларынын осмотик тәзјиги минимал олуб мүһит туршу вә әсас тәрәфә дәјишәндә о да артмаға башлајыр.

Седиментасија. Диффузија просеси гатылығын бүтүн һәчмдә бәрабәрләшмәсинә јөнәлдији һалда седиментасија Јерин чазибә гүввәсинин тә'сири алтында һиссәчикләрин чөкмә просеси олуб гатылыг градиентинин артма истигамәтинә јөнәлир.

Беләликлә, диффузија вә седиментасија просесләри истигамәтчә әкс просесләр олдуғундан системдә седиментасион-диффузија

таразлығы јараныр. Бу таразлыг Лапласын һипсометрик ганунуна табе олур:

$$\ln\frac{\nu_0}{\nu_k}=\frac{mgh}{kT} \qquad (6.42)$$

Бурада ν_0 вә ν_k - мүхтәлиф һүндүрлүкдә һиссәчикләрин гатылығы, m - һиссәчикләрин күтләси, g - сәрбәстдүшмә тә'чили, h - һүндүрлүкдүр. (6.42) тәнлијиндән истифадә етмәклә истәнилән һүндүрлүкдә дисперс фаза һиссәчикләринин гатылығыны һесабламаг мүмкүндүр.

Дисперс һиссәчикләрин өзбашына чөкмәси чох јаваш кедир. Бу просеси сүр'әтләндирмәк үчүн сентрифугадан истифадә едирләр. Сентрифугада мәркәздәнгачма гүввәсинин тә'сири алтында седиментасија сүр'әтләнир. Сферик һиссәчикләрин чөкмә сүр'әти һиссәчикләрин радиусундан вә сыхлығындан, дисперсион мүһитин өзлүјүндән вә сыхлығындан, мәркәздән гачма тә'чилинин гијмәтиндән асылыдыр.

Молекулјар биолокијанын инкишафы илә әлагәдар сон илләрдә јарадылан мүасир ултрасентрифугалар мүхтәлиф биоложи објектләрин бир-бириндән ајрылмасында кениш истифадә олунур. Ултрасентрифуганын көмәји илә һомокенләшдирилмиш тохумалардан һүчејрә органларыны ајырырлар. Һүчејрәнин әсас компонентләри ашағыдакы ардычыллыгла чөкүр: әввәлчә һүчејрә вә онун фрагментләри, сонра нүвә, хлоропластлар, митохондријалар, лизосомлар, микросомлар вә нәһајәт рибосомлар. Бу үсулдан зүлалларын вә дезоксирибонуклеин туршуларынын ајрылмасында да мүвәффәгијјәтлә истифадә едилир.

6.10. Дисперс системләрин оптики хассәләри

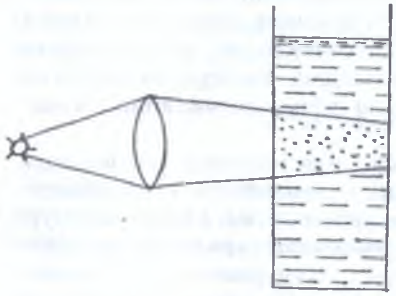
Дисперс системләрин оптики хассәләри һәгиги мәһлуллардан кәскин фәргләнир вә коллоид мәһлуллар үчүн сәчијјәви хүсусијјәт сајылыр. Дисперс системләрин оптики хассәләринин өјрәнилмәси онларын гурулушунун, гатылығынын, һиссәчикләрин формасынын вә гурулушунун тә'јин едилмәсиндә мүһүм рол ојнајыр.

Ишыг далгасы дисперс системдән кечәндә ишыг дисперс һиссәчикләр тәрәфиндән удула, әкс олуна вә ја сәпәләнә биләр. Дүшән ишығын далға узунлуғу дисперс һиссәчикләрин өлчүсүндән кичик оланда ишыг шүасы әкс олунур. Көрүнән ишыг үчүн белә һал кобуд-дисперс системләрдә-суспензијаларда мүшаһидә олунур. Һиссәчикләрининин өлчүсү көрүнән ишыг шүаларынын далға узунлуғундан аз олан јүксәк дисперс системләрдә исә ишығын сәпәләнмәси баш верир. Коллоид мәһлулу јан тәрәфдән ишыгландыранда мәһлулун ичәрисиндә ишыглы конус мүшаһидә олунур (шәкил 46). Бу һадисәјә Тиндал-Фарадеј еффекти вә ја Тиндал конусу дејилир.

Ишығын сәпәләнмә нәзәријјәсини инкишаф етдирән Релеј сәпәләнән ишығын интенсивлији (J) илә дүшән ишығын интенсивлији (J_0) вә далға узунлуғу (λ), мәһлулдакы һиссәчикләрин мигдары (n) вә һәчми (V) арасында олан әлагәни ашағыда көстәрилән тәнлик шәклиндә вермишдир:

$$J = J_0 k \frac{nV_2}{\lambda^4}$$

(бурада k-дисперс фазанын вә дисперсион мүһитин шүа сындырма әмсалларындан асылы олан сабитдир).



Шәкил 46. Коллоид һиссәчикләрдә ишығын сәпәләнмәси (Тиндал конусу).

Релеј тәнлијиндән көрүндүјү кими сәпәләнән ишығын интенсивлији онун далға узунлуғунун 4-чү дәрәчәси илә тәрс мүтәнасибдир. Бу о демәкдир ки, аг ишыг коллоид мәһлулдан кечәндә илк нөвбәдә гыса далғалар-спектрин көј вә бәнөвшәји далғалары даһа чох сәпәләнәчәк.

Сәманын мави рәнкдә олмасы дә бунунла, јә'ни атмосфер гатыидан кечән ишығын сујун хырда дамчыларында сәпәләнмәси илә изаһ едилир. Ејни сәбәбдән түтүн түстүсүнү јандан ишыгландыранда о мави рәнкә чалыр.

Ахшамлар күнәш гүруб едәндә онун гырмызымтыл рәнкә чалмасы спектрин бәнөвшәји һиссәсинин гисмән сәпәләнмәсинин нәтичәсидир. Узун далғалы шүалар аз сәпәләндији үчүн тәһлүкә вә ја гадаған сигналы кими гырмызы ишыгдан истифадә едирләр, чүнки думанлы һавада гырмызы ишыг аз сәпәләндијиндән узаг мәсафәдән ајдын көрүнүр. Инфрагырмызы шүалар вә гыса радио далғалары даһа аз сәпәләндији үчүн онлардан локасија техникасында истифадә едирләр.

Ишығын сәпәләнмәсинә әсасланан дисперс системләрин анализ вә тәдгигат үсулу нефелометрија, мүвафиг чиһаз исә нефелометр адланыр.

Коллоид һиссәчикләрин өлчүсү көрүнән ишығын далға узунлуғундан кичик олдугу үчүн онлар ади оптики микроскопда көрүнмүрләр. Лакин дуру зол мәһлулуну гаранлыг фонда јерләшдириб јандан ишыгландырмагла дисперс һиссәчикләри ишыгланан нөгтәләр шәклиндә мүшаһидә етмәк мүмкүндүр. Белә чиһаз ултрамикроскоп адланыр. Онун көмәјилә коллоид һиссәчикләрин кинетик хассәләрини тәдгиг едир, верилән һәчмдә олан дисперс һиссәчикләрин сајыны вә формасыны мүәјјән едирләр.

Даhа кичик өлчүлү hиссәчикләри көрмәк үчүн електрон микроскопу тәтбиг едилир. Онун оптики микроскоплардан әсас фәрги ишыг шүасы әвәзинә електрон селиндән вә шүа линза әвәзинә електрик вә ја магнит линзадан истифадә олунмасыдыр. Електрон селинин мәнбәји ролуну көзәрдилмиш волфрам нагил ојнајыр. Електронлар хүсуси електромагнит системиндән кечәрәк фотоhәссас лөвhәдә тәдгиг олунан објектин бөјүдүлмүш шәклини верирләр. Електрон микроскопунун көмәјилә микроблары, фаглары, вируслары, hүчејрәнин структур елементләрини, бә'зи биоложи макромолекуллары көрмәк мүмкүндүр.

Јүксәк дисперс системләр үчүн даhа бир оптики hадисә - көрүнән ишыг спектринин мүәјјән hиссәсини удма габилијјәти сәчијјәвидир. Метал золлары үчүн мүәјјән далгалары сечичи удма габилијјәти онларын дисперслијинин функсијасыдыр. Дисперслик дәрәчәси артдыгча удма максимуму гыса далғалара тәрәф јерини дәјишир. Она көрә дә јүксәк дисперс гызыл золу ади hалда түнд-гырмызы рәнкдә олдуғу hалда hиссәчикләрин мигдары артанда көј рәнкә чалыр.

Бир чох минералларын вә гијмәтли дашларын рәнки дә ишығын удулма вә сәпәләнмә hадисәләри илә әлагәдардыр. Мәсәлән, аметист вә сапфирин рәнки онун әсасыны тәшкил едән кварс гәфәсиндә јүксәк дисперслијә малик манган, дәмир вә дикәр металларын олмасы илә әлагәдардыр. Јагут, хромун вә ја гызылын Al_2O_3-дә коллоид мәhлулу олдуғундан онун рәнкинин түндлүјү hәмин металларын гатылығындан асылыдыр.

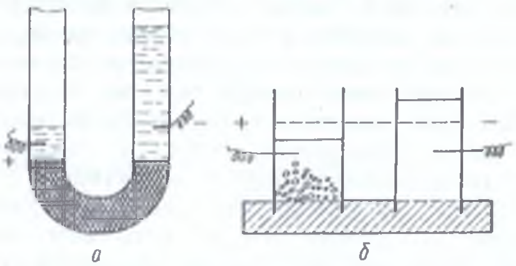
6.11. Дисперс системләрин електрик хассәләри

Фазалар сәрhәддиндә електрик јүкүнүн јаранмасы дисперс системләрин физики кимјасында вә сәтh hадисәләриндә мүhүм рол ојнајыр.

Фазаларын бир-биринә нисбәтән јердәјишмәси илә әлагәдар олан сәтhдәки електрик hадисәләрнә електрокинетик hадисәләр дејилир. Електрокинетик hадисәләрә електроосмос, електрофорез, ахма потенсиалы вә чөкмә потенсиалы аиддир. Илк ики еффект Рејсс тәрәфиндән кәшф едилмишдир. О, сујун електролизини тәдгиг едәркән мүшаhидә етмишдир ки, U шәкили борунун орта hиссәсинә кварс hиссәчикләри јерләшдириб онларын үстүнә төкүлмүш суја електродлар саланда вә електрик чәрәјаны бураханда сујун сәвијјәси катод олан тәрәфдә јухары галхмаға башлајыр (шәкил 47 а). Електрик саhәсинин тә'сири алтында мајенин бәрк фазаја нисбәтән јердәјишмәсинә електроосмос дејилир.

Дикәр тәчрүбәдә Рејсс нәм килин ичәрисиндә су илә долдурулмуш ики шүшә бору јерләшдириб онлардан електрик чәрәјаны бураханда мүшаhидә етмишдир ки, кил hиссәчикләри сәтhдән гопараг анода тәрәф hәрәкәт едирләр (шәкил 47 б). Бу hадисәјә,

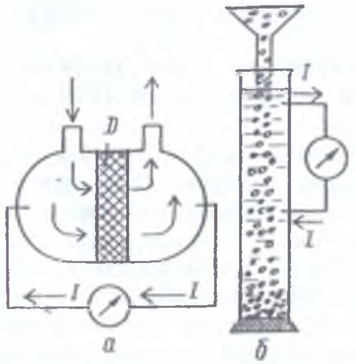
jə'ни електрик саһəсинин тə'сири алтында бəрк фазанын маје фазаја нисбəтəн јердəјишмəси исə електрофорез адланыр.



Шəкил 47. Електроосмос (а) вə електрофорез (б) һадисəлəрини əкс етдирəн Рејсс тəчрүбəлəри

Сонракы тəдгигатлар көстəрди ки, маһијјəтчə електроосмосун вə електрофорезин тəрси олан һадисəлəр дə мөвчуддур. Квинке кəшф етди ки, мəсамəли диафрагмадан сујун филтрасијасы заманы системдə електрик чəрəјаны јараныр (шəкил 48 а).

Буна ахма потенсиалы вə ја Квинке еффекти дејилир. Дорн исə көстəрди ки, кварс һиссəчиклəри суда ашағы чөкəндə мүхтəлиф һүндүрлүклəрдə јерлəшдирилмиш електродлар арасында потенсиаллар фəрги мејдана чыхыр (шəкил 48 б). Бу һадисəјə исə чөкмə (седиментасија) потенсиалы вə ја Дорн еффекти дејилир.



Шəкил 48. Ахма (а), чөкмə (б) потенсиалынын јаранма схеми.

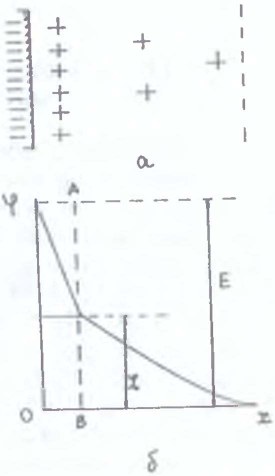
Хејли мүддəт електрокинетик һадисəлəрин изаһ едə билмирдилəр. Лакин инди һеч бир шүбһə доғурмур ки, дисперс системлəрдə електрокинетик һадисəлəрин мөвчудлуғу бəрк вə маје фазалар сəрһəддиндə икигат електрик тəбəгəсинин јаранмасы илə əлагəдардыр. Дисперс һиссəчиклəр вə ја маје фаза електрик јүкүнə

малик олмаса идиләр, онларын електрик саһәсинин тә'сири алтында һәрәкәти мүмкүн олмазды.

Коллоид һиссәчикләрдә електрик јүкү ја онларын сәтһиндә ионларын адсорбсијасы, ја да бәрк фаза сәтһиндәки молекулларын ионоҝен групларынын ионлашмасы нәтичәсиндә јаранyр. Адсорбсија олунан вә ја диссосиасија һесабына алынан ионлар коллоид һиссәчикләрин јүкүнүн ишарәсини мүәјјән етдијиндән онлара потенсиал тә'јин едән ионлар ады верилиб. Јүклү коллоид һиссәчикләр мәһлулдан әкс јүклү ионлары өзүнә чәзб едир вә нәтичәдә икигат електрик тәбәгәси әмәлә ҝәлир.

Икигат електрик нәзәријјәсинин илк мигдари нәзәријјәсини Һемһолтс ишләјиб һазырламышдыр. Онун фикринчә икигат електрик тәбәгәси јасты конденсатора охшајыр. Һемһолтсун тәсәввүрләринә ҝөрә икигат електрик тәбәгәсинин галынлығы ионун диаметринә јахын олмалыдыр.

Сонракы тәдгигатлар ҝөстәрди ки, потенсиал тә'јин едән ионлардан фәргли олараг әкс ионлар електростатик чазибә гүввәсинин вә диффузијанын тә'сири алтында мүәјјән мүтәһәрриклијә малик олурлар. Демәли, әкс ионларын анчаг бир һиссәси бәрк фазадан мономолекулјар мәсафәдә јерләширләр, галанлары исә бир гәдәр узагда јерләшиб диффузија тәбәгәсини әмәлә ҝәтирирләр. Белә модел Гуи-Чепмен модели адланыр. Бу моделин әсас чатышмазлығы ионлара нөгтәви јүк кими бахылмасы, јә'ни онларын өлчүсүнүн нәзәрә алынмамасыдыр.



Шәкил 49. Икигат електрик тәбәгәсинин гурулушу (а) вә потенсиалын дәјишмә әјриси (б).

Икигат електрик тәбәгәсинин мүасир нәзәријјәсинин јарадылмасында Штернин, Фрумкинин вә башга алимләрин бөјүк хидмәтләри олмушдур. Онларын тәдгигатлары нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, икигат електрик тәбәгәси ики һиссәдән ибарәтдир: дахили-сых тәбәгәдән вә харичи-диффузија тәбәгәсиндән. Сых тәбәгәни потенсиал тә'јин едән ионлар вә онларын билаваситә јахынлығында олан әкс ионлар тәшкил едир. Бу тәбәгә адсорбсија тәбәгәси адланыр. Һемһолтс моделиндән фәргли олараг адсорбсија тәбәгәси електронејтрал дејил. Адсорбсија тәбәгәсинин електрик јүкүнү компенсә етмәк үчүн чатышмајан әкс ионлар исә икигат тәбәгәнин харичи-диффузија һиссәсиндә јерләшир (шәкил 49 а).

Електрокинетик һадисәләр бәрк вә маје фазаларын АВ хәтти бојунча сүрүшмәси нәтичәсиндә мејдана чыхыр.

Дисперс фаза илә дисперсион мүһит арасында потенсиаллар фәрги системин там електродинамик потенсиалы (Е), адсорбсија тәбәгәси илә дисперсион мүһит арасында јаранан потенсиал фәрги исә електрокинетик потенсиал вә ја ζ(дзета) - потенсиал адланыр (шәкил 49 б). ζ - потенсиал електрокинетик һадисәләрин интенсивлик өлчүсү олуб верилән фазалар сәрһәддинин бирмә'налы характеристикасы ролуну ојнајыр.

Икигат електрик тәбәгәсинин гурулушуна тә'сир едән истәнилән амил ζ - потенсиалын гијмәтинин дәјишмәсинә сәбәб олур. Дисперсион мүһитдә ионларын гатылығынын артмасы диффузија тәбәгәсинин вә ζ - потенсиалын гијмәтнинин азалмасына сәбәб олур. Адсорбсија тәбәгәсиндә әкс ионларын сајы потенсиал тә'јин едән ионларын сајына бәрабәр оланда - потенсиал сыфра бәрабәр олур. Бу вәзијјәт коллоид һиссәчијин јүксүз, јә'ни изоелектрик һалына ујғун кәлир.

Икигат електрик тәбәгә ионоген групларын диссосијасијасы нәтичәсиндә әмәлә кәләндә електрокинетик потенсиалын гијмәти дисперсион мүһитин pH-дан асылы олур. Зүлаллар вә еләчә дә коллоид һиссәчикләр изоелектрик ногтәдә минимал давамлылыға малик олурлар. Әксинә, електрокинетик потенсиалын гијмәти сыфырдан нә гәдәр фәргли олса, коллоид һиссәчикләрин давамлылығы о гәдәр јүксәк олур, чүнки ејни јүклү һиссәчикләр бир-бирилә бирләшә билмирләр.

6.12. Коллоид һиссәчикләрин гурулушунун митселјар нәзәријјәси

Икигат електрик тәбәгәсинин гурулушу вә ζ - потенсиал һаггында тәсәввүрләр коллоид һиссәчикләрин гурулушунун митселјар нәзәријјәсинин әсасында дурур. Ади молекуллара нисбәтән митселла даһа мүрәккәб вә јүксәк низамлы гурулуша маликдир.

Золлар ики һиссәдән - митселладан вә интермитселјар маједән ибарәтдир. Митселла – коллоид гурулуш ваһиди олуб икигат електрик тәбәгәси илә әһатә олунмуш дисперс фазанын һиссәчикләринә дејилир. Лиофоб золларда дисперс фаза һиссәчикләринин гурулушу мүрәккәб олмагла јанашы золларын алынма шәраитиндән асылыдыр. Интермитселјар (митселлаарасы) маје ады алтында митселланы әһатә едән вә дахилиндә електролитләр, гејри-електролитләр вә ја сәтһи актив маддәләр һәлл олан дисперсион мүһит баша дүшүлүр.

Фәрз едәк ки, күмүш јодид золу $AgNO_3$ вә KJ арасында кедән кимјәви реаксија нәтичәсиндә баш верир. Коллоид һиссәчијин әсасыны m молекул AgJ-ин чәтин һәлл олан микрокристаллары

тәшкил едир (даһа доғрусу m гәдәр Ag^+ вә J^- ион чүтү). Бу микрокристаллар агрегат адланыр. Лиофоб золун әмәлә кәлмәси вә мөвчуд олмасы үчүн әсас шәрт агрегатын дисперсион мүһитдә мәһдуд һәлл олмасыдыр. Лакин башланан кристаллашма о вахт зол мәрһәләсиндә дајаныр ки, јә'ни чөкүнтү алынмасы илә нәтичәләнмир ки, мәһлулда дисперс системи стабилләшдирән електролит олсун. Електролит ионларынын агрегат һиссәчикләри үзәриндә адсорбсијасы Панет-Фајанс гајдасына табе олур. Әкәр реаксија калиум-јодид мәһлулунда күмүш нитрат мәһлулу дамыздырылмаг јолу илә апарыларса, онда n мигдарда јод ионларынын адсорбсијасы нәтичәсиндә агрегат мәнфи јүкләнир. Бу һалда јод ионлары потенсиал тә'јин едән ионлар ролуну ојнајыр. Агрегатла потенсиал тә'јин едән ионлар бирликдә бәрк фаза һиссәчикләрини тәшкил едир вә нүвә адланыр.

Електростатик чазибә гүввәси һесабына мәнфи јүкләнмиш нүвә мәһлулда олан әкс јүклү ионлары-калиум ионларыны өзүнә чәзб едир. Һәмин ионларын (n-x) һиссәси нүвәнин билаваситә јахынлығында адсорбсија тәбәгәси илә бирликдә коллоид һиссәчик вә ја гранул адланыр. Калиум ионларынын галан x һиссәси исә истилик һәрәкәти нәтичәсиндә маје фазада нүвәдән аралы јерләшир. Бүтүн бунлар һамысы бир јердә митселла адланыр. Золларын митселласы електронејтрал олур. Онларын гурулушуну митселјар формул илә ифадә едирләр:

$$\left\{m[AgJ]\, nJ^- (n-x)K^+\right\}^{x-} x\,K^+$$

агрегат

нүвә

гранула

митселла

Әкәр күмүш јодид золунун алынмасы башга јолла, күмүш-нитрат мәһлулуна дамчы-дамчы калиум јодид мәһлулу әлавә едилмәклә алынарса, онда потенсиал тә'јин едән ион ролуну күмүш ионлары ојнадығындан нүвә вә еләчә дә гранул мүсбәт јүкләнир. Бу һалда митселјар формула ашағыдакы шәкил алыр:

$$\left\{m[AgJ]\, nAg^+ (n-x)NO_3^-\right\}^{x+} xNO_3^-$$

Һәр ики һал үчүн күмүш-јодид митселласынын гурулушу шәкил 50-дә көстәрилмишдир.

Шəкил 50. Гранулу мүсбəт (а) вə мəнфи (б) јүклəнмиш күмүш јодид митселласынын гурулуш схеми.

6.13. Електрофорезин тиббдə тəтбиги

Тибби вə биоложи тəдгигатларда електрофорез үсулундан кениш истифадə едирлəр. Електрик саһəсинин истигамəтиндəн вə көркинлијиндəн асылы олараг електрофорезин сүр'əтини вə истигамəтини өјрəнмəклə дисперс һиссəчиклəрин јүкү, онун ишарəси вə гурулушу һаггында мүəјјəн мə'лумат алмаг мүмкүндүр.

Дисперс фаза һиссəчиклəринин електрик саһəсинин тə'сири алтында һəрəкəт сүр'əти Смолуховски тəнлијиндəн тапылыр:

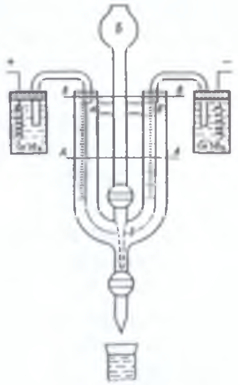
$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{4 \pi \eta l} \qquad (6.43)$$

бурада v - електрофорезин сүр'əти, ε - дисперсион мүһитин диелектрик нүфузлуғу, ζ - електрокинетик потенсиал, E - потенсиаллар фəрги, η - дисперсион мүһитин өзлүлүјү, l - електродлар арасындакы мəсафəдир.

(6.43) тəнлији һиссəчиклəрин диаметри икигат електрик тəбəгəсинин өлчүсүндəн хејли бөјүк олан һалларда, мəсəлəн еритроситлəр, лејкоситлəр, микроорганизмлəр вə башга һүчејрəлəр үчүн доғрудур. Зүлал молекуллары вə чох кичик коллоид һиссəчиклəр үчүн електрофоретик мүтəһəрриклик онларын өлчүсүндəн вə формасындан да асылыдыр. Она көрə ахырынчы објектлəр үчүн һесабламалар апаранда (6.43) тəнлијинə һиссəчиклəрин форма вə өлчүсүндəн асылы олан хүсуси əмсал əлавə едилир. Адəтəн (6.43) тəнлијиндəн ζ - потенсиалынын һесабланмасына истифадə едилир, чүнки ону билаваситə тəчрүбəдə өлчмəк мүмкүн дејил.

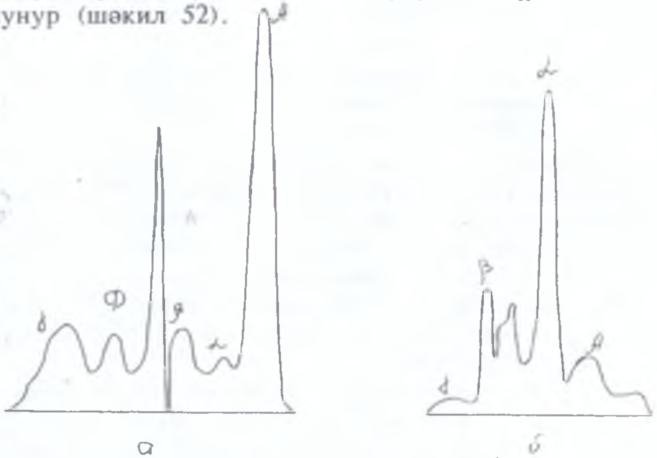
Електрофорез ики вариантда - макро вə микроелектрофорез шəклиндə тəтбиг олунур. Макроелектрофорези pH-ын сабит гијмəтиндə апарырлар. U - шəкилли борунун А-А сəвијјəсинə гəдəр тəдгиг олунан зол, сонра исə 6 габы васитəсилə тəмиз буфер

мəһлулуну о вахта гəдəр əлавə едирлəр ки, мајенин сəвијјəси В-В хəттинə гəдəр галхсын вə зол илə буфер мəһлулу арасында сəрһəд (А-А) ајдын көрүнсүн: U шəкилли борунун һəр ики голуна електрод салыб електрик чəрəјаны бураханда дисперс фаза һəрəкəтə кəлир вə дисперс систем илə мəһлул арасындакы сəрһəд јерини дəјишмəјə башлајыр (шəкил 51). Тəдгиг олунан мəһлулда бир нечə компонент оларса, һəр бир компонент - потенсиала мүтəнасиб олан сүр'əтлə һəрəкəт едир вə нəтичəдə гарышыг бир сыра компонентлəрə ајрылыр.



Шəкил 51. Електрофорез сүр'əтини өлчмəк үчүн чиһаз.

Електроферезин көмəјилə ган плазмасыны ајры-ајры зүлал фраксијаларына ајырыб тəдгиг едирлəр. Бу үсул мүхтəлиф хəстəликлəрин диагностикасында кениш истифадə олунур. Сағлам адамларын ган плазмасынын електрофореграммасы нормада ејнидир. Патоложи һалларда исə електрофореграмманын формасы дəјишир вə һəр бир конкрет хəстəлик үчүн сəчијјəви шəкил мүшаһидə олунур (шəкил 52).

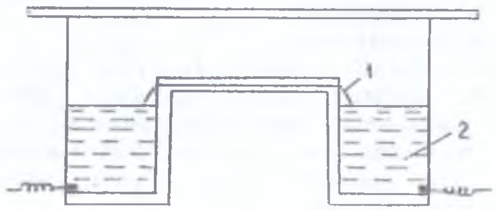


Шəкил 52. Нормал һалда (а) вə нефрит хəстəлијиндə (б) ган плазмасынын електрофореграммасы.

Макроелектрофорез башлыча олараг коллоид мəһлулларын ајрылмасында вə електрокимјəви хассəлəрин тəдгигиндə тəтбиг олунур. Мүхтəлиф һүчејрəлəрин суспензијаларынын електро-

кимјәви хассәләринин өјрәнилмәсиндә исә микроелектрофорездән истифадә едилир. Еритроситләрин, лејкоситләрин вә һүчејрә органоидләринин тәдгигиндә бу үсул даһа әлверишлидир. Микроелектрофорездә аз мигдарда һүчејрә суспензијасы буфер мәһлул илә долдурулмуш хүсуси камерада јерләшдирилир. Електрик саһәсинин тә'сири алтында һүчејрәләр әкс јүклү електрода тәрәф һәрәкәт етмәјә башлајырлар. Онларын һәрәкәт сүр'әти окулјар микрометр илә тәчһиз олунмуш микроскопун көмәји илә тә'јин едилир.

Сон вахтлар дәгиглији нисбәтән аз олан, лакин даһа садә вә әлверишли үсул олан кағыз үзәриндә електрофорездән кениш истифадә едилир. Бу үсулун маһијјәти ондан ибарәтдир ки, буфер мәһлулунда исладылмыш хүсуси хроматографик кағызын үзәринә мүәјјән мигдар тәдгиг олунан маје дамыздырылыр. Кағызын учлары ичәрисиндә буфер мәһлулу вә електродлар олан ики габа салыныр (шәкил 53).



Шәкил 53. Кағыз үзәриндә електрофорез гурғусунун схеми
1-електрофорез үчүн кағыз, 2-нәмлији сахламаг үчүн су, буфер мәһлулу.

Системдән електрик чәрәјаныны бураханда тәдгиг олунан мәһлулдакы компонентләрин јердәјишмәси баш верир. Тәчрүбәнин сонунда електрофоретик мүтәһәррикликдән вә кағызла гаршылыглы тә'сирдән асылы олараг компонентләр старт хәттиндән мүхтәлиф мәсафәдә јерләширләр. Сонра кағызы гурудурлар вә хүсуси боја маддәләри илә ишләјиб ләкәләри ашкарлајырлар. Бу јолла ајрылмыш компонентләрин мигдари анализини фотометрија үсулу илә апарырлар.

Тиббдә мүхтәлиф дәрман маддәләрини зәдәләнмәмиш дәридән вә ја селикли гишадан организмә дахил етмәк үчүн електрофорезин бир нөвү олан ионофорездән кениш истифадә едилир. Бу јолла организмә калсиум, синк, чивә вә башга метал катионларыны, јод вә салисилат анионларыны, новокаин, адреналин, хинин вә дикәр алкалоидләри дахил едирләр.

Инсан дәрисинин ади шәраитдә ионлара көрә кечиричилији чох аздыр. Бу онунла бағлыдыр ки, дәри мәсамәләри һава илә

олудур. Ири үзви молекуллар исә үмумијјәтлә дәридән кечә билмирләр. Дәри мәсамәләриннн диварлары електрик јүкүнә малик олдуғундан харичи електрик саһәсинин тә'сири алтында мајенин електроосмотик һәрәкәти баш верир вә мәсамәләр маје илә долдуғундан дәринин кечиричилији хејли артыр. Органнзмә катионлары дахил етмәк үчүн тәнзифлә өртүлмүш анода мүвафиг катион олан дуз мәһлулу һопдурурлар, анионлары дахил етмәк үчүн исә катоддан истифадә едирләр. Електродлардан чәрәјан бураханда дәридән иоиларын дахилә кечмәси, јә'ни ионофорез һадисәси мүшаһидә олуиур. Ионофорезин әсас үстүнлүјү дәринин зәдәләнмәмәси вә тохумаларын лазым олан јеринә дәрманларын јеридилмәсидир.

Ионофорез һадисәси сүмүк тохумаларына - остеоситләрә гида маддәләринин дахил олмасында мүһүм рол ојнајыр. Һәлә 1953-чү илдә Јасуда көстәрмишдир ки, сүмүк пјезоелектрик хассәләринә маликдир, јә'нн онун механикн деформасијасы заманы електрик һәрәкәт гүввәси јараныр. Марагłыдыр ки, сүмүјүн тәзјиг алтында габармыш һнссәләри мүсбәт, әксинә, чөкәк һиссәләри исә мәнфи јүкләнир. Она көрә дә скелетин кичичик физиоложи деформасијасы нәтичәсиндә јаранан електрик нмпулсларынын өз истигамәтини дәјишмәси бир нөв ионларын остеоситләрә дахил вә онлардан харич олмасыны тә'мин едән насос ролуну ојнајыр.

Сон вахтлар тәтбиг олунан иммуноелектрофорез електрофорезин вә келләрдә нммунодиффузијанын комбинә едилмиш формасыдыр. Үмумијјәтлә иммуноложи үсуллар оргаиизм үчүн јад олан зүлали тәбиәтли маддәләрлә-антикенләрдә, мүһафизә зүлалы олан античисимләрин реаксијасына - онларын һәлл олмајан пресипитатлар әмәлә кәтирмәсииә әсасланыр. Бу, ајры-ајры зүлаллары вәсфи вә мигдари анализ етмәјә имкан верир. Келләрин молекулјар-әләк еффекти електрофорезин дәгиглијиии артырыр.

Ахма потенсиалы ганын капилјардан ахмасы заманы мүшаһидә олунур. Бу һадисә биопотенсиалларын јаранма мәнбәләриндән биридир. Мүәјјән едилмишдир ки, електрокардиограммада олан Q чыхынтысы ганын коронар системдә ахма потенсиалы илә әлагәдардыр.

Електрофорез үсуллларынын көмәји илә биоложи системләрин електрокимјәви хассәләриин сәчијјәләндирән бир сыра марағлы нәтичәләр алынмышдыр. Мәсәлән, мүәјјән едилмишдир ки, чанлы организмләрдә протоплазманын сәтһи һәмишә мәнфи јүкләнир, јә'ни биоложи објектләрин һамысы мәнфи електрокинетик потенсиала маликдир. Лакин мүхтәлиф һүчејрәләр үчүн електрокинетик потенсиалын гијмәти бир-бириндән фәргләнир. Апарылан тәдгигатлар көстәрир ки, pH=7,4 олан һалда еритроситләрин потенсиалы мәмәлиләрин мүхтәлнф синифләри үчүн -7-дән -22 мВ-а гәдәр дәјишир. Инсанын еритроснтләринин потенсиалы -16,3 мВ олуб, кифајәт гәдәр сабит кәмијјәтдир. Еритроситләрин изо-

електрик нөгтәсинин ашағы олмасы ($pH_{иен}$ =1,7) вә потенсиалын мәнфи сабит гијмәти ону көстәрир ки, еритроситләрин електрик јүкү фосфолипидләрин туршу групларынын диссосиасијасы илә әлагәдардыр.

Лејкоситләрин дә електрокинетик потенсиалы мәнфи кәмијјәтдир, лакин онларын електрофоретик мүтәһәрриклији еритроситләрдән ики дәфә аздыр. Електрофорез һадисәси лејкоситләрин илтиһаб очагларына миграсијасы заманы мүшаһидә едилир. Илтиһаблы просесләрдә гурулушуи дағылмасы нәтичәсиндә туршу тәбиәтли маддәләр (мәсәлән, үзви туршулар) әмәлә кәлдијиндән илтиһаб очагларында тохумаларын сәтһи мүсбәт јүкләнир. Белә саһәләр илә лејкоситләр арасында потенсиаллар фәрги јарандығындан лејкоситләрин илтиһаб очагларына тәрәф һәрәкәти хејли сүр'әтләнир.

Мүхтәлиф бактеријаларын електрокинетик потенсиалы кениш интервалда дәјишир. ζ - потенсиалын pH-дан асылылығына көрә бактеријалары ики група ајырырлар. Биринчи група сәтһи зүлал тәбиәтли олан вә ζ - потенсиалы мүһитин pH-дан асылы олан бактеријалар, икинчи група исә сәтһи полисахарид олан вә һүчејрәләрин јүкү ионларын адсорбсијасы һесабына јаранан бактеријалар аид едилир. Икинчи груп бактеријаларынын електрофоретик мүтәһәрриклији практики олараг мүһитин pH-дан асылы олмур. Лакин белә бөлкү шәрти характер дашыјыр, чүнки харичи мүһитдән асылы олараг бактериал һүчејрәләрин сәтһ хассәләри дәјишә биләр.

6.14. Дисперс системләрин давамлылығы

Коллоид кимјанын әсас проблемләриндән бири дисперс системләрин давамлылыг проблемидир. Полимер мәһлуллары вә бә'зи лиофил коллоидләр (килләр, сабунлар) өзбашына дисперсләшдикләри үчүн ($\Delta G < 0$) термодинамики давамлы системләрдир. Лиофоб коллоид мәһлулларда исә дисперс фаза илә дисперсион мүһит арасында гаршылыглы тә'сир зәиф олдугундан дисперсләшмә өзбашына дејил, башга просесләр (харичдән көрүлән иш, кимјәви реаксија вә с.) һесабына кедир. Белә системләрин әмәлә кәлмәсиндә сәрбәст енержи артыр ($\Delta G > 0$). Термодинамики давамсызлыға бахмајараг бир чох лиофоб системләр кинетик чәһәтдән давамлыдырлар, јә'ни метастабил вәзијјәтдә мөвчуд олурлар.

Дисперс системләр үчүн давамлылығын ики нөвү бир-бириндән фәргләндирилир - кинетик (седиментасион) вә агрегатив давамлылыг.

Кинетик давамлылыг ады алтында дисперс фаза һиссәчикләринин асылган һалында галмасы вә чөкмәмәси баша дүшүлүр. Јүксәк дисперс системләр кинетик давамлыдырлар, онлар үчүн седиментасион-диффузион таразлыгын јаранмасы сәчијјәвидир.

Кобуд дисперс системләр (суспензијалар, емулсијалар) кинетик давамсыздырлар, онларда дисперс фаза вә дисперсион мүһит бир-бириндән асанлыгла ајрылыр.

Агрегатив давамлылыг системин мүәјјән дисперслик дәрәчәсини сабит сахламаг габилијјәтинә дејилир. Агрегатив давамлылығын позулмасы, јә'ни дисперс фаза һиссәчикләринин бир-бирилә бирләшәрәк ири агрегатлар әмәлә кәтирмәси вә сон нәтичәдә дисперс фазанын чөкүнтү шәклиндә чөкмәсинә коагулјасија дејилир. Коагулјасија өзбашына кедә биләр, чүнки систем өз үмуми сәтһини азалтдығындан енеркетик даһа давамлы һала кечир.

Агрегатив давамлылығ амилләри термодинамик вә кинетик олмагла ики јерә бөлүнүрләр.

Термодинамик амилләрә аиддир:

1) електростатик амил - јүкү ејни олан һиссәчикләр арасында електростатик итәләмә гүввәләриниин мејдана чыхмасы нәтичәсиндә һиссәчикләрин бир-бирини итәләмәси. Һиссәчикләрин електрокинетик потенсиалы артдыгча бу гүввәләр дә бөјүјүр;

2) солват амили - коллоид һиссәчикләрин стабилләшмәси, јә'ни диффузија тәбәгәсиндә олан ионларын солватлашмасы һиссәчикләри бир-бири илә бирләшмәкдән горујур;

3) адсорбсија амили - сәтһи бөјүк олан дисперс фаза һиссәчикләриндә сәтһи актив маддәләрин вә ја јүксәк молекулјар бирләшмәләрин асан адсорбсијасы сыхлығы вә галынлығы чох олан тәбәгәнин јаранмасына вә нәтичәдә давамлылығы лиофил системләрин давамлылығына јахын олан системләрин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур;

4) ентропија амили - системләрин низамсызлыга чан атмасы һиссәчикләрин бүтүн һәчмдә бәрабәр пајланмасына көмәк едир.

Әдәбијјатда бә'зән икинчи вә үчүнчү амилләри давамлылығын адсорбсион-солват амили ады алтында бирләшдирирләр.

Кинетик давамлылыг амилләринә ашағыдакылар аид едилир:

1) гурулуш - механики амил - бу амил һиссәчикләрин сәтһиндә еластиклијә вә механики давамлыға малик олан мүһафизә тәбәгәләринин јаранмасы илә әлагәдардыр;

2) һидродинамик амил - мүһитин өзлүлүјүнүн, дисперс фазанын вә дисперсион мүһитин сыхлығынын дәјишмәси һесабына һиссәчикләрин агрегасијасы сүр'әтинин азалмасы илә мүәјјән едилир.

Реал дисперс системләрдә давамлылыг бир нечә амил илә әлагәдардыр, бунларын арасында ән мүһүмү електростатик амил вә адсорбсион-солват амилидир.

6.15. Коагулјасија вә онун биоложи ролу

Дисперс системләрдә коагулјасија мүхтәлиф сәбәбләрдән баш верә биләр: температурун артмасы вә ја азалмасы, чалхаланма, гарышдырма, шүаланма, кимјәви маддәләрин системә дахил

едилмәси вә с. Бунлар арасында ән мүһүм амил електролитләрин тә'сиридир. Золлара әлавә едилән електролитләр икигат електрик тәбәгәсинин галынлыгыны вә ζ - потенсиалын гијмәтини дәјишмәклә коагулјасијанын баш вермәсинә сәбәб олур.

Елекролитләрлә коагулјасијаны ашағыда көстәрилән ганунаујғунлуглары мә'лумдур:

- бүтүн електролитләр лиофоб золларын коагулјасијасына сәбәб олур, лакин билаваситә коагулјасија тә'ситинә о ионлар маликдир ки, онларын јүкүнүн ишарәси гранулларын јүкүнүн әкси олсун;

- һәр бир електролит мүәјјән коагулјасија астанасы, јә'ни минимал гатылыгла сәчијјәләнир ки, һәмин гатылыгда електролити бир литр коллоид мәһлула әлавә едәндә коагулјасија баш верир. Коагулјасија астанасынын ($C_к$) тәрс гијмәти ($1/C_к$) коагулјасија тә'сири ($P_к$) адланыр;

- ионларын јүкү чох олдугча, онларын коагулјасија тә'сири дә јүксәк олур (Шүлтсе - Гарди гајдасы). Катионлар вә анионлар үчүн коагулјасија тә'сиринин дәјишмәси ашағыда верилән лиотроп сыралар шәклиндә көстәрилә биләр:

$$P_{Al^{3+}} > P_{Ca^{2+}} > P_{K^+}$$

$$P_{PO_4^{3-}} > P_{SO_4^{2-}} > P_{Cl^-}$$

- јүкү ејни олан ионларын коагулјасија тә'сири солватлашмыш ионун радиусундан асылыдыр; радиус бөјүк олдугча коагулјасија тә'сири зәифләјир:

$$P_{Cs^+} > P_{Rb^+} > P_{K^+} > P_{Na^+}$$

$$P_{J^-} > P_{Br^-} > P_{Cl^-}$$

Гәләви торпаг металларынын ионлары үчүн коагулјасија тә'сири

$$P_{Ca^{2+}} > P_{Sr^{2+}} > P_{Ba^{2+}} > P_{Mg^{2+}}$$

сырасында азалыр, јә'ни үмуми ганунаујғунлугдан фәргләнир;

- бир чох үзви бирләшмәләрин коагулјасијаја тә'сири гејри-үзви маддәләрдән хејли бөјүкдүр ки, бу да онларын јүксәк адсорбсија габилијјәти илә әлагәдардыр;

- бир чох золларын коагулјасијасы изоелектрик һала чатмаздан әввәл башлајыр. ζ-потенсиалын ашкар коагулјасија башлајан гијмәтинә ζ-потенсиалын бөһран гијмәти дејилир.

Коагулјасија заманы хүсуси һадисәләр, мәсәлән ионларын антогонизми вә синеркизми, золларын електролитләрә "адәт етмәси", коагулјасија зоналарынын нөвбәләшмәси вә с. мүшаһидә олуна биләр.

Коагулјасија үчүн електролитләрин гарышығындан истифадә едиләндә үч һал - аддитивлик (гарышығын коагулјасија тә'сири һәр бир електролитин тәмиз һалда коагулјасија тә'сирләринин

чәминә бәрабәрдир), антогонизм (гарышығын коагулјасија тә'сири ајрыча көтүрүлмүш електролитии коагулјасија тә'сириндән кичикдир) вә синеркизм (гарышығын коагулјасија тә'сири тәмиз електролитләрә нисбәтән даһа бөјүкдүр) мүшаһидә олунур.

Коагулјасијанын физики нәзәријјәсинә көрә електрик јүкү бөјүк олан золларда антогонизм вә синеркизм һадисәләри коллоид митселлаларын диффузија тәбәгәләриндә електростатик гаршылыглы тә'сирин нәтичәси олдуғу һалда, електрик јүкү кичик олан золларда бу һадисәләр адсорбсија тәбәгәсиндә ионларын јер тутмаг уғрунда рәгабәти һесабына мејдана чыхыр.

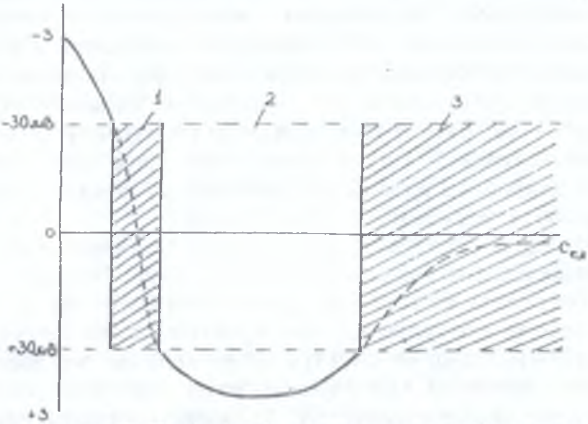
Бә'зи һалларда коагулјасија астанасы електролитин коллоид мәһлула әлавә едилмә гајдасындан асылы олур. Мәсәлән, електролит мәһлулуну зола кичик порсијаларла вә бөјүк заман фасиләси илә әлавә едәндә коагулјасија електролитин даһа јүксәк гатылығында баш верир, һалбуки електролитин верилән мигдары системә бирдән дахил едиләндә коагулјасија үчүн електролитин нисбәтән кичик мигдары кифајәт едир. Бу һадисәјә золларын електролитә "адәт етмәси" дејилир. Онун сәбәби золун електролитлә реаксијасы нәтичәсиндә дисперс системи стабилләшдирән пептизаторун әмәлә кәлмәси вә јахуд ејни јүклү ионларын адсорбсија һесабына коллоид һиссәчикләрин илкин електрик јүкүнүн бир гәдәр дә јүксәлмәси ола биләр. Көрүндүјү кими бу һадисә заманы зол өзүнүн мүхтәлиф зәһәрләрин (мәркүмүш, никотин, морфин вә с.) тәдричән вә аз мигдарда гәбул едилмәси һесабына онлара адәт едән чанлы организмә бәнзәр шәкилдә апарыр.

Чохвалентли ионларын (Th, Al, Fe) лиофоб золлара тә'сири заманы коагулјасија зоналарынын нөвбәләшмәси вә ја "дүзкүн олмајан сыралар" адланан һадисәјә тез-тез тәсадүф едилир. Бу һадисәнин маһијјәти ондан ибарәтдир ки, електролитин гатылығы артдыгча коагулјасија зонасы (1) давамлылыг зонасы (2) илә, сонра о јенидән коагулјасија зонасы (3) илә әвәз олунур (шәкил 54). Тәбиәтчә мүрәккәб олан бу һадисә чохјүклү ионларын ифрат мигдарда адсорбсијасы нәтичәсиндә ζ-потенсиалын гијмәтинин вә он вачиби исә ишарәсинин дәјишмәси илә изаһ едилир.

Ејни һадисәјә јүксәк адсорбсија габилијјәтинә малик олан алколоидләр дә сәбәб ола биләр.

Золларын гаршылыглы коагулјасијасы (һетерокоагулјасија) һиссәчикләринин електрик јүкү мүхтәлиф олан ики коллоид мәһлулу бир-биринә гарышдыранда баш верир. Бу просесин әсасында електростатик гаршылыглы тә'сир дурур. Тәбии вә сәнаје суларынын тәмизләнмәсиндә һетерокоагулјасијадан кениш истифадә олунур. Бу мәгсәдлә су стансијаларында филтрдән кечмәздән әввәл суја $Al_2(SO_4)_3$ вә ја $FeCl_3$ дузлары әлавә едилир. Онларын һидролизи нәтичәсиндә әмәлә кәлән мүсбәт јүклү һидроксид иоллары торпаг һиссәчикләринин, үзви гарышыгларын, микроф-

ларынын мәнфи јүклү һиссәчикләрини сүр‘әтлә коагулјасијаја уғрадыр вә су тезликлә дурулур.



Шәкил 54. Коагулјасија зоналарынын нөвбәләшмәси.

Биоложи системләрдә коагулјасија чох мүһүм рол ојнајыр. Биоложи мајеләр-сидик, ган, плазма, лимфа, онурга бејнинин мајеси вә башгалары коллоид мәһлуллардыр. Ганын көстәричиләринә көрә организмин физиоложи вәзијјәти һаггында нәтичә чыхармаг олар. Ганын формалы елементләри - еритроситләр, лејкоситләр вә тромбоситләр дисперс фазаны, плазма исә дисперсион мүһити тәшкил едирләр. Плазма исә өз нөвбәсиндә јүксәк дисперс систем олуб тәркибиндә дисперс фаза кими зүлаллары, ферментләри, һормонлары вә башга молекуллары сахлајыр.

Нормал һалда гандакы еритроситләр мүәјјән сүр‘әтлә чөкүрләр вә бу көстәричијә клиник анализдә еритроситләрин чөкмә сүр‘әти (ЕЧС) дејилир. Патоложи һалларда ганын биокимјәви тәркиби дәјишилир вә сәтһиндә γ- глобулин, фибринокен адсорбсија олунан еритроситләрин күтләси артдығындан онлар даһа јүксәк сүр‘әтлә чөкүрләр.

Ганын лахталанмасы мүрәккәб ферментатив просесдир. Бу просесин коагулјасија мәрһәләси тромбинин фибринокенә тә‘сири нәтичәсиндә фибрин лифләрнинин, јә‘ни ган лахтасынын јаранмасыдыр. Ганын лахталанмасы бир тәрәфдән ганын минимал иткисини тә‘мин едир, дикәр тәрәфдән исә ган дамарларында тромбун јаранмасына сәбәб олур. Ганда антикоагулјант ролуну әсасән һепарин ојнајыр.

Ганын лахталанмасына тә‘сир көстәрән амилләрдән бири ганда калсиум ионларынын мигдарыдыр. Она көрә тәзә ганы консервләшдирмәк үчүн калсиум ионларыны мүхтәлиф үсулларла гандан чыхардырлар. Бу мәгсәдлә гана натриум-ситрат әлавә едиб калсиум ионларыны чөкдүрүрләр. Белә ганы сојугда бир аја гәдәр

сахлајыб лазым олдугча ган көчүрүлмәсиндә истифадә едирләр. Бә'зи һалларда ион мүбадилә гәтранларынын - катонитләрин көмәјилә ганы калсиум ионларындан тәмизләјирләр.

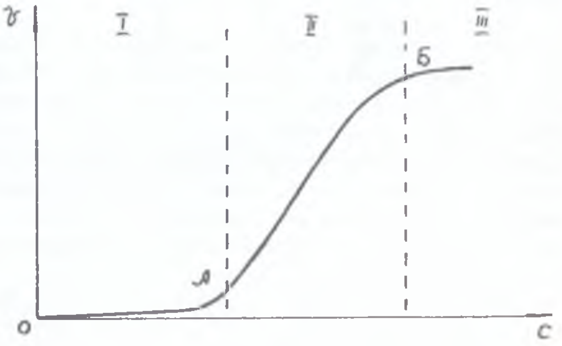
6.16. Коагулјасијанын кинетикасы вә механизми

Һәр бир конкрет дисперс систем үчүн коагулјасија мүәјјән сүр'әтлә кедир. Башланғыч мәрһәләдә коагулјасијанын сүр'әти електролитин гатылығындан асылы олур вә бунунла әлагәдар јаваш вә сүр'әтли коагулјасијаны бир-бириндән фәргләндирирләр.

Јаваш коагулјасијада һиссәчикләр арасында баш верән тоггушмаларын јалныз мүәјјән һиссәси онларын бирләшәрәк ириләшмәсинә сәбәб олур. Јаваш коагулјасијанын сүр'әти електролитин гатылығы илә дүз мүтәнасибдир.

Сүр'әтли коагулјасија чох кичик заман фасиләсиндә кедир вә практики олараг електролитин гатылығындан асылы олмур. Бу һалда һиссәчикләр арасында баш верән бүтүн тоггушмалар сәмәрәли олдугундан онлар ириләшәрәк коагулјасијаја уғрајырлар.

Коагулјасија сүр'әтинин електролитин гатылығындан асылылыг әјриси шәкил 55-дә көстәрилмишдир. Әјринин ОА һиссәси (I саһә) кизли коагулјасијаја ујғун кәлир. Бу саһәдә коагулјасијанын сүр'әти практики олараг сыфра бәрабәр олдуғундан она золун давамлылығ зонасы кими бахмаг олар. А вә Б нөгтәләри арасында јерләшән II саһә јаваш коагулјасијаја, А нөгтәси исә коагулјасија астанасына вә ζ- потенсиалын бөһран гијмәтинә ујгун кәлир. Бу саһәдә коагулјасија сүр'әти електролитин гатылыгындан асылыдыр. Б нөгтәси сүр'әтли коагулјасијанын башланғычыны көстәрән електролитин гатылыгына ујғун кәлир. III саһәсиндә һиссәчикләрин бүтүн тоғгушмалары сәмәрәли олуб електролитин гатылығындан асылы олмур. В нөгтәсиндә ζ- потенсиал сыфра бәрабәрдир.



Шәкил 55. Коагулјасијанын кинетикасы.

Сүр'әтли коагулјасијанын нәзәријјәси Смолуховски тәрәфиндән ишләниб һазырланмышдыр. Бу нәзәријјәјә көрә монодисперс системләрдә сүр'әтли коагулјасијаја үч амил тә'сир көстәрир: Броун һәрәкәтинин интенсивлијинин характеризә едән диффузија әмсалы (D), һиссәчикләрин чазибә сферасынын радиусу (r) вә онларын башланғыч гатылығы (n). Сәмәрәли тоггушмаларын еһтималы (W) һиссәчикләрин башланғыч гатылығындан асылыдыр. Сүр'әтли коагулјасијада W=1, јаваш коагулјасијада исә W< 1 олур.

Сүр'әтли коагулјасијада просесин сүр'әти икинчи тәртиб кинетик тәнлијә табе олур.

$$\upsilon = -\frac{dn}{dt} = k_c n^2 \qquad (6.44)$$

(6.44) тәнлијиндә k_c-сүр'әтли коагулјасијанын сүр'әт әмсалы олуб, ашағыда көстәрилән тәнликдә ифадә олунур.

$$k_c = \frac{4кT}{3\eta} \qquad (6.45)$$

Бурада к-Болсман сабити, η- дисперсион мүһитин өзлүлүјүдүр.

Коагулјасијанын изаһ етмәк үчүн тәклиф олунан бүтүн нәзәријјәләрн 2 група бөлмәк олар: адсорбсион вә електростатик нәзәријјәләр.

Фрејндлихин адсорбсија нәзәријјәси белә бир мүддәаја әсасланыр ки, коагулјатор ионларынын коллоид һиссәчикләрин сәтһиндә адсорбсијасы Фрејндлихин адсорбсија изотерминә ($a=\beta c^{1/n}$) мүвафиг баш верир.

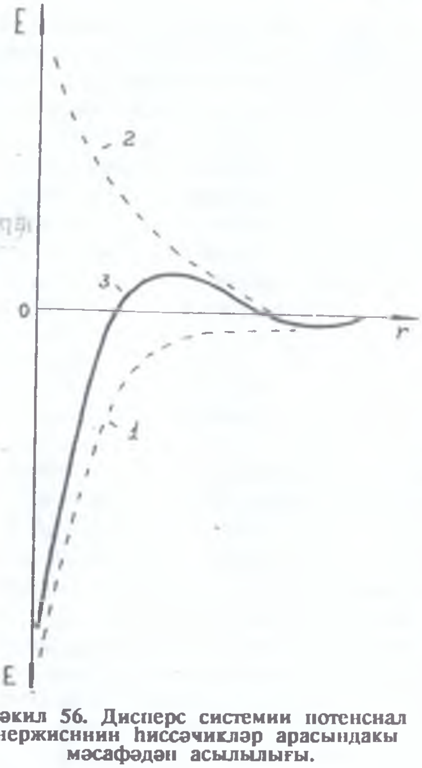
Мүллерин електростатик нәзәријјәсинә көрә електролитин зола дахил едилмәси икигат електрик тәбәгәсинин үмуми јүкүнү дәјишмир, јалныз диффузија тәбәгәсинин сыхылмасына сәбәб олур. Ион атмосферинин галынлығынын азалмасы исә ζ- потенсиалын, еләчә дә дисперс системин давамлылығынын азалмасына сәбәб олур.

Бу нәзәријјәләрин әсас мүддәалары Дерјакин, Ландау, Фервеј вә Овербекин јаратдыглары коагулјасијанын мүасир физики нәзәријјәсинә тәркиб һиссә кими дахил олмушлар. ДЛФО нәзәријјәсинә көрә дисперс һиссәчикләр бир-биринә јахынлашанда чазибә вә итәләмә гүввәләринин тә'сири нәтичәсиндә онларын арасындакы маје тәбәгәсини дағыдан тәзјиг јараныр. Системин вәзијјәти чазибә вә итәләмә гүввәләринин балансындан асылыдыр: чазибә гүввәсинин үстүн кәлмәси агрегатив давамлылығын позулмасына, јә'ни коагулјасијаја сәбәб олур.

Ики һиссәчик бир-биринә јахынлашанда онлар арасында гаршылыглы тә'сир енержисинин дәјишмәси графики олараг шәкил 56-да көстәрилмишдир. Шәкилдә итәләмә енержиси мүсбәт (координат башланғычындан јухары), чазибә енержиси исә мәнфи

ишарә едилмишдир. Көрүндүјү кими чазибә гүввәси һиссәчикләрин арасында мәсафә азаланда, јә'ни һиссәчикләрин өз радиусу илә бир тәртибдә оланда, итәләмә гүввәси исә һиссәчикләрин диффузија тәбәгәләри бир-бирилә өртүләндә мејдана чыхыр. Мәсафәдән асылы олараг итәләмә гүввәси експоненсиал (шәкил 56-да әјри 1), чазибә гүввәси исә дәрәчә (әјри 2) гануну илә дәјишир. Системин үмуми енержиси итәләмә вә чазибә гүввәләринин дәјишмәсини көстәрән әјриләрин график јолла топланмасы нәтичәсиндә алынан 3 әјриси вә ашағыда көстәрилән тәнликлә ифадә олунур:

$$U=U_{ит}+U_{чаз}=Be^{-\kappa r}-\frac{A}{r^2} \qquad (6.46)$$



Шәкил 56. Дисперс системин потенсиал енержисинин һиссәчикләр арасындакы мәсафәдән асылылығы.

Бурада В - икигат електрик тәбәгәсинин електрик потенсиалындан, дисперсион мүһитин хассәләриндән вә температурдан асылы олан сабит, κ- диффузија тәбәгәсинин галынлығынын тәрси олан кәмијјәт, А - молекулјар чазибә гүввәләринин сабитидир.

56-чы шәкилдән көрүндүјү кими, 3 әјрисиндә потенсиал максимуму вә һиссәчикләр арасы мәсафәнин бир гәдәр бөјүк гијмәтләриндә абсис охундан ашағы јерләшән потенсиал минимуму мөвчуддур.

Мүсбәт максимум (енеркетик манеә) дисперс системин давамлылығыны характеризә едир. Енеркетик манеәнин һүндүрлүјү дисперс һиссәчикләрин орта кинетик енержиси илә бир тәртибдәдирсә, онда һиссәчикләр итәләмә гүввәсини дәф едәрәк бир-биринә јахынлашыр вә бирләшәрәк ириләширләр. Енеркетик манеә һүндүр оланда исә һиссәчикләр бир-биринә бирләшә билмирләр. Манеәнин һүндүрлүјү һиссәчикләрин сәтһ потенсиалындан вә диффузија тәбәгәсинин галынлығындан асылыдыр.

Демәли, коагулјасија ики механизмлә - гатылыг вә нејтраллашма механизмләри илә баш верә биләр.

Гатылыг механизми илә кедән коагулјасијада електролитин тә'сири алтында диффузнја тәбәгәсниин сыхылмасы вә електростатик чазибә гүввәсинии зәифләмәси баш верир. Електрик јүкү чох олан дисперс системләрин коагулјасијасы бу механизмлә кедир. ДЛФО нәзәријјәси көстәрир ки, електролитин гатылығы коагулјасија астанасына чатанда енеркетик манеә јох олур. Нәзәријјә коагулјасија астанасы үчүн (6.47) тәнлијини верир ки, бу да Шултсе-Гарди гајдасыны нәзәри чәһәтдән әсасландырыр (z - ион јүкүдүр).

$$C_k = \frac{const}{z^6} \qquad (6.47)$$

Електрик јүкү аз олан дисперс системләрин коагулјасијасы нејтраллашма механизми илә кедир. Бу һалда јүкү вә ја адсорбсија габилијјәти јүксәк олаи иоиларын дисиерс һиссәчикләрлә гаршылыглы тә'сири нәтичәсиндә електростатик итәләмә гүввәләринин вә енеркетик манеәнин азалмасы мүшаһидә олунур.

Јекун потенсиал әјридә мүшаһидә олунан енержи минимуму тиксотропија һадисәси, јә'ни кели гарышдыранда зола, золун исә сакит бурахыланда келә кечмә һадисәси илә әлагәдардыр. Нисбәтән бөјүк мәсафәләрдә чазибә гүввәсинин јә'ни енержи минимумунун олмасы бир чох бактеријаларын вә вирусларын бир-биринә тохунмадан јан-јана дуруб зәнчир әмәлә кәтирмәк габилијјәтини изаһ едир.

6.17. Коллоид мүһафизә. Пептизасија

Лиофоб золларыи електролитләрлә коагулјасијаја гаршы давамлылығы јүксәк молекул күтләси олан бирләшмәләрин (ЈМБ) иштиракында хејли артыр. Белә ки, дисперс системә биоложи полимерләри - зүлаллары вә ја полисахаридләри дахил етдикдә коагулјасија астанасынын гијмәти бөјүјүр вә золларын коагулјасијасы Шултсе-Гарди гајдасыиа артыг табе олмур.

Аз мигдарда ЈМБ-иин әлавә едилмәси һесабына золларын електролитин тә'сиринә гаршы давамлылығыныи артырылмасыиа коллоид мүһафизә дејилир. Бу һадисә коллоид һиссәчијинии сәтһиндә ЈМБ-нии адсорбсија олунмасы, јаранан солват тәбәгәси һесабына һиссәчикләрин билаваситә бир-бирилә тәмасда олмасыиын гаршысынын алынмасы вә системин лиофилләшмәси, јә'ни термодинамики давамлы олмасы илә изаһ едилир.

Коллоид мүһафизәиин сәмәрәлијини характеризә етмәк үчүн мүһафизә әдәди дејилән анлајышдан истифадә едилир. Мүһафизә әдәди дедикдә 10 мл золу 1мл 10%-ли натриум-хлорид мәһлулунун тә'сириндән горумаг үчүн лазым олан ЈМБ-иин миллиграмла

көтүрүлән гуру күтләси баша дүшүлүр. Верилән ЈМБ-нин мүһафизә әдәди нә гәдәр кичик олса онун сәмәрәлији бир о гәдәр јүксәк олур.

ЈМБ-нин мүһафизә функсијасы сечичи характер дашыјыб дисперс системин вә ЈМБ-нин тәбиәтиндән, коллоид мәһлулун дисперслик дәрәчәсиндән вә мүһитин pH-дан асылыдыр. Мәсәлән, полисахаридләр бә'зи золлар үчүн стабилизатор олдуғу һалда башга золлар үчүн мүһафизә функсијасы көстәрмирләр.

Коллоид мүһафизәнин чанлы организмләр үчүн олдугча мүһүм әһәмијјәти вар. Чанлыларда мүһафизә функсијасыны мүхтәлиф зүлаллар, полисахаридләр, пектинләр вә башгалары јеринә јетирир. Онлар организмин һидрофоб дисперс системи олан калсиум-карбонат вә калсиум-фосфат һиссәчикләринин үзәриндә адсорбсија олунараг ахырынчылары давамлы һала кечирирләр. Мәсәлән, ган зәрдабында олан протеинләр калсиум-карбонатын һәлл олмасыны беш дәфә артырырлар. Сүддә калсиум-фосфатын гатылығынын јүксәк олмасы да онун сүддә олан зүлалларла мүһафизә олунмасынын нәтичәсидир.

Сидик давамлы дисперс системдир. Әкәр 1 л сидији бухарландырыб јердә галан чөкүнтүнү јенидән суда һәлл етмәјә чалышсаг бунун үчүн 7-14 л су тәләб олунар. Бунун сәбәби сидикдә олан коллоид һиссәчикләрин албуминләр, мутсинләр вә дикәр зүлалларла мүһафизә олунмасыдыр. Сағлам адамларда мүһафизә маддәләринин физиоложи мајеләрдә гатылығы сабитдир. Лакин бә'зи патоложи һалларда вә ја организм гочаланда һәмин маддәләрин мүһафизә функсијасы зәифләјир вә нәтичәдә чәтин һәлл олан дузлар бөјрәкдә, өд кисәсиндә вә башга јерләрдә даш әмәлә кәтирирләр.

Организм јаша долдугча атеросклерозун инкишафы леситин-холестерин таразлылығынын позулмасы илә әлагәдардыр. Бу заман зүлаллар, фосфолипидләр вә холестерин арасында олан нисбәтин дәјишмәси холестеринин ган дамарларынын диварларында топланмасына сәбәб олур. Дамарларын диварында калсиумун мигдарынын артмасы онларын кирәчләшмәсинә - атерокалсиноза сәбәб олур.

Коллоид мүһафизә принсипләри әчзачылыгда бә'зи дәрман маддәләринин - колларголун, протарголун, лизоркинонун, күмүш, чивә вә күкүрд золунун һазырланмасында истифадә едилир. Колларголун һиссәчикләри о гәдәр јахшы мүһафизә едилмиш вәзијјәтдә олурлар ки, һәтта гурудуландан сонра белә коагулјасијаја уғрамырлар.

Бә'зи коллоид мәһлула мүһафизә үчүн лазым оландан аз мигдарда ЈМБ әлавә едәндә системин давамлылығы даһа да азалыр. Бу онунла изаһ едилир ки, хәтти макромолекулларын учлары мүхтәлиф һиссәчикләрдә адсорбсија олунуб онлары ваһид бир агрегат шәклиндә бирләшдирир. Белә агрегатларын чөкмәси исә даһа асан кедир. Бу просесә, јә'ни полиелектролит макромоле-

кулларынын тә'сири алтыида коллоид һиссәчикләрин чөкмәсинә флокулјасија дејилир. Флокулјасијадан тәбии вә тулланты суларынын суспензијалардан вә јүксәк дисперс һалда олан золлардан тәмизләнмәсиндә кениш истифадә едилир.

Коллоид мәһлулларда коагулјасијанын әкси олан просес дә баш верә биләр. Мәсәлән, јени чөкдүрүлмүш дәмир 3-һидроксид золуну дәмир 3-хлорид мәһлулу илә ишләјәндә коагулјант илкин вәзијјәтә - зол һалына гајыдыр.

Харичи амилләрин тә'сири алтында чөкүнтүнүн јенидән асылган һалына гајытмасына пептизасија, бу кечидин сәбәбкары олан бирләшмәләрә исә пептизаторлар дејилир. Пептизатор ролуну адәтән електролитләр ојнајыр, лакин мүәјјән һалларда бу функсијаны һәлледичи дә һәјата кечирә биләр.

Пептизасија процессинин әсасында адсорбсија һадисәси дурур. Електролит ионларынын чөкдүрүлмүш һиссәчикләр үзәриндә адсорбсијасы нәтичәсиндә онларын дзета-потенсиалы вә һидратлашма дәрәчәси артыр. Бу исә һиссәчикләрин бир-бирини итәләмәсинә вә сон нәтичәсиндә зол һалына кечмәсинә сәбәб олур. Бир чох детеркентләрин, о чүмләдән јујучу маддәләрин тә'сири пептизасија һадисәсинә әсасланыр.

VII ФӘСИЛ

БИОПОЛИМЕР МӘҺЛУЛЛАРЫИЫН ФИЗИКИ-КИМЈАСЫ

7.1. Биополимерләр һаггында үмуми анлајышлар

Орта молекул күтләси 10^4-10^6 нисби күтлә ваһиди вә даһа чох олан бирләшмәләрә јүксәк молекул күтләли бирләшмәләр (ЈМБ) дејилир. ЈМБ тәбии (полисахаридләр, зүлаллар, нуклеин туршулары, каучук), синтетик (капрон, нејлон, полиетилен, полнпропилен, лавсан вә с.) вә сүи'и (селлүоза төрәмәләри) олурлар. Сүн'и ЈМБ-и адәтән тәбии полимерләри (мәсәлән, селлүлозаны) кимјәвн үсулларла ишләмәклә алырлар.

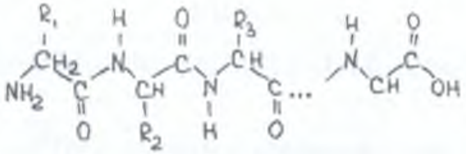
Макромолекулларын формасына көрә ЈМБ хәтти, шахәләнмиш вә торвари олурлар. Хәтти полимерләр узун зәнчирләр шәклиндә, шахәләнмиш ЈМБ исә кәнарлара чыхынтылары олан шахәли зәнчир формасында олурлар. Торвари полимерләрин сәчијјәви хүсусијјәти зәнчирләрии кимјәви рабитәләр васитәсилә бир-биринә тикилмәси вә нәтичәдә фәза гурулушуна малик олан ЈМБ-ин јараимасыдыр.

Биоложи полимерләрдән ән мүһүмләри зүлаллар, нуклеин туршулары вә полисахаридләрдир.

Зүлалларын һамысы 20 (бә'зи мә'луматлара 22-23, һәтта 25-ә гәдәр) амииттуршунуи поликонденсләшмәсиндән әмәлә кәлирләр. Инсан организминдә 5-млн-а гәдәр зүлал мөвчуддур. Онларын мүхтәлифлији илк иөвбәдә аминтуршуларын ардычыллығындан вә һәмчинин полипептид зәнчиринин гурулушундан асылыдыр. Һесабламалар көстәрир ки, 20 аминтуршунун мүхтәлиф ардычыллыгла бирләшмә комбинасијаларынын сајы (һәр амиитуршудан бир дәфә истифадә едилмәк шәртилә) тәгрибән $1 \cdot 10^{18}$ тәртибиндәдир.

Зүлаллары ики бөјүк синфә бөлүрләр: глобулјар вә фибриллјар зүлаллар. Глобулјар зүлалларын молекулу сферик вә ја еллипсоид формада олур (мәсәлән, һемоглобин). Фибриллјар зүлаллар исә бир вә ја бир нечә полииептиддән ибарәт олуб узун зәичирләр әмәлә кәтирирләр. Онлара мисал олараг бирләшдиричи, еластик вә јығылма тохумаларынын зүлалларыны, һәмчинин дәри вә сачын һәлл олмајан зүлалларыны көстәрмәк олар. Суда һәллолма габилијјәтинә көрә зүлаллары албуминләрә (суда јахшы һәлл олуб, гыздыранда коагулјасија едирләр) вә глобулинләрә (суда чәтин, дуру дуз мәһлулунда исә јахшы һәлл олурлар) бөлүрләр.

Зүлалларын биринчи гурулушу аминтуршуларын ардычыллығыиы мүәјјән едир. Полипептид зәнчиринии гурулушуну ашағыдакы кими көстәрмәк олар:



Зүлалларын тәркибиндә олан аминтуршуларын бир-бирилә гаршылыглы тә'сирдә олмасы нәтичәсиндә онларын макромолекулу хәтти олмајыб мүрәккәб фәза гурулушуна маликдир. Зүлалларын икинчи гурулушу ады алтында јахын гаршылыглы тә'сир нәтичәсиндә әмәлә кәлән α– спирал вә β– структура баша дүшүлүр. Әкәр полипептид зәнчириндә һәр бир амид групу гоншу амид групуна нисбәтән бир гәдәр дөндәрилсә онда спиралвари гурулуш әмәлә кәләр. Белә спиралын гатлары арасында һидрокен рабитәси јараныр. Зүлалларын икинчи гурулушу R-групунун вә һәлледичинин тәбиәтиндән, мүһитин pH-дан вә дикәр амилләрдән асылыдыр.

Зүлалларын үчүнчү гурулушу макромолекулун мүхтәлиф саһәләри арасында мөвчуд олан узаг гаршылыглы тә'сир нәтичәсиндә јараныр. Узаг гаршылыглы тә'сирә һидрокен рабитәси, молекуллараарасы вә һидрофоб гаршылыглы тә'сир аид едилир. Һидрофоб гаршылыглы тә'сир зүлалларын тәркибиндәки гејри-полјар радикалларын полјар су молекуллары илә тәмасдан гачмаг мејли илә әлагәдардыр. Һәр бири зүлалын өзүнәмәхсус спесифик гурулушу вар ки, она да зүлалын конформасијасы дејилир. Зүлалларын биоложи фәаллығы онларын үчүнчү гурулушу илә әлагәдардыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки,зүлалларын гурулушу статик олмајыб динамик характер дашыјыр. Она көрә биоложи функсијаларын јеринә јетирилмәсиндә зүлалларын гурулушу мүәјјән дәрәчәдә дәнән дәјишиклијә мә'руз галыр.

Дөрдүнчү гурулуша о зүлаллар маликдир ки, онларын тәркибинә ики вә даһа артыг полипептид зәнчири дахил олсун. Онлара мисал олараг һемоглобинн көстәрмәк олар. Бу һалда гаршылыглы тә'сир полипептид зәнчирләри арасында јараныр.

Спесифик биоложи функсија көстәрән зүлалларын, мәсәлән, ферментләрин вә һормонларын натив һалы дедикдә онларын нормал конформасијасы баша дүшүлүр. Һәр һансы амил тә'сириндән зүлалын конформасијасы дәјишир вә бунун нәтичәсиндә онун биоложи фәаллығы итирсә, бу һадисәјә денатурасија дејилир. Денатурасија просесиндә әсасән гејри-ковалет рабитәләр гырылыр, пептид рабитәси исә сахланылыр, нәтичәдә зүлалын гурулушу низамсыз характер алыр.

Нуклеин туршулары хәтти полимерләр олуб чох бөјүк молекул күтләсинә маликдирләр. Рибонуклеин туршуларынын (РНТ) молекул күтләси $2\cdot10^4$-$2\cdot10^6$, дезоксирибонуклеин туршуларын

(ДНТ) исә 10^{10}–10^{11} интервалында олур. Нуклеин туршуларынын зәнчир ваһиди олан полинуклеотидләрин сајы ондан башлајараг јүз минләрә гәдәр дәјишир. Нүклеотидләрин ардычыллығы нуклеин туршуларынын биринчи гурулушуну тәшкил едир. Һәр бир нуклеотид үч компонентдән-һеторотсиклик үзви әсасдан (урасил, тимин, ситозин, аденин, гуанин), карбоһидратдан (рибоза, дезоксорибоза) вә фосфат туршусунун галығындан ибарәтдир.

Нуклеин туршуларынын икинчи гурулушу онларын конформасијасы илә әлагәдардыр. Нуклеин туршуларынын тәркибиндә олан мүхтәлиф һетеротсиклик бирләшмәләр арасында јаранан һидрокен рабитәләри һесабына онларын фәза гурулушу спирал шәклиндә олур. ДНТ-ин икнгат спирал шәклиндә олан гурулушу илк дәфә 1953-чү илдән Ф.Крик вә Д.Уотсон тәрәфиндән мүәјјән едилмиш вә бу мүәллифләр Нобел мүкафатына лајиг көрүлмүшләр.

Нуклеин туршуларына олан бөјүк мараг онларын чанлы организмләрдә кенетик информасијанын горунуб сахланмасы вә нәсилдән-нәслә верилмәсиндә чох мүһүм рол ојнамасы илә әлагәдардыр. Нуклеин туршуларынын хассәләринин вә гурулушунун өјрәнилмәси ирсијјәт мәсәләләриндә ортаја чыхан бир чох суаллара чаваб тапмаға имкан вермишдир.

Полисахаридләр глүкозанын, 2-асетилглүкозаминин вә дикәр садә карбоһидратларын поликонденсләшмә мәһсулларыдыр. Онлар бактеријаларын вә битки һүчејрәләринин диварларынын әсас тәркиб һиссәси олмагла бәрабәр һәм дә гида маддәләринин еһтијат формасы ролуну ојнајырлар.

Мүһүм полисахаридләрин бири олан нишастанын тәркиби амилоза вә амилопектиндән ибарәтдир. Амилаза молекул күтләси беш јүз минә чатан хәтти полимердир. Амилопектин исә шахәли полимердир, онун молекул күтләси он милјона гәдәр олур. Нишастанын микрозәррәчикләри низамлы гурулуша малик олурлар.

Чанлы организмләрдә гида маддәләринин еһтијат депосу ролуну нишаста вә гликокен тәшкил едир. Әсасән инсанын гарачијәриндә топланан гликокенин молекул күтләси беш милјона чатыр. Суда јахшы һәлл олур вә ганда глүкозанын мигдары нормадан ашағы дүшәндә һидролиз едиб глүкоза верир.

Тәбиәтдә кениш јајылмыш полисахаридләрдән бири селлүлозадыр. Онун молекул күтләси 2-3 милјондур. β-глүкоза мономерләри бир-бирилә бирләшәрәк селлүлозанын шахәләнмәјән узун хәтти зәнчирини әмәлә кәтирирләр. Селлүлозанын макромолекулу 1400 глүкоза галығындан тәшкил олунмуш сапларыдыр. Бу саплар һидрокен рабитәсилә әлагәләнән вә суда һәлл олмајан лифләри әмәлә кәтирирләр.

Гарышыг биополимерләр мүхтәлиф мономер галыгларындан ибарәт олур. Онлара мисал олараг гликопротеидләри көстәрмәк

олар. Башлыча олараг карбоһидрат вә аминотуршулардан тәшкил олунан гликопротеидләр ғаиын груп тәркибинин тә'јин едилмәсиндә вә иммунОложи хассәләрлә әлагәдар чанлы организмләрдә мүһүм әһәмијјәт кәсб едирләр.

7.2. Биополимерләрин давамлылығы, шишмәси вә һәлл олмасы

Биополимер макромолекулларын тәркибиндә олан полјар груплар (карбоксил вә амин групплары, пептид рабитәләри вә с.) биополимер мәһлулларынын һидрофиллијини, бу исә өз нөвбәсиндә онларын термодинамик давамлылығыны тә'мин едир.

Биополимер мәһлуллары үчүн коагулјасија просеси сәчијјәви дејил. Лакин гаты дуз мәһлулу әлавә етмәклә зүлаллары мәһлулдан чөкдүрмәк олур. Бу мәгсәдлә адәтән $NaSO_4$, $(NH_4)SO_4$, магнезиум дузлары вә фосфатлардан истифадә едирләр.

Заһирән зүлалларын мәһлулдан чөкмәси коагулјасијаја охшајыр, лакин бу һадисәләрин бир сыра фәргли чәһәтләри вар. Биринчи, коагулјасијаја аз мигдарда електролит лазым олдуғу һалда зүлаллары мәһлулдан чөкдүрмәк үчүн дузун даһа чох гатылығы тәләб едилир. Икинчи, коагулјасија дөнмәјән, мәһлулдан чөкмә исә дөнән просес олуб, Шултсе-Гарди гајдасына табе олмур.

Биополимерләрин мәһлулдан чөкмә механизминин әсасында деһидратасија просеси дурур: електролитин диссосиасијасы нәтичәсиндә јаранан ионлар суда һидратлашдығындан "сәрбәст" һәлледичи молекулларынын сајы азалыр вә макромолекулларын һәлл олмасы чәтинләшир.

Мәһлулдан чөкмә просесиндән истифадә едәрәк зүлал фраксијаларыны ардычыл олараг мәһлулдан ајырырлар. Мәһлула әлавә едилән дузун мигдарыны тәдричән артыранда әввәлчә молекул күтләси бөјүк олан зүлал фраксијалары, сонра исә јүнкүл фраксијалар мәһлулдан чөкүр. Мәсәлән, ган зәрдабында олан глобулинләр аммониум сулфатын јарымдојмуш, албуминләр исә дојмуш мәһлулунда чөкүрләр.

Бә'зи һалларда мәһлулдан зүлаллары чөкдүрмәк үчүн су чәкичи маддәләрдән мәсәлән, метанолдан, етанолдан, асетондан истифадә едирләр. Етанол васитәсилә вә температуру -5^0С-јә кими ашағы салмагла ган зәрдабындан 12-дән артыг зүлалы ајырырлар. Һал-һазырда бу мәгсәд үчүн ултрасентрифугадан даһа чох истифадә едилир.

Биополимерләр һәлледичидә һәлл оланда онларын гаршылыглы тә'сир дәрәчәсиндән асылы олараг һәм һәгиги, һәм дә коллоид мәһлул алына биләр. Әкәр һәм полимер, һәм дә һәлледичи полјар вә ја гејри-полјардырса һәгиги мәһлул, бири полјар дикәри гејри-полјар оланда зол әмәлә кәлир.

Бир чох полимерләр үчүн һәллолма өзбашына кетсә дә шишмә мәрһәләсиндән кечир. Шишмә дедикдә һәлледичинин мүәјјән

мигдарыны удмасы нәтичәсиндә полимерин һәчминин вә күтләсинин артмасы баша дүшүлүр. Полимер һәллердичи илә тәмасда оланда молекул күтләси полимерә нисбәтән хејли кичик олан һәллердичи молекуллары полимер макромолекулунун дахилинә диффузија едирләр вә нәтичәдә полимер шишмәјә башлајыр. Шишмә дәрәчәсини мигдари чәһәтдән характеризә етмәк үчүн шишмә дәрәчәси анлајышындан истифадә едирләр. Шишмә дәрәчәси ашағыда көстәрилән тәнликләрлә ифадә олунур:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \qquad (7.2)$$

Бурада V_0 вә m_0-полимерин шишмәдән әввәл, V вә m-шишмәдән сонра һәчми вә күтләсидир.

Шишмә просеси ики мәрһәләдә кедир. Биринчи мәрһәләдә һәллердичинин аз бир мигдары удулараг макромолекулларын солватлашмасына сәрф олунур. Бу мәрһәлә екзотермик мәрһәлә олуб мүәјјән гәдәр истилик ајрылмасы илә кедир ки, бу истилик мигдарына да шишмә истилији дејилир. Икинчи мәрһәләдә исә истилик ајрылмадан һәллердичинин хејли мигдары удулур вә полимерин һәчми бөјүјүр.

Полимерин вә һәллердичинин тәбиәтиндән асылы олараг шишмә мәһдуд вә гејри-мәһдуд ола биләр. Гејри-мәһдуд шишмә һәллолма илә баша чатыр: полимер әввәлчә һәллердичини удур, сонра исә һомокен мәһлул әмәлә кәтирир. Мәһдуд шишмә келәбәизәр гурулушун әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Шишмә истилији (ΔH) вә шишмә дәрәчәси (α) арасында олан әлагә ашағыда көстәрилән емпирик тәнликлә верилир:

$$\Delta H = \frac{a \cdot \alpha}{b + \alpha} \qquad (7.3)$$

(a вә b - сабит кәмијјәтләрдир).

Полимерләр шишән заман онларын һәчми 10-15 дәфә артыр, бу исә шишмә тәзјигинин јаранмасына сәбәб олур. Шишмә тәзјиги шишән полимерин һәчминин артмасыны дајандырмаг үчүн харичдән көстәрилән тәзјигә еквивалентдир. Шишмә тәзјигини (П) Поздијакын емпирик тәнлији илә һесаблајырлар:

$$П = KC^n \qquad (7.4)$$

Бурада С-шишмиш күтләдә гуру полимерин гатылығыдыр. (7.4) тәнлијиндән К вә n сабитләрини тапмаг үчүн онун логарифмик формасындан истифадә едирләр:

$$\ln\Pi = \ln K + n \ln C \quad (7.5)$$

Тәчрүби нәтичәләри координат системинә көчүрәндә алынан дүз хәттин ординат охундан көсдији парчанын узунлугу lnK-ны абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучағын таикенси исә n-и верир.

Тәбиәтдә биополимерләрин шишмә һадисәсинә чох тәсадүф едилир. Тохумун чүчәрмәси заманы јаранан тәзјиг асфалт, һәтта бетон тәбәгәсини белә јара билир. Агачын көкләри даг сүхурларыны дагыдыр. Гәдим заманлардан һәкимләр кәллә сүмүјүнү тәркиб һиссәсәләринә парчаламаг үчүн исланмыш нохудун шишмә тәзјигиндән истифадә етмишләр.

Шишмә просесләри организмләрин физиолокијасында мүһүм рол ојнајыр. Организмин бир чох компоиентләри шишмә нәтичәсиндә келәбәнзәр вәзијјәтдә олурлар. Агчаганадын, арынын вә гарышганын дишләмәси нәтичәсиндә мүһитин pH-ы ашағы дүшүр вә гоншу һүчејрәләрин мајеси һесабына һәмин саһәдә көпәшмә (шишмә) баш верир.

Организмдә су балансыны бөјрәкләр тәнзимләјир, ганла һүчејрәләр арасында су мүбадиләсининн низамлајычысы ролунда исә бирләшдиричи тохумалар чыхыш едир. Шәраит дәјишәндә бирләшдиричи тохумалар шишмә һесабына алдыглары сују һүчејрәләрә вә гана верирләр. Сују асан вердикләри үчүн бирләшдиричи тохумалар саглам организмдә һеч вахт сон һәддә гәдәр шишмиш вәзијјәтдә олмурлар.

Организмин мүхтәлиф органларынын вә тохумаларынын (мәсәлән, бејинин, ағчијәрләрин) шишмәси бә'зи патоложи һалларда мүшаһидә олунур. Бир чох илтиһаби вә аллеркик хәстәликләр селикли гишанын шишмәси илә мүшајиәт олунур.

Полимерләрин шишмәси сечичи характер дашыјыр. Полимерләр тәбиәтчә онлара јахын олан һәлледичиләрдә шиширләр. Биополимерләр адәтән полиелектролитләрдир. Онлар суја гаршы һәрис олан бир чох полјар груплар сахладығындан вә һәмин груплар јүксәк дәрәчәдә һидратлашдығындан демәк олар ки, бүтүн биополимерләр суда јахшы һәлл олурлар.

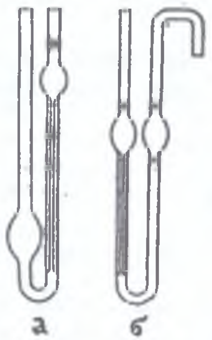
Зүлалларын суда ән аз һәлл олмасы изоелектрик нөгтәјә уjғун кәлир. pH-ын гијмәти дәјишәндә исә һәллолма артмаға башлајыр. Суја аз мигдарда дуз әлавә етмәклә зүлалларын һәлл олмасы артыр. Дузла һәллолма адланан бу һадисә онунла әлагәдардыр ки, нејтрал дузларын кичик ионлары зүлал молекулуиун ион груплары илә гаршылыглы тә'сирдә олуб, зүлал-зүлал тә'сирини зәифләдир вә нәтичәдә һәллолма артыр. Лакин дуз мәһлула чох мигдарда әлавә едилдикдә, әксинә, зүлалын мәһлулдан чөкмәси баш верир.

7.3. Биополимер мәһлулларын өзлүлүјү

Һәгиги вә коллоид мәһлуллардан фәргли олараг биополимер мәһлуллары јүксәк өзлүлүјә малик олурлар. Онларын һәтта дуру

мәһлулларынын белә ахычылыг габилијјәти тәмиз һәлледичиләрдән аздыр. Бу хассә макромолекулу хәтти гурулуша малик олан полимерләрдә өзүнү хүсусән ајдын көстәрир. Сферик формалы глобулјар полимерләрин өзүлүлүјү нисбәтән аз олур.

Тәмиз һәлледичиләр, һәгиги вә бә'зи коллоид мәһлуллар үчүн ламинар ахын сәчијјәвидир. Онларын Нјутон вә Пуазејл ганунларына табе олдуглары үчүн һәмин мәһлуллары бә'зән Нјутон мәһлуллары да адландырырлар. Биоложи мәһлуллар бир гајда олараг Нјутон мәһлулларына аид едилмирләр, онларын өзлүлүјү һиссәчикләрин өлчүсү вә формасындан асылы олур.



Шәкил 57. Оствалд (а) вә Убеллоде (б) вискозиметрләри

Биополимер мәһлулларынын өзлүлүјү һәлл олмуш маддәнин молекул күтләси илә әлагәдар олдуғундан өзлүлүјү тәчрүби јолла өлчмәклә биополимерин орта молекул күтләсини һесабламаг олар. Өзлүлүјү өлчмәк үчүн истифадә олунан чиһазлар вискозиметр адланыр. Вискозиметрин гурулушу шәкил 57-дә верилмишдир.

Вискозиметријанын әсасында Штаудинкер тәнлији дурур. Бу тәнлији чыхартмаг үчүн истифадә едилән Ејнштејн нәзәријјәсинә көрә полимер мәһлулунун нисби өзлүлүјү (η/η_0) ашағыда көстәрилән тәнликдә ифадә олунур:

$$\eta/\eta_0 = 1 + \alpha\varphi \qquad (7.6)$$

Бурада α–дисперс фаза һиссәчијинин формасындан асылы олан әмсал, φ–дисперс фазанын һәчм пајы, η вә η_0 мәһлулун вә һәлледичинин өзлүлүјүдүр.

(7.6) тәнлијини ашағыдакы шәкилдә дә јазмаг олар:

$$\eta/\eta_0 - 1 = \alpha\varphi = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{хүс} \qquad (7.7)$$

Штаудинкер көстәрмишдир ки, молекуллары чубугвари формада олан полимерләрин дуру мәһлуллары үчүн хүсуси өзлүлүклә молекул күтләси арасында белә бир асылылыг мөвчуддур:

$$\eta_{хүс} = KMC \qquad (7.8)$$