**Mühazirə mövzusu 4.**

**Plan**

**Məhlullar**

**Həllolmanın mexanizmi haqqında təsəvvürlər**

**Məhlul əmələgəlməsinin termodinamikası**

**Qazların mayelərdə və qanda həll olması**

**Krioskopiya və ebulioskopiya**

 Orqanizmdə su bir neçə funksianı yernə yetirir:

1. Müxtəlif üzvi və qeyri – üzvi maddələr ücün həlledici rolunu oynayır;
2. Bütün kimyəvi və fiziki proseslər su mühitində gedir;
3. Bir çox reaksiyalarda əsas komponent kimi çıxış edir (məsələn, hidrolis və oksidləşmə);
4. Orqanizmdəki su tər şəklində dəri vasitəsilə xaric olub buxarlanmaqla bədənin temperaturunu nizamlayır;
5. Orqanizmdəki bir çox toksik maddələr su ilə xaric olunurlar;
6. Göz yaşının 99 % - i su olub, gözü nəm halda saxlayır, onu tozdan təmizləyir;
7. Su orqanizmdə nəqliyyat vasitəsidir;

Su bir sıra anomal xassələrə malikdir. Belə ki, su yüksək qaynama temperaturunu, yüksək buxarlanma istiliyinə, aşağı istilik keçiriciliyinə, yüksək həlletmə və dissosiasiyaya uğratma qabiliyyətinə malikdir.

 Suyun anomal xassələri mayi halda onun quruluş xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır. Su molekulunda O – H rabitəsi polyar rabitə olub, molekulların müsbət və mənfi yük mərkəzlərinin bir – birinə qarşı müəyyən istiqamətlənmiş vəziyətdə olmasını təmin edir. Ona görə də hər bir molekul özünə başqa 4 molekulu cazb edərək hidrogen rabitələri hesabına tetraedrik konfiqurasiya əmələ qətirir. Mayi suda belə nizamlı quruluş, molekulların nizamsız paylanması ilə dinamik tarazlıqda olur.

 Maye suyun nizamlı quruluşu üçün bir neçə model təklif olunmuşdur. Məsələn, Frank – Ueno modelinə (sayrışan klasterlər) görə su molekulari bir biri ilə hidrogen rabitələri hesabına klasterlər əmələ gətirirlər. Bu klasterlərin tərkibinə orta hesabla 57 su molekulu daxil olur. Təxminən 70 % su molekulları belə klasterlərin tərkibində və 30 % - isə sərbəst monomer şəklində olur. Klasterlərin yaşama muddəti çox qısadır, onlar parçalanır və sərbəst su molekulları yeni klasterlər əmələ gətirirlər. Beləliklə klasterlər və sərbəst su molekulları dinamik tarazlıqda olurlar.

İki və daha çox komponentdən ibarət olan termodinamik, davamlı, bircins, tərkibi müəyyən hədd daxilində ixtiyari dəyişən sistemlərə *məhlullar* deyilir. İdeal məhlulları real məhlullardan fərqləndirmək lazımdir. Maddələrin aqreqat halına müvafiq olaraq, məhlul qaz, maye və bərk halda ola bilər. Termodinamik nöqteyi-nəzərdən maddə sabit təzyiq və həcmdə hər hansı bir mayedə bərabər paylanmaqla o vaxt özbaşına həll ola bilər ki, bu prosesin nəticəsində sisetmin sərbəst enerjisi azalsın.



Maddə nizamlı haldan məhlula kecdikdə onun hissəciklərinin termodinamik halının ehtimallığı və sistemin entropiyası əhəmiyyətli dərəcədə artır: . Bu, həllolma prosesinin baş verməsini təmin edir.

Maddələrin qaz halından həll olan hala keçidi zamanı isə onun molekullarının termodinamik halının ehtimallığı solvatlaşma və ya həlledicinin təsirindən azalır və sistemin entropiyası aşağı düşür: . Entropiya amilinini ∆G - nin dəyişməsinə təsiri aşağı tempraturda zəif olduğundan soyudulma zamanı qazların həll olması artır.

Bir və ya bir neçə maddə hissəciklərinin başqa maddə hissəcikləri arasında yayılması prosesinə həllolma deyilir.  *H ə l l o l m a* – bir maddənin digərində bərabər paylanmasıdır.

Həllolma üç mərhələdə gedir. Həllolmanın birinci mərhələsini həllolan maddə hissəcikləri ətrafında həlledicinin polyar molekularının istiqamətlənməsi təşkil edir. İkinci mərhələdə su dipolları ilə yollar ion arasında güclü cazibə güvvəsi hesabına kristallik qəfəsin dağılması baş verir. Ücüncü mərhələdə ionların hidratlaşması nəticəsində onların məhlulda stabilləşməsi baş verir.

 Həllolmanın birinci və ikinci mərhələlərinə enerji sərf olunur. Üçüncü mərhələdə isə enerji ayrılır. Onların nisbətindən aslı olaraq həllolma prosessi həm endotermik, həm də ekzotermik ola bilər.

Komponentin qarışması nəticəsində məhlulun əmələ gəlməsi özbaşına gedən prosesdir. Ona görə də Hibbs enerjisinin azalması müşahidə olunur.

Məhlulda olan molekulların oxşar olub olmamağından asılı olmayaraq, molekullararası qüvvələrin eyni olduğu məhlullara **ideal məhlullar** deyilir. İdeal məhlullar əmələ gələndə daxili enerjinin və entalpiyanın dəyişməsi sıfra bərabər olur.



 Entropiyanın dəyişməsi

)

tənliyi ilə təyin edilir. X1 və X2 komponentlərin molyar payıdır.

Hibbs enerjisinin dəyişməsi  ifadəsilə verildiyindənbərabərliyini nəzərə almaqla yazmaq olar



X1 və X2 vahiddən kiçik olduqları üçün ∆G mənfi, ∆S isə müsbət kəmiyyət olur. Deməli, **məhlul əmələgəlmənin termodinamik şərtləri Hibbs enerjisinin azalması və entropiyanın artmasıdır.**

Üzvi maddələrin **suda həll olması onların tərkibindən və quruluşundan** asılıdır. Molekulunda yalnız qeyri – polyar qruplar olan birləşmələr suda demək olar ki həll olmur. Suda həll olan bir çox bioloji aktiv birləşmələrin tərkibində həm polyar (hidrofil), həm də qeyri – polyar (hidrofob) qruplar olur. Belə birləşmələri amfipatik birləşmələr də adlandırırlar. Məsələn, yağ turşuları və onların duzları, zülallar və nuklein turşuları.

Termodinamik cəhətdən maddələrin həll olmasına dönər proses kimi baxılır. Düzünə gedən proses – maddənin həll olması və məhlula keçməsi, tərsinə gedən proses – həll olan maddənin məhluldan ayrılması.

Bərk maddələr üçün tərsinə gedən proses kristallaşmadır. Kristallaşmanın sürəti həllolmanın sürətinə bərabər olduqda, maddənin həll olması dayanır və doymuş məhlul əmələ gəlir.

Qarışan maddə molekulları arasında qarşılıqlı təsirin zəif olduğu halda əmələ gələn məhlullar – **qaz məhlullar** adlanır.

Bütün məhlul növləri içərisində **maye məhlullar** daha geniş yayılmışdır. Həll olan maddənin aqreqat halından asılı olaraq, maye məhlullar üç xüsusi hala malikdir.

1. Qazların mayelərdə həll olması
2. Qazların qanda həll olması
3. Mayelərin bir – birində həll olması

**Qazların mayelərdə həll olmasını nəzərdən keçirək**: qazla təmasda olan hər hansı bir maye qazın bir hissəsini özündə həll edir. Qazın mayedə həll olması, həlledicinin və həll olan qazın təbiətindən, temperaturdan və təzyiqdən asılıdır. Qazların suda həllolma qabiliyyəti müxtəlifdir. Məsələn, 00C temperaturda və 1 atm. təzyiqində 1 litr suda – 1000 l NH3, 500 l HCl, 80 l SO2, 20 ml H2, 40 ml O2, 21 ml N2 həll olur. NH3 və SO2 –nin nisbətən yaxşı həll olmasına səbəb, onların su ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, birləşmə əmələ gətirməsidir.

NH3 + H2O⇄ NH4OH

SO2 + H2O ⇄ H2SO3

Temperaturun artması qazların mayelərdə həll olmasına mənfi, təzyiqin artması isə müsbət təsir göstərir.

Qazların mayelərdə həll olmasının təzyiqdən asılılığı Henri – Dalton qanunu (1803) ilə müəyyən edilir. Qazın qatılığı təzyiqlə düz mütənasib olduğundan Henri – Dalton qanunu aşağıdakı kimi ifadə olunur: Verilmiş temperaturda qazların mayelərdə həll olması onların qaz fazasındakı təzyiqilə düz mütənasıbdir.

Henri – Dalton qanununun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir.



Burada Cqaz – qaz fazada qaz molekullarının qatılığını;

C – mayedə qaz molekulunun qatılığını;

K və Kʹ isə sabitlərdir.

Henri – Dalton qanunu yalnız məhlulda qazın molekulyar tərkibi dəyişmədiyi, yəni, onun məhlulda həll olması zəif olduğu hallar üçün tətbiq edilir. Lakin qazların məhlulda güclü surətdə həll olaraq, hidrat əmələ gətirdiyi və ya ionlara dissosiasiya etdiyi hallarda Henri – Dalton qanunu özünü doğrultmur.

İndi isə ikinci xüsusi hal olan **qazların qanda həll olmasını** nəzərdən keçirək:

Kimyəvi təbiətinə əsasən qana mürəkkəb tərkibə malik olan sulu məhlul kimi baxıla bilər. Onun maye hissəsinin təxminən 90 % - i sudan ibarətdir. Qanın xarakter xüsusiyyətlərindən biri onun özündə müxtəlif qazları həll edə bilməsidir. Bu proses qanın tərkibində hemoqlobinin olması ilə əlaqədardır. çünki qanda qazların həll olma proesi, adətən, onlara hemoqlobin molekulunun, daha dəqiq desək, bu molekulun mərkəzini təşkil edən Fe2+ ionunun arasında baş verən müəyyən qarşılıqlı kimyəvi təsirə əsaslanır.

Müxtəlif qazların qanda həll olması dedikdə, ilk növbədə, atmosferin tərkibini təşkil edən qazlr nəzərdə tutulur.

Qanda yaxşı həll olan qazlardan biri oksigendir. Qanda oksigenin həll olması təmiz suya nisbətən təxminən 30 dəfə artıqdır. Yəni, atmosferlə tarazlıqda olan 1 l suda 250C temperatur və 1 atm. təzyiqdə cəmi 6,59 sm3 oksigen həll olduğu halda, eyni şəraitdə 1l insan qanında 200 sm3 oksigen həll olur. Qanda həll olan oksigen ağciyərlərdən toxumalara nəql edilir və burada ayrılaraq, bioyanma prosesində iştirak etməklə, orqanizmi enerji ilə təmin edir.

**Bioyanma** proseslərinin məhsullarından biri olan karbon qazı əmələ gəldikcə, oqanizmi tərk etməlidir. Damarlarda nisbətən yüksək parsial təzyiq yarandığından, karbon qazı da qanda həll olur, yəni hemoqlobinə bağlanır. Sonta isə toxumalardan ağciyərlərə gətirilir. Burada parsial təzyiq nisbətən az olduğundan, karbon qazı qandan ayrılaraq, nəfəsvermə zamanı xaric olunur. Deməli, müəyyən şəraitdə qan karbon qazını da həll edir.

Üçüncü xüsusi hala, yəni, **mayelərin mayelərdə həll olmasına** nəzər salsaq, görərik ki, mayelərin bir – birində həll olması onların təbiətindən asılıdır. Bəzi mayelərin qarşılıqlı həll olması bütün nisbətlərdə ( **qeyri – məhdud**) mümkündür. Su və spirtin bir birində həll olması buna misal ola bilər. Onların yaxşı həll olması molekulları arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsilə əlaqədardır.

Bəzi mayelər bir – birində çox **zəif** həll olur. Məsələn, efirin suda həll olması çox zəifdir.

Üçüncü qrup mayelər arasında qarşılıqlı həllolma praktik olaraq getmir. Buna su və kerosin ola bilər. Bir mayenin digərində **qismən həll olması** zamanı həmişə iki məhlul alınır. Məsələn, efirin suda həll olması ilə yanaşı, eyni zamanda su da müəyyən dərəcədə efirdə həll olaraq, məhlul əmələ gətirir.

Mayelərin qarşılıqlı həll olmasına adətən temperatur müsbət təsir göstərir. Temperaturun artması ilə həllolma artdığı üçün müəyyən yüksək temperaturda mayelərin tam qarşılıqlı həll olması baş verir. Bu temperatur həmin mayelərin bir – birində həll olmasının böhran temperaturu adlanır. Hər bir konkret halda böhran temperaturundan yuxarı temperaturda təbəqələşmə getmir. Məsələn, 1680C – yə qədər “su – anilin” sistemində iki təbəqə əmələ gəlir. Temperatur artdıqca, hər iki məhlulun qatılığı artır və 1680C – də bərabərləşir. Bununla da onların təbəqələşməsi aradan qalxır və onlar bir – birində bütün nisbətlərdə həll olurlar.

Təzyiq mayelərin qarşılıqlı həll olmasına zəif təsir göstərir. Yalnız yüksək təzyiqdə həllolma artır.

**Bərk maddələrin mayelərdə həll olması** ilə əmələ gələn məhlullar, ümumiyyətlə məhlulların daha gemiş yayılmış növüdür. Bu halda həlledici və həll olan maddə molekulları arasında nisbətən güclü kimyəvi qarşılıqlı təsir olur ki, bu da canlı və cansız aləm üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bərk maddələrin mayelərdə həllolma xarakteri həlledici ilə həll olan maddənin təbiətindən, temperaturdan və təzyiqdən asılıdır.

Məhlulların fiziki nəzəriyyəsinə görə (S.Arrenius, V.Ostvald, U.Vant-Hoff) həllolmaya həll olan maddə hissəciklərinin həlledicinin bütün həcmində bərabər paylanması kimi baxılır. Belə qəbul edilir ki, həlledici təsirsiz mühitdir.

 Məlulların kimyəvi nəzəriyyəsinin tərəfdarlarının fikrinə görə (D.Mendeleyev, İ.Kablukov, N.Kurnakov) həlledici ilə həll olan maddə arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir mövcud olur və hidrat tipli davamsız birləşmələr əmələ gəlir.

 Həllolmanın müasir nəzəriyyəsi həm fiziki, həm də kimyəvi nöqteyi-nəzərləri birləşdirir və eyni zamanda həllolma prosesinə polyarlığı bir-birindən fərqlənən hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir kimi baxılır.

Həllolma prosesində sistemin entalpiyası çoxala və ya azala bilər. Həm də onun dəyişməsi sistemin daxili enerjisinin (∆U) dəyişməsindən və sistemin gördüyü işdən (P∆V) asılıdır. Əgər maddənin həll olması zamanı ümumi ümumi həcmin dəyişməsi nəzərə alıinmazsa, həllolma prosesində daxili enerjinin dəyişməsi halledici rola malik ola bilər. Bu halda həll olma entalpiyası (∆Hhəll) maddənin ilkin quruluşunun dağılmasına sərf olunan enerji (Equr.) ilə, həll olan maddə molekullarının və ya ionlarının həlledici molekulları ilə solvatlaşması nəticəsində ayrılan enerjinin (Esolv) fərqinə asasən müəyyənləşməlidir:



Başqa sözlə maddənin həll olması zamanı sistemin entolpiyasının dəyişməsi onun quruluşunun dağılması nəticəsində dəyişməsi (∆Hqur.) ilə hissəciklərin həlledici ilə solvatlaşması hesabına dəyişməsinin (∆Hsolv.) cəmi ilə səciyyələnir.



Bu halda

 və 

Qazların həll olması zamanı həll olan maddənin quruluşunun dağılması enerji sərfi lazım gəlmədiyindən  yəni,  olmalıdır.

**Məhlulların kolliqativ xassələri.**

Bəzən məhlulun xassələri həll olan maddə hissəciklərinin yalnız sayından asılı olub, onların təbiətindən asılı olmur. Belə xassələrə **kolliqativ xassələr** deyilir. Kolliqativ – bir-birilə bağlı olmaq deməkdir.

İlk baxışdan belə görünür ki, həllediciyə nisbətən məhlulun xassələrinin dəyişməsi həll olan maddənin təbiətindən asılı olmalıdır. Lakin həqiqətdə məhlulların bəzi xassələri sadəcə, həll olan maddənin qatılığına mütənasib olaraq dəyişir və onun kimyəvi quruluşundan asılı olmur. Bu onu göstərir ki, həll olan maddə həlledici ilə nəzərə çarpacaq dərəcədə qarşılıqlı təsirdə olmayıb dissosiasiya və assosiasiyaya məruz qalmır, yəni hissəciklərin sayı dəyişmir.

**Məhlulların kolliqativ xassələrinə aiddir:**

* **Məhlul üzərində həlledicinin buxar təzyiqinin azalması.**
* **Həllediciyə nisbətən məhlulun qaynama temperaturunun artması.**
* **Donma temperaturunun azalması.**
* **Diffuziya.**
* **Osmos təzyiqi.**

**Həlledicinin buxar təzyiqinin azalması**

İdeal məhlullar üçün ən səciyyəvi cəhət onların Raul qanununa tabe olmasıdır. Bu qanuna görə *məhlul üzərində* ***A*** *maddəsinin buxar təzyiqi (****PA****), həmin maddənin təmiz halda buxar təzyiqinin (*$P\_{A}^{0})$*və məhluldakı molyar payın (****NA****) hasilinə bərabərdir.*



Binar məhlullar üçün **NA+NB=1** olduğundan yazmaq olar ki, **NA=1-NB**. Onda

**PA=**$P\_{A}^{0}N\_{A} $**tənliyini PA=**$P\_{A}^{0}$**(1-**$N\_{B}$**)** şəklində yazmaq olar. Bu tənlikdən $N\_{B}$-ni tapsaq

$$N\_{B}=\frac{P\_{A}^{0}-P\_{A}}{P\_{A}^{0}}=\frac{∆P\_{A}}{P\_{A}^{0}}$$

Sonuncu tənlik göstğrir ki, həlledicinin buxar təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddənin molyar payına bərabərdir.

Məhlul üzərində həlledicinin buxar tənliyinin azalması məhlulun qaynama və donma temperaturuna da təsir göstərir. Maye o vaxt qaynayır ki, onun buxar təzyiqi atmosfer təzyiqinə bərabər olsun.

Uçucu olmayan bərk maddə həll olanda məhlul üzərində buxar təzyiqi azalır, bu isə qaynama temperaturunun yüksəlməsinə səbəb olur.

**Məhlulların qaynama temperaturunun yüksəlməsi**

Məhlulların qaynama temperaturunun yüksəlməsini göstərən riyazi ifadəyə nəzər salaq.

$$ln\frac{P\_{0}}{P}=∆H\_{bux}\frac{\left.\left(T-T\right.\_{0}\right)}{RTT\_{0}}$$

$P\_{0}$,$T\_{0}$ – təmiz həlledicinin buxar təzyiqi və qaynama t-ru

***P,T*** – məhlulun buxar təzyiqi və qaynama temperaturu,

$∆H\_{bux}$ – həlledicinin molyar buxarlanma istiliyidir.

Bəzi çevrilmələrdən sonra$ ∆T=T-T\_{0}$üçün aşağıda göstərilən ifadə alınır.

$$∆T\_{qay}= \frac{RT\_{2}^{0}.M\_{1}}{1000· ∆H}·\frac{1000·g\_{2}}{g\_{1}M\_{2}}$$

$g\_{1}$ və$ M\_{1}$- həlledicinin, $g\_{2}$ və$ M\_{2}$ -həll olan maddənin kütləsi və molekul kütləsidi**r**.

$$∆T\_{qay}=E\_{m2}$$

**E** – ebulioskopik sabit

**E**-ebulioskopik sabit olub, 1000 q həlledicidə 1 mol maddə həll olarkən qaynama temperaturunun nə qədər yüksəlməsini göstərir.

Ebulioskopiya–latın dilindən tərcümədə ebulio- qaynamaq, scopeo – baxiram deməkdir) təmiz həllediciyə nisbətən məhlulların daha yuxarı qaynama temperaturlarının ölçülməsinə əsaslanan tədqi-qat metodudur

Məhlulun donma temperaturunun azalması

Eyni qayda ilə məhlulun donma temperaturunun azalması üçün aşağıda göstərilən ifadəni yazmaq olar:

$$∆T\_{donma}= \frac{RT\_{0}^{2}.M\_{1}}{1000· ∆H}·\frac{1000·g\_{2}}{g\_{1}M\_{2}}=K\_{m2}$$

$∆H$ –molyar ərimə istiliyi

$T\_{0}-$təmiz həlledicinin donma temperaturu

***K –*** krioskopik sabitdir

***K –* krioskopik sabit olub, 1000q həlledicidə 1 mol maddə həll olanda məhlulun donma temperaturunun nə qadər azalmasını göstərir.**

***Krioskopiya*** – latın dilindən tərcü-mədə krios – soyuq, scopeo – baxıram deməkdir. Təmiz həlledi-ciyə nisbətən məhlulların daha aşağı temperaturda donması zamanı temperaturun aşağı düşməsini ölçmək üçün krioskopiya üsulun-dandan istifadə olunur. Bu metodu ilk dəfə 1882-ci ildə *F. Raul* təklif etmişdir.

***Maye və onun bərk kristalları üzrə doymuş buxarın təzyiqi eyni olan temperaturda mayenin donması baş verir.*** Təmiz həllediciyə nisbətən məhlullar daha aşağı temperaturda donurlar.

Məhlulun donma və qaynama temperaturunun saf həlledicinin donma və qaynama temperaturundan fərqlənməsi, həll olan maddənin təbiətindən asılı olmayıb, yalnız onun məhlulda miqdarından və həlledicidən asılıdır.

Məhlulun donma temperaturunun azalması və ya qaynama temperaturunun artması həll olan maddənin məhlulda molyal qatılığı ilə düz mütənasibdir.

**Əczaçılıqda kpioskopik metoddan dərman maddələrinin molekul kütləsinin təyinində istifadə edilir.**

**BEKMAN TERMOMETRİ**

Bekman termometri bir-birilə kapillyar **(3)** vasitəsilə əlaqələnən əsas **(1)** və yardımçı rezervuardan **(4)** ibarətdir. Yardımçı rezervuarın köməyilə əsas rezervuardan civənin miqdarını və onun hesabına ölçülən temperatur intervalını dəyişmək mümkündür. Termometrin şkalası **(2)** hər bir bölgüsü 0,01 olan 5 dərəcəyə bölünmüşdür.