**Mühazirə mövzusu 2.**

**Plan**

**Termodinamikanın II və III qanunları**

**Entropiya və termodinamik ehtimallıq**

**Hibbs enerjisi və bioloji sistemlər**

Termodinamikanın I qanunu ümumi halda enerjinin saxlanması və çevrilməsi qanunundan ibarətdir, ancaq bu qanun çevrilmə zamanı prosesin istiqamətini müəyyən edə bilmir. Hər hansı prosesin istiqaməti və onun hansı həddə qədər gedə bilməsi termodinamikanınII qanunu ilə müəyyən edilir. Bu qanuna görə elə bir hal funksiyası lazımdır ki, onun qiymətinin dəyişməsinə görə prosesin verilən istiqamətdə getməsi xarakterizə oluna bilsin. Belə bir funksiya Klaziusun təklifilə **entropiya** adlanır. Entropiyanın yeni bir hal funksiyasının mövcudlugu termodinamikanın II qanununun təriflərindən biri sayılır.

Entropiya hal funksiyalarına aiddir, yəni onun qiyməti sistemin keçıd yolundan və üsulundan asılı olmayıb, ilkin və son hallarla müəyyənləşir. Sistemdə cismin daxili enerjisini ölçmək mümkün olmadığı kimi, entropiyanı da tam şəkildə ölçmək olmur. Entropiya – sistemdə qarışıqlıq yaradan funksiyadır. Termodinamikanın II qanununda entropiyadan özbaşına proseslərin təyin olunması üçün istifadə olunur. Özbaşına proses həmişə enerjinin ətrafa itirilməsi və entropiyanın yüksəlməsi ilə müşayət olunur. Termodinamikanın II qanununa belə tərif verirlər:

**Ətraf mühitdə heç bir dəyişiklik yaratmadan istiliyin hamisini işə çevirən qurğu, yəni ikinci növ daimi mühərrik düzəltmək mümkün deyil. Deməli, bu qanun istiliyin işə çevrilmə həddini müəyyən edir.**

Termodinamikanın II qanununu başa düşmək üçün fərz edək ki, aşagıdakı şəkildə göstərilən iki qabın birində qazın təzyiqi digər qaba nisbətən çoxdur. Sistem bütövlükdə təcrid olunmuş şəkildədir, yəni ətraf mühitlə enerji mübadiləsi baş vermir. Əgər iki qabı birləşdirən kran açıq vəziyyətə gətirilirsə, qaz sağdakı qabdan soldakı qaba axacaq.

Deməli, sistemin ümumi enerjisinin sabit qalmasına baxmayaraq təzyiqin hər iki qabda bərabərləşməsi prosesi gedir. Bu halda prosesin getməsi enerji ilə yox, yeni funksiya – entropiya ilə müəyyən olunur, çünki qazın təzyiqi iki qabda bərabərləşəndə entropiya dəyişir.

Termodinamikanın II qanununun daha bir tərifi istilik maşınları nəzəriyyəsindən alınır. İlk dəfə S.Karno göstərmişdir ki, **istənilən istilik maşını qızdırıcıdan və soyuducudan ibarətdir. Qızdırıcı Q1 istiliyini verir, soyudycu Q2 istiliyini alır, onların fərqi isə işə çevrilir.**



A/Q1 nisbəti istilik maşınının f.i.ə. verir. **Karno teoremi** adlanan bu nəticənin mühüm əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, f.i.ə. yalnız qızdırıcının və soyudycunun temperatur­ları fərqindən asılıdır.

****

Göründüyü kimi f.i.ə o vaxt 100% ola bilər ki, T2=Oolsun.

Deməli qızdırıcının istiliyindən o vaxt faydalı iş almaq mümkündür ki, sistemdə temteraturu qızdırıcının temperaturundan az olan soyuducu olsun.

 Karnonun II teoreminə görə dönən prosesin f.i.ə dönməyən prosesin f.i.ə-dan həmişə böyükdür. Yalnız ideal istilik maşınları dönən tsikl üzrə işləyirlər, real istilik maşınlarında isə proses dönməyəndir.

Dönməyən proses gedən real sistemlərdə enerjinin yalnız bir hissəsi faydalı işə çevrilir, qalan hissəsi isə bir növ “bağlı enerji” şəklində olub faydalı işə çevrilmir. Entropiya enerjinin məhz bu hissəsini xarakterizə etmək üçün termodinamikaya daxil edilmişdir. Entropiyanın dəyişməsi aşağıdakı tənliklə verilir.



Burada **∆Q/T** nisbəti **gətirilmiş istilik**, **T∆S** hasili isə **baglı enerji** adlandırılır.

Məlumdur ki, işin müxtəlif növləri ümumi halda



şəklində verilir. Burada **Pk** - ümumiləşdirilmiş güvvə (təzyiq, səthi gərilmə, elektrostatik potensial), **dXk** isə ümumiləşdirilmiş koordinatın dəyişməsidir (həcmin, elektrik miqdarının, səthin dəyişməsi). Onda termodinamikanın I qanunu ümumi halda

****

şəklində yazıla bilər.

Termodinamikanın II qanununa görə ***dönən proseslərdə*** enerjinin növləri kimi istiliyin də hal parametrlərindən asılılığı **** şəklində verilir. Onda yazmaq olar ki,

dQ = TdS

Burada S – sistemin istilik koordinatı rolunda çıxış edir. Sonuncu ifadənin ödənilməsi termodinamikanın postulatı, entropiyanın mövcudlugu isə termodinamikanın II qanununun təriflərindən biri sayilir.

Dönən və dönməyən proseslər üçün termodinamikanın II qanun ümumi halda



şəklində yazılır. Burada bərabərlik işarəsi prosesin dönən olmasını, bərabərsizlik isə əksini göstərir. Göründüyü kimi təcrid olunmuş sistemdə (dQ = 0) dönən proses gedəndə dS = 0, dönməyən proses gedəndə dS > 0 olur. dQ =TdS tənliyini nəzərə alsaq, termodinamikanın I və II qanunlarını birləşdirən ümumi ifadə alarıq:



kimi yazmaq olar. Bu tənlik termodinamikanın riyazi aparatının əsasında durur.

**ENTROPİYANIN HESABLANMASI. TERMODİNAMİKANIN III QANUNU.**

Entropiya daxili enerji və entalpiya kimi hal funksiyası olub sistemin başlanğıc və son halından asılıdır. Termodinamika bu funksiyaların dəyişməsini hesablayır. Onların mütləq qiyməti haqqında heç nə demir.

 Müxtəlif proseslər üçün entropiya dəyişməsini hesablanması aşağıda verilmişdir.

1. Ərimə və ya buxarlanma prosesləri üçün entropiyanın dəyişməsini hesab­lamaq üçün



tənliyindən istifadə olunur. Burada ∆H-ərimə və ya buxarlanma istiliyidir. S-mayelərin qaynama temperaturunda sabit kəmiyyətdir.

1. Sabit temperaturda ideal qazın həcmi dəyişirsə, onda entropiyanın dəyişməsi aşağıdakı tənliklə hesablanır.



1. İzobar proseslərdə maddənin temperaturu dəyişən hallarda



tənliyindən istifadə edilir.Cp-nin verilən temperatur intervalında olmasını qəbul etsək, yuxarıdakı tənliyi inteqrallamaqla ∆S üçün aşağıdakı ifadəni almaq olar.



Entropiya-digər hal funksiyalarından onunla fərqlənir ki, **entropiyanın nəinki dəyişməsini, hətta, mütləq qiymətini də hesablamaq mümkündür.** Bu termodina-mikanın III qanununda öz əksini tapır. Qalvanik elementlərin termodinamikası sahəsində aparılan tədqiqatların nəticələrini analiz edərkən, Nernts belə nəticəyə gəldi ki, **mütləq temperaturda enrtopiyanın dəyişməsi sıfra bərabərdir.**

Plank isə belə bir postulat əlavə etdi ki, **bəsit və ideal kristallik maddələr üçün mütləq sıfırda nəinki, entropi-yanın dəyişməsi, hətta, entropiyanın özü də sıfra bərabərdir**:



Bu postulatı **termodinamikanın III qanunu**nun tərifi kimi qəbul etmək olar.

**ENTROPİYA VƏ EHTİMAL**

II qanunun statistik xarakter daşıması belə bir fikrə gətirir ki, entropiya ilə ehtimal arasında müəyyən bir əlaqə olmalıdır. Bu əlaqənin xarakterı Bolsman tərəfindən açıqlanmışdır. O göstərmişdir ki, ***entropiyanı sistemin halının termodinamik ehtimal ölçüsü*** hesab etmək olar:

**S = klnW**

k- Bolsman sabiti olub, qiymətcə universal qaz sabitinin(R), Avaqadro ədədinə (N) nisbəti kimi təyin edilir.W–termodinamik ehtimal olub, verilən makrohala uyğun gələn makrohalların sayına bəpabərdir. Termodinamik ehtimal aşağıdakı formul ilə hesablanır:



Burada N1+N2+N3+......+Ni – qəfəsdə olan molekulların sayıdır.

Əgər 10 molekul qəfəslərdə aşağıdakı kimi paylanarsa, bu makrohala 12600 mikrohal uyğun gəlir.



Termodinamik ehtimalı hesablamaq üçün hissəciklərin qəfəslərdə paylanmasını gəstərən sxem.

Özbaşına gedən proseslərdə S-in artması və sistemin tarazlıq halında maksimal qiymət alması entropiyanı çox əlverişli və mühüm kəmiyyət edir. Bu baxımdan təcrid olunmuş sistemlərdə özbaşına gedən proseslərdə entropiya artır. Sistemin tarazlıq halı onun ən ehtimallı halıdır.

Bu o deməkdir ki, tarazlıq halında sistemin makroskopik nizamsızlıgı və entropiyası maksimal olur. Yuxarıdakıları nəzərə alsaq, termodinamikanın II qanununa belə bir tərif vermək olar:

**Təcrid olunmuş sistemlərdə dönən proses gedəndə entropiya dəyişmir, dönməyən proseslərdə isə entropiya artır**

Özbaşına gedən prosesi geri döndərmək olarmı?

Termodinamikanın II qanunu göztərir ki, bu mümkündür, lakin bunun üçün başqa yerdə ya ekvivalent, ya da artıq miqdarda nizamsızlıq yaratmaq lazımdır. Məsələn, fotosintez prosesində bitkilər günəş şüalarının təsiri altında CO2 və H2O molekullarından böyük və nizamlı quruluşlu karbohidratlar əmələ gətirirlər. Bu entropiyanı azaldır, lakin fotosintez üçün lazım olan enerji Günəşdə baş verən nüvə çevrilmələri nəticəsində əmələ gəldiyindən Günəşin özündə entropiya artır.

Entropiyanın azalması ilə gedən prosesləri başa düşmək üçün “Maksvel şeytanı” deyilən modeldən istifadə edilir. Bu qeyri-adi məxluqun xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, hər hansı qaz qarışığı olan molekulları bir-bırındən və ya sürətli molekulları yavaş-yavaş hərəkət edən molekullardan ayıra bilir. Nəticədə sistemin bir tərəfi qızır, digər tərəfi isə soyuyur.

Sərbəst enerji – Hibbs enerjisi

Məlum olduğu kimi, entalpiyanın azalması və entropiyanın artması ilə nəticələnən bütün hallarda kimyəvi reaksiya özbaşına gedir. Hər iki amil kimyəvi reaksiyanın hərəkətverici qüvvələridir və onlar eyni vaxtda qiymətləndirilməlidir. Hadisəyə belə yanaşma isə eyni bir hal funksiyasından istifadə edilməsini qarşıya qoyur. Belə hal funksiyası eyni zamanda öz tərkibinə həm entalpiyanı, həm də entropiyanı daxil edən Hibbs sərbəst enerjisidir.

**Sistemin daxili enerjisinin iş görməyə qadir hissəsinə sərbəst enerji deyilir.**

**U = G + TS**

Deməli, **daxili enerji (U) sərbəst enerjilə (G) bağlı enerjinin – entropiyanın (TS) cəminə bərabərdir.** Daxili enerjinin iş görmək üçün istifadə edilməyən və istilik şəklində ətraf mühitdə səpələnən hissəsinə **bağlı enerji** deyilir. Proses sabit temperaturda gedirsə, bağlı enerji entropiyadan asılı olur.

Sabit təzyiqdə sərbəst enerjini Hibbs, sabit həcmdə isə Helmholts kəşf etmişdir. Lakin sərbəst enerjini Hibbsin şərəfinə - **Hibbs sərbəst enejisi** adlandırmışlar.

Hibbs və Helmhols bir-birindən asılı olmayaraq, bu termodinamik funksiyaları G (Hibbs sərbəst enerjisi və ya izobar-izotermik potensial) və F (Helmhols sərbəst enerjisi və ya izoxor-izotermik potensial) təklif etdilər. Bu funksiyalar entropiyaya nisbətən özbaşına gedən funksiyaları xarakterizə etmək üçün daha əlverişlidir. Hibbs və Helmhols sərbəst enerjiləri aşağıdakı kimi təyin edilir:

**F = U – TS**;

  **G = H – TS** .

Hər iki funksiya sistemin başlanğıc və son hallarından asılıdır. Yəni F və G hal funksiyalarıdır. Termodinamika onların yalnız dəyişməsini təyin edə bilir, mütləq qiymətini isə hesablaya bilmir:

**∆F = ∆U – T∆S**;

**∆G = ∆H – T∆S**

Biokimyəvi proseslər üçün ***Hibbs sərbəst enerjisi*** daha əlverişlidir, çünki sabit temperatur və təzyiqdə sərbəst enerjinin dəyişməsi məlumdursa, onda prosesin özbaşına gedib getməməsini əvvəlcədən bilmək olar.

**Sərbəst enerji reaksiya istiliyindən (∆H), prosesin getmə ehtimalından (∆S) və iştirak edən maddələrin qatılığından asılı olan mürəkkəb funksiyadır.**

Elementlərin standart əmələgəlmə enerjisi standart halda şərti olaraq, 0 qəbul edilir. Maqnetitin (Fe3O4) hidrogenlə reduksiyası reaksiyasına nəzər salaq:

Fe3O4(b) + 4H2(q) = 3Fe(b) + 4H2O(q)

Bu reaksiyanın standart sərbəst enerjisini hesablayaq. Verilən şəraitdə yəni, 1 atm. təzyiqi və 250C – də bu reaksiyanın entropiyası ∆S0 = - 35,5 – (4 · 31,2) + (3 · 6,5) + (4 · 45,1) = 40,1 kkal. mol. dər. olur. ∆S0 –nın bu qiyməti və Fe3O4 üçün ∆H – ın əvvəl təyin edilmiş qiyməti ∆G = ∆H – T∆S tənliyində yerinə yazılarsa,

∆C = 35,7 – (298 ·0,0401) = 23,7 kkal/mol

alınar.

 Reaksiyanın Hibbs sərbəst enerjisi kimyəi reaksiyanın gedişini müəyyən edir. Əgər reaksiyanın gedişində sərbəst enerji azalırsa (∆G mənfi qiymətə malikdirsə), onda həmin reaksiya sabit temperatur və təzyiqdə özbaşına gedir və bu proses tarazlıq halı yaranana kimi davam edir. Tarazlıq halında reaksiyanın sərbəst enerjisi 0 olur (∆G = 0).

Sərbəst enerjisi müsbət qiymətə malik (∆G > 0) olan reaksiyalar xaricdən müəyyən təsir olmayınca getmir. Belə reaksiyalar termodinamik cəhətdən mümkünsüzdür.

∆G = ∆H – T∆S tənliyindən görünür ki, reaksiyanın gedişi o vaxt mümkündür ki, ∆H daha böyük mənfi və ya T∆S daha böyük müsbət qiymətə malik olsun.

Sistemin tarazlıq halını və prosesin özbaşına gedə bilməsi meyarını sərbəst enerjinin dəyişməsinə görə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

* Sistemtarazlıqdadır və bu halda G-nin qiyməti minimaldır: ∆G = G2 – G = O
* Reaksiya özbaşına gedə bilər: ∆G = G2 – G < O
* Reaksiya özbaşına gedə bilməz: ∆G = G2 – G1 > O

Sərbəst enerjinin dəyişməsi **∆F = ∆U – T∆S**; **∆G = ∆H – T∆S** tənliklərindən göründüyü kimi **∆H** və **∆S** –in işarələrindən asılıdır. Əgər **∆H** mənfi, **∆S** isə müsbətdirsə, onda proses istənilən temperaturda özbaşına gedə bilər.

∆G = ∆H – T∆S tənliyi göstərir ki, tarazlığın yaranması istiqamətində reaksiyanın özbaşına getməsi bir – birinə zidd olan iki amillə müəyyənləşir.

1. Sistemin mümkün qədər kiçik daxili enerji əldə etmək meyli (daha möhkəm və mümkün qədər çox rabitə yaratmaq ),
2. Entropiyanı artırmaq meyli

Alçaq temperaturda I amil, yüksək tmperaturda isə II amil üstünlük təşkil edir.

Hər hansı reaksiyanın gedişinin mümkünlüyünü əvvəlcədən müəyyən etmək üçün reaksiyanın sərbəst enerjisini bilmək vacibdir. Məsələn, ∆G < O isə termodinamik olaraq reaksiya mümkündür; əgər ∆G > O isə, lakin bu 10 kkal/mol – dan artıq deyilsə, reaksiya yalnız müəyyən qatılıq, temperatur və təzyiqdə gedə bilər. ∆G > 10 kkal/mol olduğu halda reaksiyanın gedişi ehtimalı yoxdur.

Yuxarıda izah olunduğu kimi kimyəvi reaksiyalar özbaşına yalnız sistemin sərbəst enerjisinin azalması istiqamətində gedə bilər, yəni, ∆G < O, çünki bu halda P və T - un sabit qiymətlərində prosesin getməsi entalpiyanın azaması (∆H < O) və entropiyanın artması (∆S > O) ilə müşahidə olunur. Bir neçə konkret halı nəzərdən keçirək.

1. ∆H < O və ∆S > 0 olan halda reaksiya həmişə özbaşına gedir. Hər hansı bir üzvi birləşmənin yanması zamanı qaz halında olan maddələrin molekul sayı artır və istilik ayrılır. Nəticədə entropiya artır, entalpiya azalır.
2. ∆H < O və ∆S < 0 olan halda reaksiya alçaq temperaturda özbaşına gedə bilir, çünki bu halda entropiyanın sərbəst enerjiyə təsiri çox olmur. Bu özünü ekzotermik reaksiyalarda (∆H < O) göstərir ki, nəticədə qaz halında olan molekulların sayı azalır və entropiya kiçik olur.

Məsələn

1. ∆H > O və ∆S > 0 olan halda reaksiya yüksək temperaturda özbaşına gedə bilir, çünki bu vaxt entropiya amili entalpiyanın artması üzərində üstünlük təşkil edir. Belə proseslərə nəticədə qaz molekullarının sayı artan endotermik reaksiyalar aiddir.
2. ∆H > O və ∆S < 0 olan halda proses heç bir şəraitdə özbaşına gedə bilməz. Bu entropiyanın azalması ilə müşaiyət olunan endotermik prosesdir.

Sərbəst enerji açıq sistemləri (canlı orqanizmləri) xarakterizə edən əsas kəmiyyətdir. Bu enerji sabit temperaturda və sabit təzyiqdə iş görən və canlı hüceyrələrdə tələb olunan faydalı enerji formasıdır.

 Qlükozanın oksidləşməsi üçün ∆Gᴼ = -2879 kC/mol olduqda ∆G-nin böyük mənfi qiyməti göstərir ki, qlükozanın oksidləşməsi özbaşına gedə bilər. ∆Gᴼ-standart sərbəst enerji olub, standart şəraitdə, yəni 1atm. və 25ᴼC-də Hibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsini göstərir.

Nə üçün uzun müddət havada qalan qlükoza oksidləşmir?Termodinamikanın məhdudluğu burada ortaya çıxır. Termodinamika yalnız prosesin getməsinin prinsipial mümkünlüyü haqqında məlumat verir, lakin onun hansı sürətlə getməsi haqqında haqda heç nə demir. Bununla kimyəvi kinetika məşğul olur. G-nin daha bir mühüm xassəsi ondan ibarətdir ki, dönən izobar - izotermik proses üçün maksimal iş Hibbs sərbəst enerjisinin azalmasına bərabərdir:

Amax. = -∆G

Biokimyəvi reaksiyaları xarakterizə etmək üçün standart Hibbs enerjisindən istifadə olunur.

Biokimyada və fiziki kimyada məhlulların halı onunla fərqlənir ki, fiziki kimyada standart hal kimi T = 298K, P = 101,3 kPa və bütün komponentlərin qatılığı 1 mol. qəbul edilir.

Biokimyada isə bu şərtlərə daha biri, hidrogen ionlarının qatılığı -10-7 mol/l, yəni pH = 7 şərti də əlavə edilir. Ona görə də biokimyada standart sətbəst enerji G01 ilə işarə edilir. G0 ilə G01 arasındakı fərq ± 39,95 **kC/mol**-a bərabərdir.

Qida maddələrini əsasən karbohidratlar, zülallar və yağlar təşkil edir. Onların oksidləşməsi nəticəsində enerji ayrılır. Karbohidratlar 2 məqsədə xidmət edirlər:

* Biosintez üçün lazım olan tikinti bloklarını yaradırlar.
* Enerji mənbəyi rolunu oynayırlar

Qlükoliz prosesinin I mərhələsi qlükozanın qlükoza 6-fosfata çevrilməsidir:

**qlükoza+HPO²⁻₄ →qlükoza 6-fosfat +H₂O**

Yuxarıdakı reaksiya üçün G⁰¹=13,4 kC/mol olduğundan, yəni, proses **enderqonik** olduğundan **özbaşına** getmir. Adenozin 5-trifosfatın (ATF) hidrolizi isə **ekzerqonik** prosesdir:

**ATF + H₂O→ADF + F**

 **qeyri - üzvi fosfat**

Ümumiyyətlə bir çox bioloji proseslər üçün ATF ilkin enerji mənbəyi polunu oynayir. Biosintez və ion yerdəyişməsindən başlamış əzələ yıgılmasina qədər bir çox proseslərə lazım olan enerji ATF-in hidrolizi nəticəsində alınır.

Bu reaksiya üçün G⁰¹-in azalması 25-40 kC/mola bərabərdir. Orta hesabla – 30,5 kC/mol. Bu reaksiya davam edə bilər:

**ADF+H₂O→AMF+F(∆G01=-30 kC/mol)**

**AMF+H₂O→adenozin+F(∆G01=-14 kC/mol)**

ATF və ADF-in hidrolizi zamanı sərbəst enerjinin belə kəskin azalması ilə əlaqədar olaraq belə maddələrə **makroergik** birləşmələr adı verilmişdir.

**Ekzerqonik və enderqonik proseslər**

Biokimyada G01< 0 olan, yəni özbaşına gedən proseslər ekzerqonik, G01> 0 olan, yəni, özbaşına getməyən proseslər isə enderqonik proseslər adlanır. Lakin ekzerqonik proseslər özbaşına getdiyi halda, enderqonik proseslər özbaşına getmir, yalnız ekzerqonik proseslərə qoşulduqda gedirlər. Özbaşına gedən proseslər ekzerqonik (G01< 0)proseslər adlanır.

**Termodinamikanın II qanununun bioloji sistemlərə tətbiqi.**