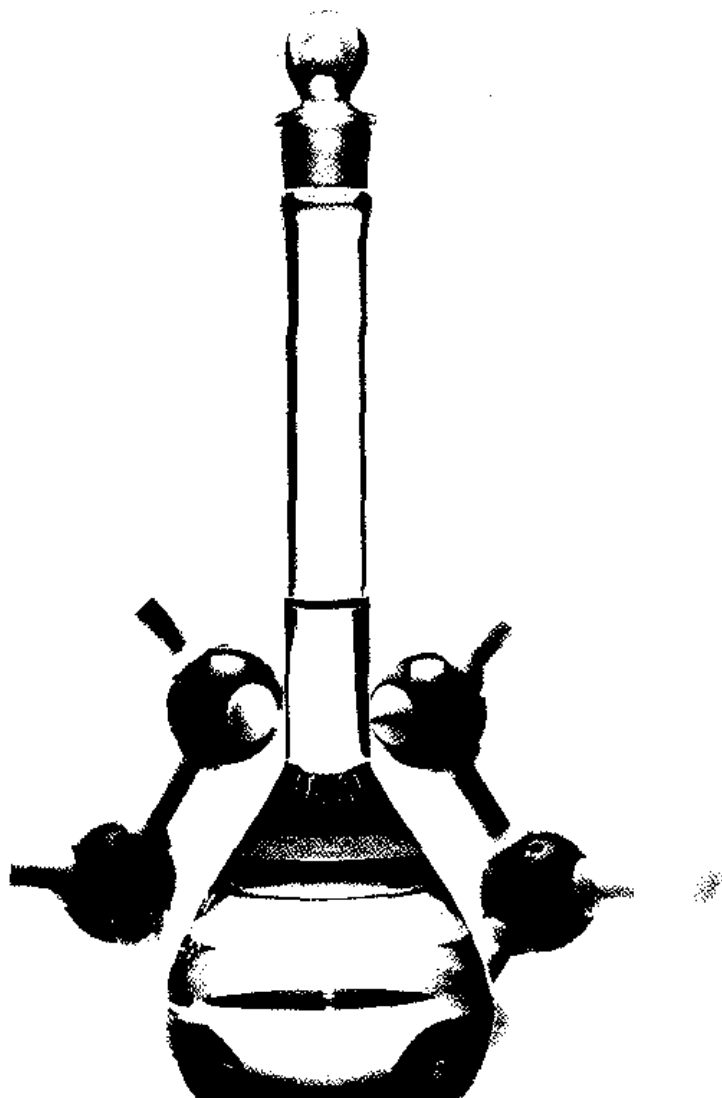


А. С. Мороз, Д. Д. Луцевич, Л. П. Яворська

МЕДИЧНА ХІМІЯ



НОВА КНИГА
ВИДАВНИЦТВО

УДК 544 (075)
ББК 24.5я73+24.6я73
М 80

*Гриф надано ЦМК МОЗ України.
Протокол №1 від 11. 01. 2002 р.*

Рецензенти:

Калібабчук В. О., завідувач кафедри загальної хімії НМУ імені О. О. Богомольця, доктор хімічних наук, професор;
Кабачний В. І., завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії НФаУ, доктор хімічних наук, професор;
Гождзінський С. М., доцент кафедри загальної хімії НМУ імені О. О. Богомольця, кандидат хімічних наук;
Томаровська Т. О., доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії НФаУ, кандидат хімічних наук.

М 80 **Мороз А. С., Луцевич Д. Д., Яворська Л. П.**
Медична хімія /Видання друге, стереотипне/. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2008. – 776 с.
ISBN 978-966-382-086-6

У підручнику наведено основні поняття, закони і методи загальної, біо-неорганічної, фізичної та колоїдної хімії у застосуванні до медико-біологічних проблем. Розглянуто хімічні властивості біологічних елементів і комплексних сполук та їх роль у життєдіяльності організму; вчення про розчини; загальні положення аналітичної хімії; хімічну термодинаміку та біоенергетику; кінетику, каталіз і ферментні реакції; сучасні фізико-хімічні методи дослідження у медицині. Значну увагу приділено висвітленню фізико-хімії поверхневих явищ і дисперсних систем та властивостей розчинів біополімерів і мікрогетерогенних систем.

Зміст підручника відповідає програмі “Медична хімія” для студентів вищих медичних закладів III–IV рівнів акредитації. Він може бути рекомендований студентам інших ВНЗ, що вивчають цю дисципліну, зокрема біологічних та природничих факультетів університетів.

ББК 24.5я73+24.6я73

ISBN 978-966-382-086-6

© Мороз А. С., Луцевич Д. Д.,
Яворська Л. П., 2006
© ПП “НОВА КНИГА”, 2006

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	11
ПОЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН І ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ	14
РОЗДІЛ 1. ВСТУП ДО БІОНЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ	20
1.1. Хімічні елементи, їх класифікація та номенклатура	20
1.2. Біоелементи, їх класифікація та вміст в організмі	24
1.3. Знаходження в періодичній системі та будова атомів біоелементів	30
1.3.1. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів	30
1.3.2. Зв'язок фізико-хімічних параметрів елементів з їх положенням у періодичній системі	32
1.3.3. Будова атомів біоелементів	38
Контрольні запитання	44
РОЗДІЛ 2. КОМПЛЕКСНІ (КООРДИНАЦІЙНІ) СПОЛУКИ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ	46
2.1. Метали в живих системах	46
2.2. Координаційна теорія Вернера і склад комплексних сполук	48
2.3. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках	50
2.4. Просторова будова (геометрія) комплексних сполук	57
2.5. Ізомерія комплексних сполук	60
2.6. Одержання, класифікація і номенклатура комплексних сполук	63
2.7. Інші типи координаційних сполук	65
2.8. Властивості комплексних сполук	72
2.9. Метало-лігандний гомеостаз	81
2.10. Застосування комплексних сполук у медицині	83
Контрольні запитання	84
РОЗДІЛ 3. ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ	87
3.1. Значення води і водних розчинів у біології та медицині	87
3.2. Загальні відомості про розчини, їх склад і типи	90
3.3. Термодинаміка процесу розчинення	92

3.4. Способи вираження кількісного складу розчинів	95
3.5. Розчинність речовин та її залежність від різних чинників	100
3.6. Колігативні властивості розведених розчинів. Кріометрія та ебуліометрія	111
3.7. Дифузія та осмос. Осмотичний тиск розчинів. Осмометрія	119
3.8. Біологічне значення осмосу і осмотичного тиску	124
Контрольні запитання	127
РОЗДІЛ 4. РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	129
4.1. Розчини електролітів та їх значення	129
4.2. Електролітична дисоціація сильних і слабких електролітів	130
4.3. Йонний добуток води. Кількісна міра кислотності середовища	138
4.4. Теорії кислот і основ	143
4.5. Гідроліз солей	151
4.6. Буферні розчини	161
4.6.1. Типи буферних систем і обчислення рН середовища	162
4.6.2. Вплив розбавлення на рН буферних розчинів. Буферна ємність	167
4.6.3. Буферні системи організму	170
4.6.4. Кисотно-основний стан крові	175
4.7. Рівновага в гетерогенних системах	176
4.7.1. Поняття про константу рівноваги гетерогенних реакцій	177
4.7.2. Утворення і розчинення осадів	180
4.8. Водно-електролітний баланс	184
Контрольні запитання	189
РОЗДІЛ 5. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ	191
5.1. Теоретичні основи окисно-відновних реакцій та їх значення	191
5.2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	197
5.3. Кількісні характеристики і спрямованість ОВР	201
Контрольні запитання	208
РОЗДІЛ 6. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОЕЛЕМЕНТІВ, ЇХ РОЛЬ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЇХ СПОЛУК У МЕДИЦИНІ	210
6.1. s-Елементи (Na, K, Ca, Mg)	211
6.1.1. Будова атомів та хімічні властивості s-елементів	211

6.1.2. Біологічна роль <i>s</i> -елементів	215
6.1.3. Медичне застосування сполук <i>s</i> -елементів	221
6.1.4. Біологічна роль інших <i>s</i> -елементів та медичне застосування їх сполук	223
Контрольні запитання	224
6.2. Біогенні <i>d</i> -елементи	225
6.2.1. Хімічні властивості <i>d</i> -елементів	225
6.2.2. Біологічна роль <i>d</i> -елементів та їх сполук	233
6.2.3. Інші важливі біоелементи з родини <i>d</i> -елементів	248
6.3. Потреба організму людини в макро- та мікроелементах	249
6.4. Застосування сполук <i>d</i> -елементів у медичній практиці	252
Контрольні запитання	255

РОЗДІЛ 7. ЕЛЕМЕНТИ-ОРГАНОГЕНИ ТА

ІНШІ ВАЖЛИВІ *p*-ЕЛЕМЕНТИ

257

7.1. Властивості та біологічна роль органогенних елементів	257
7.2. Лікарські засоби, що містять елементи-органогени	270
7.3. Інші біологічно важливі <i>p</i> -елементи	272
Контрольні запитання	282

РОЗДІЛ 8. ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

284

8.1. Завдання, предмет і значення аналітичної хімії	284
8.2. Основні поняття і методи якісного аналізу	285
8.3. Якісні реакції катіонів біоелементів	288
8.3.1. Якісні реакції катіонів <i>s</i> -елементів	288
8.3.2. Якісні реакції катіонів <i>d</i> -елементів	292
8.3.3. Якісні реакції аніонів <i>p</i> -елементів	301
8.3.4. Якісні реакції катіонів деяких <i>p</i> -елементів	311
8.4. Методи кількісного аналізу	313
8.5. Титриметричний аналіз	315
8.5.1. Кислотно-основне титрування	321
8.5.2. Перманганатометрія	336
8.5.3. Йодометрія	344
8.5.4. Метод осадження	353
8.5.5. Комплексонометричне титрування	359
Контрольні запитання	364

РОЗДІЛ 9. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА БІОЕНЕРГЕТИКИ	366
9.1. Хімічна термодинаміка – теоретична основа вивчення обміну речовин та енергії у живому організмі	366
9.2. Основні поняття та означення термодинаміки	367
9.3. Перший закон термодинаміки. Термохімія	371
9.3.1. Формулювання та математичний вираз першого закону термодинаміки	372
9.3.2. Вираз першого закону термодинаміки для різних процесів	374
9.3.3. Теплові ефекти хімічних реакцій. Термохімічні рівняння	375
9.3.4. Закони термохімії	380
9.3.5. Теплоємність. Залежність теплових ефектів хімічних реакцій від температури	385
9.4. Другий та третій закони термодинаміки. Ентропія. Термодинамічні потенціали	386
9.4.1. Другий закон термодинаміки	386
9.4.2. Ентропія	388
9.4.3. Третій закон термодинаміки. Абсолютні та стандартні ентропії речовин	390
9.4.4. Зміна ентропії в деяких фізичних і хімічних процесах	391
9.4.5. Об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки. Термодинамічні потенціали	392
9.4.6. Хімічний потенціал	398
9.5. Основи біоенергетики	400
9.5.1. Особливості живих систем як об'єктів термодинамічного дослідження	400
9.5.2. Шляхи вивільнення енергії з поживних речовин	406
9.5.3. Енергетична цінність поживних речовин	411
9.6. Термодинаміка хімічної рівноваги	414
9.6.1. Стан рівноваги. Закон дії мас	414
9.6.2. Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу	415
9.6.3. Зв'язок константи хімічної рівноваги зі зміною енергії Гіббса	417
Контрольні запитання	418

РОЗДІЛ 10. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КІНЕТИКИ І КАТАЛІЗУ. КІНЕТИКА ФЕРМЕНТНИХ РЕАКЦІЙ	420
10.1. Предмет і значення хімічної кінетики	420
10.2. Швидкість хімічних реакцій	422
10.2.1. Вплив природи і концентрації реактантів на швидкість хімічних реакцій	424
10.2.2. Порядок і молекулярність реакцій	426
10.2.3. Константи швидкості хімічних реакцій різного порядку	429
10.2.4. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації	434
10.3. Складні реакції та їх класифікація	441
10.4. Механізм хімічних реакцій	450
10.4.1. Фотохімічні реакції. Процес фотосинтезу	454
Контрольні запитання	456
10.5. Каталіз і каталізатори	457
10.5.1. Основні поняття	457
10.5.2. Механізм дії каталізаторів	461
10.6. Роль каталізу в життєдіяльності організму. Ферменти як біологічні каталізатори	465
10.6.1. Будова, номенклатура і класифікація ферментів	466
10.6.2. Механізм дії ферментів	469
10.6.3. Рівняння швидкості ферментних реакцій Міхаеліса – Ментен	471
10.6.4. Вплив температури і рН середовища на швидкість ферментних реакцій	476
10.6.5. Металоферменти	478
10.6.6. Інгібування каталітичної дії ферментів	482
10.6.7. Застосування ферментних препаратів у медицині	485
Контрольні запитання	486
РОЗДІЛ 11. ЕЛЕКТРОХІМІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ У МЕДИЦИНІ	488
11.1. Електрична провідність електролітів. Кондуктометрія	488
11.1.1. Типи провідників електричного струму. Вимірювання опору провідників другого роду	488

11.1.2.	Види електричної провідності	490
11.1.3.	Практичне застосування кондуктометрії	497
11.1.4.	Застосування кондуктометрії в медицині	503
11.2.	Електродні процеси та електрорушійні сили	505
11.2.1.	Електродний потенціал. Рівняння Нернста	506
11.2.2.	Електрохімічні елементи та електрорушійні сили. Вимірювання ЕРС	510
11.2.3.	Визначення стандартних електродних потенціалів	514
11.2.4.	Класифікація електродів	517
11.2.5.	Класифікація гальванічних кіл	532
11.2.6.	Контактний потенціал	535
11.2.7.	Дифузійний та мембранний потенціали, їх біологічне значення	536
11.3.	Потенціометрія та амперометрія	540
11.3.1.	Потенціометричне визначення рН	540
11.3.2.	Електрометричне визначення активності йонів за допомогою йоноселективних електродів	545
11.3.3.	Потенціометричне титрування	547
11.3.4.	Полярографія	552
11.3.5.	Амперометричне титрування	559
	Контрольні запитання	561

РОЗДІЛ 12. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ.

	АДСОРБЦІЙНА РІВНОВАГА ТА ПРОЦЕСИ	
	НА РУХОМИХ І НЕРУХОМИХ МЕЖАХ	
12.1.	ПОДІЛУ ФАЗ	562
12.1.	Поверхневі явища та їх класифікація	562
12.2.	Поверхнева енергія і поверхневий натяг	563
12.3.	Самочинні процеси на межі поділу фаз	565
12.4.	Насичений мономолекулярний поверхневий шар	569
12.5.	Будова біологічних мембран	571
12.6.	Рівняння адсорбції Гіббса та його аналіз	573
12.7.	Правило Дюкло – Траубе. Визначення розмірів молекул ПАР	575
12.8.	Адсорбція на межі поділу тверде тіло – газ	576
12.9.	Рівняння адсорбції Ленгмюра	579
12.10.	Полімолекулярна адсорбція	583

12.11. Рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха	584
12.12. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин	585
12.12.1. Молекулярна адсорбція	586
12.12.2. Адсорбція електролітів	589
12.13. Моделювання сорбційних процесів на селективних гемосорбентах	593
12.14. Хроматографія	594
12.14.1. Класифікація хроматографічних методів	594
12.14.2. Газова хроматографія	595
12.14.3. Рідинна хроматографія	598
12.14.4. Паперова та тонкошарова хроматографія	599
Контрольні запитання	601
РОЗДІЛ 13. ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	603
13.1. Загальна характеристика і значення дисперсних систем	603
13.2. Класифікація та загальні властивості дисперсних систем	606
13.3. Методи одержання колоїдно-дисперсних систем. Будова колоїдних частинок	611
13.3.1. Конденсаційні методи	612
13.3.2. Диспергаційні методи	619
13.4. Методи очищення колоїдних розчинів	623
13.5. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдно-дисперсних систем	628
13.6. Оптичні властивості дисперсних систем	631
13.6.1. Оптичні методи дослідження	635
13.7. Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем	641
13.7.1. Електрокінетичні явища	646
13.8. Стійкість і коагуляція дисперсних систем	658
13.8.1. Стійкість дисперсних систем	658
13.8.2. Коагуляція гідрофобних золів	661
13.8.3. Стабілізація золів. Колоїдний захист	671
Контрольні запитання	674
РОЗДІЛ 14. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ	676
14.1. Значення високомолекулярних сполук у медицині та фармації	676

14.2. Класифікація високомолекулярних сполук	678
14.3. Методи одержання полімерів	681
14.4. Біополімери	685
14.5. Властивості високомолекулярних сполук	691
14.6. Розчини ВМС, їх одержання і загальні властивості	694
14.7. Процес розчинення ВМС. Набрякання полімерів	696
14.8. В'язкість розчинів полімерів	707
14.9. Осмотичний тиск розчинів високомолекулярних сполук	718
14.10. Мембранна рівновага Доннана	720
14.11. Порухення стійкості розчинів ВМС	724
14.12. Драглі	726
Контрольні запитання	728

РОЗДІЛ 15. МІКРОГЕННІ СИСТЕМИ. КОЛОЇДНІ

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

15.1. Аерозолі	730
15.1.1. Поняття про аерозолі та їх класифікація	730
15.1.2. Значення аерозолів	731
15.1.3. Способи одержання аерозолів	732
15.1.4. Властивості аерозолів	735
15.1.5. Коагуляція аерозолів та методи їх руйнування	737
15.2. Суспензії	739
15.3. Системи з самочинним міцелоутворенням	740
15.3.1. Колоїдні поверхнево-активні речовини (ПАР)	741
15.3.2. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ)	743
15.3.3. Будова міцели колоїдних ПАР	744
15.3.4. Солюбілізація	747
15.4. Емульсії	749
15.4.1. Класифікація емульсій	749
15.4.2. Методи визначення типу емульсій	750
15.4.3. Емульгатори та механізм їх дії	751
15.4.4. Способи одержання та руйнування емульсій	754
15.4.5. Практичне значення емульсій	755
15.5. Піни	756
Контрольні запитання	758
Список використаної літератури	760

ПЕРЕДМОВА

Розвиток хімії і медицини, а особливо наук, що виникли на їх межі (біонеорганічна, біофізична, біоорганічна хімія), вимагає постійної зміни і вдосконалення навчальних програм.

Опорною кафедрою загальної хімії Національного медичного університету ім. О. О. Богомольця була розроблена нова програма “Медична хімія”, в яку включено такі нові розділи, як “Біонеорганічна хімія”, “Теоретичні основи біоенергетики”, “Рівновага в гетерогенних системах”, “Кінетика ферментних реакцій”, елементи кількісного аналізу, деякі сучасні методи фізико-хімічного аналізу; більше уваги приділено реакціям комплексоутворення, окисно-відновним процесам, фізико-хімії дисперсних систем тощо.

Зміни в навчальній програмі і впровадження нової хімічної номенклатури та термінології вимагали підготовки відповідного підручника для студентів медичних факультетів ВНЗ.

У цьому підручнику на підставі сучасних досягнень науки систематизовано матеріал з найважливіших теоретичних питань хімії, який дозволить студентам застосувати його для розкриття суті фізико-хімічних процесів, що відбуваються у живому організмі. Це сприятиме кращому засвоєнню студентами інших теоретичних та клінічних дисциплін, формуванню у них наукового мислення.

У вступі в біонеорганічну хімію (розділ I) розглядаються загальні поняття про біогенні елементи, їх вміст в організмі, положення у періодичній системі та основні фізико-хімічні параметри, якими вони характеризуються. Цей матеріал необхідний студентам для глибшого розуміння хімічних властивостей біогенних елементів, їх ролі у життєдіяльності організму та застосуванні сполук хімічних елементів у медичній практиці (розділ 6).

У другому розділі детально розглядаються способи одержання, номенклатура, ізомерія, будова і властивості комплексних сполук, їх біологічна функція, застосування у медицині, а також суть метало-лігандного гомеостазу.

“Вчення про загальні та колігативні властивості розчинів” наведено у розділі 3, де подаються відомості з термодинаміки процесу розчинення, способи вираження кількісного складу розчинів та їх загальні і колігативні властивості.

Оскільки більшість фізіологічних рідин є розчинами електролітів, то для розуміння багатьох біохімічних і фізіологічних процесів необхідно знати закономірності, яким вони підлягають, розуміти хімічну суть процесів дисоціації, протолізу, гідролізу, утворення і розчинення осадів, склад і механізм дії буферних систем, які розглядаються у четвертому розділі підручника “Рівновага в розчинах електролітів”.

У п’ятому розділі висвітлюється теорія окисно-відновних реакцій. Цей матеріал є основою для розуміння процесів обміну речовин і енергії, дихання, гниття, бродіння органічних речовин, фотосинтезу, а також хімічної суті методів оксидиметрії.

У розділі 8 описані основні положення якісного та кількісного аналізів, найважливіші якісні реакції на йони біоелементів, а також теоретичні основи й практичне застосування титриметричних методів аналізу.

Розділ 9 присвячений вивченню процесів перетворення енергії в хімічних реакціях та енергетичних характеристик різних речовин.

Хімічна кінетика (розділ 10) включає загальні питання швидкості і каталізу хімічних реакцій, а також ферментні процеси.

Теорія виникнення електродних, окисно-відновних та інших потенціалів, потенціометрія та електрохімічні методи аналізу висвітлені у розділі 11.

Фізико-хімія поверхневих явищ (розділ 12) вивчає сорбцію на рухомій та нерухомій межах поділу фаз, яка має важливе значення у життєдіяльності організму, оскільки знання поверхневих явищ допомагає зрозуміти структуру та властивості біологічних мембран.

У розділі 13 “Фізико-хімія дисперсних систем” описані методи одержання, очищення, властивості та будова міцел колоїдних розчинів.

Розділ 14 присвячений висвітленню властивостей високомолекулярних сполук та їх розчинів.

У розділі “Мікрогетерогенні системи” розглядаються такі важливі з точки зору медицини системи, як аерозолі, піни, емульсії та колоїдні поверхнево-активні речовини.

Оскільки хімія є базовою дисципліною у системі медичної освіти, цей підручник має чітко виражену медико-біологічну орієнтацію. Основні поняття, положення і закони неорганічної, фізичної та колоїдної хімії розглянуті на конкретних прикладах їх застосування в теоретичній і практичній медицині, та фармації. У підручнику використано сучасну хімічну номенклатуру і термінологію та міжнародну систему одиниць.

До кожного розділу підручника подані питання для самоконтролю знань. У зв'язку з відсутністю лабораторного практикуму, окремі розділи підручника розширені описом методик виконання деяких лабораторних робіт.

Підручник написаний авторським колективом у складі:

- А. С. Мороза (розділи 9, 11, 12, 14, 15);
- Д. Д. Луцевича (розділи 1, 2, 4–8, 10);
- Л. П. Яворської (розділи 3, 8, 13, 14).

Автори щиро вдячні рецензентам – зав. кафедри, проф. Калібабчук В. О, доц. Гождзінському С. М. (кафедра загальної хімії НМУ ім. О. О. Богомольця), зав. кафедри проф. Кабачному В. І., доц. Томаровській Т. О. (кафедра фізичної та колоїдної хімії НФаУ), а також зав. кафедри загальної, біонеорганічної та фізколоїдної хімії ЛНМУ ім. Данила Галицького доц. Огурцову В. В.*, доктору хімічних наук, проф. Київського національного університету імені Тараса Шевченка Корнілову М. Ю. за допомогу у редагуванні підручника.

Автори заздалегідь вдячні всім читачам, які висловлять свої зауваження і побажання щодо поліпшення якості даного підручника.

ПОЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН І ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ

Український алфавіт

АДФ	– аденозиндифосфатна кислота
АМФ	– аденозинмонофосфатна кислота
АО	– атомна орбіталь
а. о. м.	– атомна одиниця маси
АПФ	– аденозинперетворюючий фермент
АТФ	– аденозинтрифосфатна кислота
АТФ-аза	– лужна фосфатаза (фермент)
ВЕН	– відносна електронегативність
ВМС	– високомолекулярна сполука
Г, (г)	– газ
ГДК	– гранично допустима концентрація
ДФЛО	– теорія Дерягіна, Фервея, Ландау, Овербаха
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДНК	– дезоксирибонуклеїнова кислота
ДР (K_p)	– добуток розчинності
ЕДТА	– етилендіамінтетраацетатна кислота
ЕПР	– електронний парамагнітний резонанс
ЕРС	– електрорушійна сила
ІЕС	– ізоелектричний стан
ІЕТ	– ізоелектрична точка
кл. од.	– клінічна одиниця
K_r	– константа гідролізу
K_d	– константа дисоціації
$K_{\text{заг}}$	– загальна константа рівноваги
$K_{\text{рівн.}}$	– константа хімічної рівноваги
K_n	– константа нестійкості комплексного йона
K_r	– каталізатор реакції
ККМ	– критична концентрація міцелоутворення
КОС	– кислотно-основний стан крові
КС	– комплексні (координаційні) сполуки
к-та	– кислота

к. ч.	– координаційне число
Me	– метал
МО	– молекулярна орбіталь
НТА	– нітрилацетатна кислота
ОВП	– окисно-відновний потенціал
ОВР	– окисно-відновна реакція
Ок.	– окисник
осн.	– основа
ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПВЙ	– потенціалвизначальні йони
ПЕШ	– подвійний електричний шар
ПІР	– поверхнево-індиферентна речовина
ПМР	– протонний магнітний резонанс
ПНР	– поверхнево-неактивна речовина
ПС	– періодична система хімічних елементів
Р, (р)	– рідина
р-н	– розчин
РНК	– рибонуклеїнова кислота
с. о.	– ступінь окиснення
Т, (т)	– тверде тіло
ТКП	– теорія кристалічного поля
$\Phi_{\text{н}}$	– неорганічний фосфат (фосфат-іон PO_4^{3-})
х. ч.	– хімічно чистий
ЦНС	– центральна нервова система
ч.	– чистий
ч. д. а.	– чистий для аналізу
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс

Латинський алфавіт

<i>a</i>	– активність йона
<i>A</i>	– масове число; робота; коефіцієнт світлорозсіювання; константа молекулярних сил взаємодії
<i>A_r</i>	– відносна атомна маса
<i>B</i>	– основа (base*); буферна ємність

* від англ. *base* – основа

BE	– надмір основ (base* excess)		
c	– концентрація в “основних молях”; масова концентрація полімеру		
C	– концентрація		
$C_{\text{екв}}$	– молярна концентрація еквівалента	моль/л	М
$C_{\text{м}}$	– молярна концентрація розчину	моль/л	М
$C_{\text{М}}$	– молярна концентрація розчину	моль/л	М
$C_{\text{осм}}$	– осмотична концентрація (осмоляльність)	моль/л	М
$C_{\text{пор}}$	– поріг коагуляції	г/л	г/л
$C_{\text{р}}$	– ізобарна теплоємність	Дж/моль·К	Дж/моль·К
C_{v}	– ізохорна теплоємність	Дж/моль·К	Дж/моль·К
Cit	– залишок цитратної кислоти	моль/л	М
Cys	– цистеїн	моль/л	М
d	– діаметр частинки сферичної форми	м	м
dx	– одиниця довжини у напрямку дифузії	м	м
D	– доза; оптична густина; коефіцієнт дифузії; дисперсність системи	моль/л; м ² /с	М; м ² /с
e	– електрон; заряд електрона; основа натуральних логарифмів	1,602 · 10 ⁻¹⁹ Кл	1,602 · 10 ⁻¹⁹ Кл
E	– енергія; електрорушійна сила; напруга струму; ензим (фермент)	Дж	Дж
E_a	– енергія активації	Дж/моль	Дж/моль
$E_{\text{іон}}$	– енергія йонізації	Дж/моль	Дж/моль
$E_{1/2}$	– потенціал півхвилі	В	В
en	– етилендіамін	моль/л	М
f	– коефіцієнт активності		
$f_{\text{екв}}$	– фактор еквівалентності		
F	– стала Фарадея; сила тертя	Дж/моль·В	Дж/моль·В
ΔF	– зміна енергії Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал)	Дж	Дж
g	– прискорення сили земного тяжіння	м/с ²	м/с ²
ΔG	– зміна енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал)	Дж	Дж
Gly	– гліцин	моль/л	М
G_s	– вільна поверхнева енергія	Дж/м ²	Дж/м ²
h	– ступінь гідролізу; висота стовпа рідини; відстань між частинками	м	м
H	– ентальпія; градієнт потенціалу	Дж/моль	Дж/моль
HAn	– кислота	моль/л	М
Hb	– гемоглобін	г/л	г/л

- HInd – молекула індикатора
 HbO_2 – оксигемоглобін
 His – гістидин
 ΔH° – зміна стандартної ентальпії
 ΔH°_f – стандартна ентальпія згоряння
 ΔH°_c – стандартна ентальпія утворення
 i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа
 I – сила струму; потенціал йонізації; йонна сила; інгібітор; інтенсивність світла
 k – константа швидкості реакції; коефіцієнт пропорційності; стала Больцмана; коефіцієнт проникності
 k_{abc} – коефіцієнт абсорбції
 $k_{\text{еб}}$ – ебуліометрична стала
 $k_{\text{кр}}$ – кріометрична стала
 $k_{\text{розп}}$ – коефіцієнт розподілу
 k_s – коефіцієнт розчинності
 K_a – константа кислотності
 K_b – константа основності
 K_c – константа хімічної рівноваги за сталого об'єму
 K_M – константа Міхаеліса
 K_p – константа хімічної рівноваги за сталого тиску
 K_s – константа розчинності продукту (ДР)
 K_w – йонний добуток води
 l – побічне квантове число; довжина ребра частинки кубічної форми; відстань між електродами, товщина шару; довжина капіляра
 L – ліганд (аденд); електропровідність
 m – маса речовини
 m_l – магнітне квантове число
 M – молярна маса
 $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента
 M_r – відносна молекулярна маса
 m_s – спінове квантове число
 n – головне квантове число; число електронів; показник заломлення; число частинок у системі

N	– максимальне число електронів на енергетичному рівні; моль-на частка; число молекул
N_A	– стала Авогадро
Na_2EDTA або $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	– динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилон Б, комплексон III)
p	– тиск газу; парціальний тиск; тиск насиченої пари; тиск набрякання; наважка речовини
pH	– водневий показник (показник йонів Гідрогену)
$\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$	– ізоелектрична точка
$\text{p}K_{\text{інд}}$	– показник константи дисоціації індикатора
Prot	– протеїн (білок)
pT	– показник титрування індикатора
Q	– теплота
Q_k	– об'ємна швидкість крові
r	– радіус частинки
R	– опір струму; газова стала; відповідь організму
S	– субстрат; ентропія; розчинність; площа перерізу; площа мембрани; відстань; розчинність газу в розчині електроліту; міжфазова поверхня
S_0	– розчинність газу у воді
T	– абсолютна температура; титр
$T_{\text{заг}}$	– загальна твердість води
$\Delta T_{\text{зам}}$	– зниження температури замерзання розчину
$\Delta T_{\text{кип}}$	– підвищення температури кипіння розчину
U	– внутрішня енергія
$U_{\text{сop}}$	– електроосмотична рухливість
$U_{\text{ефр}}$	– електрофоретична рухливість
V	– об'єм
V_k	– коагуляційна здатність
V_m	– молярний об'єм газу
W	– ймовірність стану системи
x	– відстань від твердої поверхні; середнє зміщення
z	– заряд йона
Z	– заряд ядра атома

Грецький алфавіт

- α – ступінь дисоціації (йонізації); кут падіння світлового променя; ступінь набрякання; кут нахилу прямої
- β – константа утворення комплексу (константа стійкості)
- Γ – адсорбція
- Γ_{\max} – гранична адсорбція
- γ – температурний коефіцієнт реакції; кількість частинок в одиниці об'єму
- $\gamma_{\text{ф}}$ – квантовий вихід фотохімічної реакції
- δ – коефіцієнт діалізу
- ϵ – спорідненість до електрона; діелектрична проникність середовища; молярний коефіцієнт вбирання (екстинкція)
- ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму
- ζ – електрокінетичний потенціал розчину
- η – коефіцієнт корисної дії; в'язкість рідини
- $[\eta]$ – характеристична в'язкість
- κ – питома електрична провідність
- λ – питома теплота розчинення газу; довжина хвилі падаючого світла
- λ^+, λ^- – електрична рухливість катіона і аніона
- λ_c – молярна електрична провідність
- λ_{\max} – гранична молярна електрична провідність
- μ – дипольний момент; хімічний потенціал
- ν – кількість речовини
- π – поверхневий тиск; осмотичний тиск розчину
- ρ – питомий електричний опір; густина речовини
- σ – поверхневий натяг
- τ – час процесу
- $\tau_{1/2}$ – період піврозпаду
- U – швидкість реакції; діалізу; коагуляції; руху; седиментації
- φ – електродний потенціал; об'ємна частка речовини в розчині
- ω – масова частка речовини в розчині

Розділ 1

ВСТУП ДО БІОНЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

1.1. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення про природу матерії є атом, хімічний елемент, молекула, проста і складна речовина.

Атоми – це матеріальні об'єкти з певною масою, розмірами, складом, зарядом ядра, будовою електронної оболонки. Вони зберігаються під час хімічних реакцій, тобто є хімічно неподільними і руйнуються тільки в процесі ядерних перетворень. Атоми з однаковим зарядом ядра належать певному хімічному елементу і є носієм його хімічних властивостей.

Хімічним елементом називають різновид атомів з однаковим зарядом ядра.

Хімічні елементи входять до складу більше 10 мільйонів органічних і сотень тисяч неорганічних речовин. Нові сполуки, що утворюються в результаті хімічних реакцій, складаються з тих самих атомів, що й вихідні. Нині відомо 110 хімічних елементів, які за певними правилами розташовані у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва. З них у природі виявлено 88, а 22 – добуті штучно, внаслідок ядерних перетворень.

Залежно від властивостей, походження і поширеності в природі хімічні елементи поділяють на такі групи:

1. *За походженням* – на природні та штучні.

Перші існують у складі різних природних сполук, а штучні одержують в результаті ядерних реакцій. До штучних належать елементи з порядковим номером переважно понад 94 (Am, Cm, Bk та ін.).

2. За хімічними властивостями розрізняють метали і неметали, які в свою чергу поділяють на родини: лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), лужноземельні метали (Ca, Sr, Ba, Ra), родина Феруму (Fe, Co, Ni), родина платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), галогени (F, Cl, Br, I), халькогени (S, Se, Te).

3. За будовою верхнього енергетичного рівня і подібними хімічними властивостями елементи поділяють на чотири блоки: *s*-елементи (елементи головної підгрупи I, II групи), *p*-елементи (елементи головних підгруп III–VIII групи), *d*-елементи (елементи побічних підгруп I–VIII групи) та *f*-елементи (лантаноїди та актиноїди).

4. За поширеністю у земній корі елементи поділяють на поширені та рідкісні.

До поширених належать 8 елементів: Оксиген (49 % мас.), Силіцій (29,5 %), Алюміній (8,05 %), Ферум, Кальцій, Натрій, Калій та Магній. Ці елементи разом становлять 98,53 % маси земної кори, на всі інші припадає лише 1,47 % її маси.

Рідкісні, або розсіяні елементи – це мало поширені в природі елементи, такі як Галій, Рубідій, Талій, Лантан тощо.

5. Окрему групу становлять радіоактивні елементи (Tc, Pm, Po, At та ін.), атомні ядра яких нестійкі, здатні до самочинного розпаду.

6. За важливістю для організму людини і тварин хімічні елементи поділяють на *органогенні* і *біогенні*. Ці елементи є найважливішими хімічними компонентами різних систем живого організму і тому, крім цього розділу, будуть детальніше розглядатись ще в розділах 6, 7.

7. За фізіологічною дією на живі організми елементи поділяють на *необхідні*, *нейтральні* та *токсичні*. Елементи, які постійно містяться в організмі, називають життєво необхідними. До токсичних відносять елементи, що шкідливо діють на організм, викликаючи порушення його функцій. Це такі елементи, як Арсен As, Плюмбум Pb, Меркурій Hg, Кадмій Cd, Талій Tl, Барій Ba та ін. Проте зазначимо, що підвищені дози навіть деяких життєво необхідних елементів можуть викликати отруєння організму людини і тварин. Ці аспекти будуть детальніше описані при висвітленні питання про потреби біогенних елементів у харчуванні людини.

У ряді випадків хімічний елемент і просту речовину позначають одним символом, але ці поняття не слід ототожнювати.

Речовина є формою існування хімічних елементів у вільному або у зв'язаному стані. Розрізняють прості речовини (водень H_2 , кисень O_2 , озон O_3 , мідь Cu , срібло Ag , залізо Fe) і складні речовини, наприклад: вода H_2O , гідроген пероксид H_2O_2 , фосфатна кислота H_3PO_4 , метанол CH_3OH , глюкоза $C_6H_{12}O_6$ та ін.

Ще у 1741 р. М. Ломоносов припустив існування у речовинах двох видів частинок: елементів (атомів) і корпускул (молекул). Згідно з гіпотезою М. Ломоносова, елементи є частинками тіла, які не складаються з будь-яких інших тіл, а корпускули – це скупчення елементів в одну невелику масу. Пізніше англійський хімік Дж. Дальтон експериментально підтвердив атомну теорію, сформулювавши у 1803 р. закон кратних відношень, а А. Авогадро вперше ввів у хімію поняття про *молекулу* як *найменшу частинку речовини, що складається з атомів*. У 1811 р. він сформулював закон, відомий як **закон Авогадро**: *у рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул*. Так було доведено, що молекули можуть складатися як з атомів одного елемента (*проста речовина*), так і різних елементів (*складна речовина*). Тепер відомо, що прості речовини бувають *молекулярні* – складаються з молекул (O_2 , H_2 , O_3 , Cl_2 , N_2 тощо) і *немолекулярні* – складаються тільки з атомів, наприклад благородні гази (Ne , Ar , Kr), графіт, алмаз, сірка та ін.

Деякі прості речовини можуть існувати у вигляді двох або кількох речовин, відмінних за властивостями. Таке явище називають *алотропією*, а прості речовини, утворені одним елементом, називають *алотропними модифікаціями (видозмінами)* цього елемента. Прикладом алотропних модифікацій Оксигену є кисень O_2 і озон O_3 , а Карбону – алмаз, графіт, карбін і фулерен (бакибол). Відмінності у властивостях цих речовин зумовлені різним числом атомів у молекулах або різною кристалічною будовою (поліморфізм).

Для назв простих речовин за новою номенклатурою залишається їх традиційне написання, наприклад: мідь, залізо, ртуть, водень, азот та ін. Це стосується також і термінів, похідних від цих слів: водневий електрод, залізний гвіздок, мідна пластинка, ртутний термометр, вуглеводневий радикал тощо. Отже, щоб можна було відрізнити за назвою просту речовину від елемента, назву останнього пишуть з великої літери.

Тоді легко встановити, що до складу таких ферментів як феритин, трансферин, ферредоксин, входить хімічний елемент Ферум зі ступенем окиснення +2 або +3, проте будь-який залізний предмет виготовляють із простої речовини (металу або його сплаву), тобто заліза. Якщо пишемо Карбон, то маємо на увазі елемент, що входить до складу величезної кількості органічних і неорганічних речовин: карбонових кислот, карбонатів, карбідів, карбонілів, але під терміном “вуглець” розуміємо просту речовину (графіт, алмаз, фулерен та ін.), що має певну будову кристалічної ґратки.

Складні речовини можуть мати молекулярну будову, зокрема галогеноводні HCl , HF , HI , сірководень H_2S , метан CH_4 , бензен C_6H_6 , і немолекулярну (йонну або кристалічну). Наприклад, калій гідроксид KOH , натрій хлорид NaCl , літій оксид Li_2O – це типові йонні сполуки, за звичайних умов – тверді кристалічні речовини. У вигляді молекул вони можуть існувати тільки за високих температур у газоподібному стані. Кристалічну будову мають усі метали, окрім ртуті.

Об'єктом вивчення медицини є *живий організм*, який є складною системою з точки зору біології, хімії та фізики. На базі цих фундаментальних природничих наук виникли нові дисципліни – біохімія, біофізика, біоорганічна та біонеорганічна хімія, які використовують власні методи для вивчення живого організму. Що ж таке жива речовина і чи існує взаємозв'язок між живим і неживим?

Відомо, що властивостями живої речовини є її хімічний склад, внутрішня енергія, здатність зберігати і передавати генетичну інформацію. *Живий організм – це відкрита термодинамічна система, що складається з білків та інших органічних і неорганічних речовин, здатна до самооновлення, росту та обміну речовин.*

Усі живі організми планети Земля мають клітинну будову і подібні за елементним складом. Ще академік В. Вернадський вказував на тісний взаємозв'язок хімічного складу земної кори й океану з хімічним складом живих організмів. Він вважав, що живі організми і земна кора становлять єдину систему. З хімічної точки зору єдність живого й неживого полягає в подібності їх за хімічним складом. Речовини живої й неживої природи складаються з однакових хімічних елементів і між ними діють однакові сили хімічних взаємодій.

1.2. БІОЕЛЕМЕНТИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ВМІСТ В ОРГАНІЗМІ

1999

У живих організмах тварин та людини за допомогою різних хімічних та фізико-хімічних методів виявлено більше 80 хімічних елементів. Дослідженням їх вмісту в певних органах, тканинах та фізіологічних рідинах організму, з'ясуванням біологічної ролі цих елементів займалось багато природодослідників – хіміки-аналітики, біохіміки, медики, фізіологи. Значний внесок у розширення кругозору наших знань про роль хімічних елементів у біологічних системах зробили такі вчені, як В. Вернадський, А. Виноградов, Г. Бабенко, Я. Пейве, К. Яцимірський, Г. Ейхгорн, Д. Уільямс, Е. Адвервуд та ін.

Було доведено, що між хімічним складом ґрунтів і формами рослин, які ростуть на них, існує тісний взаємозв'язок. Деякі рослини здатні концентрувати певні хімічні елементи з навколишнього середовища (ґрунтів, води). Так, вміст Силіцію, Фосфору, Мангану в рослинах приблизно у 10^3 – 10^5 разів більший, ніж у морській воді.

Засновник біогеохімії акад. В. Вернадський, вивчаючи розподіл хімічних елементів у земній корі, вперше обґрунтував роль живої речовини в міграції елементів та показав значення хімічних елементів для життєдіяльності та еволюції організмів людини і тварин. Зміни в земній корі, які відбуваються впродовж тисячоліть, впливають на хімічний склад і перебіг біохімічних реакцій у живих системах, а ті, у свою чергу, зумовлюють міграцію хімічних елементів у природі. *Під міграцією хімічних елементів розуміють переміщення їх у навколишньому середовищі.* Якщо таке переміщення відбувається за участю живої речовини, то міграцію називають *біогенною*. Отже, під впливом живих систем у природі відбувається постійний кругообіг хімічних елементів.

Організм вибірково асимілює з біосфери певні хімічні елементи. При цьому їх концентрація залежить від розчинності сполук цього елемента в середовищі існування організму, а також заряду ядра даного елемента. Наприклад, Силіцій, Алюміній, Титан – досить поширені елементи земної кори (див. табл. 1.1), проте, у зв'язку з малою розчинністю їх сполук у воді, ці елементи входять до складу живих систем у малих кількостях. Натомість, Карбон, Нітроген, Фосфор, Йод – елемен-

ти менш поширені в земній корі, проте, внаслідок доброї розчинності їхніх сполук у воді, вміст цих елементів в організмі значно більший.

Розвиваючи вчення В. Вернадського про хімічний склад земної кори (літосфери) і живих систем, акад. А. Виноградов встановив **закономірність розподілу хімічних елементів у літосфері та біосфері**, суть якої полягає в наступному:

1. Хімічний склад живих організмів є виразом хімічного складу природного середовища.

2. Кількісний вміст хімічного елемента у живій речовині обернено пропорційний порядковому номеру цього елемента в періодичній системі елементів, або заряду його ядра.

Таблиця 1.1.

Поширеність біоелементів у природі*

I						VII	VIII		
(H)						1	2		
						0,15 H	He		
						10,72			
3	4	5	6	7	8	9	10		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
		$3 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	0,01 0,002	0,02 $1 \cdot 10^{-5}$	49,4 85,82	0,027 $1 \cdot 10^{-4}$			
11	12	13	14	15	16	17	18		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
2,6 1,06	2,0 0,14	8,5 10^{-6}	27,6 $5 \cdot 10^{-5}$	0,08 $5 \cdot 10^{-5}$	0,05 0,09	0,048 1,89			
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
2,5 0,038	3,5 0,04			0,03 $5 \cdot 10^{-8}$	0,02	0,09 $4 \cdot 10^{-7}$	5,0 $5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-7}$
29	30	31	32	33	34	35	36		
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
10^{-2} $2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-6}$				$6 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$ $7 \cdot 10^{-3}$			
					42	53			
					Mo	I			
					$2 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-6}$			

s-елементи
 p-елементи
 d-елементи

Порядковий номер — 42 $2 \cdot 10^{-2}$ — Вміст елемента в земній корі, % мас.
 Символ — Mo $1 \cdot 10^{-7}$ — Вміст елемента в морській воді, %

Таким чином, на основі природного добору визначились хімічні елементи, які є незамінними компонентами існування і функціонування живих організмів (табл.1.2). Вони входять до складу різних біологічних систем і відіграють у них певну фізіологічну роль.

Таблиця 1.2.

Вміст біометалів в організмі*

Біометал	% мас.	г/70 кг	Біометал	% мас.	г/70 кг
Кальцій Ca	1,5	1050	Цинк Zn	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1,9
Калій K	0,35	245	Купрум Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	0,15
Натрій Na	0,15	105	Манган Mn	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,02
Магній Mg	0,05	35	Кобальт Co	$4 \cdot 10^{-6}$	0,003
Ферум Fe	0,01	5	Хром Cr	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0015

* за даними літератури [28]

У 1974 році В. Ковальський запропонував розділити хімічні елементи, які на той час були виявлені в організмі людини і тварин, на три основні групи. Першу групу становлять 20 незамінних елементів, які постійно містяться в організмі людини та тварин і входять до складу білків, ферментів, вітамінів, гормонів, нуклеїнових кислот. З неметалів сюди входять – С, Н, О, N, P, S, Cl, I, Se, а з групи металів – Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, V, Mo. До другої групи увійшли елементи, які теж постійно містяться в живих організмах, але їх функція вивчена недостатньо. Це неметали – F, Br, Si, As та метали – Li, Cs, Be, Sr, Ba, Cd, Hg, Ag, Pb, Bi та ін. До третьої групи належать елементи, які були виявлені в живих організмах, проте їх кількісний склад і біологічні функції ще не були вивчені (Tl, Te, W, Au).

Е. Андервуд запропонував класифікувати хімічні елементи організму на такі три групи:

- елементи, незамінні в харчуванні вищих організмів (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Cr, Sn, I, Se);
- можливо необхідні для функціонування живих систем (F, Br, As, V, Ni, V та ін.);
- елементи, біологічна роль яких не встановлена (Au, Ag, Ti, Sb).

За роки, що минули з часу першої класифікації елементів, було доведено біологічну роль багатьох елементів, які нині можна віднести до

групи незамінних елементів. Це неметали – F, Br, I, B, Si, Se та метали – Al, Cr, Ni, Sn. Отже, розподіл елементів на групи за класифікацією В. Ковальського і Е. Андервуда є умовним.

Найважливішими є хімічні елементи, що становлять 97,5 % від загальної маси організму (табл. 1.3). Це шість хімічних елементів: O, C, H, N, P, S, які називають *органогенними елементами*. Їх вміст в організмі і біологічна роль відомі, проте вони є предметом вивчення в курсі біоорганічної хімії та біохімії.

Таблиця 1.3.

Елементи-органогени та їх вміст в організмі (мас. %)					
O Оксиген 62,4	C Карбон 21,0	H Гідроген 9,7	N Нітроген 3,1	P Фосфор 0,95	S Сульфур 0,16

А. Виноградов запропонував поділити біоеlementи за кількісним вмістом їх в організмі на *макро-, мікро- та ультрамікроelementи*. До *макроelementів*, крім перелічених вище елементів-органогенів, відносять ще такі елементи: K, Na, Ca, Mg, Cl. Їх масова частка в організмі становить 0,01 % (10^{-2} % мас.) і більше. *Мікроelementи* входять до складу живих організмів у менших кількостях – від 10^{-3} до 10^{-6} % мас.

Біологічна роль мікроelementів вивчається вже впродовж кількох століть. Ще на початку XVII ст. французькі вчені Лемері і Теофрі виявили Ферум у тканинах людини й тварин, проте детальніші дослідження почались у другій половині XIX ст. Так, у 1852 р. медикам стало відомо, що елемент Йод активує функцію щитоподібної залози. Пізніше з'явилися повідомлення про участь іонів Cu^{2+} у кровотворенні, а також інфор-

мація про вплив йонів Літію на обмін речовин. Важливі дослідження того періоду були пов'язані з вивченням ролі Феруму і Купруму у кровотворенні. Було також доведено, що певні мікроелементи впливають на перебіг обмінних процесів у живих організмах.

Коли в деяких країнах тварини часто хворіли недокрів'ям, сильно худнули і гинули, то активні пошуки причин цього явища привели дослідників до відкриття дефіциту Купруму та Кобальту у кормі цих тварин. Стан хворих тварин поліпшувався при введенні до їх кормового раціону вказаних хімічних елементів. Пізніше були опрацьовані методи лікування і такої тяжкої хвороби, як злаякісна анемія, що довгий час вважалась невиліковною.

При нестачі в ґрунтах Купруму і Феруму рослини хворіють хлорозом, а надмір у них Молібдену, Селену, Флуору теж викликає різні захворювання тварин і людей. Існують цілі географічні території, які відрізняються якісним складом та кількісним вмістом хімічних елементів у ґрунтах, їх називають *біогеохімічними провінціями*. У живих організмах, що населяють ці території, можуть відбуватися певні патологічні зміни, виникати *ендемичні захворювання*. Відомі провінції зі зниженим вмістом Йоду (гірські райони західних областей України) або Кобальту, Купруму, Молібдену (деякі області в Росії, Прибалтиці), а також провінції з підвищеним вмістом Купруму (Башкирія), Купруму і Нікелю (Казахстан). Доведено, що такі хвороби як зуб, подагра, карієс зубів, тісно пов'язані з вмістом в організмі певних хімічних елементів.

Отже, тваринний і рослинний світ знаходяться в постійному і тісному зв'язку з біосферою (гідросферою, літосферою і атмосферою). І, незважаючи на те, що деякі елементи входять до складу живих організмів у мікрокількостях, вони відіграють важливу роль у процесах їх життєдіяльності. Нині до мікроелементів входять більше 20-ти хімічних елементів, кількісний вміст яких в організмі відомий і біологічна роль доведена.

Якщо масова частка елемента в організмі становить менше як 10^{-6} % мас., то їх відносять до *ультрамикроелементів* або *слідових елементів* (Au, Hg, Tl). Вивчення вмісту і ролі цих елементів у життєдіяльності організму вимагає складного аналітичного обладнання. Але наші знання про ці елементи поступово розширюються, оскільки методи фізико-хімічного аналізу постійно вдосконалюються.

Заслуговує на увагу систематика біогенних елементів А. Венчикова, де основним є значення елемента для фізіологічних процесів. Згідно

з цією класифікацією усі хімічні елементи з відомою фізіологічною функцією, незалежно від їх кількісного вмісту в організмі, відносять до *біотиків*. З одного боку біотики – це макро- та мікроелементи, оскільки вони постійно містяться у тих чи інших органах і за їх дефіциту порушується нормальне функціонування цих органів. З іншого боку – це вітаміни, ферменти, гормони та інші біологічно активні речовини, які беруть участь в обмінних процесах живого організму. За цією класифікацією всі біоелементи можна поділити на чотири групи:

1. Елементи (С, Н, О, N, P, Cl, K, Na, Ca, Mg), які створюють умови для перебігу фізіологічних процесів у біорідинах, підтримуючи кислотно-основну рівновагу, певну величину рН, осмотичного тиску, а також елементи, що виконують роль пластичного матеріалу для побудови тканин.

2. Елементи, які беруть участь в обміні речовин, оскільки входять до складу значної кількості металоферментів (Fe, Zn, Cu, Mo), вітамінів (Co), гормонів (I).

3. Елементи, які сприяють утворенню в організмі речовин, що пригнічують розмноження та розвиток мікроорганізмів (As, Sb, Ag).

4. Елементи, які регулюють перебіг різних окисно-відновних реакцій (Mn, Cu, Cr).

Існують ще інші види класифікації біоелементів, проте всі вони мають певні недоліки, оскільки хімічні елементи в живих системах переважно виконують не одну, а кілька функцій. Тому дослідження в цій галузі активно продовжуються.

У другій половині ХХ ст. сформувалась нова наука про роль йонів металів та їхніх сполук з білками, нуклеїновими кислотами, ліпідами в життєдіяльності організмів, яка отримала назву *біонеорганічна хімія*. Завданням біонеорганічної хімії є моделювання біокомплексів та біологічних процесів, пояснення механізму біологічної активності металів, профілактика захворювань і пошук нових лікарських препаратів. Засновниками біонеорганічної хімії вважають таких вчених, як В. Вернадський, П. Пфейфер, Л. Чугаєв, К. Яцимірський.

Досягнення біонеорганічної хімії нині знаходять застосування в практичній діяльності людини. Наприклад, на основі її наукових узагальнень розроблені рекомендації з раціонального ведення сільського господарства, ефективного використання мікродобрив та в галузі охорони довкілля.

1.3. ЗНАХОДЖЕННЯ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ ТА БУДОВА АТОМІВ БІОЕЛЕМЕНТІВ

1.3.1. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Основою для вивчення властивостей хімічних елементів є відкритий у 1869 р. Д. Менделєєвим періодичний закон і створена ним періодична система елементів. Відомі на той час 63 елементи Д. Менделєєв розташував у порядку зростання їх атомної маси і встановив, що властивості елементів і утворених ними сполук змінюються закономірно. Елементи з подібними властивостями періодично повторюються, починаючи з типового лужного металу і закінчуючи інертним газом, через 8 або 18 елементів, причому їхні хімічні та фізичні властивості є періодичною функцією атомної маси елементів. Виділивши такі ряди елементів у періоди (горизонтальні ряди) і розташувавши елементи з подібними властивостями один під одним у вертикальні стовпчики (групи), Д. Менделєєв сформулював *періодичний закон: властивості елементів, а також властивості утворюваних ними простих речовин і складних тіл перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг* елементів.*

Сучасне формулювання періодичного закону Менделєєва таке: *властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядра їх атомів.*

Виходячи з цього закону та користуючись подібністю хімічних властивостей елементів, Д. Менделєєв склав періодичну систему елементів. У процесі роботи над нею він змінив атомні маси деяких елементів, передбачив існування кількох нових елементів, залишивши для них місце у створеній таблиці. У періодичній системі хімічних елементів сконцентровані і систематизовані численні хімічні факти, на основі яких можна зробити такі висновки:

* нині використовують точніший термін “атомна маса”

1. Періодичність зумовлена повторенням у розміщенні електронів навколо ядра при збільшенні зарядів ядер від 1 до 8 у малих періодах і від 1 до 18 у великих періодах, тобто *періодичність зумовлена повторенням електронних конфігурацій атомів*.

2. Властивості елементів та їх сполук закономірно змінюються як по горизонталі (у межах періодів), так і по вертикалі (у межах груп і підгруп). Крім того, спостерігається ще й діагональна подібність елементів (Li – Mg, Na – Ca, Be – Al).

3. Порядковий номер елемента вказує на заряд ядра Z (протонне число) і кількість електронів, які знаходяться навколо ядра.

4. Положення елемента в періоді вказує на кількість енергетичних рівнів електронів.

5. Номер групи як правило вказує на найвищу можливу валентність елемента, тобто на кількість валентних електронів у збудженому стані.

6. Елементи, які виявляють типові металічні властивості, розміщені в лівому нижньому кутку періодичної системи. Металічні властивості посилюються зверху вниз і справа наліво (до Францію).

7. Металічні властивості виявляють елементи з малою кількістю електронів на верхньому енергетичному рівні. Неметалічними властивостями характеризуються елементи з великою кількістю валентних електронів.

8. Елементи, які виявляють типові неметалічні властивості, розміщені у верхньому правому кутку таблиці. Неметалічні властивості зростають зліва направо і знизу догори (до Флуору).

9. Приблизно по діагоналі (від Берилію до Астату) розміщені елементи, які виявляють амфотерні властивості (Be, Al, Cr, As, Sn, Pb та ін.). Це вказує на те, що розподіл хімічних елементів на метали і неметали є умовним.

Нині відомо багато різних форм періодичної системи, яка за своєю суттю є графічним виразом періодичного закону, проте найпоширенішою є коротка форма, запропонована Д. Менделєєвим. Вона складається з 7 періодів і 8 груп, включає усі відомі елементи і, крім того, в ній є місце для нових, ще не відкритих елементів. Варіант періодичної системи в довгій формі найчастіше використовують у західних країнах світу.

Періодичний закон і періодична система елементів є науковою основою для вивчення фізико-хімічних властивостей відомих і штучно добутих елементів та їхніх сполук. Зазначимо, що періодичний закон є одним із фундаментальних законів природи. Він має велике значення не тільки для хімії і фізики, але й для таких наук, як біологія, медицина, геохімія.

Із короткої форми періодичної системи видно, що елементи-органогени та всі біоелементи, крім Молібдену, розміщені у I–IV періодах. Тому можна констатувати, що, як правило, *великі та важкі атоми не входять до складу живих систем*.

А. Виноградову і А. Войнару вперше вдалось пов'язати біологічну роль і фізіологічні властивості хімічних елементів з розміщенням їх у періодичній системі, тобто з певними фізико-хімічними параметрами елементів. До цих параметрів відносять: заряд ядра атомів (Z), радіус атомів або йонів (r), енергію ($E_{\text{йон}}$) або потенціал йонізації ($I_{\text{йон}}$), спорідненість до електрона (ε), відносну електронегативність (ВЕН), електронні конфігурації атомів та стандартні електродні потенціали простих речовин (φ^0).

Розглянемо коротко фізичний зміст перелічених параметрів та їх зміну в періодах і групах періодичної системи елементів.

1.3.2. Зв'язок фізико-хімічних параметрів елементів з їх положенням у періодичній системі

Заряд ядра атомів. Найважливішою характеристикою атома є заряд його ядра. Він, як уже зазначалось, визначає порядковий номер елемента в періодичній системі, дорівнює числу протонів у ядрі, і тому його називають *протонним числом*. Число протонів Z і нейтронів N , які входять до складу ядра, визначають його масове число A , причому

$$A = Z + N. \quad (1.1)$$

Масове число дорівнює відносній атомній масі елемента A_r , заокругленій до цілого числа. Заряд ядра в періодичній системі зростає зверху

вниз і зліва направо. Він визначає електронну структуру атомів, від якої залежать хімічні властивості елементів. Число електронів на енергетичних рівнях атома дорівнює заряду його ядра. Доведено, що зі збільшенням заряду ядра атомів збільшується токсичність хімічних елементів і зменшується їх вміст у живих організмах.

Радіуси атомів та йонів. Абсолютні розміри атомів та йонів визначити практично неможливо. Тому використовують поняття про *ефективні радіуси атомів*, тобто ті величини, що реально виявляють себе в хімічних процесах. Ефективний радіус дорівнює половині відстані між ядрами однакових атомів у молекулі або кристалі. Зміна ефективних радіусів атомів при зростанні атомного номера носить періодичний характер, тобто виражається кривими, що мають ряд максимумів та мінімумів (рис. 1.1).

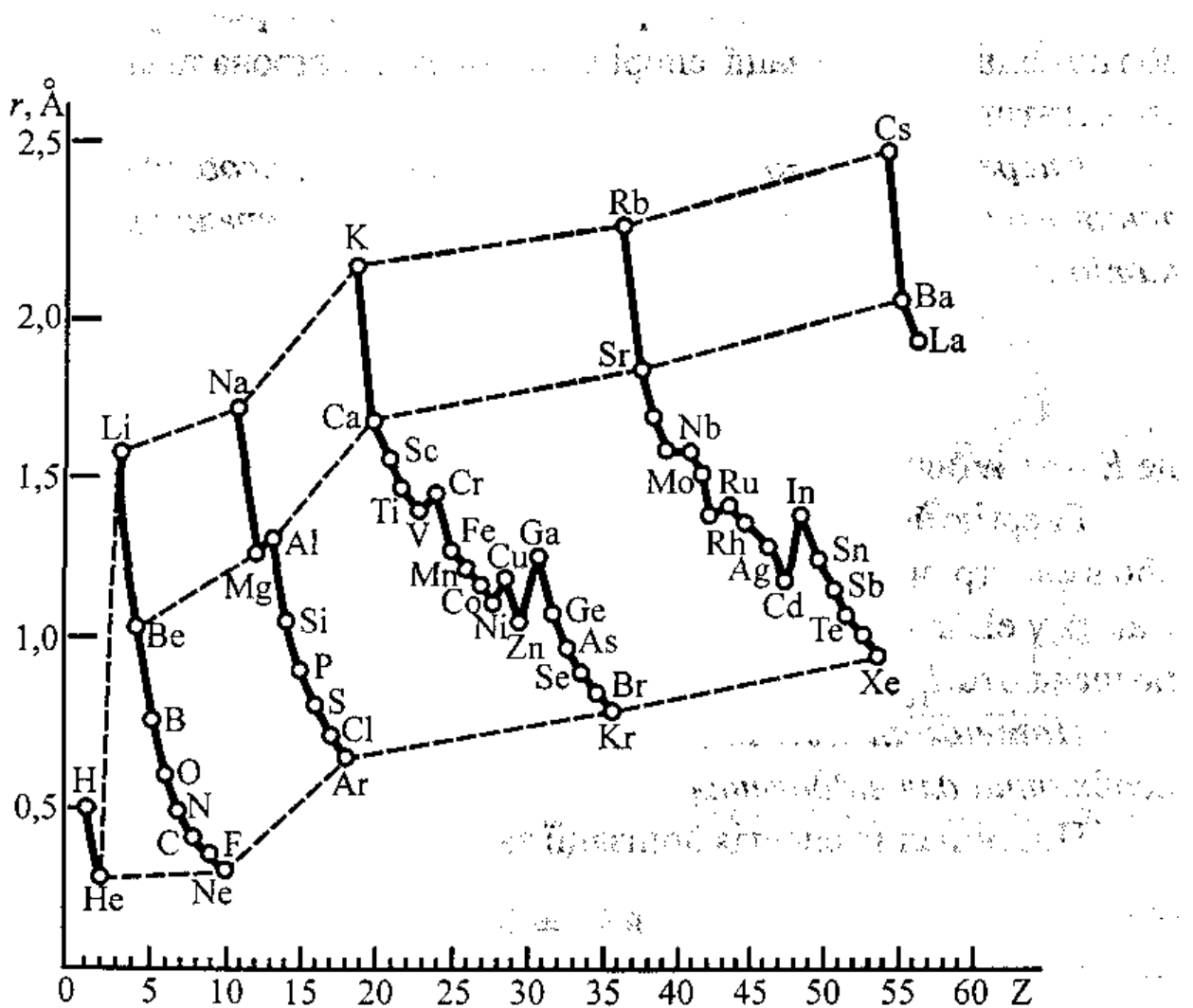


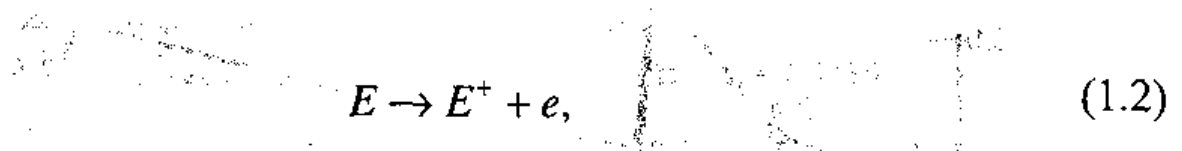
Рис. 1.1. Залежність радіусів атомів від порядкового номера елемента

Із зростанням заряду ядра в періодах радіуси атомів зменшуються, причому найчіткіше ця тенденція виявляється для s - і p -елементів. Для d -елементів, розміщених у вставних декадах великих періодів, зменшення радіусів атомів менш характерне. У підгрупах радіуси атомів збільшуються, оскільки зростає число електронних рівнів, причому в підгрупах s - і p -елементів збільшення радіусів помітніше, ніж у підгрупі d -елементів.

Дані про розміри атомів та йонів потрібні для того, щоб можна було передбачити можливість заміщення йонів одного металу іншим у біокомплексах, в яких йони d -елементів виступають комплексоутворювачами. При заміщенні йонів активність біокомплексів може зростати, зменшуватися, а інколи й зовсім зникати. Приклади таких ефектів ми розглянемо у розд. 6.

Енергія йонізації. Важливі властивості хімічних елементів зумовлені здатністю їх атомів віддавати або приєднувати електрони. Цю функцію атомів кількісно характеризують кількома параметрами: енергією, або потенціалом йонізації, спорідненістю до електрона та відносною електронегативністю.

Енергія йонізації – це мінімальна енергія, необхідна для відщеплення електрона від незбудженого атома і перетворення його на катіон:



де E – хімічний елемент, E^+ – катіон цього елемента, e – електрон.

Енергію йонізації ($E_{\text{йон}}$) можна виразити в одиницях енергії (Дж/моль) або в електрон-вольтах на атом (eВ/атом). Якщо енергію йонізації виражають у eВ/атом, то вона пропорційна йонізаційному потенціалу, який позначають $I_{\text{йон}}$.

Потенціал йонізації – це найменший потенціал (у вольтах), необхідний для віддалення електрона на безмежну відстань від ядра.

Потенціал та енергія йонізації зв'язані між собою співвідношенням

$$E_{\text{йон}} = eI_{\text{йон}}, \quad (1.3)$$

де e – заряд електрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Багатоелектронні атоми характеризуються кількома значеннями потенціалів йонізації, які показують енергію, необхідну для відщеплення

від атома першого, другого, третього і т.д. електронів, причому завжди $I_1 < I_2 < I_3$.

Енергія йонізації залежить від заряду ядра, відстані між ядром і зовнішнім електроном та електронної конфігурації атома, тобто від положення елемента у періодичній системі, і змінюється як у межах груп, так і в межах періодів.

У періодах потенціал йонізації зростає зі збільшенням порядкового номера елемента, що пояснюється зменшенням радіусів атомів при збільшенні позитивного заряду ядра. Наприклад, у елементів II періоду потенціал йонізації зростає від Літію (5,39 еВ) до Неону (21,56 еВ). Причому енергія (потенціал) йонізації змінюється періодично, залежно від порядкового номера елемента (рис. 1.2).

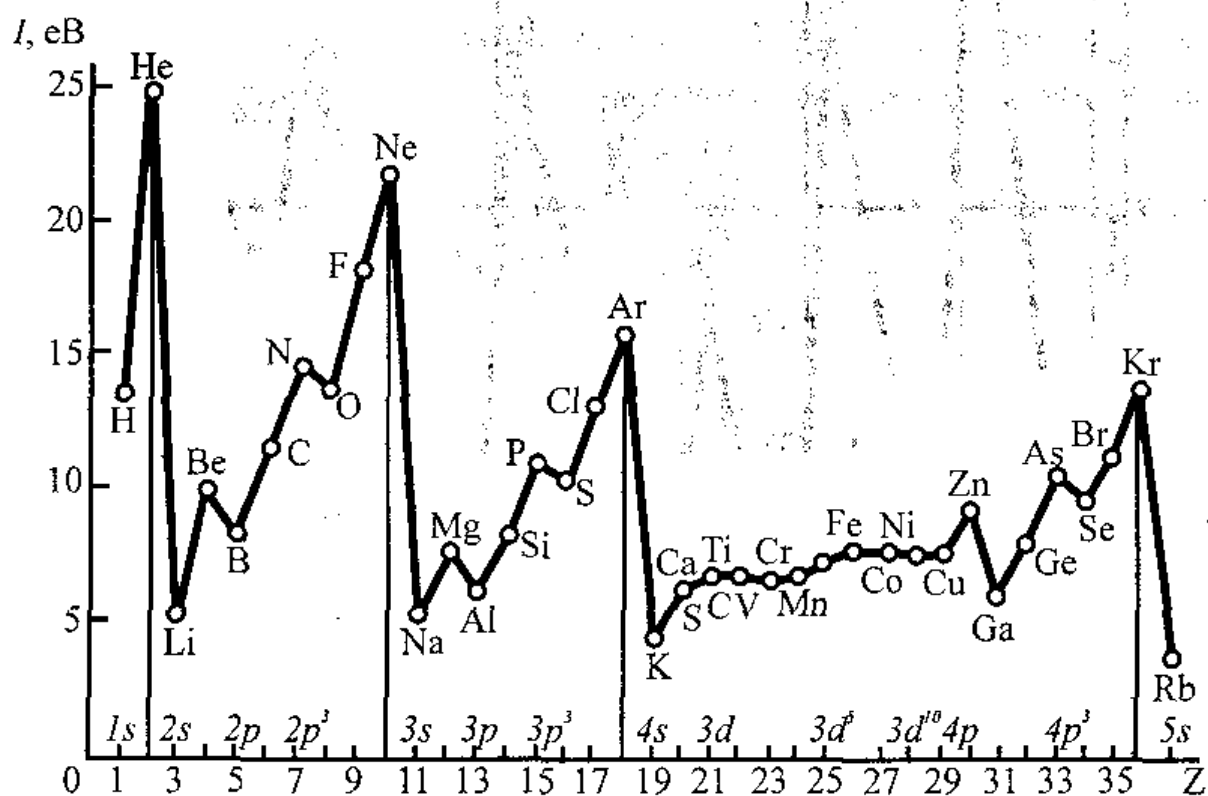


Рис. 1.2. Залежність потенціалу йонізації від порядкового номера елемента

З рисунка 1.2 видно, що найменшими величинами $E_{\text{йон}}$ характеризуються *s*-елементи I групи, які і є найсильнішими відновниками. У межах декад *d*-елементів значення енергії йонізації поступово збільшуються, але неістотно, оскільки радіуси атомів змінюються незначною мірою. Таким чином, значення енергії йонізації характеризує відновні властивості атомів.

Окисно-відновні властивості простих речовин у водному розчині характеризуються величиною стандартного електродного потенціалу φ^0 , який зі зміною порядкового номера елемента також змінюється періодично. Про це свідчить рис. 1.3, на якому представлена залежність значень φ^0 для простих речовин у водному розчині від порядкового (атомного) номера елемента.

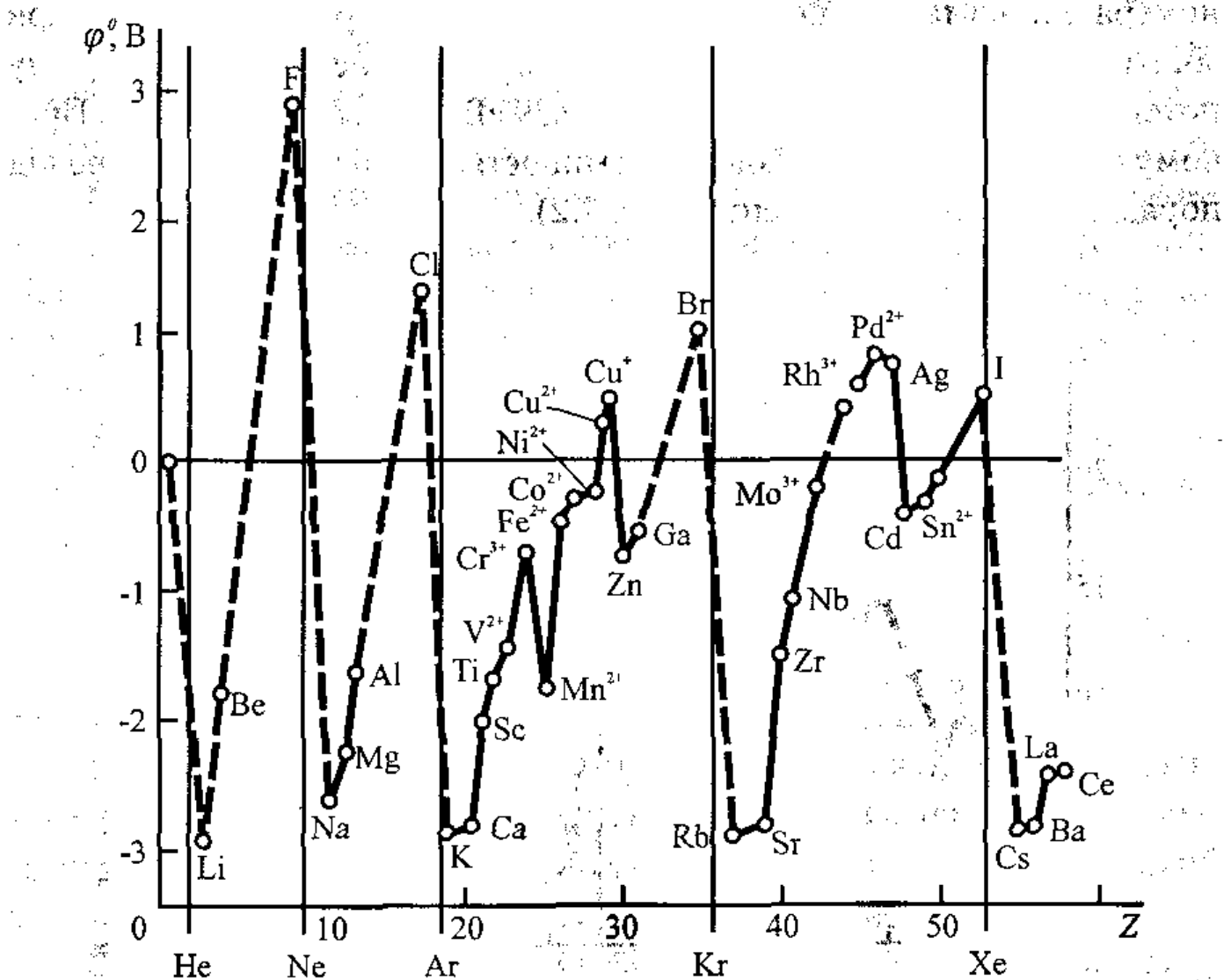


Рис. 1.3. Залежність стандартного електродного потенціалу від атомного номера елемента

Спорідненість до електрона характеризує енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома або молекули, що відбувається з утворенням аніона:



де ε – спорідненість до електрона (у eV/атом).

Спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома та його хімічних властивостей. Найбільше значення спорідненості до електрона мають *p*-елементи VII групи (галогени), а найменше – *s*-елементи та інертні елементи. Для металів ця величина близька до нуля, а для неметалів – є додатною величиною (див. табл. 1.4). Це означає, що приєднання електронів до атомів металів енергетично не вигідне, а до неметалів – навпаки. Крім того, значення спорідненості до електрона використовують для оцінки оксидаційних властивостей елемента. Чим більше значення спорідненості до електрона, тим сильніше виражені оксидаційні властивості атома (молекули).

Відносна електронегативність (ВЕН) – це здатність певного атома в сполучі відтягувати на себе електронну хмарку, тобто набувати негативного заряду.

Відносна електронегативність X пов'язана з енергією йонізації та спорідненістю до електрона ε рівнянням:

$$X = \frac{1}{2}(I_{\text{йон}} + \varepsilon). \quad (1.5)$$

У зв'язку з тим, що значення потенціалів йонізації визначені не для всіх атомів, на практиці використовують відносні значення електронегативності (див. рис. 1.4), які запропонував Л. Полінг. У межах періодів відносні електронегативності збільшуються. Наприклад, у елементів II періоду від Li до F відносна електронегативність зростає від 1,0 до 4,0, а в межах підгруп дещо зменшується від Li до Cs.

За величиною електронегативності можна оцінити здатність атомів до поляризації ковалентних зв'язків, що дає можливість охарактеризувати ступінь йонності хімічного зв'язку.

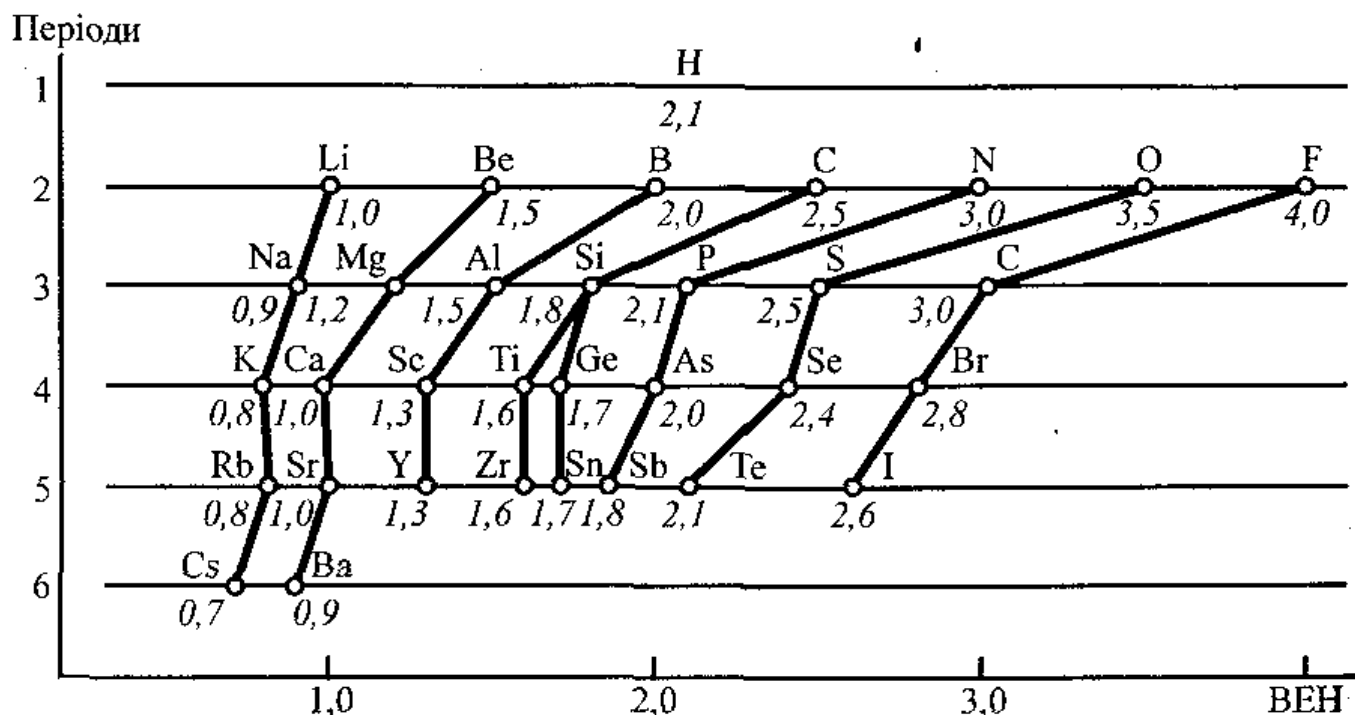


Рис. 1.4. Шкала електронегативності за Полінгом

1.3.3. Будова атомів біоелементів

Електронні структури (формули) атомів. Під електронною структурою атома розуміють розподіл електронів навколо ядра на енергетичних рівнях і підрівнях (атомних орбіталях – АО). На основі сучасної квантово-механічної теорії будови атома встановлені електронні структури атомів усіх елементів, які зображують за допомогою електронних формул. Розрізняють повні, скорочені електронні та електронно-графічні формули. Їх складають за певними правилами, побудованими на основі таких принципів:

1. Найстійкішому стану електронів в атомі відповідає мінімальна енергія, тобто електрони розміщуються на найближчих до ядра енергетичних рівнях (*принцип мінімуму енергії*).

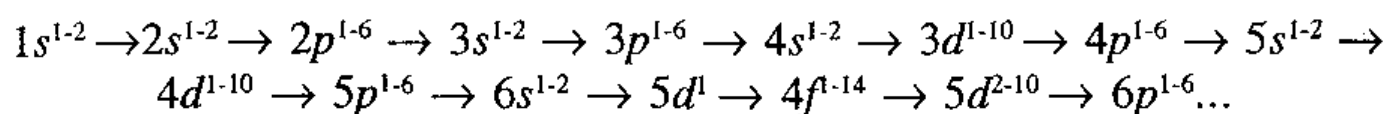
2. В атомі не може бути електронів з однаковими значеннями усіх чотирьох квантових чисел (*принцип Паулі*). Максимальне число електронів N на енергетичному рівні n визначають за формулою

$$N = 2n^2. \quad (1.6)$$

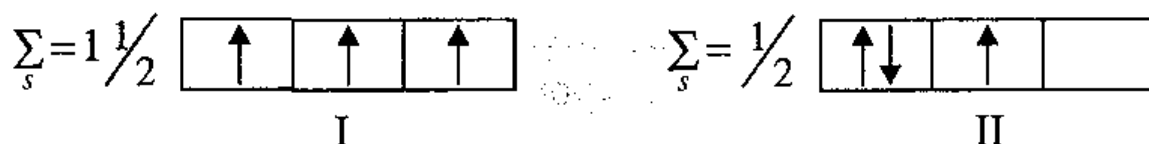
Отже, на s -, p -, d -, f -підрівнях число електронів відповідно дорівнює: 2, 6, 10, 14.

3. Послідовне заповнення атомних орбіталей (АО) при збільшенні заряду ядра атома відбувається за зростанням суми головного n і орбітального l квантових чисел. За однакових значень суми цих чисел ($n+l$) заповнення АО відбувається в порядку зростання головного квантового числа n (*правило Клечковського*).

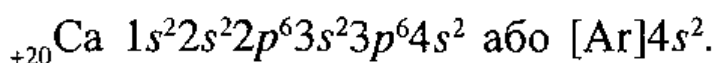
У багатоелектронних атомах заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів для елементів I–VI періодів відбувається в такій послідовності:



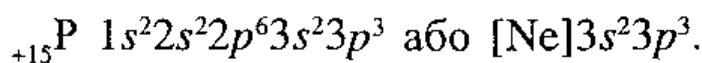
4. Заповнення електронами еквівалентних орбіталей відбувається згідно з *принципом Гунда*: сумарне спінове число електронів певного підрівня повинно бути максимальним. Наприклад, при заповненні рівноцінних за енергією p -орбіталей електрони розміщуються на кожній орбіталі, тобто заповнюють усі вільні АО, як показано на схемі I.



Елементи, в яких останніми заповнюються s -орбіталі, називають *s-елементами*. До них належать елементи I і II групи головної підгрупи, куди входять біометали: Na, K, Mg, Ca. Загальна електронна формула верхнього енергетичного рівня цих елементів ns^1 або ns^2 . Наприклад, атом Кальцію має таку електронну структуру:



Елементи, в яких відбувається остаточне заповнення електронами p -орбіталей, називають *p-елементами*. Їх загальна електронна конфігурація $ns^2 np^{1-6}$. Наприклад, атому Фосфору відповідає така електронна формула:



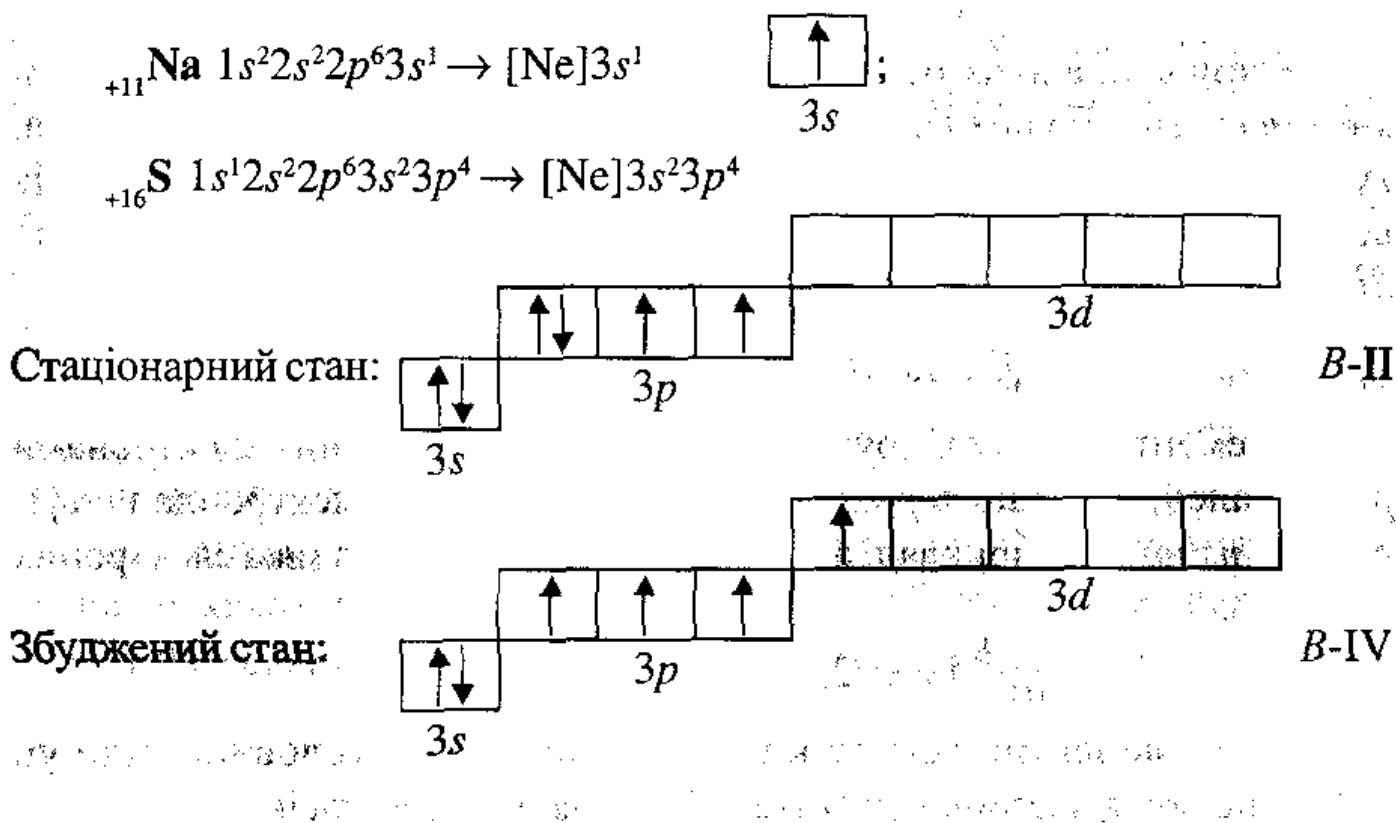
До p -елементів належать по шість елементів головних підгруп 2–6-го періодів, наприклад: B–Ne, Al–Ar, Ga–Kr, Tl–Rn та ін.

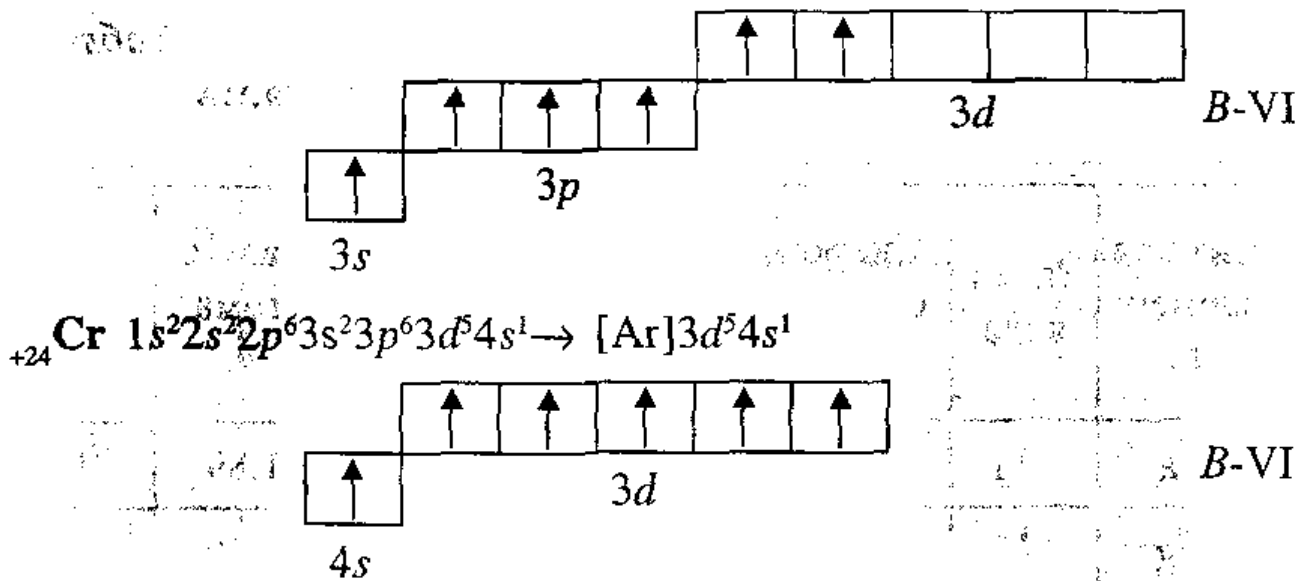
Елементи, в атомах яких останніми заповнюються d -орбіталі, називають d -елементами. Вони належать до побічних підгруп 4–6-го періодів. Це десять елементів 4-го періоду від Sc до Zn, 5-го періоду – (від Y до Cd) та 6-го періоду – від La до Hg. d -Елементи мають електронну конфігурацію, що відповідає загальній формулі $ns^2(n-1)d^{1-10}$.

До d -елементів, які мають важливе біологічне значення, відносяться майже всі елементи 4-го періоду, крім Sc і Ti, а з 5-го періоду – Молибден. Біоелементи з родини d -елементів належать до мікроелементів і всі, крім Цинку, – до перехідних металів.

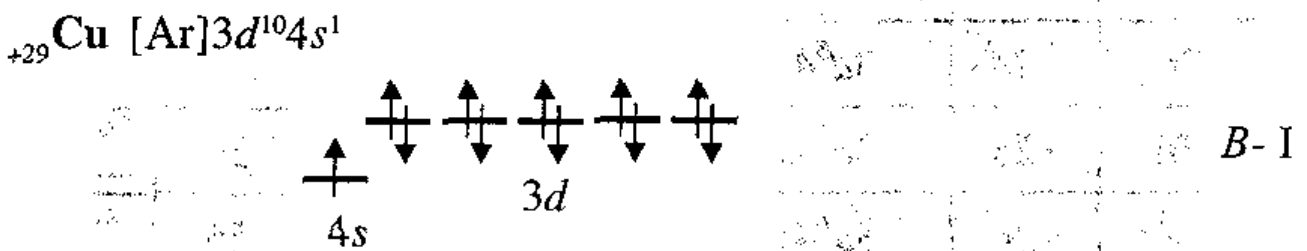
Окрему групу хімічних елементів становлять лантаноїди і актиноїди, в атомах яких заповнюються f -орбіталі і тому їх називають f -елементами. Біологічна роль цих елементів нині не вивчена і ми їх не розглядатимемо.

Для повнішого уявлення про розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях та встановлення валентних можливостей елементів користуються електронно-графічними формулами. Вони показують розподіл електронів не тільки на рівнях і підрівнях, а й на атомних орбіталах. Число неспарених електронів на атомних орбіталах вказує на валентність елемента. Для прикладу наведемо електронно-графічні формули атомів Натрію, Сульфуру та Хрому:



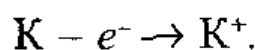
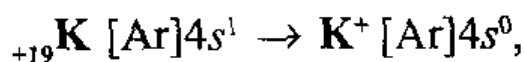
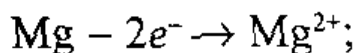
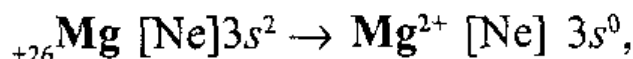


Часто пишуть тільки скорочені електронні формули атомів, а комірки зображують у вигляді горизонтальних жирних ліній, на яких розміщують електрони. Це ілюструємо на прикладі атома Купруму:



Отже, виходячи з будови електронних оболонок атомів у стаціонарному і збудженому станах, біометали поділяють на дві групи: *неперехідні елементи* (Na, K, Mg, Ca і Zn) та *перехідні елементи* (усі d-елементи, крім Цинку).

Неперехідні елементи виявляють у сполуках сталу валентність. Вони здатні віддавати електрони із верхнього енергетичного рівня і утворювати йони з завершеною електронною конфігурацією, подібною до благородних елементів. Зокрема, утворення йонів Магнію і Калію схематично можна зобразити так:



Таблиця 1.4.

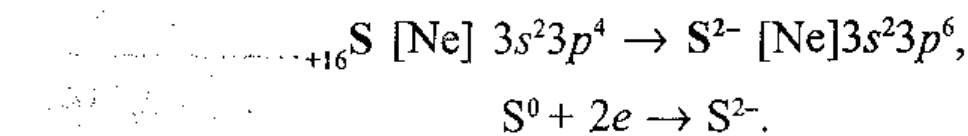
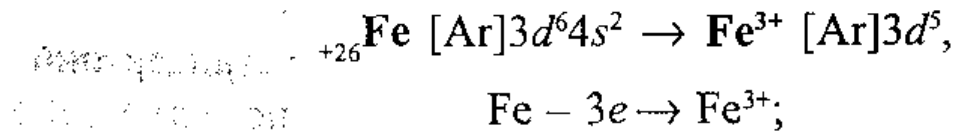
Фізико-хімічні властивості біометалів

Символ елемента	Заряд ядра	Скорочена електронна формула	Ступінь окиснення в живих організмах	Радіус атома, Å	Енергія йонізації, еВ
Na	+11	$3s^1$	+1	1,89	0,495
Mg	+12	$3s^2$	+2	1,60	0,74
K	+19	$4s^1$	+1	2,36	0,42
Ca	+20	$4s^2$	+2	1,97	0,59
V	+23	$3d^3 4s^2$	[+2; +3; +4; +5]	1,34	[6,74]
Cr	+24	$3d^5 4s^1$	[+2; +3; +4; +6]	1,27	[6,77]
Mn	+25	$3d^5 4s^2$	+2; +4	1,30	0,78
Fe	+26	$3d^6 4s^2$	+2; +3	1,26	0,76
Co	+27	$3d^7 4s^2$	+2; +3	1,25	0,76
Ni	+28	$3d^8 4s^2$	[+2; +3]	1,24	[7,63]
Cu	+29	$3d^{10} 4s^1$	+1; +2	1,28	0,745
Zn	+30	$3d^{10} 4s^2$	+2	1,39	0,91
Mo	+42	$4d^5 5s^1$	+3; +4; +5; +6	1,39	0,685
Sn	+50	$5s^2 5p^2$	[+2; +4]	1,58	[7,34]

Примітки: У квадратні дужки взято с.о. і енергії йонізації елементів, стосовно яких є суперечливі літературні дані, $BEH_{(т)}$ і $BEH_{(он)}$ – дані за Полінгом і Олредом.

Спорідненість до електрона, eВ	Відносна електронегативність		Напівреакція і стандартний електродний потенціал, В
	ВЕН _(П)	ВЕН _(Оп)	
0,34	0,91	1,01	$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$ -2,714
-0,22	1,24	1,23	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$ -2,363
0,5	0,81	0,91	$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$ -2,925
-1,93	0,70	1,04	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$ -2,866
0,65	1,24	1,45	$\text{V}^{2+} + 2e \rightarrow \text{V}$ -1,210
0,98	1,29	1,56	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$ -0,741
-0,97	1,08	1,60	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$ -1,180
0,58	1,42	1,64	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$ -0,440
0,94	1,47	1,70	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$ -0,277
1,10	1,46	1,75	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ -0,250
1,23	1,50	1,75	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ -0,377
0,09	1,59	1,66	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ -0,763
1,18	1,38	1,30	$\text{Mo}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mo}$ -0,200
-	1,48	1,72	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$ -0,136

Перехід атома Феруму в йонний стан зі ступенем окиснення +3 пов'язаний з віддачею ним трьох електронів, а атома Сульфуру в стан аніона S^{2-} – з приєднанням двох електронів, що видно з наведених схем:



Особливості будови атомів біоелементів, властивості їх хімічних форм, біологічну роль і медичне застосування сполук цих елементів детальніше розглянемо в наступних розділах. Основні фізико-хімічні параметри атомів біометалів наведено у табл. 1.4.

Контрольні запитання

1. Що таке хімічний елемент, проста і складна речовина? Як утворюють назви елементів за систематичною номенклатурою?
2. Які хімічні елементи відносять до органогенних, а які до біогенних? Вкажіть їх вміст в організмі і розміщення в періодичній системі елементів.
3. Перелічіть основні властивості живої речовини і зазначте взаємозв'язок між живою і неживою речовиною.
4. У чому суть учення В. Вернадського про міграцію хімічних елементів і які закономірності розподілу хімічних елементів у біосфері та літосфері?
5. Скільки хімічних елементів нині виявлено в організмі і за якими принципами їх систематизують?
6. Що таке біотики? Які хімічні елементи відносять до біотиків і на які групи їх поділяють?
7. Перелічіть макро- і мікроелементи, що входять до складу організмів людини і тварин, і вкажіть їх основні біологічні функції.

8. Що вивчає біонеорганічна хімія і які вчені є її засновниками?
9. Як формулюють періодичний закон Д. Менделєєва і чому він є основою для вивчення властивостей біоелементів?
10. Вкажіть основні фізико-хімічні параметри, що пов'язують хімічні і біологічні властивості елементів з їх розміщенням у періодичній системі. Який фізичний зміст цих величин?
11. Як змінюються заряди ядер, радіуси атомів та йонів, енергії йонізації в межах періодів і груп періодичної системи хімічних елементів?
12. Що таке електронна конфігурація (структура) атомів? Як на цій основі пояснюють валентні можливості атомів, їх металічні і неметалічні властивості?
13. Напишіть електронні конфігурації атомів Мангану, Купруму і Молібдену в стаціонарному і збудженому станах, вкажіть валентні можливості атомів цих елементів і число вільних атомних орбіталей.
14. Яким атомам відповідають скорочені електронні формули: $[\text{Ne}]3s^23p^1$, $[\text{Ar}]3d^74s^2$, $[\text{Kr}]4d^55s^1$, $[\text{Ar}]4s^2$?
15. Напишіть електронні формули йонів Цинку, Купруму(I), Хрому(III) і Фосфору(V).
16. Як систематизують хімічні елементи за будовою електронних оболонок атомів? До якої родини відносять органогенні елементи, макро- та мікроелементи?

Розділ 2 КОМПЛЕКСНІ (КООРДИНАЦІЙНІ) СПОЛУКИ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ

2.1. МЕТАЛИ В ЖИВИХ СИСТЕМАХ

Атоми одного й того ж хімічного елемента, що входять до складу неорганічних компонентів організму, можуть перебувати як в йонному, так і в білковозв'язаному стані. Наприклад, близько 46 % йонів Кальцію, що містяться в крові, перебувають у вільному стані, а решта зв'язані з білками, переважно з альбуміном. Хімічний елемент Ферум входить до складу гемоглобіну, утворюючи комплексну сполуку Fe(II) з порфірином, а в молекулі трансферину він існує у вигляді йона Fe(III). У кислотному середовищі шлункового тракту існують обидва катіони, а в лужному середовищі кишківника може бути гідроксид феруму(III) – Fe(OH)₃. Макроелементи (K, Na, Ca, Mg) існують переважно у вигляді гідратів – продуктів взаємодії цих йонів з полярними молекулами води, наприклад катіони лужних металів Na⁺, K⁺ приєднують по 6–8 молекул води на один йон (див. розд. 6.1).

Стан існування різних хімічних форм елемента в організмі залежить від його стійкості, розчинності сполук у воді та теоретично можливих ступенів окиснення цього елемента. Крім того, впливають і чинники внутрішнього середовища біологічних систем: значення рН та стандартний електродний потенціал φ^0 .

Валентні стани, якими характеризується кожний елемент у біологічних системах, нині встановлено (див. табл. 1.4). Це підтверджується діаграмами “рН-потенціал”, приклади яких наведено на рис. 2.1–2.2 для сполук Купруму і Кобальту.

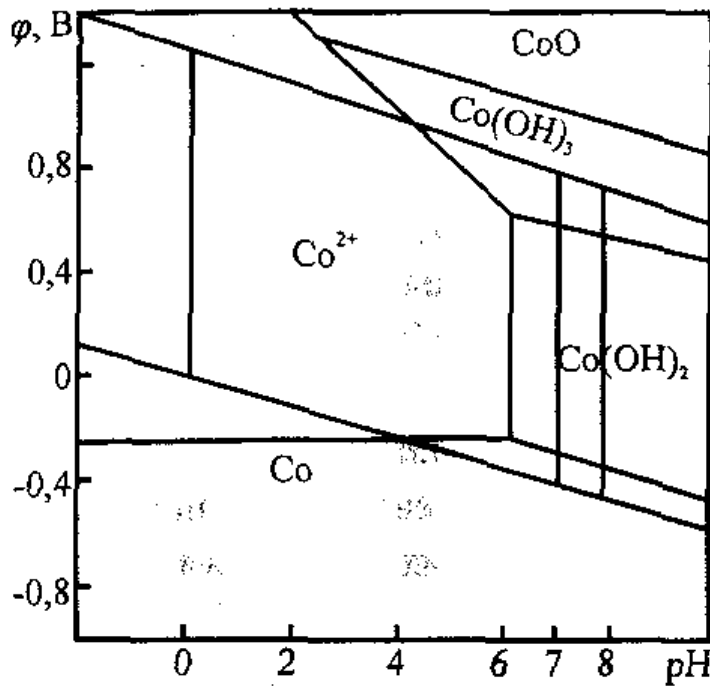


Рис. 2.1. Діаграма "рН-потенціал" сполук Кобальту

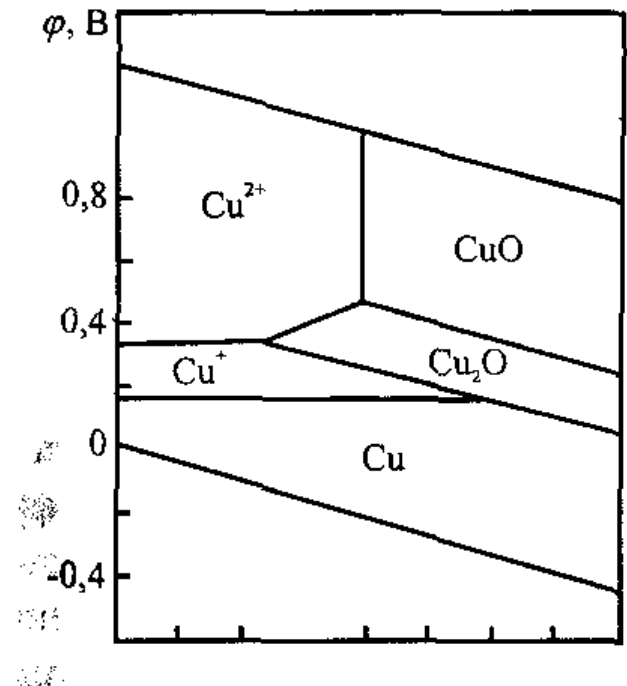
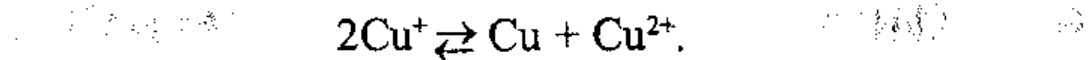


Рис. 2.2. Діаграма "рН-потенціал" сполук Купруму

Як видно з цих рисунків, за умов рН біосередовища за відповідних значень електродних потенціалів стійкими є йони Co^{2+} , які містяться в межах паралелограма, виділеного на діаграмі. Йон Co^{3+} існує у дуже вузьких межах "рН-потенціал".

Купрум у водних розчинах перебуває у вигляді йонів Cu^+ , Cu^{2+} , а також простої речовини міді Cu^0 . Межі існування йона Cu^{2+} такі самі широкі, як і металічної міді, що утворюється за реакцією диспропорціонування:



Йон Cu(I) існує у вузьких межах "рН-потенціал", проте його стійкість підвищується в присутності лігандів (амінокислот, пептидів, нуклеотидів), здатних утворювати з ним комплексні сполуки.

Йони металів, необхідних для життєдіяльності організму, входять до складу біосистем головним чином у формі гідратованих йонів, тобто вони координаційно зв'язані з молекулами води. Хімічні реакції відбуваються шляхом заміщення деякого числа молекул води іншими молекулами або йонами, до яких цей метал має більшу спорідненість. Деякі біометали, наприклад Молібден, містяться в живих системах у вигляді

аніонів, а малоактивні метали, зокрема Купрум, можуть перебувати і в дрібнодисперсному металічному стані.

Проте переважна більшість металів входять до складу організму людини і тварин у вигляді комплексних сполук. З процесами комплексоутворення головним чином і пов'язані біологічні функції мікроелементів з родини *d*-елементів. Активність значної кількості металоферментів пояснюють наявністю в їх структурі йонів металів як комплексоутворювачів, зв'язаних з різними біолігандами.

Отже, в організмі *комплексні, або координаційні сполуки (КС)* виконують найрізноманітніші функції: нагромадження і транспорт речовини та енергії, обмін і блокування функціональних груп, участь в окисно-відновних процесах, утворення і розщеплення хімічних зв'язків.

У медичній практиці комплексні сполуки використовують для лікування артритів, злоякісних новоутворень, виведення солей важких металів з організму. Нині створено нові лікарські препарати з групи хелатних комплексів, які використовують для розчинення каменів у нирках, сечовому міхурі тощо.

Крім того, комплексні сполуки широко використовують в хімічному аналізі для виявлення і розділення елементів, розчинення осадів, кількісного визначення йонів металів у розчинах, пом'якшення води тощо.

Розглянемо основні положення теорії комплексних сполук, їх хімічний склад, просторову будову, властивості та поведінку у водних розчинах.

2.2. КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ ВЕРНЕРА І СКЛАД КОМПЛЕКСНИХ СПЛУК

Комплексні сполуки були одержані ще в середині XVIII ст., а вже в кінці цього самого століття у хімії нагромадився значний експериментальний матеріал, який потребував узагальнення і теоретичної інтерпретації. Було встановлено, що крім основних валентних зв'язків існують певні додаткові взаємодії, які не можна було пояснити на основі класичного вчення про валентність. Нагадуємо, що *валентність елемента – це здатність його атомів приєднувати певне число атомів іншого елемента.* За

одиницю валентності було прийнято число атомів Гідрогену, яке може приєднувати або заміщувати атом даного елемента у сполуках.

Перші спроби пояснення будови відомих на той час сполук були зроблені вченими Т. Гремом і К. Гофманом. У 1893 р. швейцарський хімік А. Вернер, систематизувавши відомі на той час дані, створив координаційну теорію, суть якої полягає в наступному:

1. Крім головних валентностей, у атомів існують додаткові (побічні) валентності.
2. Насичення основних валентностей – це утворення сполук першого порядку типу: HCl , H_2O , CuCl_2 , SO_3 тощо.
3. Насичення побічних валентностей лежить в основі утворення сполук вищого порядку, наприклад: NH_4Br , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, які називають *комплексними*.
4. Комплексні сполуки мають центричну будову, тобто всі групи, що входять до їх складу, певним чином розташовані навколо атома-комплексоутворювача, або центрального атома (йона).

Комплексними сполуками називають стійкі хімічні сполуки, у вузлах кристалічної решітки яких знаходяться складні частинки, що містять центральний атом (йон) і оточуючі його молекули або йони.

Наприклад, у сполуках $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (I) і $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (II) *центральним атомом*, тобто *комплексоутворювачем* (к.у.), є йони Ag^+ і Zn^{2+} . Вони оточені нейтральними молекулами амоніаку NH_3 у сполуці (I) або гідроксид-іонами OH^- – у сполуці (II), які називають *лігандами*, або *адендами*. Комплексоутворювач (у переважній більшості йон металу Me^{n+} і рідше метал) разом із лігандами утворюють *внутрішню координаційну сферу*, яка може бути як електронейтральною, так і у формі катіона або аніона. Йони Cl^- або K^+ , які приєднуються до внутрішньої координаційної сфери йонним зв'язком, утворюють *зовнішню координаційну сферу* (див схему).



Центральним атомом можуть бути майже всі елементи періодичної системи, але найбільшу здатність до комплексоутворення виявляють *d*-елементи. Лужні і лужноземельні метали є менш активними комплексоутворювачами. Такі неметали, як В, Si, Р, As, виконують роль центрального атома у КС типу $K[BH_4]$, $H_2[SiF_6]$, $K[PF_6]$ тощо.

Комплексоутворювач характеризується *координаційним числом* (к. ч.), тобто числом, яке показує, скільки простих лігандів координується навколо центрального атома. Інакше кажучи, *к. ч.* – це число зв'язків, за допомогою яких ліганди сполучаються з комплексоутворювачем. Воно залежить від природи комплексоутворювача та лігандів. Зі збільшенням ступеня окиснення центрального атома збільшується і значення к. ч., яке переважно у два рази більше від валентності комплексоутворювача і у більшості випадків має значення 2, 4, 6. Відомі КС з координаційним числом 5, 8, 7, 12, але вони трапляються рідше.

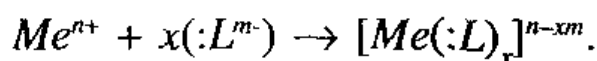
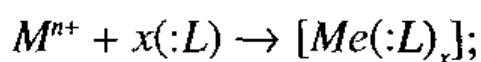
Важливою характеристикою лігандів *L* є їхня *координаційна ємність*, або *дентатність*. *Дентатність* визначається кількістю місць, які займає ліганд у внутрішній координаційній сфері комплексу. Ліганди поділяють на моно-, бі-, три- і полідентатні. Монодентатний ліганд займає одне місце в координаційній сфері комплексу, наприклад, нейтральні молекули – H_2O , NH_3 , CO , NO та одновалентні кислотні залишки – Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , OH^- , CNS^- . Бідентатними лігандами виступають аніони дво- і багатоосновних кислот – CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, етилендіамін $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ (*en*) та більшість амінокислот. До тридентатних лігандів можна віднести аспарагінову кислоту, до полідентатних – деякі амінокарбонові та поліамінокарбонові кислоти.

2.3. ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

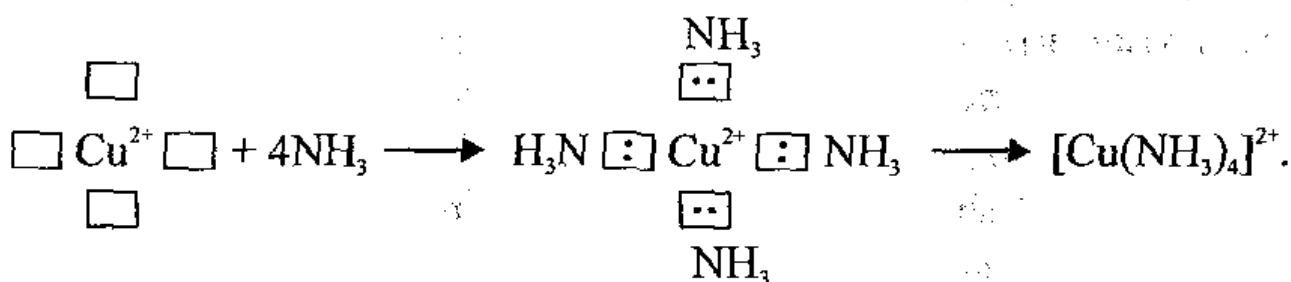
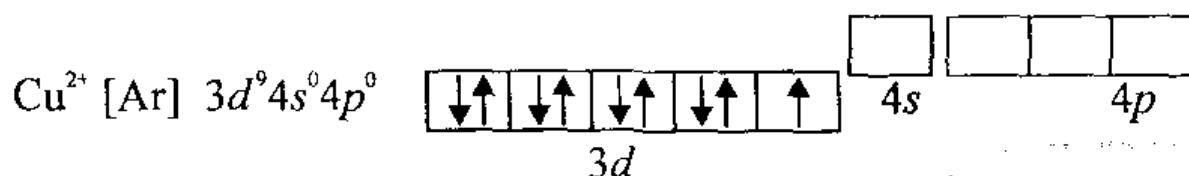
Будова, фізико-хімічні та біологічні властивості комплексних сполук залежать від природи і міцності хімічного зв'язку між комплексоутворювачем та лігандами. Для пояснення їх властивостей і структури А. Вернер увів поняття про головні та побічні валентності. Проте, за

сучасними уявленнями, різниці між головною і побічною валентностями не існує. Теоретична хімія пояснює утворення КС за допомогою методу валентних зв'язків (ВЗ), теорії кристалічного поля (ТКП) та методу молекулярних орбіталей (МО). Хоч жодна з цих теорій не є універсальною, проте вони взаємно доповнюють одна одну.

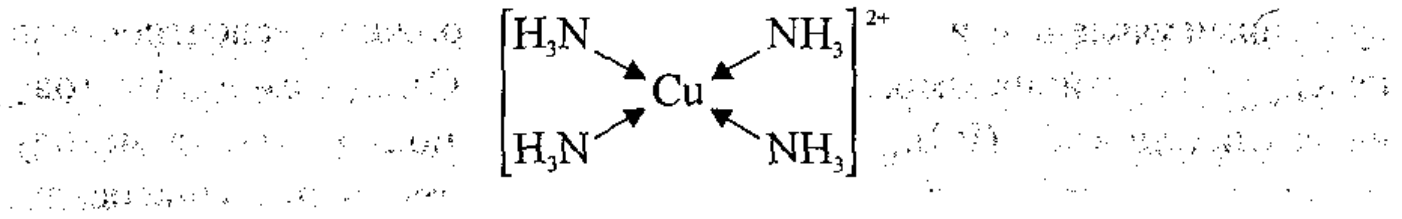
Метод валентних зв'язків. За методом валентних зв'язків утворення КС відбувається за рахунок донорно-акцепторної взаємодії між комплексоутворювачем та лігандами. Атом, що входить до складу молекули-ліганду, є *донором*. Він віддає неподілену пару електронів центральному атому (йону), що має певну кількість вільних атомних орбіталей (АО), виступаючи в ролі *акцептора*. Утворення комплексу між йоном металу Me^{n+} і лігандом L виражають схемами:



Для прикладу механізм утворення комплексного йона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ можна схематично представити так:



Йон Cu^{2+} (акцептор) з електронною конфігурацією $3d^9$ має чотири вільні АО, які в процесі комплексоутворення займають молекули амоніаку, причому атом Нітрогену, маючи вільну пару електронів, виступає донором. Йон Cu^{2+} і чотири молекули амоніаку утворюють комплексний катіон за допомогою чотирьох рівноцінних донорно-акцепторних зв'язків. У графічних формулах комплексів ці зв'язки інколи позначають стрілкою, спрямованою від донора до акцептора:



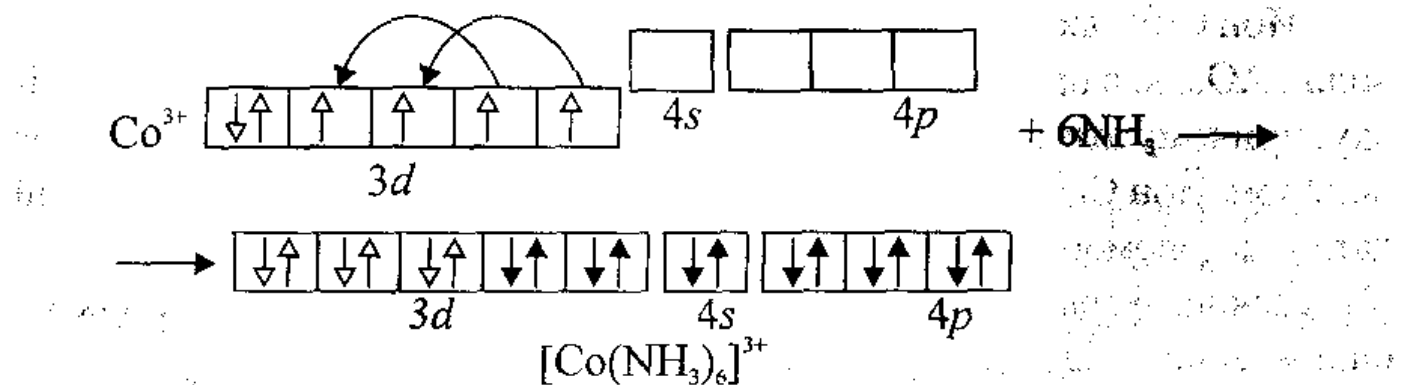
Цим пояснюється той факт, що йон Cu^{2+} характеризується координаційним числом, яке дорівнює чотирьом.

В утворенні координаційного зв'язку можуть брати участь ns -, np -, $(n-1)d$ - або nd - атомні орбіталі центрального атома, які зазнають гібридизації.

Гібридизація – це процес утворення з атомних орбіталей різної симетрії орбіталей однакової геометричної форми, рівноцінних за енергією. Відомо, що тип гібридизації АО визначається формою орбіталей, які беруть участь у цьому процесі, та їх числом. Так, за участю s - і p -орбіталей можливі три типи гібридизації; sp -, sp^2 -, sp^3 -гібридизація, а за участю d -орбіталей – sp^2d -, d^2sp^3 -, sp^3d^2 -гібридизація та ін. (див. табл. 2.1).

Для встановлення типу гібридизації АО і властивостей утворених сполук розглянемо механізм утворення комплексних йонів на прикладі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ та $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

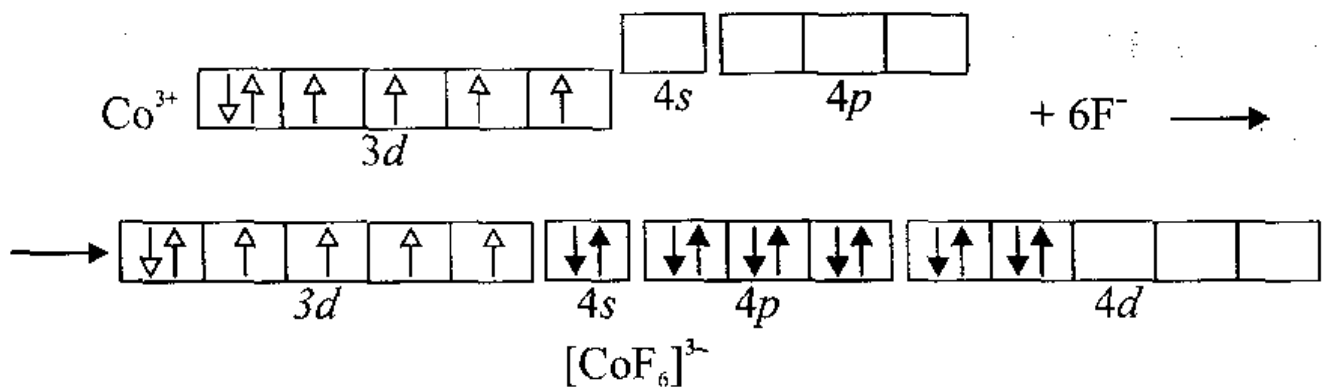
Електронна конфігурація основного стану атома Кобальту $3d^74s^2$, а тривалентного йона $\text{Co}^{3+} - 3d^6$. У процесі комплексоутворення атоми Нітрогену молекул NH_3 (донори) віддають свої вільні електронні пари акцептору – йону $\text{Co}(\text{III})$. Але для того щоб ці шість пар електронів змогли розміститись навколо йона Co^{3+} , на його орбіталях відбувається перегрупування електронів таким чином, що два d -електрони спарюються, звільняючи дві орбіталі на $3d$ -підрівні. Вільні місця на $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -підрівнях займають шість пар електронів атомів Нітрогену молекул NH_3 , як показано на схемі:



Отже, за рахунок d^2sp^3 -гібридизації АО йона Co^{3+} утворилось шість рівноцінних зв'язків центрального атома з лігандами, спрямованих у просторі до вершин октаедра. Крім того, всі електрони цього комплексного йона є спареними, тому він матиме *діамагнітні* властивості і належатиме до *низькоспінових комплексів*.

В аніоні $[CoF_6]^{3-}$ комплексоутворювач Co^{3+} не містить на d -підрівні електронних пар, а його вільні АО займають шість йонів F^- , які мають вільні пари електронів. Ці йони займають одну $4s$ -, три $4p$ - і дві $4d$ -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня. Тому такий тип гібридизації називають sp^3d^2 -гібридизацією, причому утворений комплексний йон матиме октаедричну будову. Він буде належати до *високоспінових комплексів*, що мають *парамагнітні* властивості.

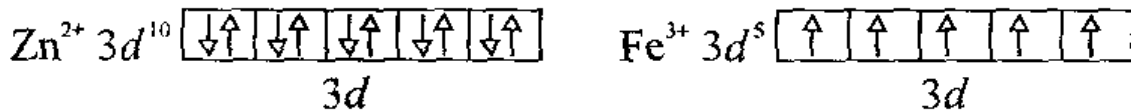
Утворення комплексного йона $[CoF_6]^{3-}$ зображено на схемі:



Теорія кристалічного поля (ТКП) була створена для пояснення властивостей хімічних сполук кристалічної будови, і тому вона носить таку назву. ТКП базується на тому, що між комплексоутворювачем і лігандами відбувається електростатична взаємодія, як і при утворенні йонного зв'язку. До уваги беруть і вплив електростатичного поля лігандів на енергетику електронів центрального атома.

Розглянемо суть цієї теорії на прикладі ціанідних комплексів Цинку і Феруму – $K_2[Zn(CN)_4]$ і $K_3[Fe(CN)_6]$.

Перший комплексний йон має тетраедричну будову (sp^3 -гібридизація АО), а другий – октаедричну (d^2sp^3 -гібридизація). Електронна конфігурація $3d$ -підрівня йонів Zn^{2+} і Fe^{3+} така:



У вільному стані всі п'ять d -орбіталей мають однакову енергію і називаються п'ятикратно виродженими. Проте вони відрізняються за формою, оскільки по-різному розміщені у просторі відносно атомного ядра. Дві орбіталі з верхнього ряду d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ (див. рис. 2.3) позначають d_γ , а три нижні – d_ϵ .

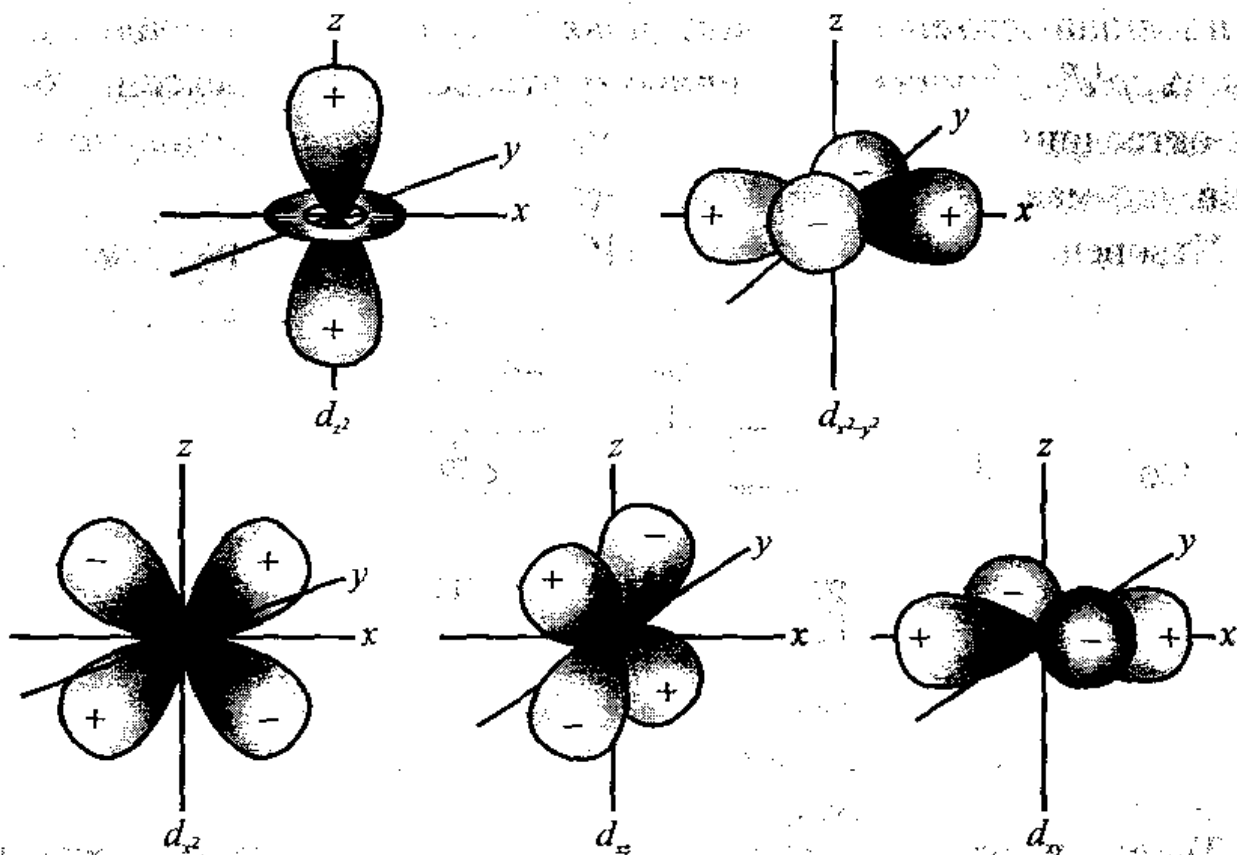
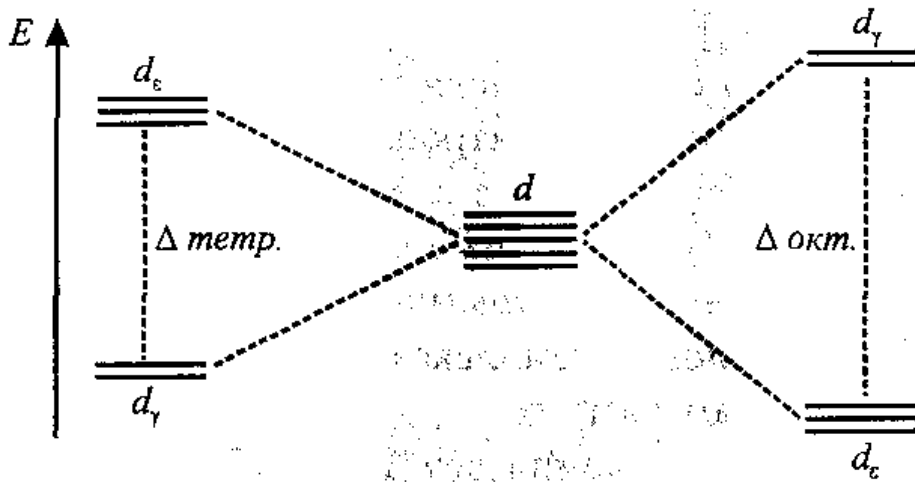


Рис. 2.3. Просторова будова d -орбіталей

Якщо ж навколо центрального атома чи йона координуються ліганди, то вони створюють електростатичне (так зване кристалічне) поле, під дією якого відбувається розщеплення орбіталей на два підрівні – з високим і низьким значенням енергії. Схема розщеплення d -орбіталей у тетраедричному і октаедричному полі лігандів має вигляд, зображений нижче.

Енергія розщеплення в тетраедричному і октаедричному полі лігандів на цьому рисунку позначена $\Delta_{\text{тетр}}$ і $\Delta_{\text{окт}}$. Характер розщеплення d -орбіталей комплексоутворювача залежить від складу і будови комплексного йона. При тетраедричній структурі комплексу d_γ -орбіталі мають меншу енергію, ніж d_ϵ -орбіталі, а при октаедричній – навпаки.



Енергія розщеплення біля одного й того ж центрального атома визначається природою лігандів. Чим сильніше електростатичне поле створюють ліганди, тим більшою буде величина енергії розщеплення. За здатністю викликати розщеплення енергетичних рівнів ліганди розміщують у такий ряд:



Крім того, у сильному полі лігандів поряд з розщепленням d -орбіталей може відбуватися і спарювання електронів, які у вільному стані займають рівноцінні АО (у відповідності з принципом Гунда), наприклад, $3d^5$ -електрони йона Fe^{3+} або $3d^6$ електрони йона Co^{3+} . Під дією поля лігандів, зокрема NH_3 , енергія розщеплення $\Delta_{\text{окт}}$ більша, ніж енергія міжелектронного відштовхування, і тому електрони заповнюють d_e -орбіталі з меншою енергією (рис.2.4).

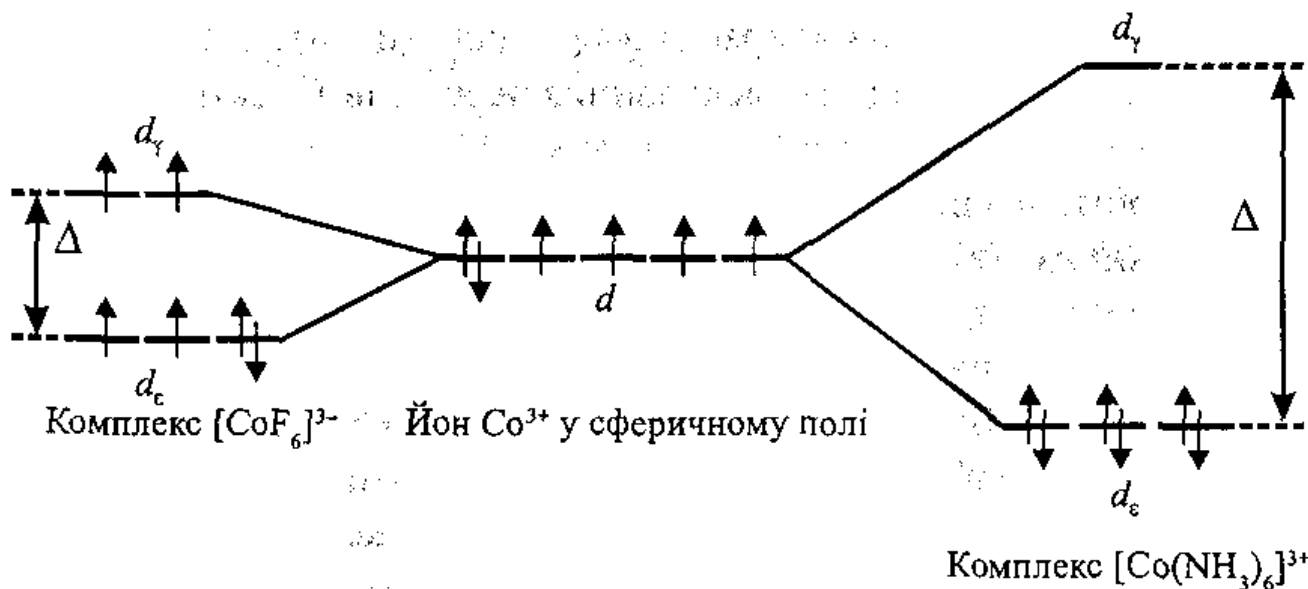
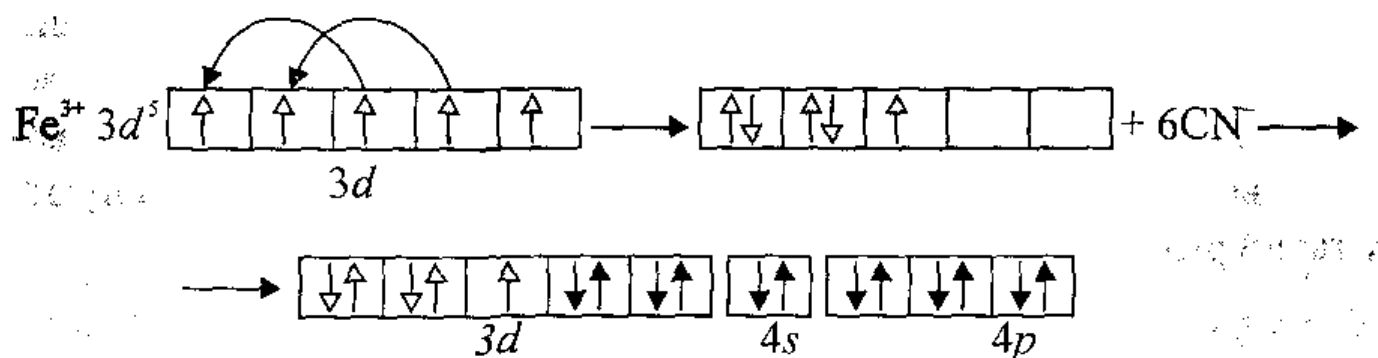


Рис. 2.4. Розподіл d -електронів Co^{3+} в октаедричних комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

У комплексі $[\text{CoF}_6]^{3-}$ розщеплення d -орбіталі слабе, оскільки воно відбувається під дією слабого поля лігандів – йонів F^- . При цьому енергія відштовхування між електронами виявляється більшою, ніж розщеплення орбіталей $\Delta_{\text{окт}}$, отже електрони не спарюються. Комплексні йони такого виду називають *високоспіновими*, а йони зі спареними електронами – *низькоспіновими*. Наявність неспарених електронів надає високоспіновим комплексам парамагнітних властивостей, а низькоспіновим – діамагнітних.

Утворення ціанідного комплексу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ можна зобразити так:



У даному разі відбувається d^2sp^3 -гібридизація АО, а утворений комплекс з одним неспареним електроном на $3d$ -орбіталі матиме парамагнітні властивості.

Теорія кристалічного поля дає можливість з'ясувати причину виникнення забарвлення деяких комплексів. Для прикладу розглянемо, чому комплексна сполука $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ безбарвна, а червона кров'яна сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ забарвлена.

Відомо, що речовина вбирає тільки ті кванти світла, енергія яких дорівнює енергії відповідних електронних переходів. Спектр вбирання і пов'язане з ним забарвлення комплексів зумовлені переходом електронів з d -орбіталі з нижчою енергією на d -орбіталь з вищою енергією. При вбиранні кванта світлової енергії йоном $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ можливий перехід електронів з d_g - на d_g -орбіталь і тому він матиме характерне оранжево-червоне забарвлення.

У комплексі $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ перехід електронів з d_g - на d_g -орбіталь неможливий, оскільки електронна конфігурація йона Zn^{2+} є стійкою (d -орбіталь з конфігурацією $3d^{10}$ завершена). Отже, дана речовина не вбирає енергії світлового випромінювання у діапазоні видимих променів і тому не має забарвлення.

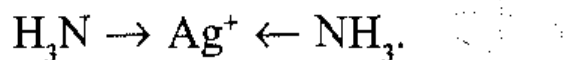
Метод молекулярних орбіталей базується на уявленні про утворення молекулярних орбіталей МО шляхом комбінації атомних орбіталей АО комплексоутворювача та лігандів. Застосування цього методу для пояснення будови і властивостей комплексних сполук вимагає ширшого викладу його теоретичних аспектів, що виходить за межі цього підручника.

2.4. ПРОСТОРОВА БУДОВА (ГЕОМЕТРІЯ) КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

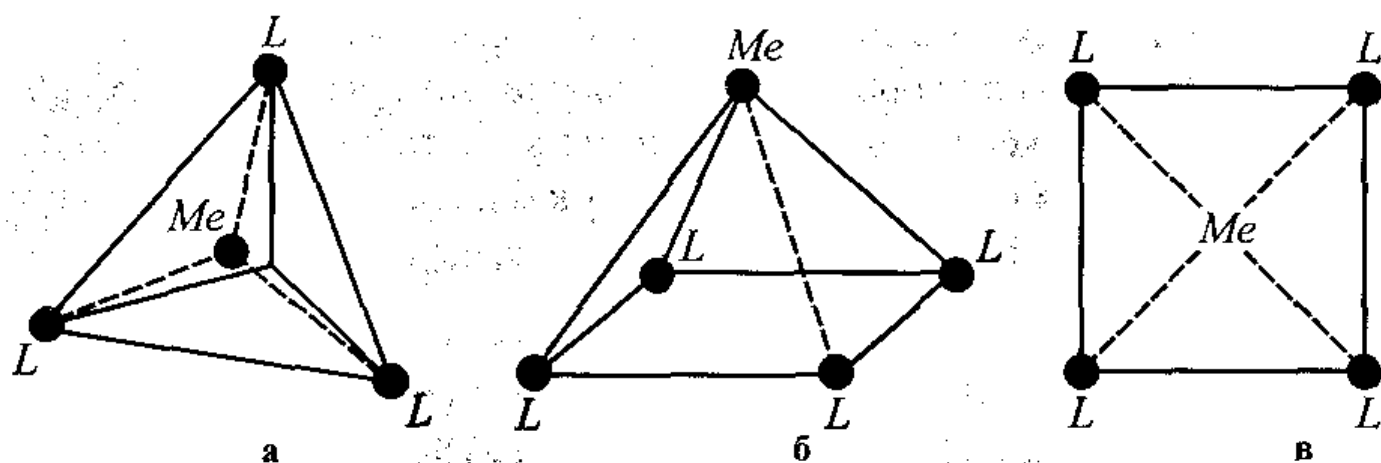
Будову молекул деяких комплексних сполук у просторі вперше пояснив А. Вернер на прикладі комплексних аміакатів Кобальту та хлоридів Платини. Важливим висновком його координаційної теорії стало положення про певне просторове розміщення лігандів навколо центрального атома (за законами симетрії) та рівноцінність усіх лігандів у сфері координації.

Нагадаємо, що геометрична конфігурація комплексних сполук визначається типом гібридизації АО центрального атома та природою лігандів. Розглянемо просторову будову комплексних йонів при різних значеннях координаційного числа комплексоутворювача.

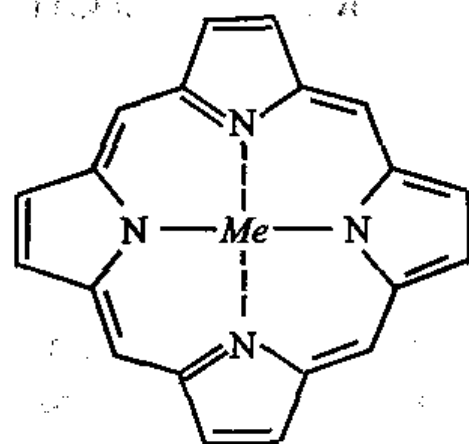
Сполуки з к. ч. 2 типу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$ характеризуються *sp*-гібридизацією АО центрального атома, отже комплексоутворювач і ліганди розміщуються на прямій лінії:



У сполуках з к. ч. 4 можливі три способи розміщення лігандів навколо комплексоутворювача: у формі тетраедра (а), піраміди (б) або квадрата (в). У першому і другому випадках маємо просторові комплекси (тип гібридизації АО комплексоутворювача sp^3), а в останньому – ліганди і комплексоутворювач розміщені в одній площині (гібридизація dsp^2).

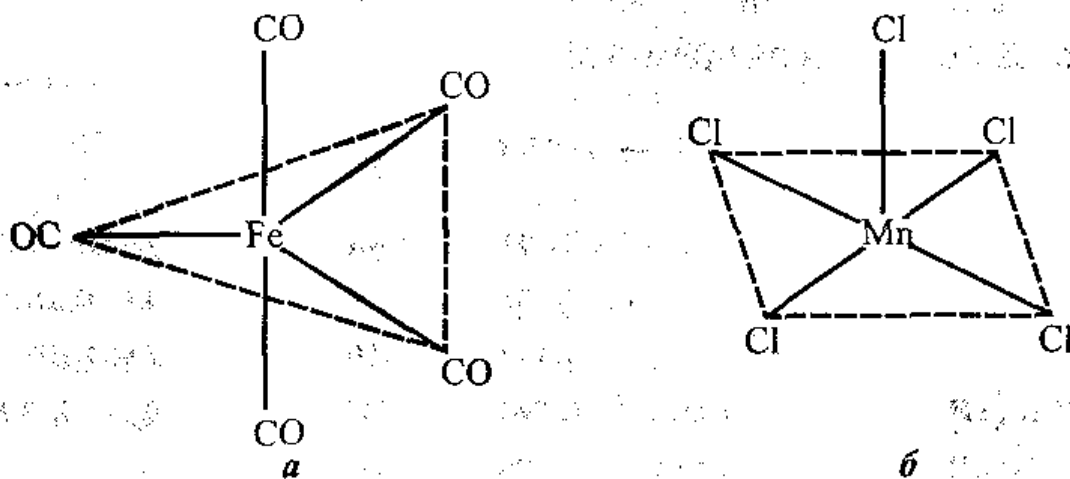


Зазначимо, що комплекси з к. ч. 4 є дуже важливими в хімії біогенних елементів, оскільки такі біологічно активні сполуки, як металопорфірини (гемоглобін та хлорофіл) містять у складі молекули тетрапірольне, а вітамін B_{12} – подібне до нього коринове ядро. У циклах міститься атом відповідного металу – $Fe(II)$, $Mg(II)$ або $Co(II)$, зв'язаний з чотирма атомами Нітрогену пірольних циклів. Вони утворюють квадратно-площинну структуру, яка зображена на рисунку.



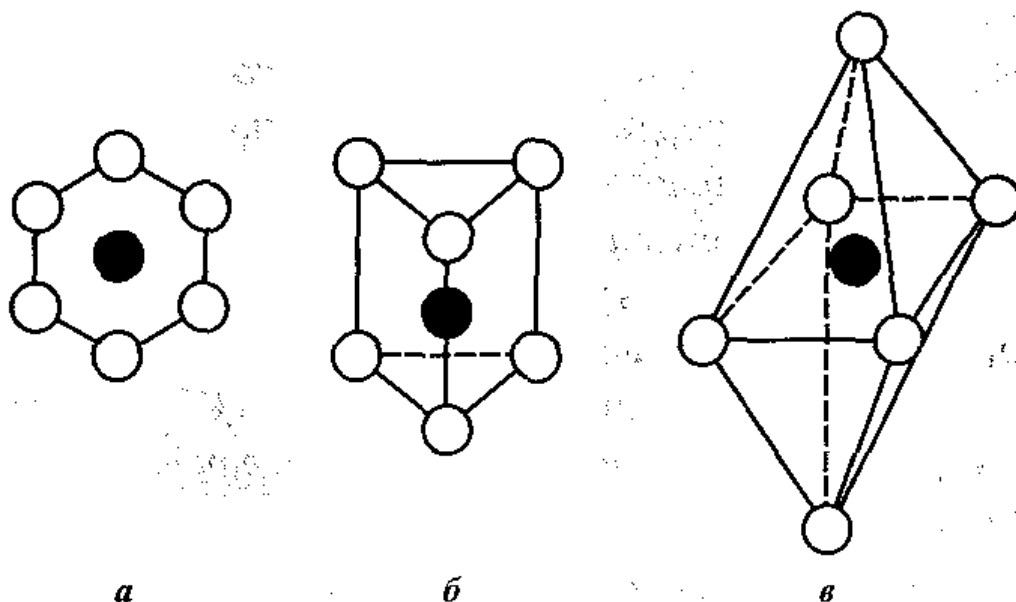
Детальніше про будову і біологічну функцію цих комплексних сполук див. у розд. 6.

Комплекси з координаційним числом п'ять відомі менше. Деякі з них, зокрема пентакарбоніл Феруму $Fe(CO)_5$ (а) та йон $[MnCl_5]^{3-}$ (б), зображені на рисунку:



Вони мають будову тригональної біпіраміди (а) або квадратної піраміди (б).

Для координаційних сполук з координаційним числом 6 теоретично можливі три геометричні моделі комплексних йонів: плоский правильний шестикутник (а), трикутна призма (б) і октаедр (в). Проте переважна більшість комплексних йонів утворені d^2sp^3 або sp^3d^2 гібридними атомними орбіталями і тому мають октаедричну будову:



Основні типи гібридизації атомних орбіталей комплексоутворювача та просторову конфігурацію гібридних зв'язків наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

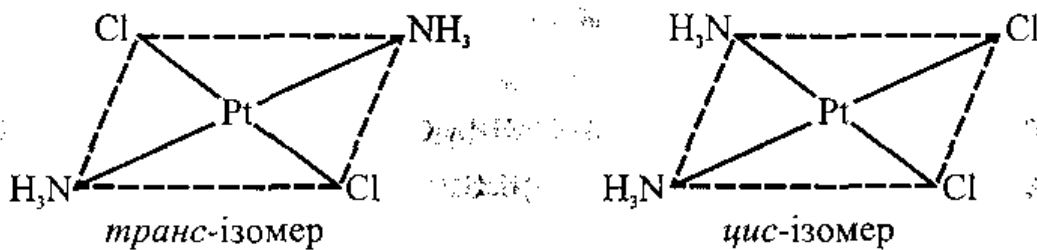
Типи гібридизації орбіталей центрального йона

К. ч.	Гібридні орбіталі центрального йона	Просторова конфігурація гібридних зв'язків	Приклади
2	sp	Пряма лінія	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	Рівносторонній трикутник	NO_3^-
4	sp^3, d^3s	Тетраедр	NH_4^+ , BF_4^- , CrO_4^{2-}
4	dsp^2	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6	d^2sp^3, sp^3d^2	Октаедр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
5	dsp^3	Тригональна біпіраміда; квадратна піраміда	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{MnCl}_5]^{3-}$

2.5. ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

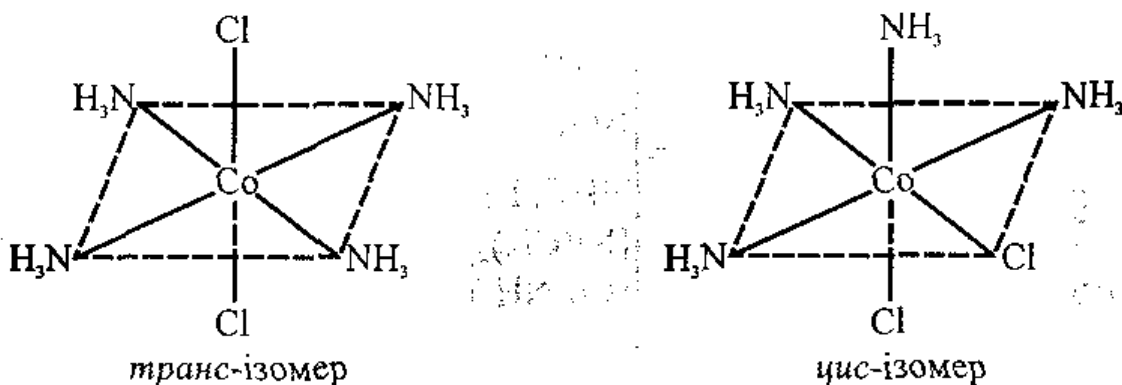
Комплексні сполуки мають сталий склад і певне розташування лігандів навколо центрального атома. Для багатьох з них характерне *явище ізомерії*, тобто існування кількох сполук, однакових за якісним і кількісним складом, але різних за будовою та властивостями. Є різні види ізомерії координаційних сполук, проте для КС з біолігандами важливими є такі: просторова, оптична та гідратна.

Просторова, або геометрична, ізомерія зумовлена різним розміщенням неоднорідних лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексу квадратно-площинної або октаедричної будови. Наприклад, для електронейтральної комплексної сполуки $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, яка має площинну будову у формі квадрата, існують два *геометричні ізомери* (*цис-* і *транс-ізомери*^{*}).



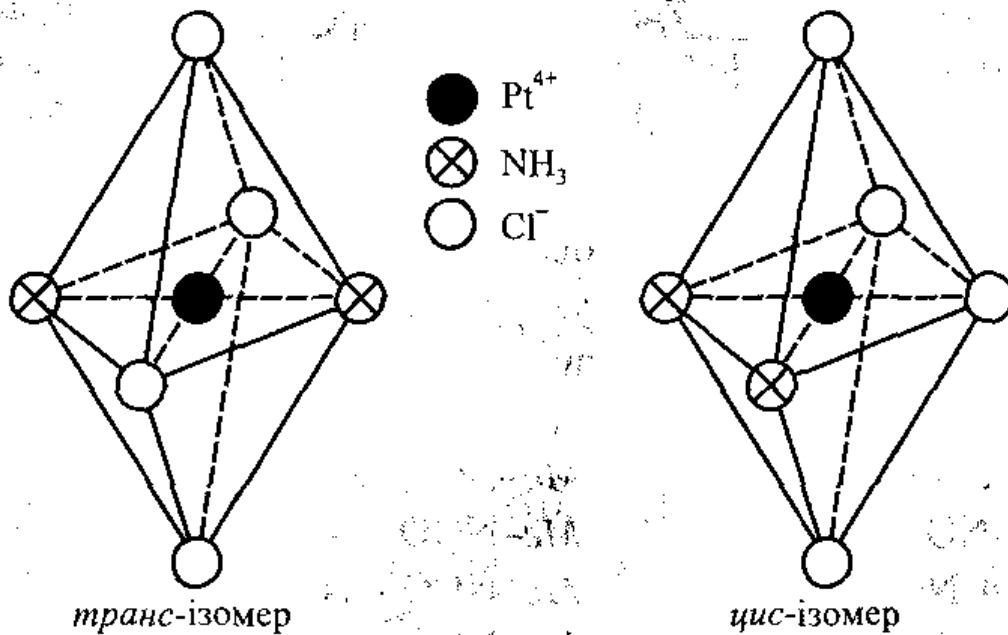
Вони відрізняються забарвленням, дипольним моментом та реакційною здатністю.

Для сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ з к.ч. 6 октаедричної будови геометричні ізомери схематично зображують так:

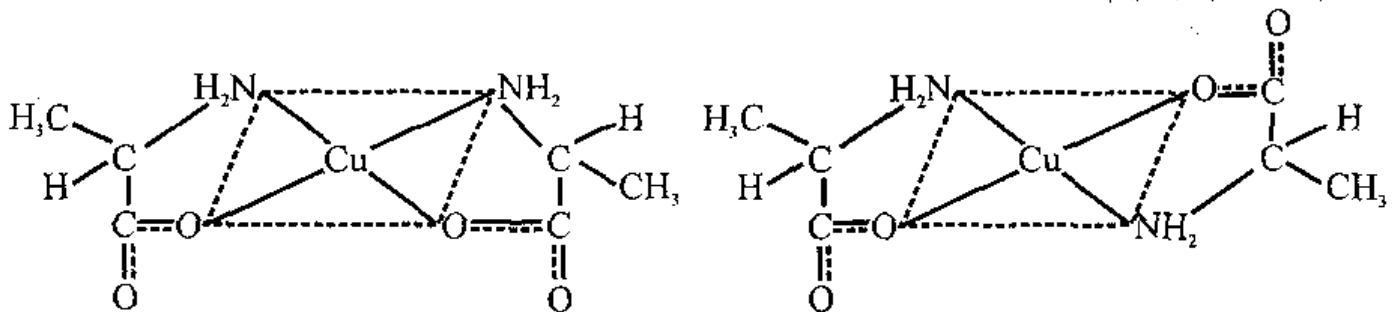


^{*} *цис (cis)* означає по один бік, поряд, *транс (trans)* – по обидва боки, через

Просторову будову геометричних ізомерів октаедричної форми можна показати на прикладі комплексної сполуки $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$:

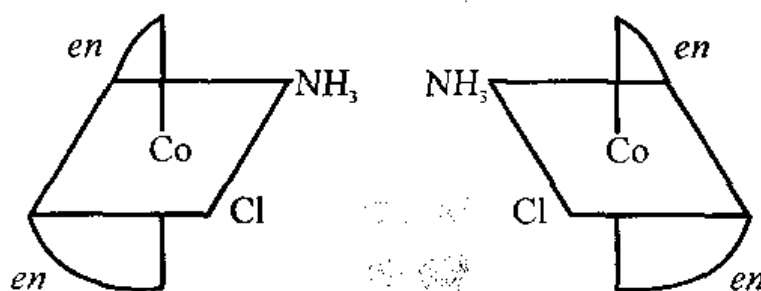


Геометричну ізомерію за участю хелатних циклів показано на прикладі *цис-* і *транс-* форм комплексної сполуки Купрум(II) біс(аланіну):



Оптичні ізомери виникають у тому випадку, якщо молекула та її дзеркальне відображення несумісні одне з одним. Оптично активні форми мають асиметричну структуру і по-різному повертають площину поляризованого світла; один вправо (*L*-ізомер), а другий – вліво (*D*-ізомер). Цей факт має особливе значення для біологічних систем, оскільки живий організм складається тільки з *L*-ізомерних амінокислот.

Оптичні ізомери координаційної сполуки $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ представлені на наступному рисунку:



Структурні ізомери утворюються в результаті ізомерії зв'язків за наявності альтернативних способів координації одного й того самого ліганду. Наприклад, існують структурні ізомери монодентатних лігандів, що містять по два донорні атоми:

$Me-CN$ – ціано-

$Me-NC$ – ізоціано-

$Me-ONO$ – нітрито-

$Me-NOO$ – нітро-

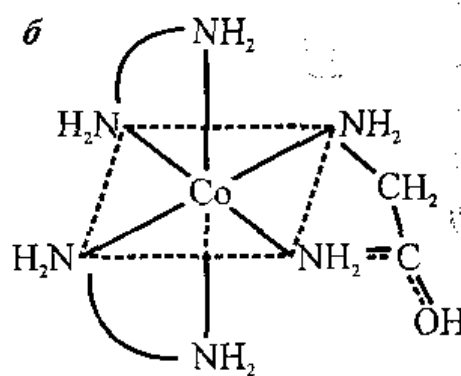
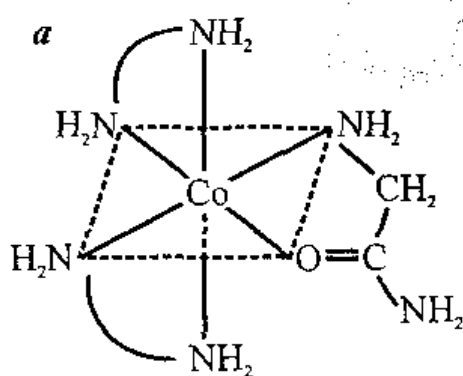
$Me-OCN$ – ціанато-

$Me-NCO$ – ізоціанато-

$Me-SCN$ – тіоціанато-

$Me-NCS$ – ізотіоціанато-

Структурні ізомери за участю бідентатних лігандів видно на прикладах хелатних комплексів йона $Co(III)$ з етилендіаміном (en) і амідом гліцину (Gly), в яких координація відбувається за атомом Оксигену (a) або Нітрогену (b):



Ізомерію, зумовлену неоднаковим розподілом молекул води та йонів зовнішньої сфери між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексних сполук, називають *гідратною*. Наприклад, кристалогідрату $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ відповідають чотири ізомери – $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (I), $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (II), $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (III), $[Cr(H_2O)_3Cl_3] \cdot 3H_2O$ (IV), які відрізняються забарвленням.

У разі використання неводних розчинників утворюються сольватні ізомери, а ізомерію називають *сольватною*.

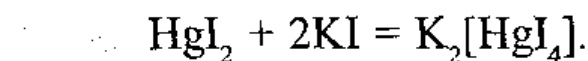
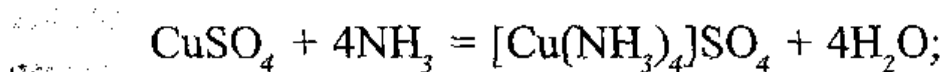
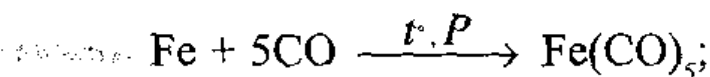
Йонізаційні ізомери утворюються при різному розподілі кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Так, для комплексної сполуки емпіричного складу $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ відомо два йонізаційних ізомери: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

Координаційна ізомерія можлива в тому випадку, якщо сполука складається з двох або більше комплексів, причому комплексоутворювачі обмінюються своїми лігандами. Наприклад, сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Cr}(\text{CN})_6]$ та $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}(\text{CN})_6]$ є координаційними ізомерами.

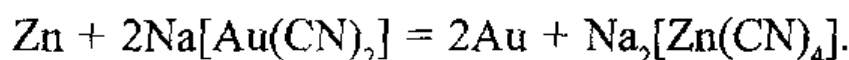
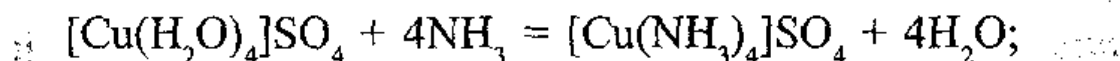
2.6. ОДЕРЖАННЯ, КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Одержання комплексних сполук. Комплексні сполуки одержують за допомогою тих самих реакцій, що й звичайні хімічні сполуки першого порядку, тобто реакцій приєднання, заміщення, обміну та окисно-відновних. Це ілюструють такі приклади:

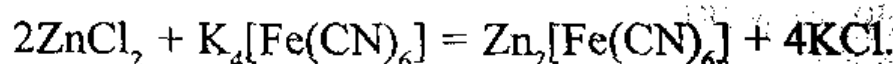
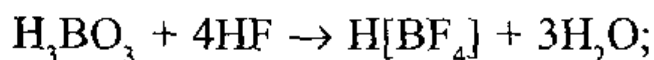
1. Реакції приєднання, або сполучення:



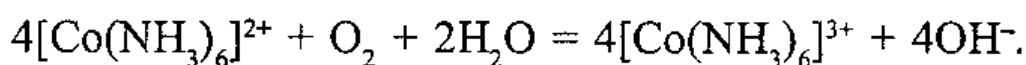
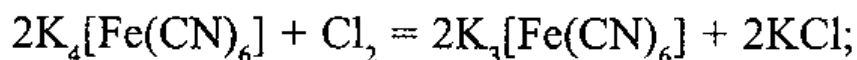
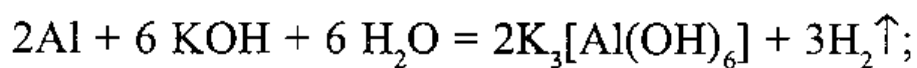
2. Реакції заміщення:



3. Реакції обміну:



4. Окисно-відновні реакції:



Класифікація комплексних сполук. Комплексні сполуки систематизують за зарядом внутрішньої координаційної сфери та природою лігандів, що входять до їх складу.

1. За зарядом внутрішньої координаційної сфери розрізняють:

а) *КС з комплексним катіоном*: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (роль лігандів виконують нейтральні молекули);

б) *КС з комплексним аніоном*, де лігандами є кислотні залишки: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$;

в) *електронейтральні КС*, в яких абсолютна величина заряду комплексоутворювача і лігандів однакова: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$.

2. За природою лігандів розрізняють:

а) сполуки, що містять молекулярні ліганди – воду, амоніак, оксид карбону(II), наприклад:

аквакомплекси – $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$;

аміакати – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{NO}_3$;

карбоніли – $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$;

б) сполуки, що містять гідроксид-іони OH^- , – *гідроксокомплекси*, наприклад, такі: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;

в) сполуки, що містять кислотні залишки, – *ацидокомплекси*, серед яких зазначимо такі:

ціанідні – $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$;

галогенідні – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{Na}_4[\text{NiF}_6]$;

тіоціанатні (роданідні) – $\text{K}_2[\text{V}(\text{SNC})_6]$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$;

тіосульфатні – $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ та ін.;

д) сполуки, що містять ліганди різних класів, – *змішані комплекси*: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$ тощо.

Номенклатура комплексних сполук. Координаційні сполуки за систематичною номенклатурою називають за певними правилами, які ілюструємо на конкретних прикладах (див. табл. 2.2).

Таблиця 2.2.

Назви комплексних сполук за систематичною номенклатурою

КС з комплексним катіоном	КС з комплексним аніоном	Електронейтральні комплекси
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ тетраамінкупрум(II) сульфат	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калій гексаціаноферат(III)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ пентакарбоніл феруму
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ гексаакваферум(III) хлорид	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ натрій гексагідроксо- алюмінат	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ діаміндибром- платина
$[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ акватриаміндигідроксо- хром(III) бромід	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{F}_2]$ цезій дифлуоротетра- ціаноплатинат(IV)	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3$ триамінтри- (тіоціанато-N) хром

Ці назви утворюють таким чином. Спочатку в називному відмінку називають катіон (простий або комплексний), потім простий (чи комплексний) аніон. Назви катіонних комплексів не мають спеціальних закінчень, а аніонні мають суфікс *-ат*, що додається до кореня назви центрального атома.

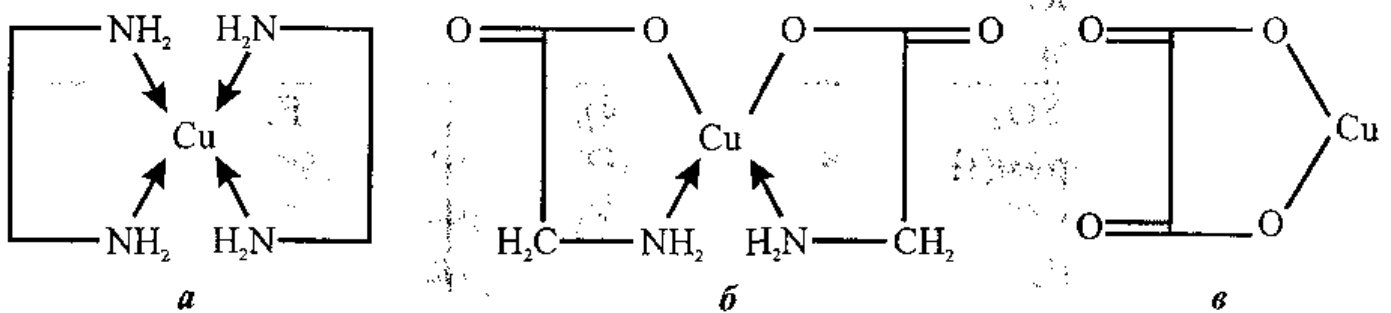
Ліганди, що входять до складу комплексу, перелічують за абеткою, вказуючи їх число, а потім називають центральний атом і в дужках римськими числами зазначають ступінь його окиснення.

Якщо складний ліганд може координуватися з комплексоутворювачем різними способами, то в назві ліганду це зазначають у такий спосіб: тіоціанато-S (координація групи SCN^- з атомом Сульфуру) або тіоціанато-N (координація тієї самої групи з атомом Нітрогену).

2.7. ІНШІ ТИПИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

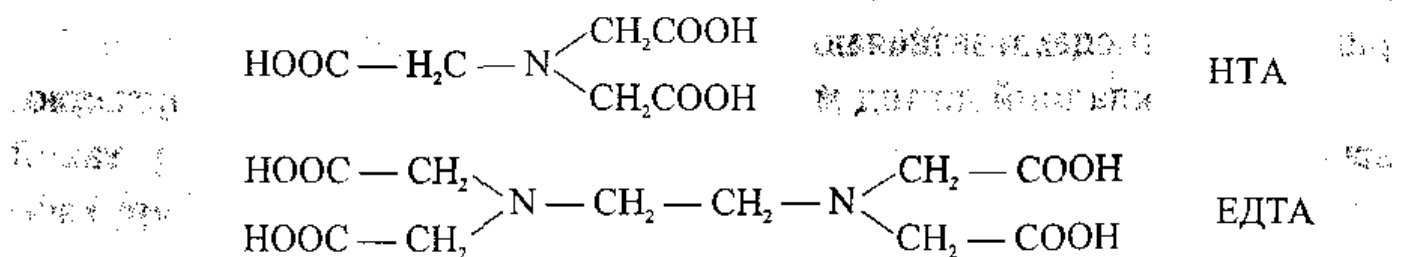
Циклічні комплекси. Якщо з комплексоутворювачем координуються бідентатні ліганди, то внаслідок цього утворюються *циклічні комплекси*. У таких комплексах ліганд разом з комплексоутворювачем

утворює замкнений цикл за рахунок координаційних зв'язків, наприклад, у сполуці (а), змішаних зв'язків, як у сполуці (б) або суто йонного зв'язку, як в купрум оксалаті (в).



Як впливає з наведених формул, у комплексі йона Cu(II) з гліцином – Cu(Gly)_2 (б) ліганд сполучений з комплексоутворювачем донорно-акцепторним та йонним зв'язками. Комплекси такого типу називають *внутрішньокмплесними сполуками, або хелатами**. Структура цих сполук нагадує клешні рака, якими молекули деяких органічних сполук ніби захоплюють йони металів. Хелатні комплекси утворюються при взаємодії йонів металів з амінокарбоновими кислотами та їх похідними, а також з порфіриновим та кориновим циклами. Такі сполуки, як уже зазначалось, мають велике біологічне значення.

Полідентатні ліганди, до яких належать поліамінокарбонові кислоти називають *комплексонами*. Важливими комплексонами є нітрилацетатна кислота (НТА) та етилендіамінотетраацетатна кислота (ЕДТА):



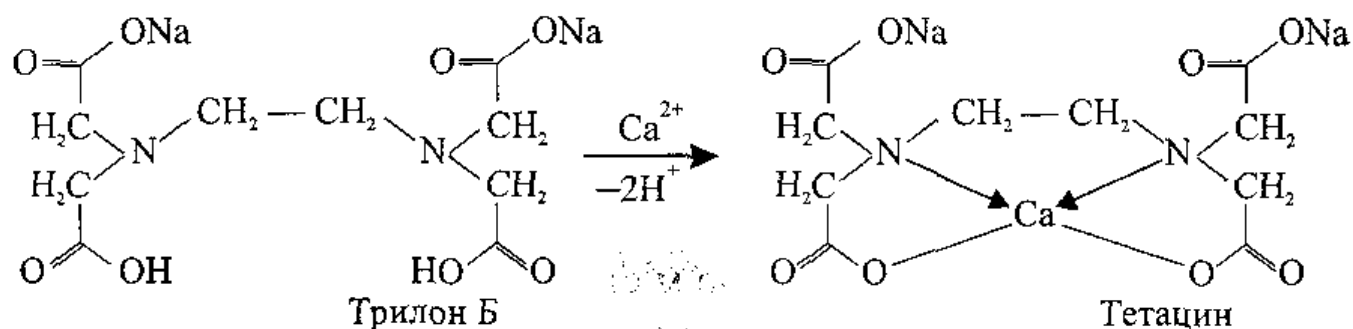
Комплексоми використовують для підтримування метало-лігандного гомеостазу, а також виведення йонів токсичних металів з організму.

У наш час забруднення довкілля шкідливими викидами промисловості та автотранспорту набуло глобальних масштабів. Наприклад, надходження у біосферу таких токсичних елементів, як Пломбум, Кадмій і Меркурій, зросло у 200 разів. Це призвело й до зростання числа отруєнь йонами важких металів. Тому актуальною є проблема створення ефективних лікарсь-

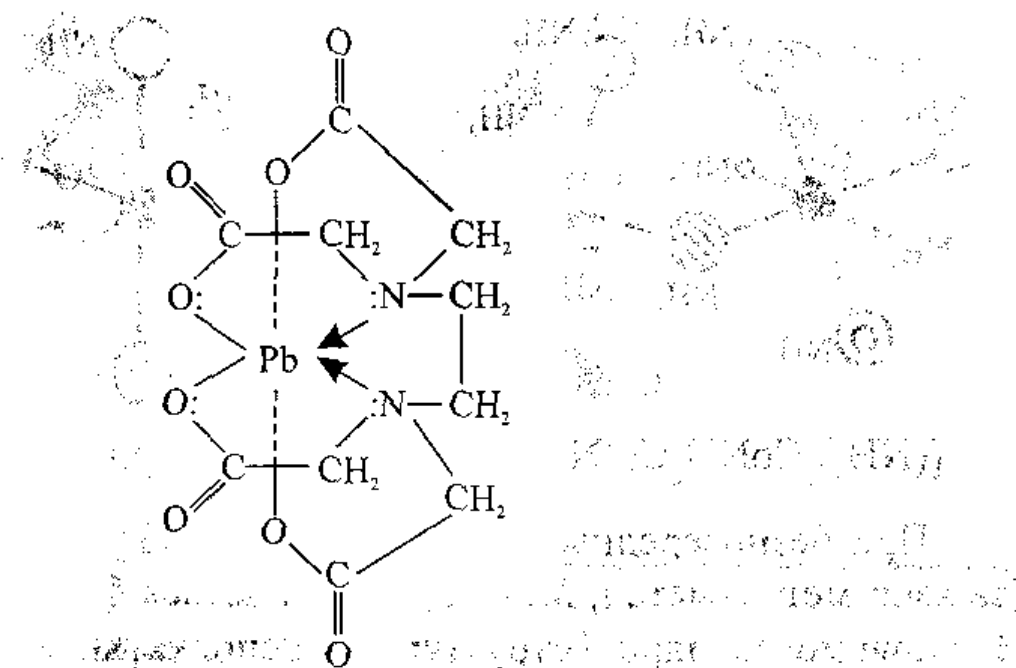
* від грецьк. "хела" – клешня

ких препаратів, які можуть зв'язувати йони токсичних металів і виводити їх з організму. З цією метою широко використовують комплексонони, які характеризуються високою вибірковою здатністю зв'язувати йони металів. Ефективність дії цих сполук залежить від стійкості комплексів, утворених токсичним металом і біолігандами та металом з комплексоном.

Найбільше значення мають солі ЕДТА, зокрема натрієва сіль цієї кислоти Na_2EDTA , або трилон Б, яка знаходить застосування в аналітичній хімії (див. комплексонометрія, розд. 8.5.5) та в медичній практиці при отруєнні сполуками Кальцію (CaC_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO) та інших металів. Наприклад, трилон Б, зв'язуючи йони Кальцію, перетворюється на тетацин Na_2CaEDTA , як видно з рівняння:



Препарати на основі трилону Б використовують і при отруєнні солями важких металів для виведення їх з організму. Механізм їх дії ґрунтується на здатності трилону Б утворювати хелатні комплекси з металами. Зокрема, з йонами Плюмбуму(II) Pb^{2+} утворений комплекс має таку будову:



Високою здатністю до утворення хелатів з важкими металами характеризується і складний фосфорорганічний препарат фітин, а також сполуки з групи дитіолів – БАЛ, унітіол та ін.

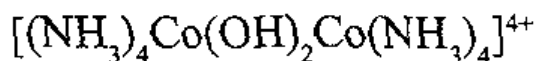
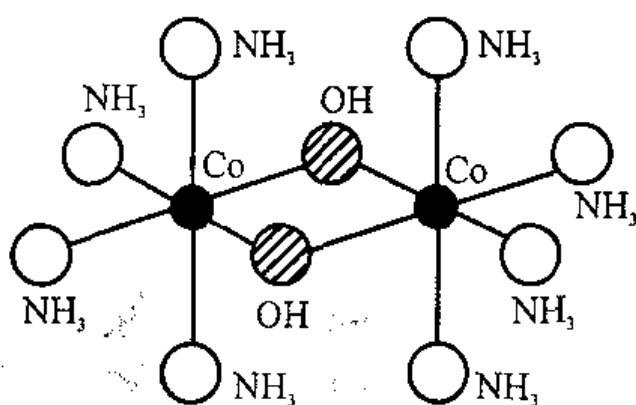
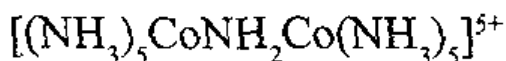
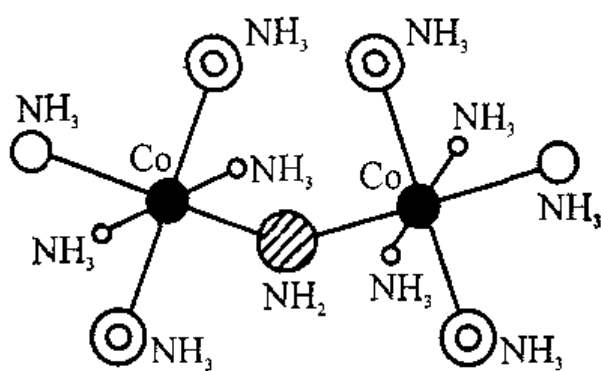
Перспективним препаратом, який знайшов широке застосування при отруєннях організму радіонуклідами, є пентацин $\text{CaNa}_3\text{ДТПА}$ – похідна діетилентриамінпентаацетатної кислоти.

Отже, комплексони широко застосовують у медичній практиці для лікування металонадлишкових або металодефіцитних станів, пов'язаних з порушенням обміну біометалів в організмі.

Науковий пошук, впровадження в медичну практику і застосування лікарських засобів, дія яких ґрунтується на утворенні хелатів між йонами металів та комплексонами, називають *хелатотерапією*.

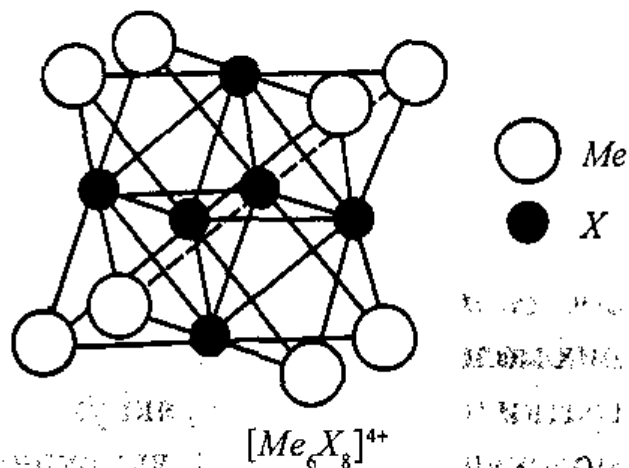
Багатоядерні комплекси. Деякі хімічні елементи здатні утворювати структури типу полімерних. Структурною одиницею таких комплексів можуть бути цілі атомні агрегати, що мають геометричну будову у вигляді квадрата, тетраедра або октаедра. Ці агрегати об'єднуються між собою як за допомогою містків, так і безпосередньо – зв'язком метал-метал, утворюючи *багатоядерні (поліядерні) комплекси*, які містять у своєму складі кілька йонів металу.

Роль містків у поліядерних комплексах виконують донорні атоми Оксигену, Сульфуру, Нітрогену або групи $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ та ін. Формули багатоядерних комплексів, в яких йони Co(III) сполучені між собою за допомогою груп $-\text{NH}_2$ або $-\text{OH}$, мають такий вигляд:

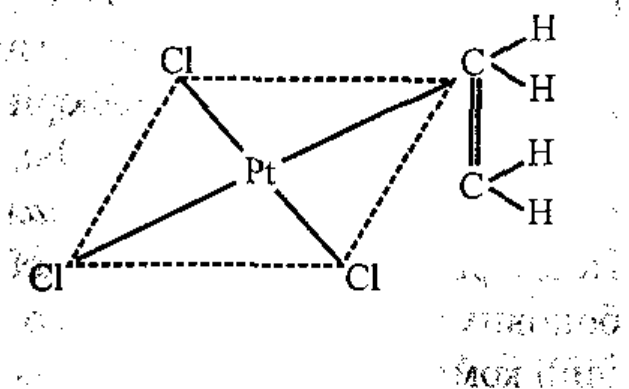


При безпосередньому сполученні атомів *d*-елементів між собою (зв'язок метал-метал, *Me-Me*) утворюються багатоядерні комплекси. В основі молекулярної структури цих сполук, які називають *кластера-*

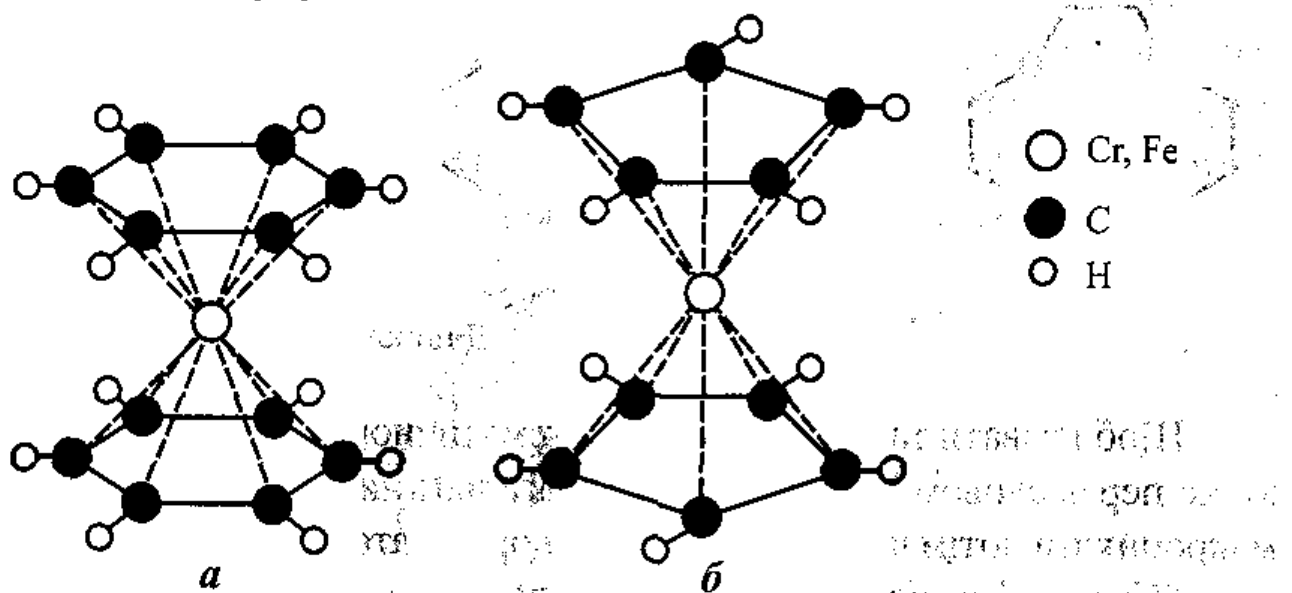
ми*, лежить об'ємний скелет з атомів металу. Таку будову мають карбоніли Кобальту, Мангану, Феруму, наприклад двоядерні кластери – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ та багатоядерні – $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Шести-ядерний кластер Молібдену $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ має октаедричну будову, зображену на рисунку.



π-Комплекси – це комплексні сполуки з органічними лігандами, зокрема ненасиченими сполуками – ацетиленом, етиленом, дієнами та з циклічними ненасиченими молекулами. Наприклад, виділена стійка сіль $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, де одним з лігандів є молекула етилену.



Сполуки, в яких атом металу розміщений між двома органічними молекулами циклічної будови, називають *сендвічевими*** комплексами, наприклад дибензенхром $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (а), ферум дициклопентадієніл, або фероцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (б), будова яких показана нижче:



* від англ. cluster – гроно, рій;

** від англ. sandwich – бутерброд

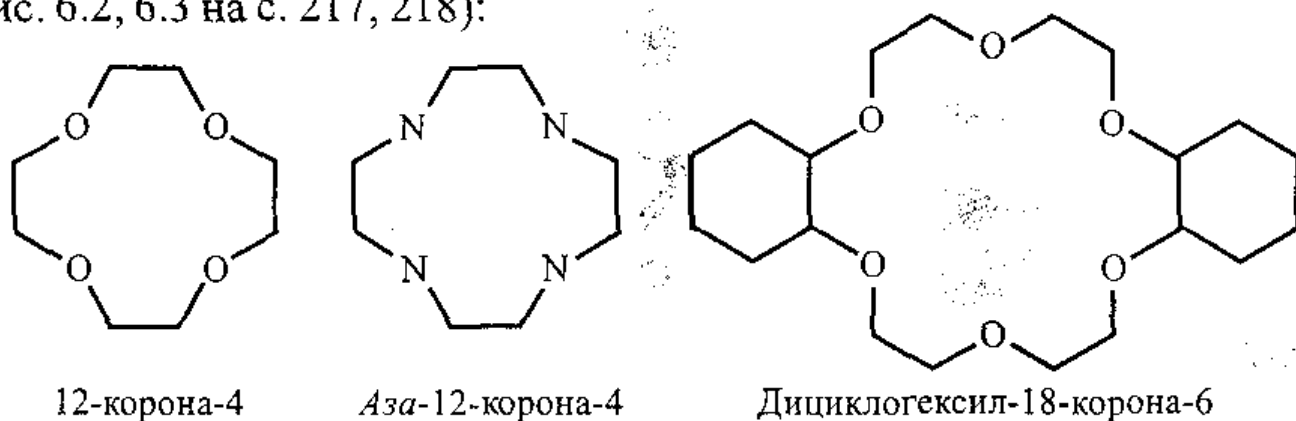
В утворенні зв'язків у цих сполуках беруть участь вільні АО d -елементів і система делокалізованих π -орбіталей ліганду. Тому такі комплекси інакше називають π -комплексами перехідних металів. Деякі сендвічеві комплекси використовують як лікарські засоби (див. с. 84).

Клатрати. Особливим типом координаційних сполук є клатрати, або сполуки включення. Вони утворюються методом включення одних молекул (їх умовно називають “гостями”) у порожнини кристалічної ґратки інших речовин, які умовно називають “господарями”. Існують і молекулярні клатрати, які включають менші молекули (“гостя”) у порожнину більшої молекули (“господаря”).

Особливо важливе біологічне значення мають координаційні сполуки, які належать до йонофорів.

Йонофори – це природні сполуки, які здатні утворювати йон-дипольні комплекси з катіонами лужних і лужноземельних металів. Це макроциклічні структури, побудовані із залишків амінокислот або карбонових кислот. Йонофори можуть утримувати йони металу в порожнині комплексу і переносити їх крізь мембрани. Будова і застосування цих сполук детальніше описані в розд. 6.1.

На основі макроциклічних поліетерів одержано синтетичні аналоги йонофорів, які називають краун-етерами, або “коронами” (див. також рис. 6.2, 6.3 на с. 217, 218):

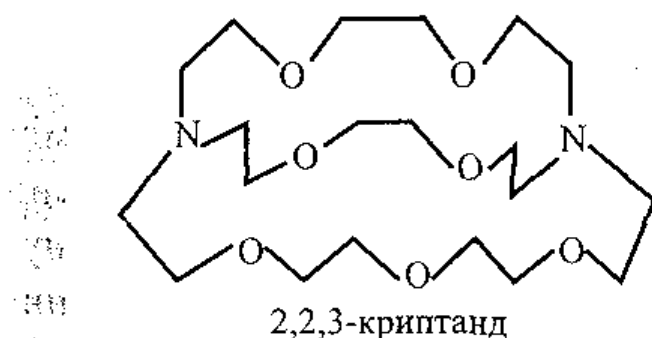


Щоб назвати такі сполуки за систематичною номенклатурою, необхідно перед словом “корона” вказати загальне число атомів, що входять у макроцикл, а потім число електронодонорних атомів (O, N, S) у циклі.

“Корони”, як бачимо з наведених вище рисунків, відрізняються розмірами макроциклів і відповідно отворами всередині циклу, в яких можуть утримуватися катіони тільки певних металів. Тобто “корони” можна використовувати як “молекулярні сита”.

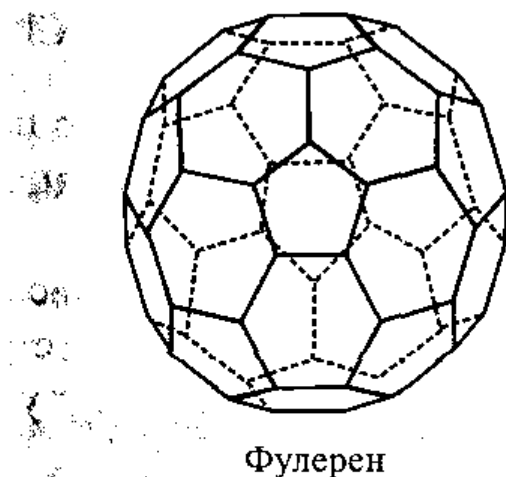
Перспективними для медичної практики є поліциклічні сполуки, які називають криптандами.

Криптанди – це макробіциклічні ліганди, які утворюють хелатні сполуки з катіонами металів. Вони діють подібно до “корон”, але характеризуються більшою специфічністю щодо різних йонів металів. Наприклад, синтезовані представники криптандів, що мають високу специфічність до йонів Стронцію, радіонуклід якого дуже небезпечний для здоров’я людини.



Розмір порожнин молекул криптандів задається в об’ємі, а не в площині, як для краун-етерів. Це зумовлює більшу стійкість одержаних комплексів. Наприклад, комплекс йонів Калію з 2,2,3-криптандом у 10 тис. разів стійкіший, ніж його комплекс з валіноміцином, і у 100 тис. разів стійкіший, ніж його комплекс з краун-етером.

Недавно (1985) Керл, Смаллі – американські вчені, Крото – англійський вчений одержали нову сферичну структуру Карбону C_{60} , яку назвали фулереном, або бакіболом. Вона має форму м’яча і порожнину з дуже міцними стінками. Макромолекули такої будови можуть виконувати функцію мікроскопічних місткостей для різноманітних атомів або молекул:

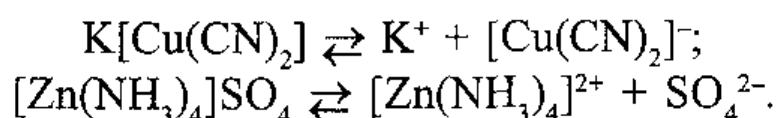


Таким чином, наведені вище відомості дають можливість зробити висновок, що комплексні сполуки – це дуже широкий і різноманітний клас важливих хімічних сполук. Оскільки до їх складу можуть входити як неорганічні, так і органічні ліганди, то ці сполуки поєднують між собою хімію неорганічну та органічну.

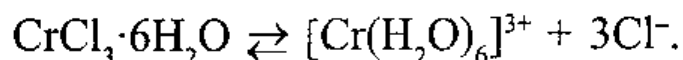
2.8. ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПЛУК

Комплексні сполуки вступають у різноманітні хімічні реакції – заміщення, обміну, ізомеризації – та беруть участь в окисно-відновних процесах. Для комплексів, що відіграють певну біологічну роль, найважливішим є встановлення можливості комплексоутворення з тим чи іншим біолігандом, стійкість утворених комплексів за умов фізіологічного середовища, їх лабільність тощо.

Стійкість комплексних сполук. Усі координаційні сполуки, крім електронейтральних (карбонілів перехідних металів $Me(CO)_n$ або комплексів без зовнішньої координаційної сфери типу $Pt(NH_3)_2Cl_2$), у водних розчинах виявляють властивості сильних електролітів. Вони легко дисоціюють на комплексний йон та йони зовнішньої координаційної сфери, наприклад:

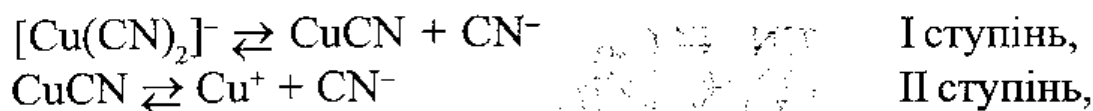


Аналогічно дисоціюють і кристалогідрати:



Таку дисоціацію комплексних сполук, що призводить до утворення йонів внутрішньої і зовнішньої координаційної сфери, називають *первинною*.

Проте утворені комплексні йони можуть дисоціювати далі, тобто підлягають вторинній дисоціації, яка відбувається ступінчасто. Так, внаслідок дисоціації комплексного аніона $[Cu(CN)_2]^-$ у розчині встановлюються такі рівноважні стани:



$$K_1 = \frac{[\text{CuCN}][\text{CN}^-]}{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}; \quad K_2 = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]}{[\text{CuCN}]}$$

Кожна стадія дисоціації комплексного йона характеризується своєю константою рівноваги, яку називають *ступінчастою константою дисоціації комплексного йона*. Зокрема, аніон $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ буде характеризуватися двома константами дисоціації – K_1 і K_2 .

Добуток ступінчастих констант $K_1 K_2$ дає вираз *загальної константи дисоціації комплексного йона*, або його *константи нестійкості* K_{H} :

$$K_{\text{H}} = K_1 K_2 = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}$$

Наприклад, вираз загальної константи дисоціації комплексного катіона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ записують так:

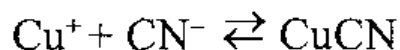
$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Значення констант дисоціації комплексних йонів використовують для характеристики їх стійкості у водних розчинах. *Комплексний йон тим стійкіший, чим менше значення його константи дисоціації, або константи нестійкості.*

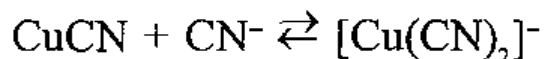
У новій хімічній і біохімічній літературі частіше використовують величину, обернену до константи дисоціації комплексу, яку називають *константою утворення комплексу*, або *константою стійкості*, і позначають β :

$$\beta = 1/K_{\text{д}} = 1/K_{\text{H}}$$

Константа стійкості характеризує рівноважний процес утворення комплексу, що теж відбувається ступінчасто:



I ступінь;



II ступінь.

Математичний вираз константи утворення цього комплексу записують так:

$$K_1 = \frac{[\text{CuCN}]}{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]}; \quad K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CuCN}][\text{CN}^-]}.$$

Загальна константа стійкості β цього комплексного йона дорівнюватиме добутку ступінчастих констант:

$$\beta = K_1 K_2,$$

а при утворенні n комплексів – добуток n констант:

$$\beta = K_1 K_2 \dots K_n.$$

Для спрощення частіше використовують не абсолютні величини цих констант, а їх десяткові логарифми, які позначаються $p\beta$:

$$p\beta = \lg \beta \quad (2.1)$$

За допомогою констант утворення комплексу (див. табл. 2.3) оцінюють їх стійкість у розчинах. Чим більше значення константи стійкості і відповідно $p\beta$, тим стійкіший комплексний йон у розчині.

Наприклад, серед наведених у табл. 2.3 комплексних йонів Цинку найстійкішим є комплексонат $[\text{Zn}(\text{ЕДТА})]^{2-}$, оскільки його константа стійкості найбільша ($\beta = 1,82 \cdot 10^{16}$, $p\beta = 16,26$).

Поняття про лабільні та інертні комплекси. Крім дисоціації в розчинах, комплексні йони можуть зазнавати певних змін у складі лігандів, або заміщення лігандів. Наприклад, біологічно активний комплекс Ферум(II) порфірин, що входить до складу гемоглобіну, повинен легко віддавати кисень клітинам організму. У результаті цього зв'язок комплексоутворювача з киснем $\text{Fe}(\text{II}) - \text{O}_2$ має змінюватися на його зв'язок з водою $\text{Fe}(\text{II}) - \text{OH}_2$, тобто на сполуку з сильнішим лігандом, яким є вода.

Таблиця 2.3.

Константи стійкості комплексів деяких біометалів

Комплексний йон	Загальна константа стійкості, β	Комплексний йон	Загальна константа стійкості, β
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,17 \cdot 10^7$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,02 \cdot 10^{30}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,2 \cdot 10^{32}$	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^3$
$[\text{Co}(\text{NCS})_3]^-$	63,1	$[\text{Fe}(\text{ЕДТА})]^{2-}$	$1,58 \cdot 10^{14}$
$[\text{Co}(\text{ЕДТА})]^{2-}$	$2,04 \cdot 10^{16}$	$[\text{Fe}(\text{en})_2]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^7$
$[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,1 \cdot 10^{24}$	$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$	$7,1 \cdot 10^3$
$[\text{Cu}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$3,31 \cdot 10^6$	$[\text{Fe}(\text{Cit})]$	$2,51 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{ЕДТА})]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{18}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^8$
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{16}$
$[\text{Mn}(\text{ЕДТА})]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{15}$
$[\text{Mn}(\text{en})_2]^{2+}$	$6,17 \cdot 10^4$	$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,17 \cdot 10^{11}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1 \cdot 10^{22}$	$[\text{Zn}(\text{ЕДТА})]^{2-}$	$1,82 \cdot 10^{16}$

Комплекси, що підлягають швидкому обміну лігандами в розчинах, називають лабільними.

Ступінь заміщення лігандів залежить від природи металу та лігандів і не має безпосереднього зв'язку зі стійкістю комплексів. Так, ціанідний комплекс Нікелю $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ є стійким ($\beta = 10^{30}$), але досить лабільним. Він обмінюється лігандами за короткий проміжок часу.

Більшість вивчених комплексів, в яких центральним атомом є йони Co^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} , відносять до інертних. Інертні комплекси зазнають повільного обміну лігандами, переважно впродовж багатьох годин або діб.

Як правило, внутрішні комплекси характеризуються більшою інертністю відносно конкуруючих лігандів, ніж зовнішні. Внутрішні

комплексні йони утворюються в тому разі, якщо в гібридизації атомних орбіталей центрального атома беруть участь $(n-1)d$ -орбіталі (тип гібридизації d^2sp^3). Якщо в гібридизації АО беруть участь зовнішні d -орбіталі комплексоутворювача (тип гібридизації sp^3d^2), то утворені комплексні йони називають *зовнішніми комплексами*. У переважній більшості вони належать до лабільних комплексів.

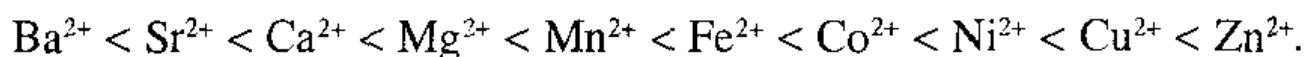
Вплив різних чинників на стійкість комплексних іонів. Стійкість комплексів визначається міцністю зв'язку між металом та лігандом $Me-L$. Вона змінюється в широких межах і поступово зростає при переході від легких металів до важких. Але залежність стійкості комплексів від заряду ядра центрального атома ускладнюється, оскільки на неї впливає природа атома-комплексоутворювача, його радіус, ступінь окиснення.

За здатністю до комплексоутворення йони металів розташовують у такому порядку:

Лужні метали < Лужноземельні метали < Mg^{2+} < Перехідні метали.

Як правило, лужні, лужноземельні метали та Магній утворюють найстійкіші комплекси з оксоаніонами O_2^{2-} та з полідентатними лігандами (комплексонами), а d -елементи (перехідні метали і Цинк) легко вступають у реакції комплексоутворення зі сполуками, що містять інші донорні атоми – O, N, S.

Здатність іонів двовалентних металів до утворення комплексних сполук змінюється відповідно до їх розміщення в ряду Ірвінга – Уільямса:



Такий порядок розташування іонів зумовлений зменшенням їх розмірів та впливом на комплексоутворювач електростатичного поля лігандів. Наприклад, константа стійкості комплексів біометалів з етилендіаміном при переході від сполук $Cu(II)$ до $Mn(II)$ зменшується в $2 \cdot 10^{15}$ разів (див. табл.2.4).

Таблиця.2.4.

**Константи стійкості комплексів деяких біометалів
з етилендіаміном**

Формула комплексу	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{en})_2]^{2+}$
Константа стійкості	$1,35 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^7$	$6,2 \cdot 10^4$

На стійкість комплексів істотно впливає й природа лігандів. Здатність лігандів вступати в реакції комплексоутворення визначається наявністю в молекулі неподіленої пари електронів. Для оцінки легкості, з якою ліганди віддають електронну пару центральному атому, використовують константи основності K_b або показники цих констант pK_b (див. розд. 4.4). Чим більше значення pK_b , тим легше цей ліганд приєднується до комплексоутворювача. Зі збільшенням заряду та дипольного моменту ліганду і зменшенням його розмірів, стійкість утворених комплексних іонів зростає.

Стійкість КС залежить також від дентатності лігандів. Ця залежність наведена в табл. 2.5.

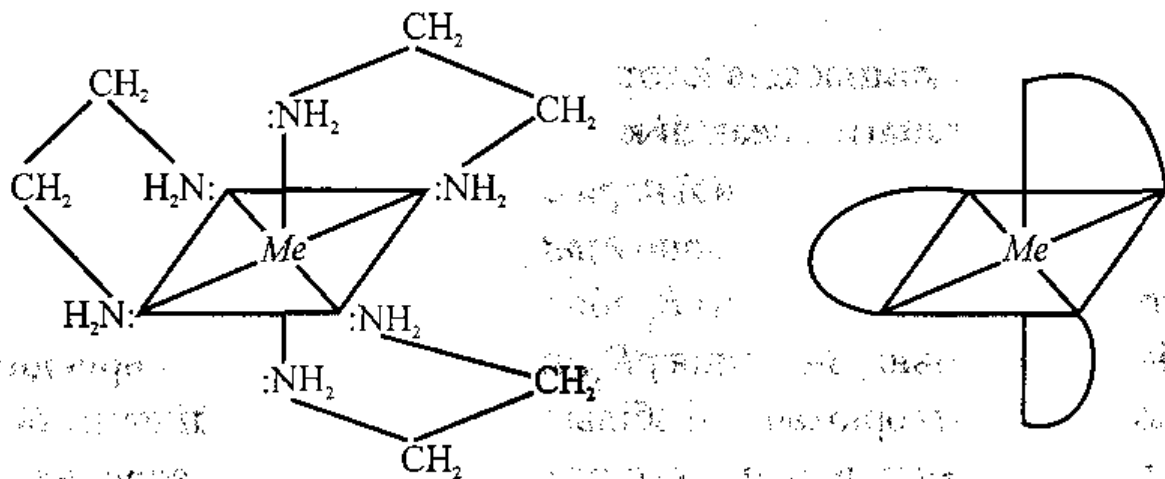
Таблиця.2.5.

Залежність констант стійкості від дентатності лігандів

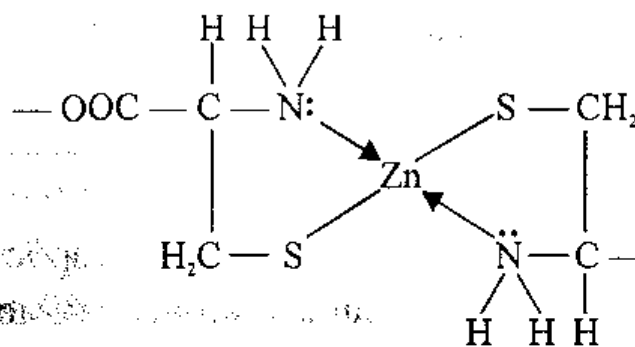
Формула комплексу	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{Hys})_2]$	$[\text{Co}(\text{ЕДТА})]^{2-}$
Ємність ліганду	Монодентатний	Бідентатний	Бідентатний	Полідентатний
Константа стійкості β	$1,17 \cdot 10^5$	$4,57 \cdot 10^{10}$	$2,57 \cdot 10^{12}$	$2,04 \cdot 10^{16}$
$p\beta$	5,07	10,66	12,44	16,31

З таблиці видно, що стійкість комплексних іонів зростає зі збільшенням координаційної ємності ліганду. Найстійкішими комплексами *d*-елементів є циклічні комплекси з амінокислотами, діамінами, ЕДТА та іншими комплексонами.

Дуже стійкі комплекси утворюються і в результаті реакції *хелатоутворення*, тобто взаємодії йонів металів з органічними сполуками типу поліамінів, амінокислот, полікислот тощо. Ці ліганди приєднуються до центрального атома не одним, а кількома атомами, утворюючи замкнені цикли, так звані *хелати* (див. також с. 66). Наприклад, структура хелатного комплексу металу з етилендіаміном має такий вигляд:



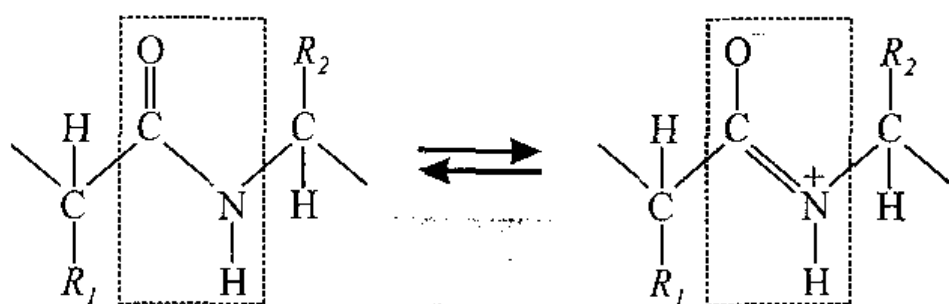
Стійкість комплексів біометалів з амінокислотами при зміні довжини вуглеводневого залишку в молекулі кислоти змінюється незначною мірою. Більший вплив мають додаткові електродонорні групи, що входять до складу молекул деяких амінокислот, зокрема цистеїну, цистину або гістидину. Ці амінокислоти утворюють з йонами *d*-елементів дуже стійкі комплекси. Так, β комплексної сполуки $Zn(II)$ з цистеїном (Cys) дорівнює 17,54 (див. нижче структуру цього комплексу), а з гліцином – 9,96. Гістидин (His) і цистеїн координуються за допомогою груп $-NH_2$ і $-SH$, причому карбоксильна група $-COO^-$ залишається незв'язаною:



Аспарагінова кислота (Asp), що містить у молекулі дві карбоксильні і одну аміногрупу, виступає як тридентатний ліганд.

Отже, аніони амінокислот утворюють стійкі комплекси з йонами *d*-елементів, причому більшість амінокислот взаємодіють як бідентатні ліганди. Стійкість комплексів біометалів з амінокислотами та білками має важливе значення для функціонування живих систем.

Відомо, що білки – це біологічні полімери, які складаються з залишків різних α -амінокислот, об'єднаних у макромолекулу за допомогою пептидного зв'язку (на схемі виділений пунктирними лініями):



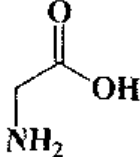
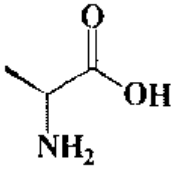
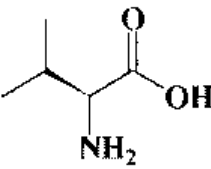
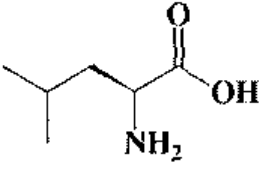
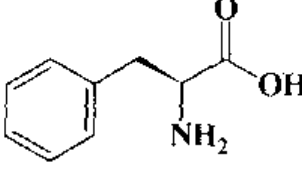
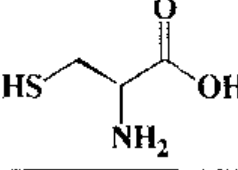
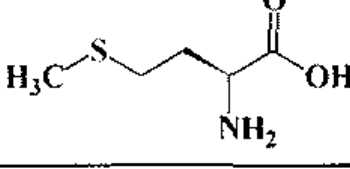
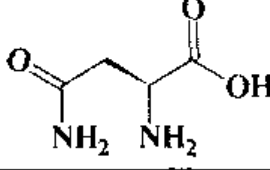
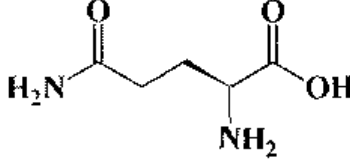
У біосинтезі білків до складу поліпептидних ланцюгів включаються 20 α -амінокислот, що задаються генетичним кодом. Спрощені формули деяких амінокислот, які входять до складу білків, та прийняті для них скорочені назви наведено в табл. 2.6.

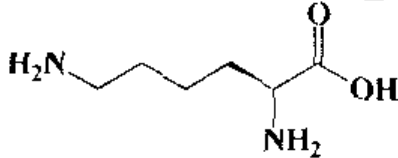
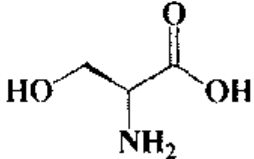
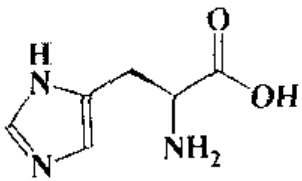
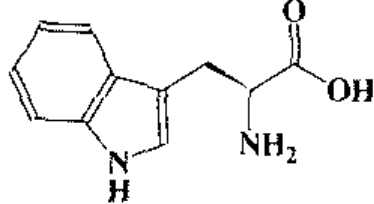
При утворенні комплексів біометалу з молекулами білків донорами електронних пар виступають кінцеві карбоксильні COO^- і аміногрупи NH_2 залишків амінокислот і рідше атоми Нітрогену пептидного зв'язку. Оскільки молекули білків утворюють спіралеподібні просторові конфігурації (вторинна структура), то така будова поліпептидних ланцюгів сприяє зближенню донорних атомів до комплексоутворювача, що й полегшує процес утворення комплексних сполук.

У комплексних сполуках з білками йони перехідних металів є складовими фрагментами активних центрів більшості металоферментів (див. розд. 10.6.5). Наприклад, активним центром міоглобіну та гемоглобіну, тобто місцем зв'язування молекул кисню з цими сполуками, є гем.

Таблиця 2.6.

Деякі α -амінокислоти, що входять до складу білкових молекул

Назва амінокислоти	Спрощена формула	Скорочення
Гліцин		Gly
Аланін		Ala
Валін		Val
Лейцин		Leu
Фенілаланін		Phe
Цистеїн		Cys
Метіонін		Met
Аспарагін		Asn
Глутамін		Gln

Лізин		Lys
Серин		Ser
Гістидин		His
Триптофан		Trp

Інші важливі біологічно активні речовини: гормони, нуклеотиди та нуклеїнові кислоти – теж здатні вступати в реакції комплексоутворення з біометалами, оскільки вони містять в складі молекул електронодонорні атоми: O, N, S, P. Як відомо, гормони виконують в організмі функцію активаторів або інгібіторів ферментів. За хімічною природою гормони – це похідні амінокислот, або поліпептиди. Тому вони містять функціональні групи, здатні утворювати комплекси з металами за рахунок перелічених вище донорних атомів.

Так, білково-пептидний гормон інсулін легко утворює координаційні сполуки з йонами *d*-елементів, особливо стійкі з такими йонами, як Zn^{2+} та Co^{2+} . Це використовують у фармацевтичній практиці для виготовлення лікарських форм цинк-інсуліну, що характеризується пролонгованою дією.

При утворенні комплексів з металами в ролі лігандів можуть виступати й деякі вітаміни, що містять донорні атоми. Це, наприклад, вітаміни групи В – тіамін (B_1), рибофлавін (B_2), пантотенова кислота (B_3), піридоксин (B_6), фолієва кислота (B_{10}), а також вітаміни Н (біотин), РР (нікотинова кислота) та її амід. Структура та біологічна роль вітаміну B_{12} (хелат $Co(III)$ з кориновим циклом) розглядається в розд. 6.2.

Важливу роль у функціонуванні організму відіграють такі природні біологічно активні сполуки, як нуклеотиди та нуклеїнові кислоти. Напри-

клад, АТФ (див. розд. 7.1) бере безпосередню участь у процесах енергообміну в організмі. Проте для зміщення рівноваги реакції гідролізу АТФ вправо (див. розд. 4.5) необхідні йони Mg^{2+} , Ca^{2+} . Вони утворюють стійкі комплекси з продуктами гідролізу, внаслідок чого досягається максимальна повнота перебігу цієї реакції.

Отже, в організмі кожний біометал і біоліганд виконує свої специфічні функції, причому один йон металу, як правило, не може бути замінений на інший. Тільки метали, що мають однакові значення координаційних чисел, близькі величини йонних радіусів та ентальпій йонізації здатні заміщувати один одного у біокомплексах.

2.9. МЕТАЛО-ЛІГАНДНИЙ ГОМЕОСТАЗ

За нормальних умов функціонування організму концентрація біотиків, в тому числі й металів та лігандів, підтримується на певному рівні, оптимальному для виконання специфічних біологічних функцій. Це пояснюють механізмом авторегуляції живих організмів, що забезпечує підтримання стаціонарних умов, який називають *гомеостазом*. Причому в живих системах безперервно відбувається утворення і руйнування біокомплексів, які складаються з катіонів різних біометалів та біолігандів – амінокислот, пептидів, порфіринів, нуклеотидів тощо. Постійний обмін речовин з навколишнім середовищем дає можливість організму підтримувати на певному рівні концентрації речовин, що беруть участь у рівноважних процесах комплексоутворення, забезпечуючи стан так званого *метало-лігандного гомеостазу*.

Для кожного біометалу характерна своя сукупність рівноважних процесів метал-біоліганд, що визначається стійкістю утворених комплексів та концентрацією у внутрішньому середовищі як йонів цього металу, так і біолігандів. Детально вивченою є метало-лігандна рівновага катіонів Феруму, які перебувають у зв'язаному стані (в складі таких біокомплексів, як міоглобін, гемоглобін, цитохроми, феритин, трансферин, ферредоксин), а також металоферментів, зокрема каталази та пероксидази. Кожна з цих біологічно активних речовин виконує в організмі

свою специфічну функцію, але в цілому їх поєднує наявність у молекулах йонів Fe(II) і Fe(III). Отже, умовою нормального функціонування багатьох біокомплексів Феруму є певна концентрація цих йонів у крові. Порушення сумарної рівноваги призводить до патологічних явищ – залізонадлишкових або залізодефіцитних* станів, тобто сидерозу, в першому випадку, або анемії – у другому.

Описано багато патологій, пов'язаних з нестачею або надлишком того чи іншого біоелемента в організмі. Наприклад, дефіцит йонів Cu(I), Cu(II) викликає синдром Марфана, синдром Менкеса, хворобу Вільсона – Коновалова, цироз печінки, емфізему легень, анемію. Надлишкове надходження цих йонів в організм призводить до захворювання різних органів (суглобів, нирок, легень, печінки), які називають гіперкупреміями, або ж до виникнення профзахворювання під назвою гіперкупреоз (мідна лихоманка).

Підвищений вміст Калію в крові (гіперкаліємія) завдає шкоди серцево-судинній системі, а його дефіцит (гіпокаліємія) призводить до зміни провідності міокарда, пошкодження м'язів. Надлишок йонів Кальцію (гіперкальціємія) сприяє виникненню катаракти і атеросклерозу, а нестача (гіпокальціємія) може викликати приступи загальних або місцевих судом (тетанію).

Порушення метало-лігандного гомеостазу можливе з різних причин, а саме:

- дефіциту або надлишку біоелементів;
- надходження катіонів токсичних металів;
- надходження або утворення сторонніх лігандів;
- надходження ксенобіотиків.

Катіони токсичних металів (Pb, Hg, Cd, Be, Sr, Tl) та деяких неметалів (As, Sb), токсичні ліганди (CO, CN⁻, S²⁻), ксенобіотики (пестициди, канцерогени) надходять в довкілля внаслідок антропогенної діяльності людини – викиди металургійної, електрохімічної, гірничої промисловості, відходи електростанцій, котельних установок, автотранспорту тощо. Внаслідок потрапляння токсичних металів або лігандів в організм людини з повітрям, водою чи продуктами харчування до природних рівно-

* Термін не відповідає сучасній назві хімічного елемента Феруму (див. розд. 1), проте в медичній літературі його ще використовують

ваг долучаються нові, неприродні для організму, рівноваги. Це призводить до утворення чужих для організму комплексів, не здатних до виконання певних біологічних функцій.

Отже, надлишок або нестача в організмі необхідних металів, потрапляння в організм важких металів та їх сполук, отруйних лігандів, ксенобіотиків, вірусів порушують стан метало-лігандного гомеостазу, що призводить до виникнення патологічних процесів в організмах людини і тварин.

2.10. ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК У МЕДИЦИНІ

Комплексні сполуки знаходять застосування в лікарській практиці як протимікробні, протипухлинні та вітамінні препарати, збагачені мікроелементами. Наприклад, сполуки Ауруму з прадавніх часів використовували для лікування прокази. Нині комплекси цього елемента застосовують для лікування ревматоїдних артритів, наприклад хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ та деякі комплекси Ауруму з органічними лігандами (кризанол, санакризин). Ці сполуки інгібують гідролітичні ферменти, що пошкоджують суглоби. Деякі біологічно активні препарати Ауруму використовують для лікування туберкульозу.

Комплексні сполуки Цинку широко використовують у дерматології як протимікробні засоби, а карбоніли Феруму, зокрема ферроцерон (натрієва сіль карбоксибензоїл-ферроцену) належить до нових медичних препаратів для лікування ферумдефіцитних (залізодефіцитних) анемії.

Серед комплексних сполук Платини важливе значення має електронейтральний комплекс *цис*-дихлордіамінплатина $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. У 1969 р. було виявлено протипухлинну активність цієї сполуки і доведено, що в ураженій злоякісною пухлиною клітині *цис*-дихлордіамінплатина зв'язується з молекулами ДНК, інгібуючи їх синтез. Цікаво, що *транс*-ізомер цієї сполуки не виявляє жодної біологічної активності.

Про застосування хелатних комплексів вітамінів з мікроелементами див. у розд. 6.4, а комплексонів у медицині – у розділі 2.7.

Контрольні запитання

- Визначте ступінь окиснення центрального атома у координаційних сполуках і назвіть їх за систематичною номенклатурою: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$.
- З наведених формул виділіть ліганди різної координаційної ємності (моно-, бі-, три- і полідентатні) і назвіть їх: CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , CN^- , $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (*en*), $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, NH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (*Ala*), NOH , $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, $\text{C}_2\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)]_4$.
- Складіть формули комплексних сполук:
 - пентааммінтіоціанатокобальт(III) нітриту;
 - калій дигідроксотетрахлороплатинату(IV);
 - триетилендіамінохром(III) хлориду;
 - натрій дитіосульфатоаргентату;
 - дигліцинокупрум(II) моногідрату;
 - біс(етилендіамін) дибромохрому(III).
- Напишіть координаційні формули сполук Кобальту, якщо координаційне число йона $\text{Co}(\text{III})$ дорівнює шести: а) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CoBr}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; в) $3\text{NaF} \cdot \text{CoF}_6$.
- Які комплексні сполуки належать до ізомерів? Наведіть приклади структурної, геометричної, гідратної та оптичної ізомерії комплексних сполук.
- Комплексний йон $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^{2-}$ має квадратно-площинну будову. Зобразіть структуру його геометричних ізомерів.
- Який зв'язок констант стійкості зі стійкістю координаційних сполук у розчинах? Розмістіть наведені комплексні йони у ряд за зростанням їх стійкості:
 - $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow [\text{Mn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
 - $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$.
- Як на основі методу валентних зв'язків пояснюють утворення координаційного зв'язку? Який атом виступає донором у комплек-

сах: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$, $[\text{Cu}(\text{Ala})_2]$, ZnPorph , де *Ala* – аланін, *Porph* – порфірин?

9. На основі якої теорії пояснюють забарвлення координаційних сполук? Як пояснюють забарвлення комплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$?
10. Що таке циклічні комплекси і внутрішньокмплесні сполуки? Наведіть конкретні приклади і вкажіть, яке значення мають ці сполуки в хімії, біології та медицині.
11. До якого типу комплексів відносять і якими властивостями характеризується комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ з порфірином?
12. Що розуміють під поняттям “активний центр” ферменту? Яка роль біоелементів в утворенні активних центрів металоферментів?
13. Яка функція амінокислот у реакціях комплексоутворення і який тип комплексних сполук утворюється за їх участю? Намалюйте структуру комплексу йона $\text{Co}(\text{II})$ з лейцином (*Leu*) і фенілаланіном (*Phe*).
14. Що таке в хімічному відношенні молекули гормонів і нуклеїнових кислот? Чому вони утворюють комплексні сполуки з біоелементами?
15. Зобразіть структурну формулу молекули АТФ і вкажіть функціональні групи, за допомогою яких здійснюється координація АТФ з йонами металів II групи періодичної системи елементів.
16. Напишіть формули координаційних сполук, які використовують в медичній практиці як лікарські засоби.

Розділ 3 ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ

3.1. ЗНАЧЕННЯ ВОДИ І ВОДНИХ РОЗЧИНІВ У БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

Розчини – це найпоширеніші системи у живій природі. Вони відіграють виключно важливу роль у життєдіяльності організмів. Вода як універсальний розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин є тим середовищем, у якому відбуваються більшість хімічних реакцій, в тому числі й різноманітні фізіологічні та біохімічні процеси у живих організмах (перетравлювання їжі, всмоктування в кров поживних речовин та виведення з організму шкідливих продуктів обміну тощо). Основні біологічні системи – плазма крові, лімфа, сеча, спинномозкова рідина – містять у розчиненому стані різні неорганічні та органічні речовини. Зокрема, плазма крові складається з води (90–92 %) і сухої речовини (8–10 %). З органічних речовин там містяться білки (альбуміни, глобуліни, фібриноген), небілкові нітрогеновмісні сполуки (амінокислоти, поліпептиди), продукти розпаду білків і нуклеїнових кислот (сечовина, креатин, сечова кислота, креатинін), глюкоза, жири, ліпоїди та ін. Мінеральні речовини представлені в основному солями з катіонами Натрію, Калію, Кальцію, Магнію та аніонами Хлору, гідрогенкарбонат- і гідрогенфосфат-іонами.

Основна частина води в організмі (70 %) міститься всередині клітин разом з катіонами Калію і фосфат-аніонами; 23 % – у міжклітинній рідині з йонами Натрію, хлорид- і гідрогенкарбонат-іонами; 7 % – всередині кровоносних судин і в плазмі крові, де, крім зазначених йонів, ще містяться макромолекулярні йони білків.

З віком вміст води в організмі людини змінюється: якщо в ембріоні

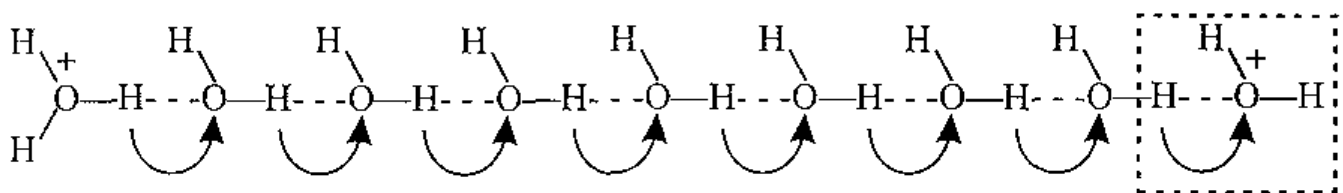
З віком вміст води в організмі людини змінюється: якщо в ембріоні він становить 97 %, у новонародженого – 77 %, то у зрілому віці – 50–60 %. Після 50 років організм людини починає втрачати воду, якої може містити до 40 % від маси тіла. В організмі дорослих чоловіків води більше, ніж у жінок, приблизно на 10 %. Ця різниця пов'язана із більшим вмістом жиру у жіночому організмі.

В організмі людини відбувається постійний обмін води і розчинених у ній речовин. Добова потреба у воді дорослої людини становить у середньому 2,5 дм³.

Величезна роль води у біологічних системах зумовлена багатьма її унікальними та аномальними властивостями, завдяки чому вода є єдиним розчинником у живих організмах. Висока теплоємність води – основний чинник терморегуляції теплокровних тварин і людини. Цікаво, що мінімальна теплоємність води відповідає температурі 36,79 °С, тобто нормальній температурі тіла людини. Випаровування води з поверхні шкіри запобігає перегріванню організмів.

Велике значення для перебігу біологічних процесів відіграють такі властивості води, як мала в'язкість, більша густина у рідкому, ніж у твердому стані, велика діелектрична проникність. Остання властивість лежить в основі доброго розчинення у воді сполук з йонним та ковалентним полярним зв'язками, їх електролітичної дисоціації. Саме такий стан речовин зумовлює найбільшу швидкість перебігу біохімічних процесів, швидку міграцію йонів крізь клітинні мембрани, миттєву передачу нервових імпульсів тощо.

Аномальні властивості води зумовлені дипольною будовою її молекул, виникненням міжмолекулярних водневих зв'язків і естафетною передачею йонів Гідрогену. У виникненні одного йона гідроксонію бере участь 9 молекул води, від яких послідовно, як по естафеті, перестрибує протон, перетворюючись на йон гідроксонію:



Доведено, що структура води в нашому організмі наближається до структури переохолодженої води, або льоду (рис. 3.1). Одна з моде-

лей (модель Френка) полягає в тому, що “охолоджена” вода побудована в основному із структурних елементів (кластерів), стабілізованих водневими зв'язками (з координаційним числом 4), і окремих молекул, які заповнюють проміжки між структурними елементами.

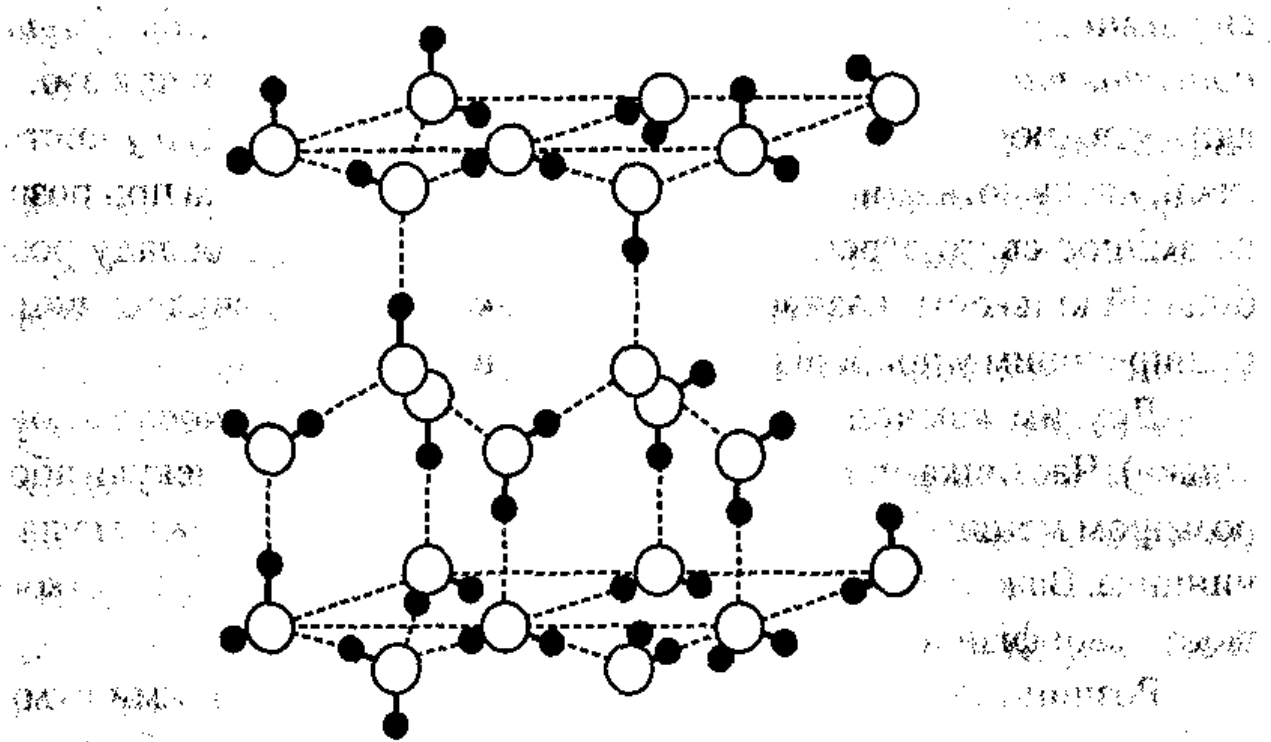


Рис. 3.1. Схема утворення кристалів льоду

У діапазоні температур від 0°C до 100°C вода знаходиться у різних агрегатних станах, які відрізняються структурою рідкої і кристалічної фаз. Розміри кристалів дорівнюють $0,2\text{--}0,3$ нм. Значна частина води клітини (до 40%) є структурованою водою, тобто входить до складу гідратних оболонок біомолекул. Вода сприяє утворенню просторових структур білків і нуклеїнових кислот, приєднуючись за допомогою водневих зв'язків до біологічних кополімерів.

Саме в інтервалі температур $30\text{--}45^{\circ}\text{C}$ (температурний діапазон життя теплокровних тварин) структура води найсприятливіша для процесів гідrataції. Цей інтервал температур є енергетично оптимальним для стану рідких мікрокристалів води. Температура $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ відповідає температурі весняного пробудження насіння. Висловлено припущення про можливу роль структури води як датчика, що надсилає сигнали гіпоталамусу, який керує всією системою терморегуляції нашого організму.

3.2. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО РОЗЧИНИ, ЇХ СКЛАД І ТИПИ

М. С. Сидоренко
Л. В. Сидоренко
Л. В. Сидоренко

Склад розчинів. *Розчини* – це гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу, які складаються з двох або більше компонентів та продуктів їх взаємодії. Хімічні речовини, при змішуванні яких утворюється розчин та які можна виділити із нього у чистому вигляді, називають *компонентами* розчину. Речовину, яка при розчиненні не змінює свого агрегатного стану, або входить до складу розчину у більшій кількості, називають *розчинником*. Як зазначалось вище, найпоширенішим у природі розчинником є вода.

Другим компонентом розчину є *розчинена речовина* (одна або кілька). Частинками розчиненої речовини є окремі молекули або йони з розміром менше 1 нм, які рівномірно розподілені між молекулами розчинника. Важливо, що при утворенні розчину компоненти частково втрачають свої фізичні властивості.

Розчини посідають проміжне місце між механічними сумішами і хімічними сполуками. Від суміші розчин відрізняє те, що будь-який його мікроскопічний об'єм, який знаходиться у стані динамічної рівноваги, має однаковий хімічний склад і фізичні властивості, як і вся маса розчину. Важливо і те, що утворення розчинів супроводжується тепловим ефектом та зміною об'єму.

На відміну від хімічних сполук, склад розчинів може змінюватись залежно від кількості взятих компонентів. Отже, розчини не підлягають законам сталості складу і кратних відношень і тому їх називають сполуками змінного складу. Крім того, для розчинів характерні слабкі ван-дер-ваальсові взаємодії, а у деяких випадках – виникнення водневих зв'язків між компонентами розчину.

Класифікація розчинів. Класифікують розчини за різними ознаками.

1. За агрегатним станом розчини поділяють на газоподібні, рідкі і тверді.

Для газових систем характерний хаотичний рух молекул усіх компонентів, дуже слабка взаємодія між ними і відсутність певної структу-

ри. Тому кожен компонент зберігає характерні для нього фізичні та хімічні властивості. З огляду на це, газові розчини за звичайного тиску можна розглядати як фізичну суміш. Прикладом такого розчину є повітря. Склад сухого атмосферного повітря (у відсотках за об'ємом) такий: азоту – 78,09 %; кисню – 20,95 %; вуглекислого газу – 0,032 % та 0,93 % благородних газів. Зазвичай у повітрі, крім названих газів, ще міститься водяна пара (0,02–4 % за масою).

Рідкі розчини можна одержати розчиненням у рідині газів (наприклад, амоніаку, гідроген хлориду (хлороводню), кисню у воді), твердих речовин (зокрема, натрій хлориду або цукру у воді, йоду в етанолі) і рідин (наприклад, етанолу у воді, бензену в ацетоні).

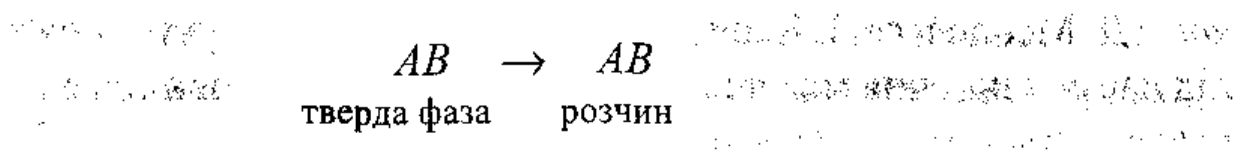
Тверді розчини (зокрема, сплави) утворюються при кристалізації рідких розплавів металів. Кристалічну ґратку твердого розчину утворюють частинки усіх компонентів (атоми, йони, молекули), які розміщені неупорядковано і утримуються за рахунок міжатомної, міжйонної та міжмолекулярної взаємодій.

2. За вмістом розчиненої речовини розчини поділяють на розведені та концентровані.

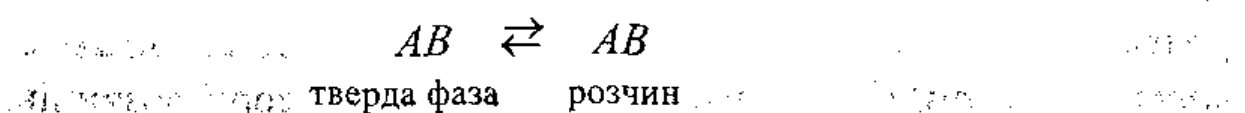
Розведеним вважають розчин, у якому вміст розчиненої речовини не перевищує 30 %, а у *концентрованому* розчині масова частка розчиненої речовини становить понад 30 %.

3. За здатністю речовини розчинятись за даних умов у даній масі розчинника розчини бувають ненасиченими, насиченими, пересиченими.

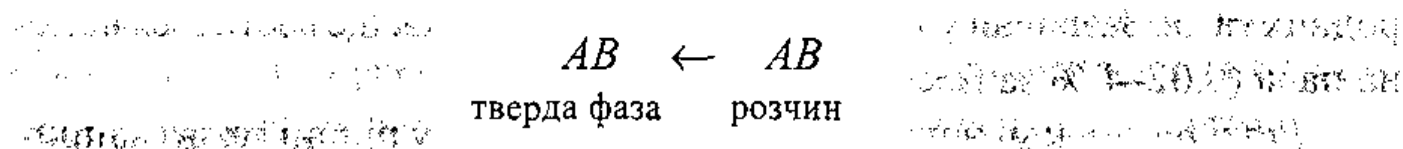
Якщо у даній масі розчинника якась маса речовини ще може розчинитись, то такий розчин за даних умов є *ненасиченим*:



У разі, коли досягнуто границі розчинення, тобто кількість речовини, що переходить у розчин за одиницю часу, дорівнює кількості речовини, що виділяється у вигляді твердої фази, – розчин називають *насиченим*:



Якщо речовини розчинено більше, ніж її потрібно для насичення за даних умов, то такий розчин є *пересиченим*. Ця система нестійка, тому за найменшої зміни умов (потирання скляною паличкою об стінки посуду, внесення маленького кристалу розчиненої речовини) розпочнеться процес кристалізації:



Зауважимо, що для добре розчинних речовин концентровані розчини можуть бути далекими від стану насичення. Так, за температури 60 °С розчин з масовою часткою натрій нітрату 50 % є ненасиченим. І навпаки, для малорозчинних речовин дуже розведені розчини є вже насиченими. Наприклад, за температури 40 °С розчин з масовою часткою гіпсу 0,2 % є насиченим.

3.3. ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ

У процесі розвитку вчення про розчини було запропоновано дві теорії: фізичну й хімічну. За *фізичною теорією розчинів* (С. Арреніус, Я. Вант-Гофф, В. Оствальд), розчинення розглядали як фізичний процес рівномірного розподілу частинок розчиненої речовини між частинками розчинника, який вважався індиферентним середовищем, а розчин – як просту механічну суміш.

Хімічна теорія, яку інакше називають *сольватною* або *гідратною* (Д. Менделєєв, І. Каблуков, М. Курнаков) ґрунтується на тому, що під час розчинення між частинками розчиненої речовини і розчинника утворюються нестійкі комплекси – *сольвати* (якщо розчинником є вода – *гідрати*), які потім руйнуються. Лише для кристалогідратів ці комплекси стійкі і зберігаються при випарюванні розчину, наприклад, кристали мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сучасна теорія розчинів об'єднує фізичну й хімічну точки зору і розглядає розчинення як *фізико-хімічний процес взаємодії між частинками різної полярності*. Проте єдиної теорії розчинів, яка да-

вала б можливість визначити їх властивості за відомими властивостями компонентів у чистому стані, ще не створено.

Основним фізико-хімічним параметром, яким визначають природу розчинника і полярність його молекул, є дипольний момент μ . Полярними розчинниками є вода, кислоти, спирти, кетони тощо. Вода має найбільший дипольний момент ($\mu = 6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) і тому є добрим розчинником сполук з йонним та ковалентним полярним зв'язками. Встановлено, що речовини з неполярним ковалентним зв'язком легко розчиняються у неполярних розчинниках (бензен, сірковуглець, хлороформ, тетрахлорометан, ефір) і важко розчиняються у полярних.

Утворення розчинів є самочинним процесом, який відбувається зі збільшенням неупорядкованості частинок, безладдя у системі і характеризується зростанням ентропії ($\Delta S > 0$) і зменшенням вільної енергії Гіббса ($\Delta G < 0$). З хімічної термодинаміки (розділ 9) відомо, що

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Із цього рівняння видно, що коли процес розчинення характеризується зростанням ентальпії (ендотермічний процес, $\Delta H > 0$), то він обов'язково буде супроводжуватись збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$). Тільки за цих умов різниця між ентальпійним і ентропійним чинниками матиме від'ємний знак ($\Delta G < 0$). При розчиненні газів у рідинах безладдя у системі зменшується ($\Delta S < 0$), проте вирішальним є ентальпійний чинник, оскільки при цьому виділяється теплота ($\Delta H < 0$).

При розчиненні твердих речовин у рідинах одночасно відбуваються такі процеси:

1. Орієнтація полярних молекул розчинника навколо частинок розчиненої речовини та утворення нових йон-дипольних зв'язків.

2. Руйнування кристалічної ґратки розчиненої речовини, перехід її у рідкий стан та рівномірний розподіл у всьому об'ємі рідкої фази. Цей процес є ендотермічним, тобто супроводжується зростанням ентальпії ($\Delta H_{\text{гр}} > 0$).

3. Взаємодія окремих молекул чи йонів розчиненої речовини із розчинником з утворенням сольватів (гідратів), що завжди супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$).

У цілому ентальпія розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$ є алгебричною сумою ентальпій двох процесів – сольватації (гідратації) $\Delta H_{\text{сольв}}$ та руйнування кристалічної ґратки $\Delta H_{\text{гр}}$:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{гр}} + \Delta H_{\text{сольв}} \quad (3.1)$$

Залежно від співвідношення величин енергій наведених процесів, сумарна ентальпія розчинення може бути додатною або від'ємною. Якщо $\Delta H_{\text{гр}} > \Delta H_{\text{сольв}}$, то $\Delta H_{\text{розч}} > 0$, тобто процес розчинення буде супроводжуватись вбиранням теплоти. Саме таким тепловим ефектом характеризується розчинення деяких солей (калій хлориду, амоній хлориду, амоній нітрату тощо) у воді. Тому, згідно з принципом рухомої рівноваги Ле Шательє, при підвищенні температури їх розчинність у воді збільшується.

Якщо $\Delta H_{\text{гр}} < \Delta H_{\text{сольв}}$, то $\Delta H_{\text{розч}} < 0$, тобто процес розчинення супроводжується виділенням теплоти (розчинення лугів, етанолу, сульфатної кислоти у воді). В останньому випадку виділяється дуже велика кількість теплоти, тому *готуючи розчин сульфатної кислоти, треба лити кислоту до води, а не навпаки*.

При розчиненні у рідинах твердих або рідких речовин, які добре сольватуються, ентропія системи збільшується ($\Delta S > 0$), а при розчиненні газів – зменшується ($\Delta S < 0$).

Розчини, утворення яких не супроводжується зміною об'єму і теплового ефекту ($\Delta V_{\text{розч}} = 0$; $\Delta H_{\text{розч}} = 0$), називають *ідеальними*. Властивості таких розчинів, подібно до властивостей сумішей ідеальних газів, не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише концентрацією. Отже, єдиною причиною утворення ідеальних розчинів є зростання ентропії внаслідок взаємного проникнення частинок і вирівнювання концентрації речовин у всьому об'ємі системи.

До моделі ідеального розчину наближаються безмежно розведені розчини. У них концентрація розчиненої речовини дуже мала, а її молекули знаходяться на відносно великих відстанях, тому взаємодією між частинками розчиненої речовини і розчинника можна знехтувати. Із зростанням концентрації розчиненої речовини прості закономірності, що характеризують безмежно розведені розчини, ускладнюються внаслідок зростання сил взаємодії між частинками компонентів розчину.

3.4. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КІЛЬКІСНОГО СКЛАДУ РОЗЧИНІВ

Важливою характеристикою розчину є його *кількісний склад*, тобто *вміст розчиненої речовини у певній кількості розчину або розчинника*. Склад розчину можна виразити як *часткою розчиненої речовини* (безрозмірна величина), так і *концентрацією розчиненої речовини* (розмірна величина). Способи вираження концентрації залежать від одиниць вимірювання кількості розчину, розчиненої речовини і розчинника. Розглянемо найважливіші способи вираження кількісного складу розчинів.

1. Масова частка розчиненої речовини B (ω) – це відношення маси розчиненої речовини (m_B) до загальної маси розчину (m_{p-ny}):

$$\omega = \frac{m_B}{m_{p-ny}} \quad (3.2)$$

Маса розчину, який складається з розчиненої речовини B і розчинника A , дорівнює сумі мас цих компонентів:

$$m_{p-ny} = m_A + m_B \quad (3.3)$$

Тому масова частка розчиненої речовини дорівнює:

$$\omega = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (3.4)$$

Масову частку виражають у частках одиниці (рівняння 3.4), або у відсотках (%), тобто на 100 г розчину:

$$\omega = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 100(\%), \quad (3.5)$$

у проміле (‰, на 1000 г розчину):

$$\omega = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 1000 (\text{‰}), \quad (3.6)$$

у мільйонних частках (млн^{-1} , мкг, гамма).

У проміле і мільйонних частках виражають склад розчинів, що містять дуже мало розчиненої речовини, зокрема ферментів, гормонів, вітамінів, мікроелементів у тканинах організму або у лікарських засобах. Наприклад, у 100 см^3 (приблизно 100 г) сироватки крові міститься 80–140 мкг Феруму, тобто концентрація його становить 80–140 мкг‰. При введенні хворому 1 см^3 розчину вітаміну V_{12} з масовою часткою 0,05 ‰ в організм надходить 0,5 мг діючої речовини.

2. Мольна частка розчиненої речовини (N_B) – це відношення кількості речовини B (v_B) до загальної кількості речовини усіх компонентів розчину:

$$N_B = \frac{v_B}{v_A + v_B + \dots v_i} = \frac{v_B}{\sum v_i}, \quad (3.7)$$

де v_i – кількість речовини кожного компонента розчину.

Мольну частку виражають також у частках одиниці або у відсотках, причому сума мольних часток усіх компонентів розчину дорівнює одиниці:

$$N_A + N_B + \dots N_i = 1. \quad (3.8)$$

3. Об'ємна частка розчиненої речовини (φ_B) – це відношення об'єму розчиненої речовини (V_B) до суми об'ємів усіх компонентів розчину:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B + \dots V_i} = \frac{V_B}{\sum V_i}, \quad (3.9)$$

де V_i – об'єм кожного компонента розчину.

Об'ємну частку також можна виражати як у частках одиниці, так і у відсотках, проміле, мільйонних частках. Її використовують для ха-

рактеристики складу газових сумішей. Наприклад, якщо 1 моль повітря об'ємом $22,4 \text{ дм}^3$ містить $4,693 \text{ дм}^3$ кисню, то об'ємна частка його становить:

$$\varphi(\text{O}_2) = 4,693 : 22,4 = 0,2095, \text{ або } 20,95 \%, 209,5 \text{ ‰}, 209500 \text{ млн}^{-1}.$$

4. Молярна концентрація (C_M) – це відношення кількості розчиненої речовини ν_B до об'єму розчину (ν дм^3):

$$C_M = \frac{n_B}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m_B}{M_B V_{\text{р-ну}}}, \quad (3.10)$$

де m_B – маса розчиненої речовини, г; M_B – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; $V_{\text{р-ну}}$ – об'єм розчину, дм^3 .

Оскільки об'єм розчину $V_{\text{р-ну}}$ дорівнює відношенню маси розчину $m_{\text{р-ну}}$ до густини $\rho_{\text{р-ну}}$, яку виражають в кг/м^3 або в г/см^3 :

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р-ну}}}{\rho_{\text{р-ну}}}, \quad (3.11)$$

то, підставивши цей вираз у формулу (3.10), одержимо:

$$C_M = \frac{m_B \rho_{\text{р-ну}}}{M_B m_{\text{р-ну}}}. \quad (3.12)$$

Молярну концентрацію виражають в моль/ м^3 , моль/ дм^3 , або моль/л. Оскільки за одиницю кількості речовини беруть моль або кратні величини (ммоль, мкмоль, нмоль), то, наприклад, вміст глюкози у крові здорової людини дорівнює $3,8\text{--}6,1 \text{ ммоль/дм}^3$, а йонів Купруму – $11\text{--}12 \text{ мкмоль/дм}^3$.

Молярну концентрацію позначають літерою M , наприклад, запис $0,25 M$ означає, що в 1 дм^3 розчину міститься $0,25$ моль розчиненої речовини.

5. Моляльна концентрація (C_m) – це відношення кількості розчиненої речовини ν_B до маси розчинника m_A , вираженої в кг:

$$C_m = \frac{V_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} \quad (3.13)$$

Якщо масу розчинника виразити у грамах, то молярну концентрацію визначають за рівнянням

$$C_m = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B m_A} \quad (3.14)$$

Отже, одномолярний розчин – це розчин, у якому на 1 кг розчинника припадає 1 моль речовини, розмірність – моль/кг.

б. Молярна концентрація еквівалента ($C_{\text{екв}}$) – це відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини ($v_{\text{екв}}$) до об'єму розчину в дм^3 :

$$C_{\text{екв}} = \frac{v_{\text{екв}}}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m_B}{M_{\text{екв}} V_{\text{р-ну}}} \quad (3.15)$$

Молярна маса еквівалента $M_{\text{екв}}$ речовини B дорівнює добутку її молярної маси M_B (в г/моль) на фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}$:

$$M_{\text{екв}} = M_B f_{\text{екв}} \quad (3.16)$$

Фактор еквівалентності показує, яка частка моля речовини реагує, тобто еквівалентна 1 моль атомів Гідрогену у певній кислотно-основній реакції, або одному електрону в окисно-відновній реакції. Наприклад, $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$; $f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5$; $f_{\text{екв}}(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,5$.

Саме цим способом вираження концентрації найчастіше користуються в аналітичній хімії (див. розділ 8). Для двох розчинів речовин з різними молярними концентраціями еквівалента в разі реакції між ними справджується співвідношення:

$$C_{\text{екв}(1)} \cdot V_1 = C_{\text{екв}(2)} \cdot V_2 \quad (3.17)$$

Рівнянням (3.17) найчастіше користуються у титриметричному методі аналізу.

7. Титр розчину (T) виражають масою розчиненої речовини B (у грамах), що міститься в 1 см^3 розчину:

$$T = \frac{m_B}{V_{\text{р-ну}}}, \quad (3.18)$$

де $V_{\text{р-ну}}$ – об'єм розчину, см^3 . Розмірність титру – г/см^3 .

Між титром і молярною концентрацією еквівалента ($C_{\text{екв}}$) існує залежність:

$$T = \frac{C_{\text{екв}} M_{\text{екв}}}{1000}, \quad (3.19)$$

Це рівняння використовують в аналітичній хімії при виготовленні титрованих розчинів.

Розчини необхідної молярної концентрації або молярної концентрації еквівалента готують у мірних колбах відповідної місткості від 25 до 1000 см^3 . Для цього певну наважку або об'єм розчиненої речовини кількісно вносять у мірну колбу, розчиняють у невеликому об'ємі розчинника і доводять ним об'єм розчину до мітки.

Розглянемо приклад обчислень при переведенні одного виду концентрації в інший.

Приклад. Обчислити масову частку розчиненої речовини, мольну частку речовин, молярну та моляльну концентрації розчину, одержаного розчиненням глюкози масою 5 г у воді об'ємом 95 см^3 . Густина одержаного розчину дорівнює 1,018 г/см^3 .

Алгоритм розв'язування.

1. Обчислимо масову частку глюкози у розчині за формулами (3.2–3.6) і виразимо її у різних кратних одиницях:

$$\omega = \frac{5}{5 + 95} = \frac{5}{100} = 0,05 = 5 \% = 50 \text{ проміле} = 50000 \text{ млн}^{-1}$$

2. Знаходимо кількість речовини глюкози і води:

$$M_B = 180 \text{ г/моль}; \quad v_B = 5/180 = 0,027 \text{ (моль)};$$

$$M_A = 18 \text{ г/моль}; \quad v_A = 95/18 = 5,28 \text{ (моль)}.$$

3. Знаходимо мольну частку глюкози і води за формулою (3.7):

$$N_B = 0,027 / (0,027 + 5,28) = 0,0051;$$

$$N_A = 5,28 / (0,027 + 5,28) = 0,9949.$$

4. Обчислюємо молярну концентрацію розчину (формула 3.12):

$$C_M = \frac{5 \cdot 1018}{180 \cdot 100} = 0,283 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Знаходимо моляльну концентрацію розчину (формула 3.14):

$$C_m = \frac{5 \cdot 1000}{180 \cdot 95} = 0,292 \text{ (моль/кг)}.$$

Наведені обчислення показують, що для розведених розчинів відхилення між молярною та моляльною концентраціями незначні і ними в деяких випадках можна знехтувати (див. розділ 3.7).

3.5. РОЗЧИННІСТЬ РЕЧОВИН ТА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЇЇ ВІД РІЗНИХ ЧИННИКІВ

Розчинність – це здатність речовини розчинятись у тому чи іншому розчиннику. Вона тим більша, чим сильніша взаємодія між компонентами розчину. Тому справджується твердження алхіміків: “*similia similibus solventur*” (“подібне розчиняється в подібному”). Кількісною мірою розчинності є коефіцієнт розчинності (для твердих речовин і рідин) та коефіцієнт абсорбції (для газів).

Коефіцієнт розчинності (k_s) – це маса розчиненої речовини в грамах, що може за даних умов розчинитись у розчиннику масою 100 г з утворенням насиченого розчину. Наприклад, якщо $k_s(\text{KNO}_3)$ за температури 60 °C дорівнює 110 г, то у 100 г води за цієї температури максимально розчиняється 110 г калій нітрату.

Коефіцієнт абсорбції ($k_{\text{абс}}$) – це об'єм газу, що може поглинутись одиницею відповідного об'єму розчинника. Наприклад, $k_{\text{абс}}$ (HCl) дорівнює 505, отже, 1 дм³ води може поглинути 505 дм³ гідроген хлориду.

На розчинність речовин впливають різні чинники: природа розчиненої речовини і розчинника, температура, тиск (для газів).

Розчини газів у рідинах. Гази по-різному розчиняються у тому чи іншому розчиннику. Якщо між молекулами газу і розчинника діють тільки слабкі ван-дер-ваальсові сили, то такі гази важко розчиняються у даному розчиннику. Наприклад, розчинність азоту і кисню у воді при 0 °С відповідно дорівнює 0,0235 і 0,0489 дм³ в 1 дм³ води. Благородні газы практично не розчиняються у воді, оскільки це неполярні сполуки.

Якщо ж газ має велику спорідненість до розчинника або взаємодіє з ним, то він характеризується легкою розчинністю (наприклад, гідроген хлорид (хлороводень), гідроген сульфід (сірководень), амоніак, сульфур діоксид, карбон діоксид у воді). Зокрема, розчинність вуглекислого газу і сірководню у воді при 0 °С дорівнює відповідно 1,713 і 4,670 дм³ в 1 дм³ води. Тому у мінеральних водах часто у значних кількостях розчинені вуглекислий газ, сірководень тощо.

Неполярні газы важко розчиняються у полярному розчиннику, зокрема у воді, і краще розчиняються у неполярних органічних розчинниках. Так, карбон монооксид, який важко розчиняється у воді, краще розчиняється в спирті, бензені; розчинність азоту більша у деяких вуглеводнях (гексані, гептані), а кисню та водню – у бензені та ацетоні.

Доведено, що розчинність газів залежить також від температури, тиску, наявності електролітів.

1. Залежність розчинності газів від температури. Розчинення є екзотермічним процесом, пов'язаним із сольватацією молекул газу молекулами розчинника. Тому, згідно з принципом рухомої рівноваги Ле Шательє, з підвищенням температури розчинність газів зменшується (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Розчинність деяких газів у воді за різних температур

Газ	Температура, °C	Розчинність (см ³ /100 см ³ води)
Азот	0	2,35
	40	1,42
	60	1,32
Вуглекислий газ	0	171,3
	20	86,04
	40	49,38
	60	29,53
Кисень	0	4,89
	20	3,10
	50	2,09
	80	0,84

З цим пов'язана поява бульбашок при нагріванні води, а також те, що у гарячу погоду риби піднімаються до поверхні води (через зменшення розчинності кисню у воді). Кип'ятінням рідини можна суттєво зменшити вміст газів. З цієї причини у прокип'яченій воді практично не відбувається газової корозії.

Кількісне співвідношення між розчинністю і температурою виражають за допомогою *рівняння Клаузіуса – Клапейрона*:

$$\ln \frac{N_1}{N_2} = -\frac{\Delta H_{\text{розч}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (3.20)$$

де N_1 і N_2 – мольні частки розчиненого газу за температур T_1 і T_2 ; $\Delta H_{\text{розч}}$ – теплота розчинення одного моля газу, R – універсальна газова стала.

2. Залежність розчинності газів від тиску. Великий вплив на розчинність газів у рідинах має тиск. За *законом Генрі (1803)*, розчинність газу у рідині прямо пропорційна його тиску над рідиною:

$$m = k p, \quad (3.21)$$

де m – маса розчиненого газу; p – тиск газу над рідиною; k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи газу.

Газові суміші та їх розчинність у рідині описують двома законами Дальтона.

Перший закон Дальтона (1801): загальний тиск суміші газів, які між собою не взаємодіють, дорівнює сумі парціальних тисків усіх її компонентів:

$$p_{\text{заг}} = p_1 + p_2 + \dots + p_i \quad (3.22)$$

Парціальним тиском називають частину загального тиску, яка припадає на частку кожного компонента у газовій суміші. Якщо, наприклад, у повітрі кисню міститься 20,95 % за об'ємом, то його парціальний тиск дорівнює $101,325 \text{ кПа} \cdot 0,2095 = 21,23 \text{ кПа}$, або 0,2095 атм. Парціальний тиск азоту (разом із благородними газами), якого у повітрі 79,02 % за об'ємом, дорівнює: $101,325 \text{ кПа} \cdot 0,7902 = 80,067 \text{ кПа}$, або 0,7902 атм. Наведений закон справджується для ідеальних газів і його можна застосовувати до реальних газів лише за невисоких тисків.

Другий закон Дальтона (1803): розчинність кожного із компонентів газової суміші у даній рідині за постійної температури прямо пропорційна його парціальному тиску над рідиною і не залежить від загального тиску суміші та вмісту інших компонентів:

$$m_i = k_i p_i \quad (3.23)$$

де m_i – маса кожного розчиненого компонента газової суміші;

p_i – парціальний тиск кожного компонента газової суміші.

Розчинність у воді різних газів, і в першу чергу кисню, вуглекислого газу та азоту має особливе значення для нормального перебігу фізіологічних процесів у живих організмах. Як зазначалось вище, у 100 см^3 води при 0°C розчиняється $2,354 \text{ см}^3$ азоту і $4,889 \text{ см}^3$ кисню. Користуючись законом розчинення газів, за парціальними тисками цих газів у повітрі (0,7902 і 0,2095 атм) можна обчислити склад розчиненого у воді повітря: $2,354 \cdot 0,7902 = 1,86 \text{ см}^3$ азоту і $4,889 \cdot 0,2095 = 1,024 \text{ см}^3$ кисню. Таким чином, об'єми розчинених у воді компонентів повітря (азоту і кисню) відносяться як 1,82 : 1, тоді як у повітрі об'ємне співвідношення між ними дорівнює 3,77 : 1.

На різниці парціальних тисків кисню та вуглекислого газу в крові і в повітрі ґрунтується газообмін, який здійснюється в основному у легенях (табл. 3.2).

Таблиця 3.2.

Парціальний тиск газів у повітрі та крові (в кПа)

Газ	Повітря			Кров		
	що вдихається	що видихається	альвеолярне	артеріальна	капілярна	венозна
Кисень	22,23	16,52	14,39	12,13	10,66	5,33
Вуглекислий газ	0,03	4,05	5,27	5,33	5,33	6,13
Азот (з інертними газами)	80,07	80,75	81,66	83,86	85,33	89,86

Зміну розчинності газів у крові слід враховувати при попаданні людини в екстремальні умови, пов'язані зі зміною атмосферного тиску.

Так, на певній висоті за умов зниженого тиску виникає *гірська хвороба*. При цьому значно зменшується концентрація кисню в крові (кисневе голодування), різко збільшується легенева вентиляція внаслідок втрати вуглекислого газу, зростає лужність крові, що призводить до розвитку алкалозу (див. розділ 4). Ці явища можна частково усунути вживанням лимонної кислоти, що й практикують альпіністи.

При опусканні на глибину внаслідок збільшення тиску концентрація газів у крові змінюється. Наприклад, на глибині 40 м нижче рівня моря загальний тиск становить близько 500 кПа і розчинність кисню та азоту в плазмі крові суттєво зростає. При швидкому підніманні водолазів з глибини різке зниження тиску призводить до бурхливого виділення розчинених у крові газів. Утворені бульбашки закупорюють капілярні кровоносні судини (газова емболія), порушують кровопостачання органів, що може спричинити серйозні функціональні розлади. Аналогічні явища спостерігаються при розгерметизації космічних кораблів і скафандрів космонавтів. Тому для попередження *кесонної хвороби* людину з глибини слід піднімати на поверхню повільно.

Це явище враховують і при внутрішньовенному введенні лікарських засобів, не допускаючи попадання повітря у вену.

3. Залежність розчинності газів від наявності у розчині електролітів. Експериментально доведено, що розчинність газів у розчинах електролітів завжди менша, ніж у чистій воді. Наприклад, якщо в 1 дм³ води за температури 0 °С розчиняється 2,2 дм³ хлору, то у розчині з масовою часткою натрій хлориду 26 % розчиняється його тільки 0,2 дм³, що пояснюється зменшенням кількості “вільної” води, оскільки частина її витрачається на гідратацію йонів.

Відомо, що всі біологічні рідини, і зокрема кров, є водними розчинами багатьох неорганічних і органічних речовин, тому розчинність у ній кисню, вуглекислого газу і азоту є меншою, ніж у чистій воді. Так, в 1 дм³ води за температури 37 °С розчиняється 23,7 см³ кисню, а у плазмі крові – 23,0 см³.

Розчинність газів у фізіологічних розчинах і розчинах електролітів вивчав російський фізіолог І. Сеченов. Він довів, що *розчинність газів у розчинах електролітів менша, ніж у чистому розчиннику*. Цю залежність математично виражають рівнянням

$$S = S_0 e^{-kC}, \quad (3.24)$$

де S – розчинність газу в розчині електроліту з концентрацією C (моль/дм³); S_0 – розчинність газу у воді; k – константа, яка залежить від температури і природи компонентів розчину; e – основа натуральних логарифмів.

У логарифмічній формі закон Сеченова можна виразити рівнянням

$$\ln \frac{S_0}{S} = kC. \quad (3.25)$$

Таким чином, *логарифм відношення розчинності газу у чистому розчиннику і розчині електроліту прямо пропорційний концентрації електроліту*.

І. Сеченов зауважив також, що зі збільшенням кількості кисню в крові полегшується віддача кров'ю вуглекислого газу, і, навпаки, при збільшенні тиску вуглекислого газу розчинність кисню в крові зростає.

Отже, на законах Генрі та Сеченова ґрунтуються процеси обміну газів між організмом і довкіллям.

Розчини рідин у рідинах. Усі рідини, залежно від взаємної розчинності, поділяють на: а) практично нерозчинні (ртуть–вода; бензин–вода; олія–вода); б) обмежено розчинні (анілін–вода; бензен–вода; ефір–вода); в) необмежено розчинні (етанол–вода; ацетон–вода; толуен–бензен). У перших двох випадках спостерігається розшарування рідин, а в останньому – утворення гомогенної системи.

Рідини, що не змішуються між собою, утворюють емульсії.

Розчинність обмежено розчинних рідин залежить від температури та тиску. Наприклад, для системи вода–анілін за температури вище 169 °С і за певного тиску спостерігається їх повна взаємна розчинність. Таку температуру називають *верхньою критичною точкою*. Для системи вода–триметиламін за умови зниження температури взаємна розчинність збільшується і за температури нижчої за 12,5 °С (*нижня критична точка*) зникає межа поділу між ними. Для системи нікотин–вода характерне існування і верхньої, і нижньої критичних точок.

Такі рідини можна розділити шляхом *перегонки з водяною паром*, тому що температура кипіння суміші завжди нижча за температуру кипіння чистих компонентів.

Закон розподілу. Екстрагування. Якщо у систему із двох взаємно незмішуваних рідин внести речовину, яка розчиняється в обох рідинах (розчинність у яких різна), то з часом ця речовина розподілиться між двома розчинниками так, що співвідношення її рівноважних концентрацій в обох фазах C_1 і C_2 буде величиною сталою. Це положення було сформульоване Нернстом і відоме як **закон розподілу Нернста**:

$$k_{\text{розп}} = \frac{C_1}{C_2} \quad (3.26)$$

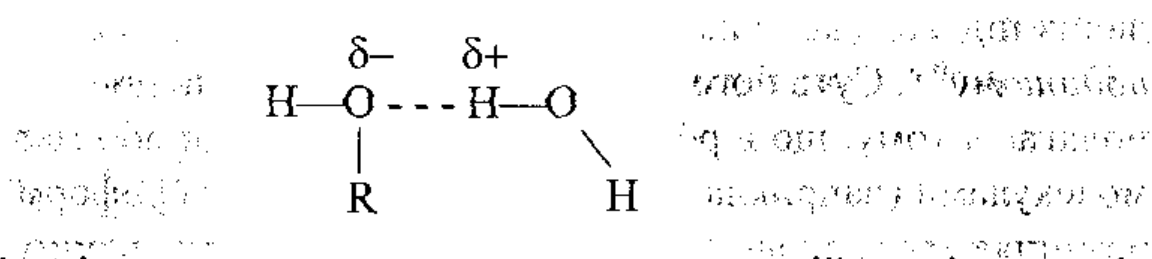
Величину $k_{\text{розп}}$ називають *коефіцієнтом розподілу*.

На законі розподілу ґрунтується *екстрагування* – процес вилучення із розчину одного або кількох розчинених компонентів за допомогою іншого розчинника. Екстрагування відбуватиметься тим повніше, чим більший коефіцієнт розподілу відносно взятого розчинника. Як правило, його проводять багаторазово, використовуючи невеликі

порції розчинника. Процес екстрагування широко використовують у виробництві алкалоїдів, антибіотиків, вітамінів тощо.

Слід зазначити, що на основі закону розподілу пояснюють проникнення речовин крізь клітинні мембрани. Так, водонерозчинні неполярні речовини (жирні кислоти, жири, холестерин тощо) проникають у клітину шляхом розчинення у ліпідному шарі мембрани. Вони важко розчиняються у водному середовищі і їх нагромадження у ліпідному шарі мембран підлягає закону розподілу.

Розчини органічних речовин у воді. Розчинність органічних речовин у воді залежить від будови їх молекул. Наявність у молекулах полярних, тобто гідрофільних груп, які мають значний дипольний момент, зумовлює їх спорідненість з водою. Полярними органічними сполуками є цукри, амінокислоти, нижчі спирти, сечовина тощо. Наприклад, етиловий спирт, молекули якого зв'язані між собою водневими зв'язками, легко розчиняється у воді, тому що розрив водневих зв'язків як між молекулами спирту, так і між молекулами води призводить до утворення міцніших водневих зв'язків між молекулами спирту і води:



Гідрофільність полярних груп зменшується у такій послідовності: карбоксильна $-\text{COOH}$ > гідроксильна $-\text{OH}$ > альдегідна $-\text{CHO}$ > аміногрупа $-\text{NH}_2$ > амідогрупа $-\text{CO}(\text{NH}_2)$ > сульфгідрильна група $-\text{SH}$.

Молекули деяких класів органічних сполук мають дифільну будову (див. розділ 12), тобто містять гідрофільну полярну групу і гідрофобний неполярний залишок. Їх розчинність переважно визначається довжиною гідрофобного вуглеводневого залишку. Чим довший цей залишок, тим більше гідрофобні властивості переважатимуть над гідрофільними і розчинність у воді зменшуватиметься. Тому нижчі представники гомологічних рядів спиртів, карбонових кислот, альдегідів тощо легко розчинні у воді, а при збільшенні їх молярної маси розчинність зменшується.

Розчини твердих речовин у рідинах. Розчинність твердих речовин у рідинах залежить від багатьох чинників: природи розчиненої речовини і розчинника, температури.

1. Вплив природи розчиненої речовини. Усі речовини залежно від коефіцієнта розчинності поділяють на три групи: добре розчинні (р), малорозчинні (м) та практично нерозчинні (н) (див. таблицю розчинності).

Добре розчинними у воді є речовини, у яких коефіцієнт розчинності більше 1 г. До таких речовин належать практично всі солі Натрію, Калію, амонію, всі нітрати, ацетати, більшість хлоридів, бромідів та йодидів (крім відповідних солей Аргентуму, Плюмбуму та Меркурію(I)).

Для *малорозчинних* речовин коефіцієнт розчинності лежить у межах від 0,001 до 1 г. Прикладом малорозчинних речовин у воді є кальцій гідроксид, кальцій сульфат, магній гідроксид, меркурій(II) сульфат тощо.

До *практично нерозчинних* речовин (коефіцієнт розчинності менше 0,001 г) належать усі карбонати і фосфати (крім відповідних солей лужних металів і амонію); сульфідів (крім сульфідів лужних, лужноземельних металів і амонію) тощо. Саме через дуже малу розчинність у воді барій сульфат застосовують у медичній практиці перорально як рентгенконтрастну речовину.

2. Вплив природи розчинника. На основі експериментальних даних підтверджено наведене вище правило: “*подібне розчиняється у подібному*”*. Суть його у світлі сучасних уявлень про будову молекул полягає в тому, що в розчиннику з неполярними або малополярними молекулами (наприклад, бензен, етер, ацетон, хлороформ тощо) легко розчиняються речовини з неполярними або малополярними зв’язками, наприклад, ліпіди, нафтален, і практично не розчиняються сполуки з йонним типом зв’язку. Навпаки, у полярних розчинниках (наприклад, вода, метанол) легко розчиняються сполуки з ковалентним полярним (амоніак, хлороводень тощо) або йонним зв’язком (наприклад, натрій хлорид, калій сульфід). Із зменшенням полярності розчинника розчинність неполярних молекул зростає.

Полярність розчинника характеризують величиною його *діелектричної проникності* (ϵ). Вода і деякі інші рідини (рідкий фтороводень, ціанідна, сульфатна і форміатна кислоти, метанол, особливо формамід) мають велику діелектричну проникність і належать до полярних розчинників ($\epsilon > 30-40$) (табл. 3.3). Для малополярних розчинників (наприклад,

* *similia similibus solventur* (лат.)

ацетон) діелектрична проникність лежить у межах 10–30. Неполлярними розчинниками є анілін, бензен, ефір, хлороформ та інші, у яких $\epsilon < 10$.

Таблиця 3.3.

Значення діелектричної проникності (ϵ) деяких рідин

Рідина	ϵ	Рідина	ϵ
Амоніак (рідкий)	25,0	Кислота сульфатна	84,0
Анілін	7,0	Кислота форміатна	57,9
Ацетон	20,7	Кислота ціанідна	96,0
Бензен	2,3	Кров	85,0
Вода	78,5	Метанол	32,6
Диметилформамід	37,6	Сірковуглець	2,6
Діетиловий етер	4,2	Толуен	2,3
Етанол	25,2	Формаїд	109,5
Етиленгліколь	37,7	Фтороводень (рідкий)	83,6
Кислота ацетатна	6,2	Хлороформ	4,7

3. Вплив температури. Зміна температури по-різному впливає на розчинність твердих речовин. Залежність розчинності твердих речовин від температури виражають кривими розчинності (рис. 3.2).

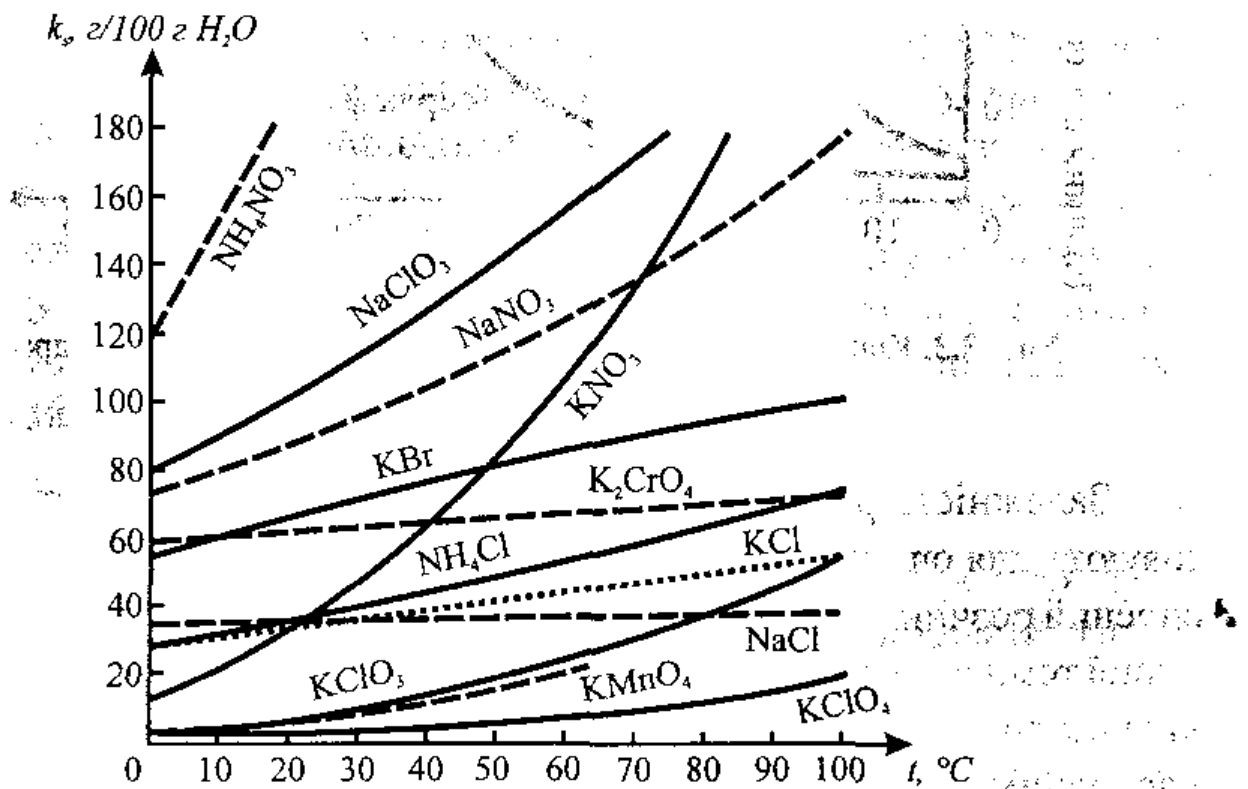


Рис. 3.2. Криві розчинності деяких солей у воді

Аналіз цих кривих показує, що для переважної більшості речовин з підвищенням температури розчинність зростає (наприклад, калій нітрат, калій хлорат, аргентум нітрат, амоній хлорид тощо). Це узгоджується із принципом Ле Шательє, оскільки ентальпія розчинення цих речовин є додатною величиною ($\Delta H > 0$, ендотермічний процес). Розчинність натрій хлориду, калій хромату з підвищенням температури зростає незначно.

Складніший вигляд мають криві розчинності деяких солей, що здатні утворювати гідрати різного складу, зокрема натрій сульфату, натрій тетраборату тощо (рис. 3.3).

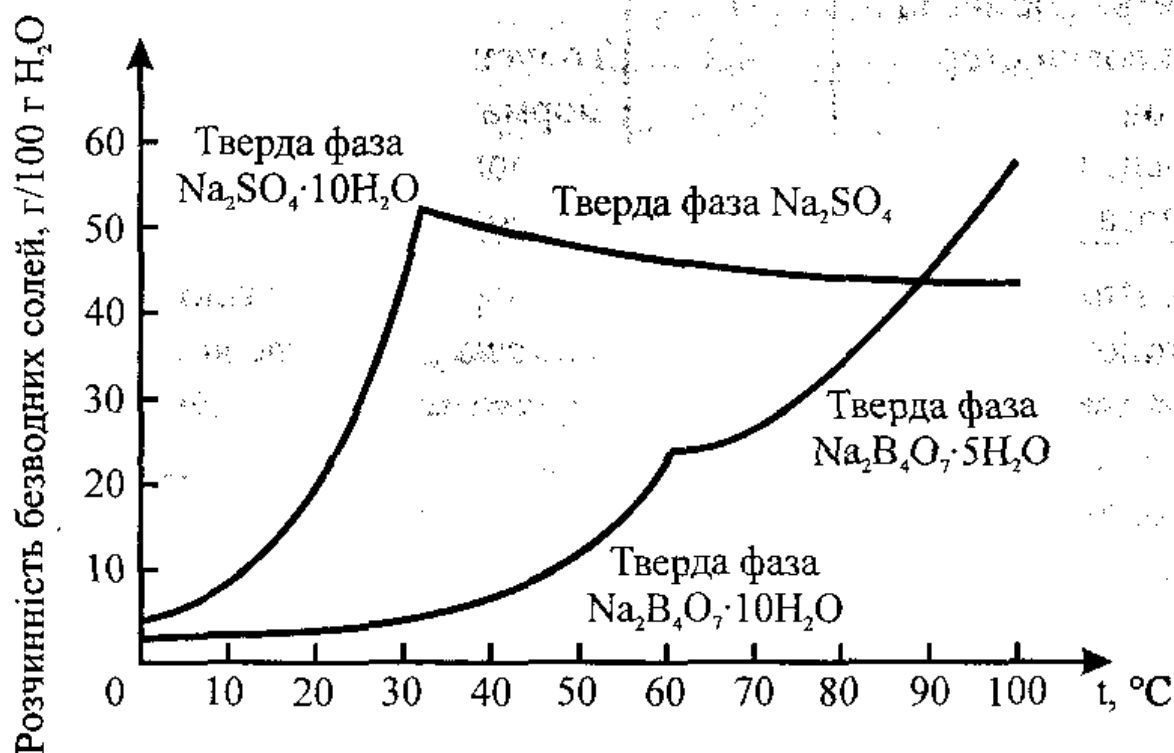


Рис. 3.3. Криві розчинності солей, що утворюють кристалогідрати: глауберової солі й бури

Залежність розчинності речовин від температури часто використовують для очищення речовин *методом перекристалізації*. Якщо насичений розчин речовини, що містить нерозчинні домішки, одержати за вищої температури і охолодити, то більша частина розчиненої речовини викристалізується із розчину, а домішки, відносно яких розчин буде ненасиченим, залишаться у розчиненому стані.

Якщо розчинність речовини незначно залежить від температури (наприклад, натрій хлорид, калій хромат), то її очищення здійснюють шляхом *випарювання* насичених розчинів.

3.6. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ. КРІОМЕТРІЯ ТА ЕБУЛІОМЕТРІЯ

Відомо ряд фізико-хімічних параметрів розведених розчинів нелетких речовин, які залежать тільки від числа частинок у розчині, а не від їх природи, розмірів, форми, маси. Такі властивості розчинів називають *колігативними**. До них належать: зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином; підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником; осмотичний тиск.

Тиск насиченої пари – це тиск тієї частини пари, яка перебуває у рівновазі з рідиною за даної температури. Молекули розчинника A , відриваючись з поверхні, створюють певний тиск або пружність пари над рідиною, який визначається природою розчинника і температурою (див. також розд. 4.2).

Якщо розчинити яку-небудь нелетку тверду речовину B , то в одержаному розчині частина молекул розчинника зв'язується у сольвати із речовиною B і тому кількість молекул розчинника, які переходять за одиницю часу з рідкої фази в стан газу, зменшується. Отже, *тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над розчинником*.

Французький вчений Франсуа-Марі Рауль (1886) експериментально довів, що тиск насиченої пари над розчином нелеткої речовини p прямо пропорційний мольній частці розчинника N_A :

$$p = k N_A \quad (3.27)$$

У чистому розчиннику A мольна частка розчиненої речовини N_B дорівнює нулю, $N_A = 1$, а коефіцієнт пропорційності k дорівнює тиску пари чистого розчинника p_0 :

* від лат. *colligatio* – об'єднання, з'єднання, сполучення, зв'язок

$$k = p_0. \quad (3.28)$$

тому пружність пари над розчинником виражається рівнянням:

$$p = p_0 N_a. \quad (3.28)$$

Розглянемо тепер розчин, у якому розчинено нелетку речовину B , перехід якої у парову фазу неможливий. Враховуючи рівняння (3.8), маємо:

$$N_A = 1 - N_B.$$

Підставивши цей вираз у наведене вище рівняння (3.27) і беручи до уваги рівняння (3.28), одержимо:

$$p = p_0 (1 - N_B).$$

Після відповідних перетворень і враховуючи рівняння (3.7), одержимо математичний вираз *першого закону Рауля*:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_B, \text{ або } \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v_B}{v_A + v_B}, \quad (3.29)$$

який можна сформулювати так: *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткого неелектроліту дорівнює мольній частці розчиненої речовини.*

Для розведених розчинів $v_B \ll v_A$, тому, знехтувавши величиною v_B у знаменнику рівняння (3.29), одержимо інший вираз закону Рауля:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v_B}{v_A}. \quad (3.30)$$

Таким чином, зниження тиску пари над розчином не залежить від температури і природи розчиненої речовини, а лише від числа її частинок у розчині.

Якщо розчинено нелетку речовину B масою m_B (г) з молярною масою M_B у розчиннику A масою m_A (г) з молярною масою M_A , то рівняння (3.30) можна записати так:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{m_B M_A}{m_A M_B} \quad (3.31)$$

Вимірявши експериментально величину зниження тиску пари над розчином з відомою концентрацією, можна обчислити молярну масу розчиненої речовини:

$$M_B = \frac{p_0 m_B M_A}{\Delta p m_A} \quad (3.32)$$

Оскільки у біологічних рідинах розчинником є вода ($M_A = 18$ г/моль), то, використавши молярну концентрацію C_m (рівняння 3.14), одержимо спрощений вираз закону Рауля:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v_B \cdot 18}{m_A} = \frac{C_m \cdot 18}{1000} = 0,018 C_m \quad (3.33)$$

Із закону Рауля випливають два наслідки, пов'язані з підвищенням температури кипіння і зниженням температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником. Їх можна проілюструвати на основі графіка залежності тиску пари від температури (рис. 3.4).

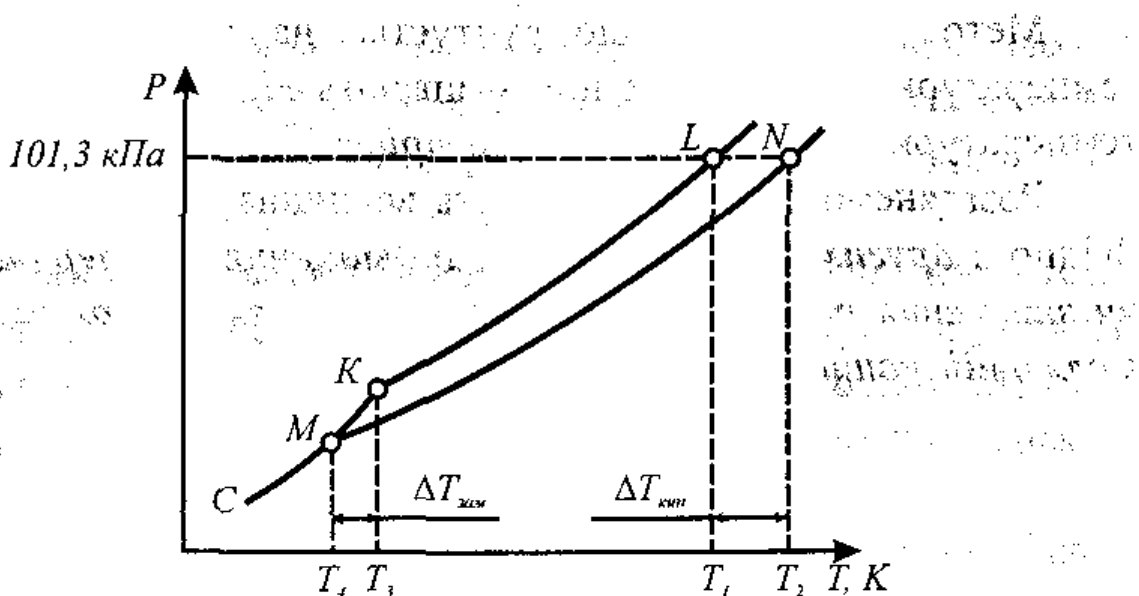


Рис. 3.4. Залежність тиску водяної пари від температури

З підвищенням температури тиск пари зростає як над розчинником (лінія KL), так і над розчином (лінія MN). Крива СК показує зміну тиску пари розчинника над твердою фазою (льодом).

Температура кипіння рідини – це температура, за якої тиск насиченої пари розчинника над рідиною дорівнює атмосферному тиску (на графіку 101,3 кПа). Для цього розчин треба нагріти до вищої температури (T_2), ніж розчинник (T_1). Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника дає підвищення температури кипіння розчину ($\Delta T_{\text{кип}}$):

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_2 - T_1. \quad (3.34)$$

Температура замерзання рідини – це така температура, за якої тиск насиченої пари над рідиною дорівнює тиску пари над твердою фазою. Точки К і М на перетині кривих KL і MN з лінією СК відповідають температурі замерзання розчинника (T_3) і розчину (T_4). Із графіка видно, що розчин замерзає при нижчій температурі порівняно з чистим розчинником. Різниця між температурою замерзання (початку кристалізації) розчинника і розчину дає зниження температури замерзання (депресію температури замерзання) розчину, $\Delta T_{\text{зам}}$:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_3 - T_4. \quad (3.35)$$

Метод дослідження, що ґрунтується на вимірюванні підвищення температури кипіння розчинів, називають *ебуліометрією**, а зниження температури замерзання – *криометрією***.

Розглянемо, від чого залежить величина $\Delta T_{\text{кип}}$ чи $\Delta T_{\text{зам}}$ розчину. Згідно з *другим законом Рауля*, підвищення температури кипіння чи зниження температури замерзання розчину прямо пропорційні молярній концентрації розчину:

$$\Delta T_{\text{кип}} = k_{\text{еб}} C_m, \quad (3.36)$$

* від лат. *ebullio* – закипаю і ...метрія;

** від гр. “*криос*” – холод, лід і ...метрія

$$\Delta T_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} C_{\text{м}} \quad (3.37)$$

Коефіцієнти пропорційності $k_{\text{еб}}$ і $k_{\text{кр}}$ називають відповідно *ебуліометричною* і *кріометричною сталими*. Вони залежать тільки від природи розчинника і не залежать від природи розчиненої речовини (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Кріометричні та ебуліометричні сталі розчинників

Розчинник	Кріометрична стала	Ебуліометрична стала
Анілін	5,87	3,22
Ацетатна кислота	3,90	3,07
Ацетон	2,40	1,50
Бензен	5,10	2,57
Вода	1,86	0,52
Етанол		1,21
Діетиловий етер (ефір)		2,12
Нітробензен	6,90	5,27
Хлороформ	4,90	3,88

Фізичний зміст констант $k_{\text{еб}}$ і $k_{\text{кр}}$ впливає із другого закону Рауля: $\Delta T_{\text{кип.}} = k_{\text{еб}} C_{\text{м}}$, якщо $C_{\text{м}} = 1$ моль/кг; $\Delta T_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} C_{\text{м}}$, якщо $C_{\text{м}} = 1$ моль/кг. Отже, *ебуліометрична стала* – це підвищення температури кипіння одномолярного розчину будь-якого неелектроліту, а *кріометрична стала* – це зниження температури замерзання одномолярного розчину будь-якого неелектроліту.

Обчислення в кріометрії та ебуліометрії. За підвищенням температури кипіння або зниженням температури замерзання розчину можна обчислити: 1) молекулярну масу розчиненої нелеткої речовини; 2) ізотонічний коефіцієнт і ступінь йонізації розчиненого електроліту; 3) осмотичний тиск розчину.

1. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини. Якщо розчинити наважку нелеткої речовини (неелектроліту) B масою m_B (г) з молекулярною масою M_B у розчиннику A масою m_A (г), то молярна концентрація одержаного розчину виражатиметься рівнянням (3.14).

Підставивши цей вираз у рівняння другого закону Рауля (3.36 і 3.37), одержимо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{k_{\text{сб}} m_B 1000}{m_A M_B}; \quad (3.38)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{k_{\text{кр}} m_B 1000}{m_A M_B}. \quad (3.39)$$

З цих рівнянь одержимо вирази (3.40) і (3.41) для обчислення молекулярної маси неелектроліту сбуліометричним або кріометричним методами:

$$M_B = \frac{k_{\text{сб}} m_B 1000}{m_A \Delta T_{\text{кип}}}; \quad (3.40)$$

$$M_B = \frac{k_{\text{кр}} m_B 1000}{m_A \Delta T_{\text{зам}}}. \quad (3.41)$$

Отже, для визначення молекулярної маси неелектроліту необхідно експериментально виміряти температуру кипіння (або замерзання) розчинника і розчину, обчислити підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину і підставити ці значення у наведені формули.

Якщо розчиненою речовиною є електроліт, то, користуючись наведеними формулами, одержимо “уявну” молекулярну масу, яка буде меншою за фактичну в i разів, де i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа. Колігативні властивості розчинів електролітів ми розглядатимемо нижче.

2. Визначення ізотонічного коефіцієнта та ступеня йонізації електроліту. У розчинах електролітів внаслідок дисоціації молекул розчиненої речовини збільшується загальне число частинок (утворюються йони, асоційовані молекули, гідратовані йони, окремі молекули тощо). Відношення числа утворених частинок у розчині N_i до загально-

го числа молекул розчиненого електроліту N_0 називають *ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа* (i):

$$i = \frac{N_i}{N_0} \quad (3.42)$$

Внаслідок процесу дисоціації, усі перелічені вище колігативні властивості розчинів електролітів теж у i разів більші, ніж для розчину неелектроліту однакової молярної концентрації:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{ел}}}{\Delta p_{\text{неел}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. ел}}}{\Delta T_{\text{кип. неел}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам. ел}}}{\Delta T_{\text{зам. неел}}} = \frac{\pi_{\text{ел}}}{\pi_{\text{неел}}} \quad (3.43)$$

Тому формули для обчислення молекулярної маси електроліту ебуліометричним або криометричним методами будуть мати такий вигляд:

$$M_B = i \frac{k_{\text{еб}} m_B 1000}{m_A \Delta T_{\text{кип}}} \quad (3.44)$$

$$M_B = i \frac{k_{\text{кр}} m_B 1000}{m_A \Delta T_{\text{зам}}} \quad (3.45)$$

Величина ізотонічного коефіцієнта залежить від ступеня йонізації електроліту α і числа йонів, на які дисоціює кожна молекула електроліту. Якщо із загального числа взятих молекул N_0 продисоціювало $N_0 \alpha$ молекул, а з кожної молекули утворилось n йонів, то число утворених йонів дорівнюватиме $N_0 \alpha n$. Недисоційованих молекул залишається

$$N_0 - N_0 \alpha = N_0 (1 - \alpha).$$

Тому усіх частинок N_i (молекул та йонів) буде

$$N_0 \alpha n + N_0 (1 - \alpha) = N_0 (\alpha n + 1 - \alpha).$$

Підставивши це значення у формулу (3.42), одержимо вираз, що пов'язує ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа зі ступенем йонізації:

$$i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{N_0(\alpha n + 1 - \alpha)}{N_0} = 1 + \alpha n - \alpha = 1 + \alpha(n - 1). \quad (3.46)$$

Для бінарних електролітів типу NaCl, KBr, LiOH тощо, прийнявши ступінь дисоціації за одиницю, одержимо значення ізотонічного коефіцієнта i , що дорівнює 2. Для електролітів, кожна молекула яких дисоціює на три йони (MgCl_2 , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ тощо), $i = 3$, а для солі $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $i = 5$. Це означає, що експериментальні значення $\Delta T_{\text{кип}}$ або $\Delta T_{\text{зам}}$ для розчинів цих речовин у стільки ж разів більші, ніж обчислені теоретично за другим законом Рауля.

Ступінь йонізації електроліту можна обчислити кріометричним методом, виходячи з виразів (3.43) і (3.46):

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам, експ}}}{\Delta T_{\text{зам, теор}}} = \frac{T_{\text{зам, р-ка}} - T_{\text{зам, р-ну}}}{k_{\text{кр}} C_m} = 1 + \alpha(n - 1).$$

З рівняння (3.46) одержимо, що

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad (3.47)$$

або

$$\alpha = \frac{\Delta T_{\text{зам, експ}} - \Delta T_{\text{зам, теор}}}{\Delta T_{\text{зам, теор}} (n - 1)}. \quad (3.48)$$

Зазначимо, що за підвищенням температури кипіння водно-спиртових сумішей визначають кількісний вміст у них спирту. Проте точнішим і простішим в експериментальному виконанні є кріометричний метод. Його використовують у фармацевтичній практиці для визначення молекулярної маси лікарських речовин.

На основі кріометричних або ебуліометричних вимірювань можна також обчислити осмотичний тиск розчинів.

Що ж таке осмос? Яка відмінність його від дифузії? Ознайомимось із цими процесами, які мають важливе біологічне значення.

3.7. ДИФУЗИЯ ТА ОСМОС. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ. ОСМОМЕТРІЯ

Дифузія – це самочинний процес вирівнювання концентрації речовини у всьому об'ємі розчину, зумовлений тепловим рухом частинок розчиненої речовини і розчинника. Дифузія відбувається із розчину більшої концентрації розчиненої речовини у розчин з меншою концентрацією цієї речовини.

Швидкість дифузії описують **законом Фіка** (1855):

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (3.49)$$

де dm – маса речовини, що дифундує за час $d\tau$ крізь площу перерізом S ; D – коефіцієнт дифузії, який характеризує здатність речовини до дифузії і залежить від температури; dC/dx – градієнт концентрації, тобто зміна концентрації речовини dC , що припадає на одиницю довжини dx у напрямку дифузії. Знак “мінус” показує, що дифузія відбувається у напрямку зменшення концентрації.

Якщо $-dC/dx = 1$; $S=1$; $d\tau = 1$, то $D = dm$. Отже, коефіцієнт дифузії дорівнює кількості речовини, яка дифундує за одиницю часу крізь одиницю площі за градієнту концентрації, що дорівнює одиниці. Розмірність коефіцієнта дифузії D – $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Дифузія відіграє важливу роль у життєдіяльності організмів і є одним із механізмів пасивного перенесення речовин крізь клітинні мембрани. Цей процес описують рівнянням

$$\frac{dm}{dt} = -kS(C_1 - C_2), \quad (3.50)$$

де k – коефіцієнт проникності мембрани з площею S , який залежить від природи мембрани; C_1 і C_2 – концентрації речовини по обидві сторони мембрани.

Але проникнення заряджених частинок (йонів) крізь мембрани залежить не тільки від концентраційного, але й від електричного градієнта мембрани, тобто взагалі відбувається за електрохімічним градієнтом.

У біологічних системах проникнення речовин може відбуватися навіть у напрямку, протилежному градієнту концентрації. При цьому дифундують як нейтральні (молекули, атоми), так і заряджені частинки (йони, електрони), причому дифузія останніх залежить не тільки від різниці їх концентрацій, але й від електричних полів. Саме дифузія йонів є причиною виникнення біопотенціалів.

Осмос. Розглянемо процес дифузії, коли між розчином і розчинником, або на межі двох розчинів різної концентрації, помістити напівпроникну мембрану. *Напівпроникними є перегородки, крізь пори яких проходять тільки молекули розчинника і затримуються частинки розчиненої речовини.* Такі властивості характерні для стінок клітин живих і рослинних організмів (стінок кишок, сечового міхура, шкіри, протоплазми), і штучно виготовлених органічних мембран (плівок із колодію, целофану, желатини). За наявності напівпроникної мембрани відбувається проникнення молекул розчинника у більш концентрований розчин. *Односторонню дифузію молекул розчинника крізь напівпроникну мембрану з розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією, називають осмосом**.

Осмос можна спостерігати у приладі, який називають *осмометром* (рис. 3.5).

Для цього у посудину (2) з напівпроникною мембраною наливають розчин і закривають корком, у який вставлена трубка, з'єднана з манометром (1). Осмометр занурюють у посудину з розчинником (3). У результаті дифузії розчинника із зовнішньої посудини всередину осмометра, рівень рідини в трубці буде підніматись, що створить надлишковий гідростатичний тиск p , який обчислюють за формулою

$$p = h \rho g, \quad (3.51)$$

де h – надлишковий стовп рідини; ρ – густина рідини; g – прискорення сили земного тяжіння.

* із гр. "осмос" означає "тиск", "поштовх"

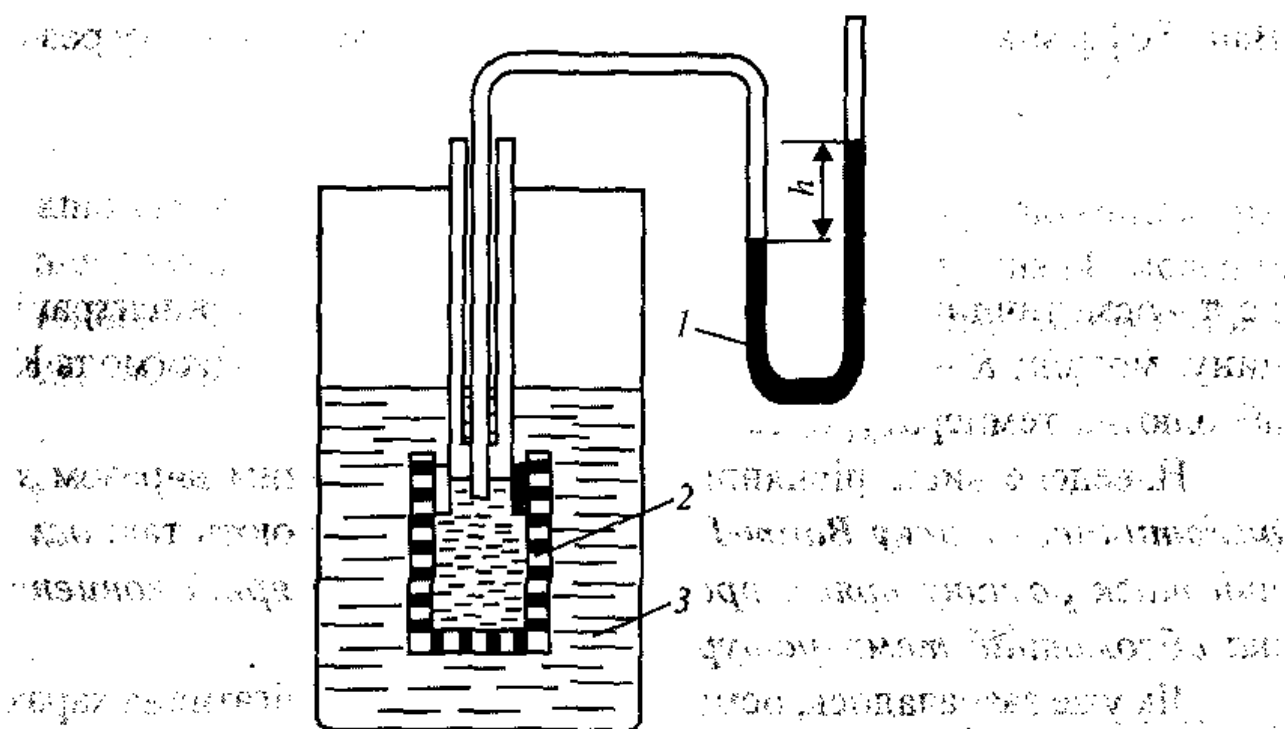


Рис. 3.5. Схема осмометра: 1 – манометр; 2 – посудина з розчином; 3 – посудина з розчинником

Поступово швидкість дифузії і гідростатичний тиск досягнуть таких величин, за яких кількість молекул розчинника, що переміщуються крізь мембрану в посудину (2) та із посудини (2) у посудину (3), вирівняються, тобто настане осмотична рівновага. *Надлишковий гідростатичний тиск у посудині з розчином, при якому встановлюється осмотична рівновага, називають осмотичним тиском.* Величина осмотичного тиску визначається тим зовнішнім тиском, який треба прикласти до розчину, щоб осмос припинився.

Експериментально було доведено, що розведені розчини підлягають законам ідеальних газів. Голландський хімік Я. Вант-Гофф (1887) запропонував для обчислення осмотичного тиску застосувати газові закони: *осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, перебуваючи за тієї ж температури у газоподібному стані і займаючи об'єм, однаковий з об'ємом розчину.* Використовуючи об'єднане рівняння газового стану Менделєєва – Клапейрона:

$$pV = \nu RT = \frac{mRT}{M},$$

Вант-Гофф вивів рівняння для визначення осмотичного тиску розчину π :

$$\pi = \frac{mRT}{MV} = C_M RT, \quad (3.52)$$

де π – осмотичний тиск розчину, кПа; C_M – молярна концентрація розчину, моль/л; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)); T – абсолютна температура, К.

Наведене вище рівняння (3.52) є математичним виразом **закону осмотичного тиску Вант-Гоффа**, який формулюють так: *осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його молярній концентрації та абсолютній температурі.*

Як уже зазначалось, осмотичний тиск – це колігативна характеристика розчину, тобто його величина залежить від сумарного числа частинок у розчині, інакше, *осмотичної концентрації (осмоляльності)*:

$$\pi = C_{\text{осм}} RT. \quad (3.53)$$

Зрозуміло, що для розчинів неелектролітів $C_{\text{осм.}} = C_M$, а для електролітів $C_{\text{осм.}} > C_M$ настільки, наскільки зростає число частинок у розчині внаслідок дисоціації: $C_{\text{осм.}} = i C_M$.

Тому для розведених розчинів електролітів враховують величину ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа і осмотичний тиск обчислюють за рівнянням:

$$\pi = i C_M RT. \quad (3.54)$$

Осмотичний тиск розведених розчинів як неелектролітів, так і електролітів можна обчислити за результатами ебуліометричних або криометричних вимірювань, визначивши осмоляльну концентрацію із другого закону Рауля (3.36 і 3.37):

$$C_{\text{осм}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{k_{\text{еб}}}; \quad (3.55)$$

$$C_{\text{осм}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{k_{\text{кр}}}. \quad (3.56)$$

Якщо знехтувати різницею між моляльною і молярною концентраціями для розведених розчинів, то одержимо формулу для обчислення осмотичного тиску розчинів неелектролітів і електролітів ебуліометричним (3.57) або криометричним (3.58) методами:

$$\pi = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{k_{\text{еб}}} RT; \quad (3.57)$$

$$\pi = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{k_{\text{кр}}} RT. \quad (3.58)$$

Експериментально визначена величина зниження температури замерзання плазми крові людини дорівнює 0,56 К, криометрична стала води дорівнює 1,86. За цими даними можна обчислити осмотичний тиск плазми крові за температури 37 °С:

$$\pi = \frac{0,56}{1,86} 8,314 \cdot 310 = 775,97 \text{ (кПа)}.$$

Метод дослідження, який ґрунтується на вимірюванні осмотичного тиску розчинів, називають *осмометрією*. Ним переважно користуються для обчислення молярної маси речовин (див. формулу 3.52). Вимірявши експериментально осмотичний тиск розчину π , за масою речовини m , що за певної температури T міститься в 1 дм³ розчину, можна обчислити молярну масу розчиненої речовини M_B :

$$M_B = \frac{m}{\pi V} RT. \quad (3.59)$$

На практиці осмометрія є одним із важливих методів визначення молярних мас високомолекулярних сполук.

3.8. БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ОСМОСУ І ОСМОТИЧНОГО ТИСКУ

Відомо, що всі біологічні рідини є водними розчинами багатьох мінеральних і органічних речовин. Вони мають певний осмотичний тиск, який підтримується на відносно сталому рівні. Так, для плазми крові людини цей показник дорівнює 770–821 кПа (7,6–8,1 атм). На відміну від крові, осмотичний тиск сечі і поту коливається у ширших межах. Близько 60 % осмотичного тиску крові створюють наявні у ній йони Na^+ і Cl^- , а значно меншу його частину зумовлюють білки. *Тиск, що створюється високомолекулярними біологічно активними сполуками, називають онкотичним тиском.* Він становить менше 0,5 % від загального осмотичного тиску (3,04–4,05 кПа або 0,03–0,04 атм) і на 80 % визначається альбумінами. Онкотичному тиску належить основна роль у механізмі надходження води у кров із тканинної рідини, тому що низькомолекулярні речовини плазми без перешкод проникають крізь стінки кровоносних капілярів і їх концентрація у крові і тканинній рідині практично однакова. Оскільки онкотичний тиск крові становить близько 4 кПа, а тканинної рідини та лімфи – приблизно 1,33 кПа, то за рахунок цієї різниці тисків вода надходить із лімфи у кров.

Завдяки тому, що стінки клітин мають властивості мембран, розподіл води в тканинах залежить від осмотичного тиску. Зокрема, *стан осмотичної напруженості клітини, зумовлений підвищеним осмотичним тиском, називають тургором.* Він забезпечує пружність та еластичність тканин. У рослин засушливих місцевостей осмотичний тиск високий, а у болотних рослин – порівняно низький.

Швидкість осмотичного перенесення води крізь мембрану можна обчислити за рівнянням

$$\frac{dm}{dt} = k S(\pi_1 - \pi_2), \quad (3.60)$$

де $dm/d\tau$ – кількість води, що проходить крізь мембрану площею S за одиницю часу τ ; π_1 і π_2 – осмотичний тиск розчинів по обидва боки мембрани; k – коефіцієнт проникності.

Вода проникатиме у клітину доти, поки різниця осмотичного тиску між клітиною та середовищем не стане рівна нулю, або поки гідростатичний тиск у клітині, який збільшується в результаті набрякання клітини і розтягнення її оболонки, не зрівноважить осмотичного тиску.

У процесі регуляції осмотичного тиску беруть участь органи виділення, головним чином нирки і потові залози. Завдяки їм вода, що надходить в організм, і продукти метаболізму виводяться із сечею та потом, не спричиняючи суттєвих змін осмотичного тиску.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ізотонічними. Якщо осмотичний тиск одного розчину більший, ніж іншого, то перший розчин є гіпертонічним, а коли навпаки – то гіпотонічним.

Ізотонічність – це одна із вимог, що ставляться до інфузійних розчинів, очних крапель та ін. У клінічній практиці ізотонічними є розчини, осмотичний тиск яких дорівнює осмотичному тиску плазми крові, тобто 7,7–8,1 атм. Це розчини з масовою часткою натрій хлориду 0,85–0,9 % або глюкози – 4,5–5,0 %. Крім того, використовують різні багатокомпонентні фізіологічні розчини, зокрема Рінгера, Рінгера – Локка, Тиреде та ін., які за своїм хімічним складом наближаються до плазми крові (містять йони Натрію, Калію, Кальцію, Магнію, Хлору, гідрогенкарбонат-іони, дигідрогенфосфат-іони, глюкозу). Такі розчини можна вводити внутрішньовенно у досить великих кількостях при втратах крові і плазми. Цікаво, що їх склад подібний до складу морської води.

Зміна осмотичного тиску рідини, що оточує клітину, призводить до порушення в ній водного обміну. У гіпотонічних розчинах спостерігається явище *лізису**, тобто клітини набрякають і руйнуються. Наприклад, якщо еритроцити вмістити в розчин з меншим осмотичним тиском, ніж всередині еритроцита, то вода проникатиме всередину еритроцита і останній набрякає, збільшується в об'ємі і руйнується. *Явище руйнування обо-*

* від гр. *лізіс* – розпад, розчинення

лонки еритроцитів при введенні у плазму крові гіпотонічних розчинів, що супроводжується виходом гемоглобіну в плазму, називають **гемолізом** (утворюється “лакова” кров) (див. рис. 3.6).

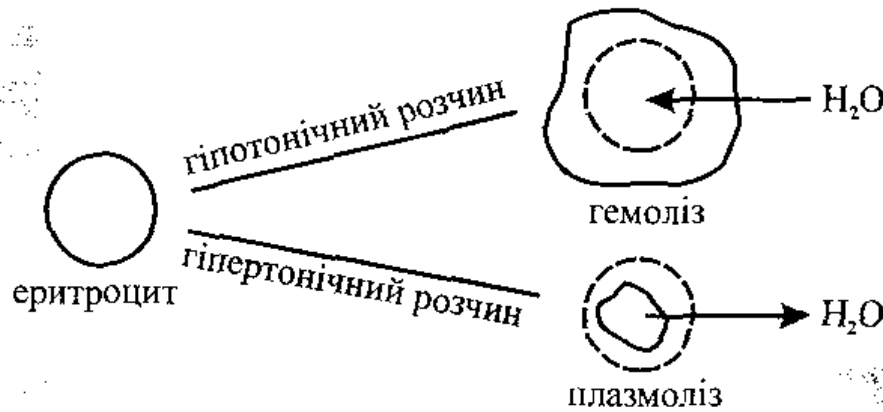


Рис. 3.6. Гемоліз і плазмоліз еритроцитів

Якщо еритроцити вмістити у розчин з більшим осмотичним тиском, ніж всередині еритроцитів, тобто у *гіпертонічний розчин*, то вони втрачають воду, різко зменшуються в об’ємі і зморщуються. Явище зморщування еритроцитів при введенні у плазму крові гіпертонічних розчинів називають **плазмолізом**.

Щоб не порушити осмотичної рівноваги крові, гіпертонічні розчини глюкози (з масовою часткою 20 %, 40 %) вводять у кров внутрішньовенно і дуже повільно, найчастіше крапельним шляхом.

Гіпертонічний розчин натрій хлориду (5–10 %) застосовують у хірургії зовнішньо для очищення гнійних ран. При накладанні марлевих пов’язок, змочених таким розчином, рідина із рани рухається у напрямку розчину з більшим осмотичним тиском і це сприяє очищенню її від гною, мікроорганізмів тощо. Гіпертонічні розчини гіркої солі $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ або глауберової солі $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ застосовують як послаблюючі засоби, тому що внаслідок осмосу відбувається перехід великої кількості води із слизової оболонки у просвіт кишок.

Контрольні запитання

1. Що таке істинний розчин? Якими загальними ознаками характеризують розчини?
2. Які основні положення фізичної теорії розчинів; гідратної теорії розчинів Д. І. Менделєєва? Якими фактами підтверджуються ці теорії?
3. Яка термодинамічна умова самочинного утворення істинного розчину за постійних температури і тиску?
4. Яка властивість розчинника характеризує його здатність йонізувати розчинену речовину?
5. Якими способами виражають кількісний склад розчинів? Що таке концентрація розчину і як її виражають?
6. Яка залежність розчинності газів у рідинах від температури? Чому про початок кипіння води при її нагріванні судять за інтенсивним виділенням бульбашок, що піднімаються з дна посудини?
7. Сформулюйте закон Генрі. Чим пояснити виділення пінистої рідини при відкриванні щільно закупореної пляшки, що містить пиво, квас, фруктові води та інші напої?
8. Які властивості розчинів належать до колігативних і для чого їх використовують?
9. Сформулюйте закони Рауля для розведених розчинів нелетких речовин, напишіть їх математичний вираз.
10. Як за зниженням тиску пари над розчином визначають молекулярну масу розчиненої нелеткої речовини?
11. Чи відрізняються температури замерзання (кипіння) одномолярних розчинів натрій хлориду, глюкози, кальцій нітрату і сахарози? Відповідь обґрунтуйте.
12. Як обчислити молекулярну масу розчиненої речовини неелектроліту за допомогою криометричного та ебуліометричного методів?
13. Який фізичний зміст криометричної та ебуліометричної сталих і від чого залежить їх величина?
14. Чому розчини електролітів не підлягають закону Рауля? Як це впливає на їх колігативні властивості? Поясніть фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта.

15. Вкажіть, який зв'язок між ступенем йонізації та ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа.
16. Яке явище називають осмосом? Що таке осмотичний тиск? Сформулюйте закон Вант-Гоффа і напишіть його математичний вираз для розведених розчинів неелектролітів і електролітів.
17. У якому співвідношенні знаходяться величини осмотичного тиску водних розчинів глюкози і натрій сульфату з концентрацією $0,005 \text{ M}$, якщо ступінь йонізації солі дорівнює одиниці?
18. Поясніть зв'язок між осмотичним тиском розчину і зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином. Виразіть цей зв'язок математично.
19. Як можна обчислити осмотичний тиск розчину за зниженням температури замерзання; за підвищенням температури кипіння?
20. Які розчини називають: а) ізотонічними; б) гіпотонічними; в) гіпертонічними? Наведіть приклади ізотонічних та гіпертонічних розчинів, які застосовують у медичній практиці. У якому з цих розчинів відбувається гемоліз, а в якому – плазмоліз еритроцитів?

Розділ 4

РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

4.1. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ

Усі хімічні сполуки за їх здатністю проводити електричний струм поділяють на електроліти та неелектроліти.

Електроліти – це речовини, які проводять електричний струм як у розплавленому стані, так і в розчинах. До них належать деякі основи та солі, які в твердому стані складаються з йонів, наприклад KCl , NaCl , LiF , CaCl_2 , KOH , NaOH та ін., і речовини, що утворюють йони при розчиненні їх у воді (амоніак, фтороводень, органічні кислоти тощо). У воді електроліти дисоціюють на катіони й аніони, які взаємодіють як з водою, так і між собою.

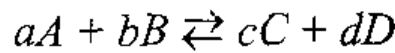
Електроліти відіграють дуже велику роль у життєдіяльності організму, тому що всі фізіологічні рідини (шлунковий сік, плазма крові, позаклітинна, внутрішньоклітинна, спинномозкова рідини, секрет залоз) є розчинами електролітів. З наявністю цих сполук пов'язане певне значення осмотичного тиску та рН середовища біорідин. Електроліти здатні утримувати воду у вигляді гідратів, протидіючи зневодненню організму. Концентрація електролітів у фізіологічних рідинах впливає на розчинність білків, амінокислот та низькомолекулярних сполук.

У плазмі крові вміст катіонів, в основному макроелементів – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , становить у середньому 154 ммоль/л. На неорганічні аніони: Cl^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} та SO_4^{2-} припадає приблизно 133 ммоль/л, а решта 21 ммоль/л – це аніони органічних кислот та макроіони білків (див. табл. 6.2).

Значну роль у функціонуванні організму відіграють також *поліелектроліти*. Поліелектроліти – це білки, які належать до високомолекулярних сполук, здатних до дисоціації у водних розчинах. Наявність у молекулах цих сполук карбоксильної групи $-\text{COOH}$ надає їм кислотних властивостей, а аміногрупи $-\text{NH}_2$ – основних.

Отже, для розуміння багатьох біологічних явищ необхідно знати закономірності, яким підлягають розчини електролітів, вміти кількісно охарактеризувати рівноважні процеси, що відбуваються за умов фізіологічного середовища організму, а саме – електролітичну дисоціацію, реакції протолізу та гідролізу, утворення і розчинення осадів, утворення та руйнування комплексних сполук.

Для будь-якої оборотної хімічної реакції можна записати математичний вираз її константи рівноваги в загальному вигляді:



$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Проте кожний тип рівноважного процесу, який розглядатимемо в даному розділі, характеризується своєю константою рівноваги. Ці константи позначимо так: K_d , K_a , K_b – константи, що характеризують реакції дисоціації і протолізу електролітів, K_f – константа процесу гідролізу, K_s – константа розчинності малорозчинних електролітів, або добуток розчинності (ДР), K_w – йонний добуток води.

4.2. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ СИЛЬНИХ І СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

При вивченні властивостей розчинів різних речовин увагу вчених привернув той факт, що експериментально знайдені значення осмотичного тиску, відносного зниження тиску насиченої пари, підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання деяких речовин

відрізнялися від цих величин, обчислених теоретично. Так, експериментальні значення величин π , $\Delta\rho$, $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$ таких речовин, як глюкоза, сахароза, гліцерин узгоджувались з теоретичними значеннями, визначеними за рівняннями Вант-Гоффа і Рауля (див. розд. 3.6). Для розчинів багатьох кислот, основ і солей спостерігались значні відхилення – теоретичні значення виявились меншими від експериментальних. Це стало підставою для припущення, що молекули неорганічних речовин, які виявляють у розчинах аномальну поведінку, розпадаються під дією розчинника на менші частинки. Таке передбачення уперше висловив шведський фізико-хімік С. Арреніус, який у 1887 р. обґрунтував теорію електролітичної дисоціації.

В основу цієї теорії покладені такі положення:

а) розчинення електроліту супроводжується його розпадом на заряджені частинки – йони, які поділяють на катіони і аніони;

б) дисоціація – це процес оборотний, одночасно з йонізацією відбувається асоціація, або моляризація;

в) йони утворюють з водою нестійкі сполуки, які називають *гідратами*, а з неводними розчинниками – *сольватами*, причому процеси дисоціації та гідратації (сольватації) відбуваються одночасно.

Отже, електролітичною дисоціацією називають розщеплення сполуки на йони внаслідок її взаємодії з розчинником.

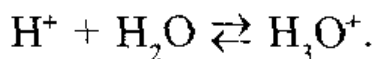
У процесі дисоціації утворюються не вільні йони, а їх комплекси з молекулами води, тобто гідратовані йони типу $[Me(H_2O)_x]^{n+}$, де n – заряд катіона металу, x – відповідне координаційне число. Проте, в рівняннях електролітичної дисоціації для спрощення пишуть переважно символи простих, а не гідратованих йонів.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації С. Арреніуса визначення кислот і основ таке:

кислоти – це електроліти, які дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену H^+ та аніонів кислотного залишку:

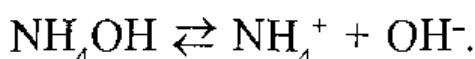
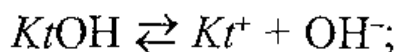


Йони Гідрогену у водному середовищі не існують, бо вони миттєво приєднуються до молекул води (гідратуються) з утворенням йонів гідроксонію H_3O^+ :

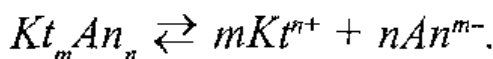


Але для спрощення ми будемо користуватись поняттям “Гідроген-іон” (символ H^+), хоча насправді у водних розчинах таких йонів немає.

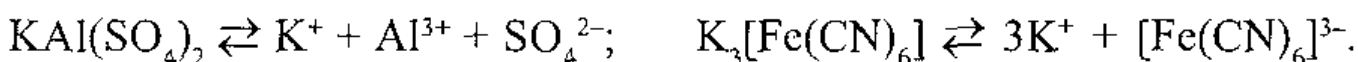
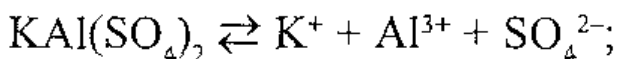
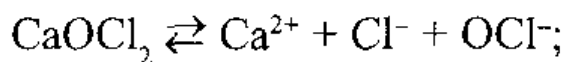
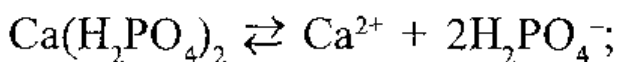
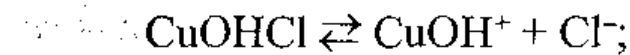
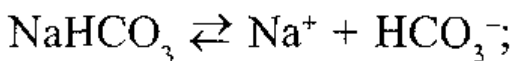
Основи – це електроліти, які в процесі дисоціації утворюють гідроксид-іони OH^- та катіони металу або амонію:



Середні солі дисоціюють на катіони (Kt^{m+}) і аніони (An^{n-}) за рівнянням



Дисоціацію кислих, основних, подвійних, змішаних та комплексних солей розглянемо на таких прикладах, врахувавши тільки перший ступінь дисоціації:



Кількісною характеристикою процесу електролітичної дисоціації є ступінь дисоціації α та константа дисоціації K_d .

Ступенем дисоціації електроліту називають відношення числа молекул, що продисоціювали, до загального числа молекул електроліту:

$$\alpha = n/N, \text{ або } \alpha = C_{\text{дис}} / C_0, \quad (4.1)$$

де n – число дисоційованих молекул, N – загальне число молекул електроліту, $C_{\text{дис}}$ і C_0 – концентрація молекул, що розпались на йони, і вихідна концентрація електроліту (моль/дм³).

Ступінь дисоціації виражають у частках одиниці або у відсотках. Він змінюється у межах $0 < \alpha < 1$ і залежить від природи електроліту та розчинника, концентрації речовини та температури. Тому порівню-

вати електроліти за величиною ступеня дисоціації можна тільки за однакової концентрації і температури. У розчинах з концентрацією 0,01–0,1 моль-екв/дм³ за значенням ступеня дисоціації розрізняють:

- *сильні електроліти* – $\alpha > 0,3$ (30 %),
- *електроліти середньої сили* – $0,3 > \alpha > 0,03$,
- *слабкі електроліти* – $\alpha < 0,03$ (3 %).

Електроліти середньої сили здебільшого відносять до слабких, наприклад HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та ін.

За величиною ступеня дисоціації всі електроліти можна віднести до певної групи, а також визначити концентрацію йонів у розчині:

$$C_{\text{йон}} = C_{\text{ел}} \alpha n, \quad (4.2)$$

де $C_{\text{йон}}$ і $C_{\text{ел}}$ – концентрація йонів і електроліту (моль/дм³), n – число йонів, утворених за сумарним рівнянням електролітичної дисоціації.

Сильні електроліти. До них належать сильні кислоти HClO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_3 , HBrO_3 , H_2SO_4 (за першим ступенем дисоціації), основи лужних і лужноземельних металів та переважна більшість розчинних у воді солей.

Розчини сильних електролітів за фізико-хімічними властивостями відрізняються від розчинів слабких електролітів. Створюючи теорію електролітичної дисоціації, С. Арреніус вважав, що різниця між ними полягає лише у різному значенні ступеня дисоціації. Проте експериментальні дані (вимірювання теплот нейтралізації, вивчення спектрів вбирання світла тощо) доводили, що в розчинах сильних електролітів усі молекули розпадаються на йони. Водночас результати вимірювання електропровідності не відповідали уявленням про їх повну дисоціацію, бо насправді одержували дещо менші значення ступеня дисоціації. Тому в теорію сильних електролітів ввели поняття про *уявний ступінь дисоціації* та *ізотонічний коефіцієнт*.

Ізотонічний коефіцієнт – це відношення відповідних експериментальних значень величин π , Δp , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$ до теоретично обчислених:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{експ}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{експ}}}{\Delta T_{\text{теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}} \quad (4.3)$$

Як правило, ізотонічний коефіцієнт більший за одиницю і показує, у скільки разів число частинок (недисоційованих молекул та утворених йонів) у розчині електроліту більше, ніж у розчині неелектроліту, за умови їх однакової молярної концентрації. Реальну концентрацію всіх частинок у розчині називають *осмотичною, або осмомолярною концентрацією* (див. с. 122).

Ізотонічний коефіцієнт i пов'язаний зі ступенем дисоціації електроліту α таким співвідношенням:

$$\alpha = 1 + \alpha(n-1), \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad (4.4)$$

Пояснення суперечливих даних стосовно поведінки сильних електролітів дає теорія П. Дебая і Г. Хюккеля (1923 р.), згідно з якою особливості сильних електролітів зумовлені міжйонною взаємодією за рахунок електростатичних сил. У результаті кожен йон у розчині утворює навколо себе оболонку з йонів протилежного заряду, так звану *йонну атмосферу*. Зниження рухливості йонів пояснюють тим, що йонна атмосфера під дією електричного поля рухається у зворотному напрямку, отже, йон під впливом руху протилежно заряджених частинок відтягується назад.

Йонна атмосфера, що існує навколо кожного йона, під час руху в електричному полі весь час змінюється. Після виходу з неї йона вона розпадається, а потім знову відновлюється, але вже з інших йонів. Електростатична взаємодія йона з йонною атмосферою впливає на термодинамічні і кінетичні властивості електроліту. Ефект цієї взаємодії залежить від радіуса йонної атмосфери та йонної сили розчину, яку позначають I і визначають за формулою:

$$I = 1/2(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2), \quad (4.5)$$

де C_1, C_2, C_n – концентрації відповідних йонів, Z_1, Z_2, Z_n – їх заряди.

Йонна сила є важливою характеристикою розчинів електролітів, насамперед тих, що використовуються як кровозамінники; їх йонна сила має дорівнювати йонній силі плазми крові, тобто 0,15 моль/дм³. У біохі-

мічних дослідженнях, змінюючи йонну силу розчинів, збільшують або зменшують розчинність білків та амінокислот, що використовується для їх розділення на фракції.

Для характеристики розчинів сильних електролітів замість концентрації йонів користуються їх активністю. Це поняття було введено в хімію Г. Льюїсом у 1907 р.

Активність йонів – це їх ефективна, або умовна концентрація, яка виявляє себе за конкретних фізико-хімічних умов. Вона дещо відрізняється від аналітичної концентрації йонів, обчисленої за рівнянням (4.2). Якщо в це рівняння замість концентрації підставити активність, то воно буде справедливим за будь-яких концентрацій електроліту.

Активність йона пропорційна його концентрації:

$$a_{\text{йон}} = fC, \quad (4.6)$$

де $a_{\text{йон}}$ – активність йона; f – коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності враховує сили міжйонної взаємодії в розчині. Здебільшого він менший за одиницю і тільки в дуже розбавлених розчинах $f = 1$, у такому разі $a = C$.

У розбавлених розчинах сильних електролітів логарифм коефіцієнта активності обернено пропорційний кореню квадратному з йонної сили:

$$\lg f = -A\sqrt{I}, \quad (4.7)$$

де A – стала величина, яка залежить від заряду йонів, температури та діелектричної проникності розчину.

Для бінарних електролітів за температури 298 К формула (4.7) набуває такого вигляду:

$$\lg f = -0,5Z^2\sqrt{I}. \quad (4.8)$$

Слабкі електроліти. У розчинах слабких електролітів дію силового поля частинок можна не враховувати. Оскільки їх дисоціація є оборотним процесом, то вона підлягає закону дії мас і характеризується константою рівноваги. Як приклад розглянемо дисоціацію одноосновних кислот типу HCN, HOCl, які у загальному вигляді записуємо HA_n :



Математичний вираз константи рівноваги процесу дисоціації має такий вигляд:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}.$$

Якщо початкова концентрація електроліту дорівнює C (моль/дм³), а ступінь його дисоціації α , то концентрація недисоційованих молекул буде становити $C - C\alpha$, або $C(1 - \alpha)$, а концентрація йонів, що утворились під час дисоціації, – αC .

Підставивши наведені величини у рівняння константи дисоціації, дістанемо:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha C \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (4.9)$$

Це рівняння є математичним виразом **закону розбавлення В. Оствальда** для бінарних електролітів. Для слабких електролітів, у розчинах яких $\alpha < 1\%$, це рівняння спрощують і записують так:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C, \quad (4.10)$$

звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}. \quad (4.11)$$

З рівняння (4.11) видно, що ступінь електролітичної дисоціації при розбавлянні розчину зростає, оскільки це сприяє дисоціації електролітів.

Константу рівноваги процесу дисоціації електроліту називають **константою дисоціації**. Вона є кількісною мірою сили електроліту і характеризує його здатність до йонізації. Чим більше значення константи дисоціації $K_{\text{д}}$, тим сильніший електроліт, і навпаки.

Використовуючи значення констант дисоціації, можна класифікувати кислоти й основи за їх силою (табл. 4.1).

Таблиця 4.1.

Зв'язок константи дисоціації з силою електролітів

Оцінка сили кислот (основ)	Значення константи дисоціації K_d	Приклад електроліту
Сильні	$>1,0$	$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{KOH}$
Середньої сили	$1,0 - 10^{-4}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{HNO}_2$
Слабкі	$10^{-4} - 10^{-10}$	$\text{HOCl}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{NH}_4\text{OH}$
Дуже слабкі	$<10^{-10}$	$\text{HAlO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$

Важливо, що константа електролітичної дисоціації є сталою величиною для даного електроліту. Вона залежить від температури і, на відміну від ступеня дисоціації, не залежить від концентрації електроліту в розчині. Значення цих величин для деяких слабких електролітів наводимо у табл. 4.4.

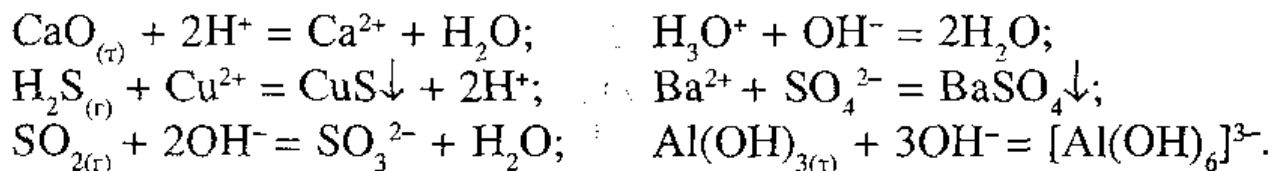
Багатоосновні кислоти, багатокислотні основи, кислі й основні солі дисоціюють ступінчасто і кожний ступінь дисоціації характеризується певним значенням константи дисоціації, які відповідно позначають K_1, K_2, K_3 . Сумарна константа дисоціації $K_{\text{заг}}$ дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{заг}} = K_1 K_2 K_3. \quad (4.12)$$

Здебільшого, перші константи дисоціації багатоосновних кислот у 10^5 разів більші за другі, а другі відповідно більші за треті, тобто $K_1 > K_2 > K_3$.

Ступінчасто дисоціюють і основи багатовалентних металів, наприклад: $\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3$ та ін. Цей процес також характеризується кількома значеннями констант йонізації.

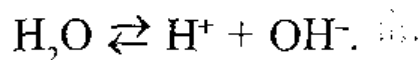
Зазначимо, що в розчинах електролітів хімічні реакції переважно зводяться до взаємодії між певними йонами. Тому рівняння реакцій доцільно записувати в йонно-молекулярній формі, наприклад:



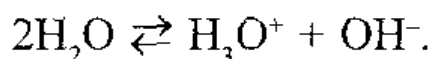
Формули малорозчинних електролітів, твердих речовин, газів та слабких електролітів записують у молекулярній формі.

4.3. ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ. КІЛЬКІСНА МІРА КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА

Чиста вода належить до слабких електролітів. Вона погано проводить електричний струм. За температури 25 °С константа дисоціації води дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Це означає, що дисоціює незначне число молекул води (із 550 млн молекул розпадається на йони тільки одна):



Оскільки наведене спрощене рівняння не відображає суті процесу дисоціації, ми скористаємось рівнянням автопротолізу води (див. розд. 4.4):



Запишемо математичний вираз константи рівноваги цього процесу:

$$K_p = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Концентрацію недисоційованих молекул води можна вважати постійною величиною, яка дорівнює 55,56 моль/дм³, оскільки

$$v = m / M = 1000 / 18 = 55,56 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Підставивши значення константи автопротолізу і концентрації недисоційованих молекул води у наведене вище рівняння константи рівноваги, дістанемо:

$$K_p [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} (55,56)^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}.$$

Якщо $K_p[\text{H}_2\text{O}]^2$ позначити K_w , то одержимо

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-],$$

де K_w – йонний добуток води.

За температури 25 °С йонний добуток води дорівнює 10^{-14} .

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}.$$

Концентрації гідроксоній- та гідроксид-іонів за цих умов будуть однакові і становитимуть 10^{-7} моль/дм³:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \quad (4.13)$$

З рівняння (4.13) можна обчислити концентрацію іонів H_3O^+ або OH^- , якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] \text{ або } [\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4.14)$$

Концентрація іонів H_3O^+ , або $[\text{H}^+]$ характеризує кислотність середовища, яку для зручності виражають значенням р-функції, тобто *водневим показником*, або точніше, *показником іонів Гідрогену*, який позначають рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg[\text{H}^+]. \quad (4.15)$$

Отже, рН – це від'ємний десятковий логарифм молярної концентрації іонів гідроксонію.

Аналогічно визначають рОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad (4.16)$$

який називають *гідроксильним показником*.

Прологарифмувавши вираз (4.13), одержимо:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (4.17)$$

За відомим значенням рН можна оцінити кислотність будь-якого розчину (табл. 4.2).

Таблиця 4.2.

Характеристика кислотності середовища за величиною рН

Інтервал рН	Характеристика середовища	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³
0 – 3	Сильнокислотне	$10^{-1} - 10^{-3}$
4 – 6	Слабокислотне	$10^{-4} - 10^{-6}$
7	Нейтральне	10^{-7}
8 – 10	Слабколужне	$10^{-8} - 10^{-10}$
11 – 14	Сильнолужне	$10^{-11} - 10^{-14}$

Зазначимо, що рН середовища переважно змінюється в інтервалі від 0 до 14. Проте в розчинах сильних кислот, в яких $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1$ моль/дм³, рН буде мати від'ємне значення, а в розчинах сильних основ, у яких $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-14}$ моль/дм³, – значення рН буде більше, ніж 14.

Водневий показник розчинів сильних і слабких електролітів можна обчислити теоретично, якщо відома концентрація йонів Гідрогену або гідроксид-іонів, або визначити експериментально за допомогою приладів, які називають рН-метрами. Для приблизної оцінки рН розчинів використовують кислотно-основні індикатори (див. розд. 8.5).

Якщо вимірювання рН проводити за температури тіла людини, тобто 36,6 °С, то

$$\text{pH} + \text{pOH} = 13,6.$$

Тому в даному разі кислотними вважають фізіологічні розчини з рН < 6,8, а лужними – з рН > 6,8.

Величина рН є важливою характеристикою всіх фізіологічних рідин, від значення якої залежить функція клітин, тканин, органів і організму людини в цілому. Шлунковий сік, кров, слина, сік підшлункової залози та інші рідини характеризуються певним значенням рН (табл. 4.3), яке в нормі може змінюватися у вузькому інтервалі. Відхилення значення рН

від норми призводить до виникнення патологічних станів організму, оскільки йони Гідроксонію і гідроксид-іони визначають структуру та біологічні функції білків, нуклеїнових кислот, активність ферментів та інших клітинних компонентів організму.

Таблиця. 4.3.

Значення рН деяких фізіологічних рідин організму

Середовище	Значення рН	Можливі коливання
Шлунковий сік	1,65	0,9 – 2,0
Сеча	5,8	5,0 – 6,5
Слина	6,75	5,6 – 7,9
Жовч	7,35	6,2 – 8,5
Плазма крові	7,36	7,25 – 7,44
Спинномозкова рідина	7,6	7,35 – 7,80
Сік підшлункової залози	8,8	8,6 – 9,0

Однією з характеристик функціонального стану слизової шлунка є кислотність шлункового соку, яку визначають методом нейтралізації (див. розд. 8.5).

Зазначимо також, що від значення рН середовища залежить фармакологічна дія деяких лікарських препаратів. Тому препарати, що руйнуються під дією кислоти шлункового соку, вміщують у капсули, які розчиняються тільки у слабколужному середовищі кишківника.

Обчислення рН розчинів кислот і основ. Метод обчислення значення рН розчинів кислот і основ залежить від того, до якої групи електролітів (за здатністю їх до дисоціації) належить ця речовина. Розглянемо кілька простіших випадків, коли кислоти й основи дисоціюють в одну стадію.

1. *Сильні електроліти в розбавлених водних розчинах* дисоціюють повністю, тому в розчині одноосновної кислоти HAn концентрація йонів гідроксонію буде дорівнювати концентрації кислоти:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HAn}}; \\ \text{pH} &= -\lg C_{\text{HAn}}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Концентрацію гідроксильних йонів у розчинах основ обчислюють аналогічно:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{\text{осн}}; \\ \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн}}; \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

У разі концентрованих розчинів сильних електролітів при обчисленні pH і pOH замість концентрації йонів H_3O^+ та OH^- використовують їхню активність:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg f_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{H}_3\text{O}^+}; \quad (4.20)$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg f_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-}. \quad (4.21)$$

2. У розбавлених розчинах слабких кислот для визначення концентрації йонів гідроксонію використовують формулу

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{HAc}}}. \quad (4.22)$$

Щоб виразити кислотність середовища в одиницях pH, одержаний вираз прологарифмуємо і, помноживши обидві частини рівняння на -1 , дістанемо:

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{д}} - \lg C_{\text{HAc}}). \quad (4.23)$$

Аналогічно можна одержати рівняння для обчислення pH розбавлених розчинів слабких основ:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{осн}}}; \quad (4.24)$$

$$\text{pH} = 14 - 1/2(\text{p}K_{\text{д}} + \lg C_{\text{осн}}). \quad (4.25)$$

При визначенні pH середовища дуже розбавлених розчинів кислот і основ треба враховувати концентрацію йонів H_3O^+ , які утворюються в

процесі йонізації води. Оскільки вода є дуже слабким електролітом, то такі обчислення практичного значення для біохімії не мають.

4.4. ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ

Йонна теорія С. Арреніуса. Згідно з теорією електролітичної дисоціації, загальні властивості кислот зумовлені наявністю в розчинах гідроген-іонів, а основ – гідроксид-іонів.

Для кількісної оцінки процесу дисоціації слабких кислот і основ використовують константу дисоціації K_d . Запишемо для прикладу математичний вираз константи дисоціації ціанідної кислоти:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Значення K_d ціанідної кислоти дорівнює $7,9 \cdot 10^{-10}$ (див. табл. 4.4). Ця константа за значенням відповідає константі кислотності K_a , яку розглядатимемо нижче.

Для спрощення замість K_d часто використовують р-функцію, тобто від'ємний десятковий логарифм константи дисоціації, так званий *показник константи* pK_d :

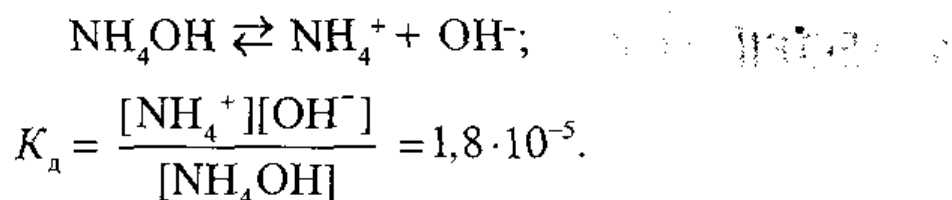
$$pK_d = -\lg K_d \quad (4.26)$$

Цей показник для ціанідної кислоти дорівнює 9,1, оскільки

$$pK_d = -\lg 7,9 \cdot 10^{-10} = 9,1.$$

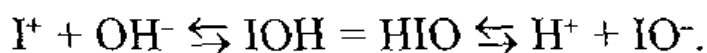
Для слабких кислот значення pK_d є додатними величинами. Причому, якщо, наприклад, pK_d ацетатної кислоти дорівнює 4,75, а ціанідної – 9,1, то перша кислота сильніша за другу.

Вираз константи дисоціації основи виводимо, як і в попередньому випадку, з рівняння електролітичної дисоціації. Наприклад, запишемо математичний вираз K_d амоній гідроксиду:



Сила основ також зростає зі збільшенням величини K_d і зменшується зі зростанням значення pK_d .

В окрему групу хімічних сполук входять *амфотерні електроліти*, тобто сполуки, які можуть дисоціювати як кислоти і як основи. Такі властивості речовин пов'язують з величиною електронегативності елемента E і атома H в гідроксидах типу $E(\text{OH})_n$. Наприклад, у гіпойодитній кислоті НІО відносна електронегативність Йоду дорівнює 2,2, а Гідрогену – 2,1. Отже, НІО може дисоціювати і як кислота, і як основа:



Типові амфотерні властивості виявляють гідроксиди елементів, що містяться у періодичній системі елементів приблизно по діагоналі від Берилію до Астату, наприклад $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ та ін. Дисоціація цинк гідроксиду як амфоліту розглядається в розд. 6.2.

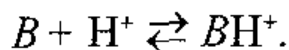
Йонна теорія кислот і основ обмежується застосуванням її для водних розчинів, але часто виникає потреба у проведенні хімічних реакцій у неводних розчинниках (амоніак, ацетатна кислота, фтороводень та ін). У цих випадках на основі теорії Арреніуса не можна пояснити кислотні й основні властивості багатьох органічних сполук, наприклад, амінів, амідів, амінокислот тощо. Враховуючи ці обмеження, йонну теорію використовують менше.

Протонна (протолітична) теорія кислот і основ. У 1923 р. датський вчений Й. Бренстед і англійський хімік Т. Лоурі запропонували протонну (протолітичну) теорію, на основі якої кислотно-основні властивості речовин пояснюють за відношенням їх до протона.

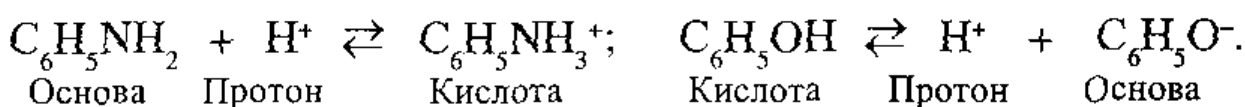
Кислотою називають сполуку, що віддає протони, тобто є донором протонів:



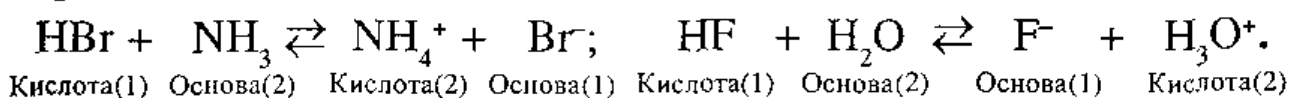
Основою називають сполуку, що приєднує протони, тобто є акцептором протонів:



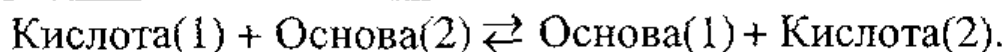
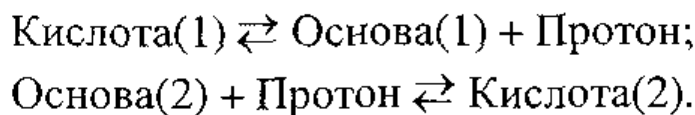
Це ілюструють такі конкретні приклади:



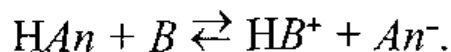
Згідно з цією теорією, у результаті кислотно-основної взаємодії утворюються нова кислота й нова основа, наприклад:



У загальному вигляді цю взаємодію можна записати так:



Отже, взаємодія між кислотою й основою зводиться до переходу протона від кислоти до основи:

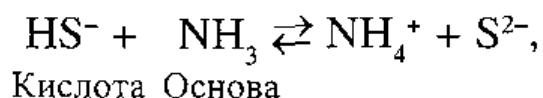


Внаслідок цього кислота (1) перетворюється на основу (1), а основа (2) – на кислоту (2). Ці пари (кислота – основа) називають поєднаними (спряженими).

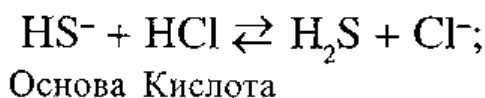
Згідно з теорією Бренстеда – Лоурі, кислоти й основи називають протолітами, а реакції, що відбуваються з перенесенням протонів, – протолітичними.

Речовини, що виявляють двоякі властивості – і віддають, і приєднують протони, – відносять до амфолітів. До них належить вода H_2O ,

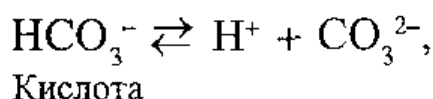
деякі йони (HCO_3^- , HS^- , H_2PO_4^-) тощо. Властивості амфолітів ілюструють такі приклади:



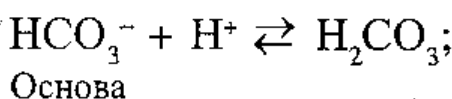
Кислота Основа



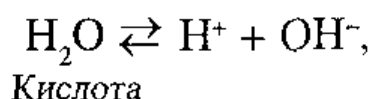
Основа Кислота



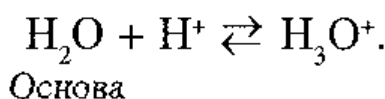
Кислота



Основа

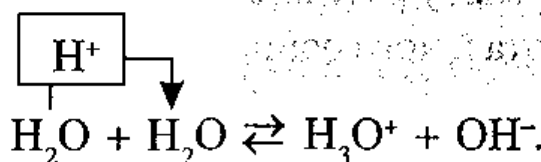


Кислота

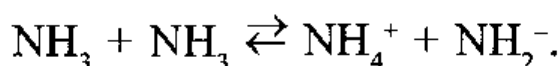


Основа

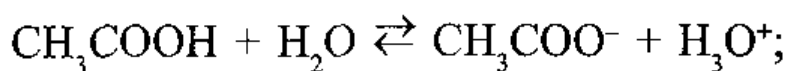
Згідно з протолітичною теорією, вода є амфолітом, що пов'язано з її автопротолізом, оскільки одна молекула води виступає донором протонів, а інша – акцептором:



Аналогічно можна записати реакцію автопротолізу амоніаку:



Протолітичні реакції є оборотними і характеризуються константами рівноваги, які називають *константами кислотності** K_a або *константами основності*** K_b . Перша константа характеризує поєднану пару HA/A^- відносно пари $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, наприклад:



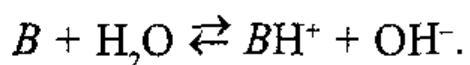
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}; \quad (4.27)$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,75 = 4,76.$$

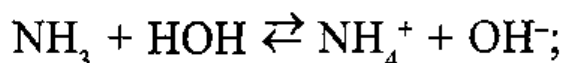
* індекс a від англ. *acid* – кислота

** індекс b від англ. *base* – основа

Константа основності K_b характеризує рівновагу протолітичної реакції типу:



Наприклад:

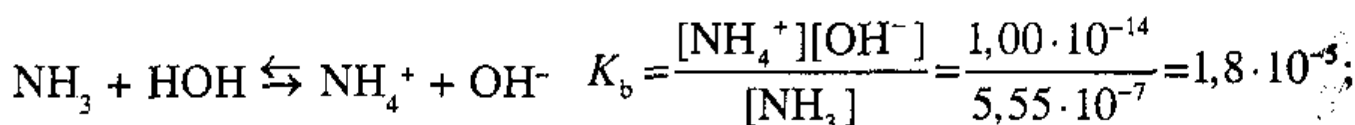
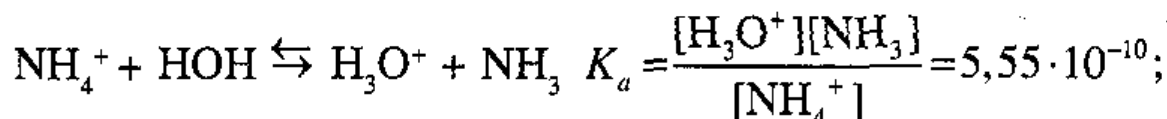


$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad (4.28)$$

$$pK_b = -\lg K_b = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74;$$

$$pK_a = 14 - pK_b = 14 - 4,74 = 9,26.$$

Константи кислотності та основності, як і концентрації іонів H_3O^+ і OH^- , пов'язані між собою:



$$K_a K_b = 5,55 \cdot 10^{-10} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,0 \cdot 10^{-14};$$

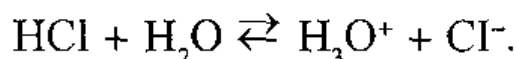
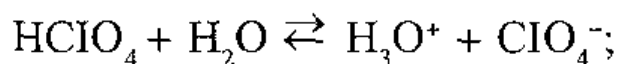
$$K_a K_b = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}. \quad (4.29)$$

Прологарифмувавши цей вираз і помноживши його на (-1), дістаємо:

$$pK_a + pK_b = 14. \quad (4.30)$$

За значеннями K_a і pK_a можна оцінити силу поєднаних кислот і основ. Наприклад, поєднана пара HCO_3^-/CO_3^{2-} є слабкою кислотою ($pK_a = 10,4$), але сильною основою ($pK_b = 3,6$), тобто йон HCO_3^- легше приєднує протон, ніж віддає його.

Дуже сильні кислоти, зокрема HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , мають таку ж силу, як і катіон гідроксонію H_3O^+ ($\text{p}K_a = -1,74$), який утворюється в процесі реакції протолізу:



Таблиця 4.4.

Константи дисоціації K_a деяких слабких електrolітів
за температури 25 °C

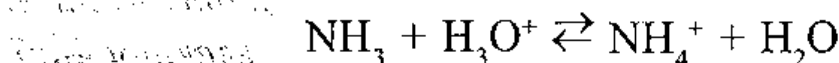
Назва кислоти	Формула	K_1	K_2, K_3
Амоній-йон	NH_4^+	$5,55 \cdot 10^{-10}$	
Ацетатна кислота	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	
Бензенкарбонова кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	
Гіпохлоритна кислота	HOCl	$5,0 \cdot 10^{-8}$	
Дихлорацетатна кислота	CHCl_2COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	
Карбонатна кислота	H_2CO_3	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$
Лактатна кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOOH}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	
Нітритна кислота	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	
Оксалатна кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Ортоборатна кислота	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Ортофосфатна кислота	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Гідроген пероксид	H_2O_2	$2,6 \cdot 10^{-12}$	
Сульфатна кислота	H_2SO_4	сильна	$1,02 \cdot 10^{-2}$
Сульфитна кислота	H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Сульфідна кислота	H_2S	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Тартратна кислота	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Тіосульфатна кислота	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Трихлорацетатна кислота	CCl_3COOH	3	
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	
Форміатна кислота	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	
Фторидна кислота	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	
Хлорацетатна кислота	CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
Ціанідна кислота	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	

Дуже слабкі органічні кислоти, крім карбонових, наприклад, спирти, феноли, тіоли, аміди, вуглеводні та ін., виявляють низьку кислотність ($pK_a \gg 15$), яку навіть не можна виявити за допомогою кислотно-основних індикаторів. Зокрема, ацетилен характеризується таким показником кислотності:

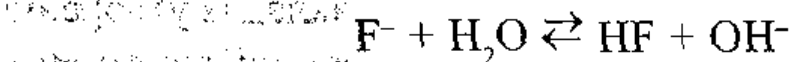


Важливим питанням теорії рівноважних кислотно-основних процесів є встановлення напрямку їх перебігу. Як правило, напрямок цих реакцій визначається конкуренцією кислот, які беруть участь у реакції.

Протолітичні реакції відбуваються у напрямку утворення слабкіших протолітів. Наприклад, рівновага реакції

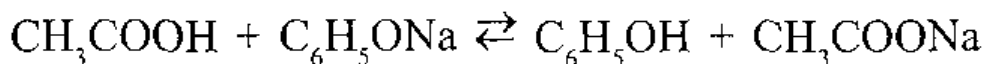


зміщена вправо, оскільки в результаті реакції утворюється слабкіший електроліт – вода. У реакції



рівновага практично повністю зміщена вліво, тому що вода є слабкішим електролітом, ніж фторидна кислота.

При взаємодії ацетатної кислоти з натрій фенолятом



конкурують дві кислоти – ацетатна ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4,75$) і фенол ($K_a = 1 \cdot 10^{-10}$, $pK_a = 10$). Рівновага цієї реакції зміщена вправо, оскільки фенол є слабкішою кислотою, ніж ацетатна кислота.

Таким чином, протонна теорія є більш загальною і сучаснішою теорією кислот і основ. На її основі вдалось пояснити і систематизувати ряд хімічних процесів, зокрема реакції нейтралізації та гідролізу солей.

Наприклад, реакція нейтралізації сильної кислоти сильною основою у водному розчині включає такі процеси:

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	протоліз
$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	йонізація (дисоціація)
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	нейтралізація

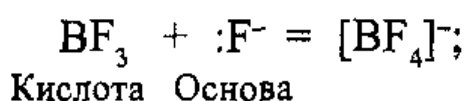
Проте й протолітична теорія не пояснює кислотно-основні властивості тих сполук, що не взаємодіють з протонами. У зв'язку з цим була створена ще одна теорія, яку називають електронною теорією кислот і основ.

Електронна теорія кислот і основ була сформульована на основі електронної будови молекул американським фізико-хіміком Г. Льюїсом у 1926 р. Згідно з цією теорією:

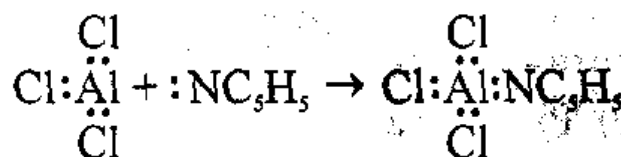
основа – це речовина, що віддає вільні електронні пари для утворення октету*, тобто є донором електронних пар;

кислота – це речовина, що використовує вільні пари електронів для утворення октету, тобто є акцептором електронної пари.

На основі електронної теорії вдалось пояснити кислотно-основну взаємодію між деякими неорганічними та органічними сполуками, що не містять протонів. Крім того, було з'ясовано механізм утворення деяких комплексних сполук. Це ілюструється на прикладах утворення комплексного йона тетрафтороборату і продукту взаємодії алюміній хлориду з піридином:



Кислота Основа



Кислота Основа

* стійка восьмиелектронна конфігурація атома

Таблиця 4.5.

Показники кислотності і основності поєднаних кислот та основ

Кислоти	pK_a	Основи	pK_b
Дуже сильні		Дуже слабкі	
HCl	-6,00	Cl ⁻	20,00
H ₂ SO ₄	-3,00	HSO ₄ ⁻	17,00
Сильні		Слабкі	
HNO ₃	-1,32	NO ₃ ⁻	15,32
H ₃ PO ₄	1,96	H ₂ PO ₄ ⁻	12,04
HF	3,14	F ⁻	10,86
Середні		Середні	
CH ₃ COOH	4,75	CH ₃ COO ⁻	9,25
H ₂ CO ₃	6,25	HCO ₃ ²⁻	7,75
H ₂ PO ₄ ⁻	7,12	HPO ₄ ²⁻	6,88
Слабкі		Сильні	
NH ₄ ⁺	9,25	NH ₃	4,75
HCN	9,40	CN ⁻	4,60
HCO ₃ ⁻	10,40	CO ₃ ²⁻	3,60
Дуже слабкі		Дуже сильні	
H ₂ O	15,74	OH ⁻	-1,74
NH ₃	23,00	NH ₂ ⁻	-9,00

Недоліком цієї теорії є те, що на її основі не вдається пояснити амфотерність хімічних сполук. Тому для пояснення кислотно-основних властивостей хімічних сполук та взаємодії між ними найчастіше використовують протолітичну теорію Бренстеда – Лоурі.

4.5. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

У хімічній практиці часто доводиться зустрічатись із такими фактами, коли розчини різних середніх солей, що не містять у своєму складі ні йонів Гідрогену, ні гідроксид-іонів, виявляють кислотну, лужну або нейтральну реакцію середовища. Ці факти пояснюють процесом *гідролізу**, тобто взаємодією солі з водою. Характер перебігу реакції гідролізу

* від грец. "гідро" – вода і "ліз" – розкладання, розпад

взагалі або солей, у вужчому розумінні цього слова, визначається природою даної речовини.

Зазначимо, що з процесами гідролізу і розчинення пов'язано підтримання на певному рівні кислотності крові та інших фізіологічних рідин. Дія медичних препаратів, що належать до солей, теж зумовлена їх кислотно-основними властивостями, здатністю до гідролізу за умов фізіологічного середовища організму. Гідролітичні процеси слід враховувати і при зберіганні медикаментів та їх призначенні у комплексі з іншими лікарськими засобами.

Гідроліз солей. *Гідролізом називають обмінну реакцію йонів солі з водою, що призводить до утворення слабких електролітів.*

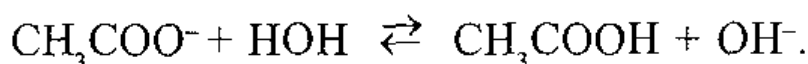
Будь-яку сіль $KtAn$, за теорією Арреніуса, можна уявити як продукт взаємодії кислоти і основи. Так, калій ціанід KCN утворений слабкою кислотою HCN ($pK_a = 9,1$) і сильною основою KOH; амоній хлорид NH_4Cl – слабкою основою NH_4OH ($pK_b = 4,74$) і сильною кислотою HCl, а натрій нітрат $NaNO_3$ – сильною кислотою HNO_3 і сильною основою NaOH. Тому всі солі за їх походженням поділяють на чотири групи:

1. *Солі, утворені сильною основою і сильною кислотою, не зазнають гідролізу, оскільки йони цих солей не утворюють з водою слабких електролітів. Рівновага дисоціації води не порушується і концентрація йонів H_3O^+ і OH^- залишається такою самою, як і в чистій воді. Отже, водний розчин такого типу солей матиме нейтральну реакцію ($pH = 7$).*

2. *Солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою, гідролізують за аніоном і надають розчину лужної реакції:*



Наприклад, розчин калій ацетату CH_3COOK має лужну реакцію за рахунок взаємодії аніона слабкої кислоти з водою:



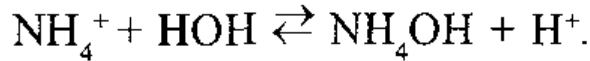
Основа(1) Кислота(2) Кислота(1) Основа(2)

За теорією Бренстеда – Лоурі, процес гідролізу пояснюють тим, що аніон CH_3COO^- у водному розчині є слабкою основою, яка реагує з водою, тобто відбувається реакція протолізу – перенесення протона від молекули води до ацетат-іона.

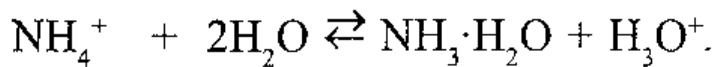
3. Солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою, гідролізують за катіоном і надають розчину кислотної реакції:



Наприклад, амоній хлорид NH_4Cl гідролізує за катіоном так:

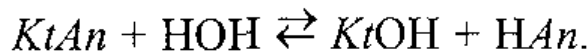


За протолітичною теорією, йон амонію належить до слабких кислот, він реагує з водою як типовим амфолітом:



Кислота(1) Основа(2) Основа(1) Кислота(2)

4. Солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою, гідролізують повністю з утворенням двох малодисоційованих або малорозчинних електролітів:



Наприклад, амоній ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ внаслідок гідролізу утворює слабку ацетатну кислоту і слабку основу $\text{NH}_4\text{ОН}$, оскільки обидва йони солі одночасно зв'язують продукти йонізації води (йони H^+ і OH^-), зміщуючи рівновагу її дисоціації вправо:



Кислота(1) Основа(2) Амфоліт Основа(1) Кислота(2)

У зв'язку з тим, що константи дисоціації продуктів гідролізу приблизно однакові (табл. 4.4), то розчин цієї солі буде нейтральним ($\text{pH} \approx 7$). Про перебіг гідролізу свідчить запах розчину амоній ацетату, що нагадує амоніак і ацетатну кислоту.

Кількісні характеристики гідролізу. Для кількісної оцінки оборотного процесу гідролізу солей використовують поняття про ступінь гідролізу h та константу рівноваги, яку називають константою гідролізу і позначають K_h .

Ступінь гідролізу солі – це відношення числа гідролізованих молекул до їх загальної кількості в розчині, або відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації:

$$h = n_{\text{гідр}}/n_{\text{зар}}, \text{ або } h = C_{\text{гідр}}/C_{\text{зар}} \quad (4.31)$$

Враховуючи те, що гідроліз належить до оборотних процесів, застосуємо закон дії мас і виведемо константу гідролізу K_r . Розглянемо на прикладах реакції гідролізу калій нітриту та амоній хлориду.

У першому випадку гідроліз відбувається за аніоном:

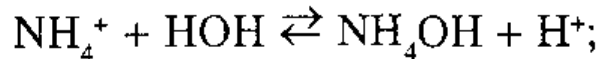


Запишемо вираз константи рівноваги цієї реакції і, помноживши чисельник та знаменник на концентрацію йонів Гідрогену, дістанемо:

$$K_r = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}; \quad (4.32)$$

оскільки $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_w$, а $\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a}$.

Аналогічно для солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою (NH_4Cl , NH_4NO_3 тощо), маємо:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (4.33)$$

Для солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти, константу гідролізу обчислюють за рівнянням

$$K_r = \frac{K_w}{K_a K_b}. \quad (4.34)$$

Константа і ступінь гідролізу пов'язані між собою співвідношенням

$$K_r = \frac{Ch^2}{(1-h)}. \quad (4.35)$$

Якщо $h \ll 1$, то для обчислення константи гідролізу одержимо спрощене рівняння:

$$K_r \approx Ch^2$$

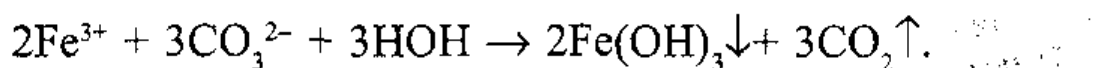
звідки

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_{\text{соли}}}} \quad (4.36)$$

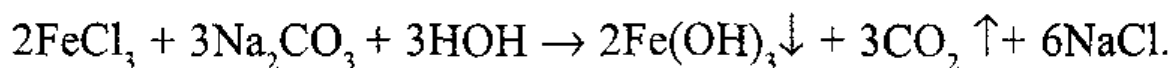
Ступінь гідролізу зростає зі зменшенням концентрації солі в розчині. Крім того, чим слабкішою є кислота (основа), що утворюється внаслідок гідролізу, тим більшою мірою гідролізує ця сіль.

Якщо до розчину солі, що підлягає гідролізу, додати речовину, здатну зв'язувати продукти, то згідно з принципом Ле Шательє, рівновага зміститься у напрямку посилення гідролізу. При додаванні однойменних іонів рівновага зміщується вліво. Це практично використовують у тих випадках, якщо потрібно призупинити процес гідролізу і тим самим продовжити термін зберігання лікарських препаратів з групи солей органічних кислот або основ.

Йони H^+ або OH^- можна зв'язати не тільки введенням основи чи кислоти, але й іншої солі. Так, при змішуванні розчинів натрій карбонату і ферум(III) хлориду взаємне посилення гідролізу призводить до утворення осаду і виділення газу за таким йонним рівнянням:



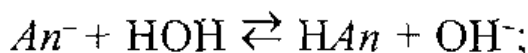
У молекулярному вигляді це рівняння записують так:



Рівновагу процесу гідролізу можна зміщувати, змінюючи температуру. Оскільки процес гідролізу є ендотермічним, то при підвищенні температури гідроліз солей посилюється.

Обчислення рН розчинів солей, що зазнають гідролізу. За величинами констант гідролізу можна обчислити рН розчинів солей, що підлягають гідролізу, якщо відома концентрація солі. Наведемо приклади для трьох типів солей:

1. *Гідроліз солі за аніоном.* Запишемо йонне рівняння реакції і вираз константи рівноваги цього процесу:



$$K_r = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]}.$$

З рівняння гідролізу зрозуміло, що концентрації HAn і OH^- однакові, а концентрація аніонів дорівнює концентрації солі $[An^-] = C_{\text{солі}}$, оскільки в розбавлених розчинах сіль дисоціює повністю. Якщо ці значення підставити у вираз константи гідролізу, то дістанемо:

$$K_r = \frac{[OH^-]^2}{[An^-]};$$

$$[OH^-]^2 = K_r [An^-];$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_r C_{\text{солі}}}. \quad (4.37)$$

Підставивши в одержане рівняння вираз константи гідролізу (4.32), матимемо формулу для обчислення концентрації йонів $[OH^-]$:

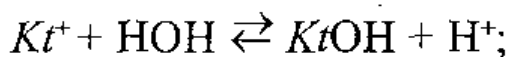
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{солі}}}. \quad (4.38)$$

Використовуючи вирази (4.14 і 4.15), знайдемо концентрацію йонів H_3O^+ і рН розчину солі, що зазнає гідролізу за аніоном.

За відомими значеннями pK_a та концентрацією солі можна обчислити рН, використовуючи рівняння (4.39):

$$pH = 7 + 1/2(pK_a + \lg C_{\text{солі}}). \quad (4.39)$$

2. *Гідроліз солі за катіоном.* Як і в попередньому випадку, запишемо рівняння реакції гідролізу та вираз константи рівноваги:



$$K_r = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]}$$

Оскільки

$$[H^+] = [KtOH], \text{ а } [Kt^+] = C_{\text{соли}},$$

то

$$K_r = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{соли}}},$$

звідки

$$[H^+] = [H_3O^+] = \sqrt{K_r C_{\text{соли}}}.$$

Згідно рівняння (4.33) $K_r = K_w / K_b$, отже:

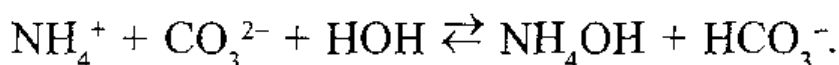
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_{\text{соли}}}. \quad (4.40)$$

Прологарифмувавши одержаний вираз і помноживши обидві частини рівняння на -1 , дістанемо:

$$pH = 7 - 1/2(pK_b + \lg C_{\text{соли}}) \quad (4.41)$$

3. *Гідроліз солі за катіоном і аніоном.* Проаналізуємо вираз константи гідролізу (4.34), з якого видно, що рН розчину залежить від значення констант дисоціації продуктів гідролізу. Як зазначалось вище, розчин амоній ацетату CH_3COONH_4 має нейтральну реакцію середовища, а розчин амоній карбонату $(NH_4)_2CO_3$ – слабколужну. Це пояснюють тим, що у першому випадку, величини констант дисоціації утвореної слабкої основи NH_4OH і кислоти CH_3COOH майже однакові (див. табл. 4.4), а в другому – константа дисоціації основи NH_4OH ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) більша, ніж константа дисоціації йона HCO_3^- ($K_a = 4,7 \cdot 10^{-11}$).

Рівняння реакції гідролізу амоній карбонату в йонному вигляді записують так:



Гідроліз солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами, відбувається ступінчасто, причому продуктами гідролізу за аніоном є кислі солі. Наприклад, рівняння реакції гідролізу карбонатів

калію K_2CO_3 (поташу) або натрію Na_2CO_3 (соди) в йонному вигляді записують так:



Константа гідролізу за першим ступенем $K_{r(I)}$ залежить від значення константи дисоціації K_a утвореної кислоти – йона HCO_3^- , що характеризується другою константою дисоціації $K_{a(II)}$ карбонатної кислоти ($4,7 \cdot 10^{-11}$):

$$K_{r(I)} = \frac{K_w}{K_{a(II)}} = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

Якщо зв'язувати йони OH^- , що утворюються за першим ступенем гідролізу, або нагрівати розчин, то аніон HCO_3^- також зазнаватиме гідролізу:

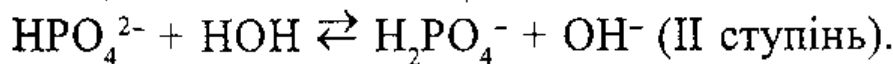
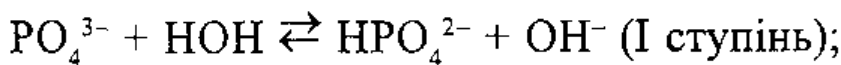


Константа гідролізу за другим ступенем $K_{r(II)}$ визначається значенням першої константи дисоціації карбонатної кислоти $K_{a(I)}$:

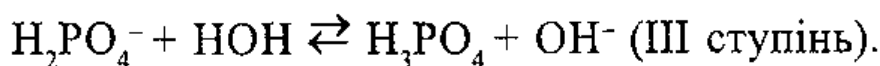
$$K_{r(II)} = \frac{K_w}{K_{a(I)}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Оскільки $K_{r(II)} < K_{r(I)}$, то для приблизних обчислень значення рН кислих солей беруть до уваги гідроліз тільки за першим ступенем.

Солі слабких трьохосновних кислот (H_3PO_4 , H_3AsO_4 та ін.) практично гідролізують у дві стадії, наприклад калій або натрій фосфати:

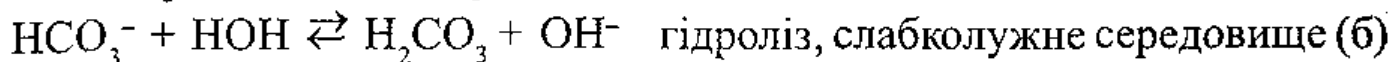
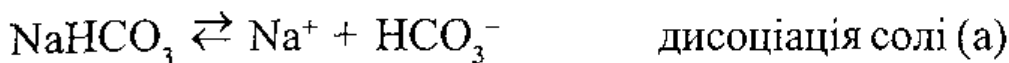


Тільки при зв'язуванні утворених йонів OH^- кислотою або нагріванні розчину процес гідролізу відбувається за третім ступенем, з утворенням фосфатної кислоти:



Гідроліз кислих солей карбонатної і фосфатної кислот має важливе значення в біохімії, оскільки ці солі є компонентами буферних систем крові. Крім того, натрій гідрокарбонат $NaHCO_3$ використовують як лікарський препарат.

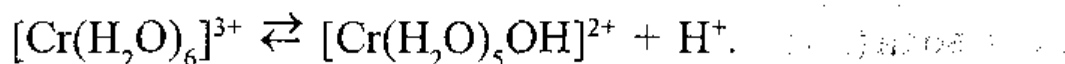
Зазначимо, що процес гідролізу кислих солей ускладнений значною дисоціацією аніона, наприклад, гідрогенкарбонату за рівнянням (в):



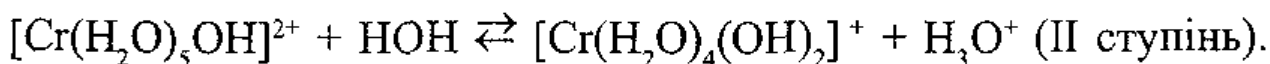
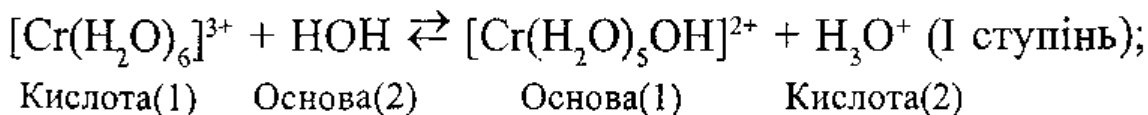
Гідрогенкарбонат-іон гідролізує з утворенням іонів OH^- і карбонової кислоти за рівнянням (б), але одночасно в процесі дисоціації аніона утворюються йони Гідрогену (рівняння в). Оскільки йони H^+ і OH^- легко взаємодіють між собою, то рН розчину цієї солі не залежить від її концентрації.

Гідроліз солей, утворених слабкими основами багатовалентних металів, також відбувається ступінчасто (див. с. 228). Оскільки катіони металів у водному розчині існують в гідратованому стані (у вигляді аквакомплексів), то процес гідролізу за катіоном точніше описують за теорією Бренстеда – Лоурі.

Аквакомплекси виступають донорами протонів, тобто з точки зору протонної теорії вони є кислотами. Зокрема, аквакомплекс хрому(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ може віддавати протон за схемою

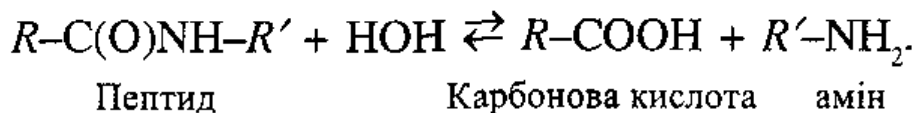


Отже, гідроліз солей, утворених слабкими основами, що містять катіони багатовалентних металів, належить до кислотно-основних процесів, що відбуваються за рівняннями:

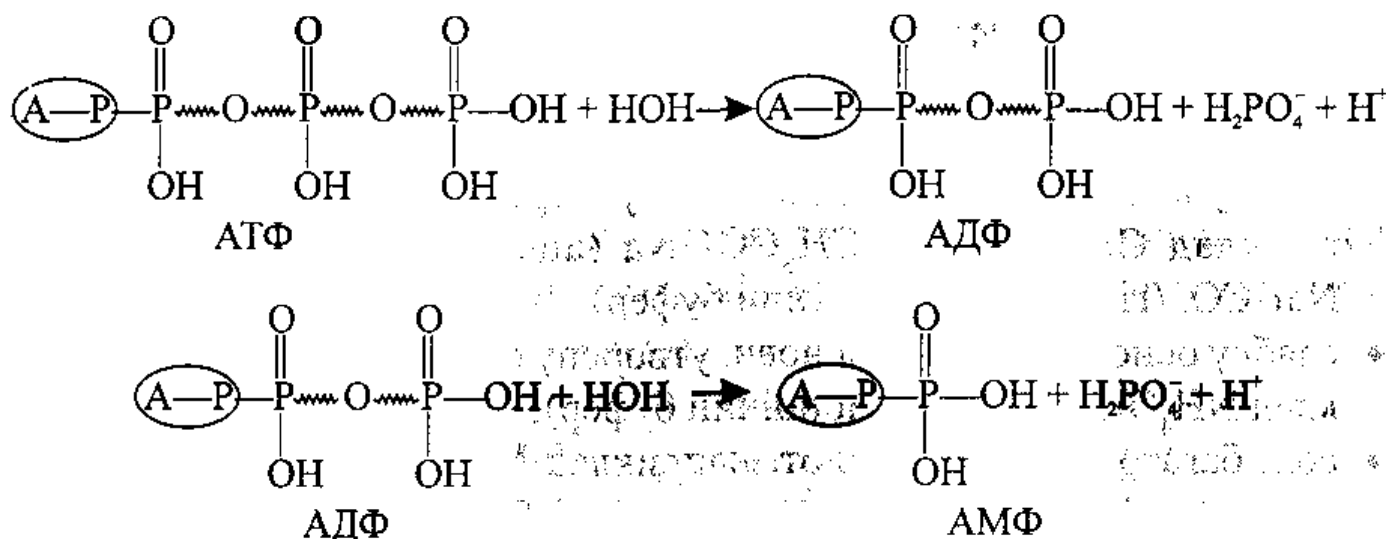


За третім ступенем гідроліз таких солей практично не відбувається, оскільки утворені йони гідроксонію зміщують рівновагу в напрямку утворення вихідних речовин. Тільки при розведенні розчину, підвищенні температури або зв'язуванні йонів H_3O^+ можна досягти зміщення рівноваги процесу гідролізу вправо.

Макромолекули білків під дією ферментів розкладаються на пептиди, а вони, у свою чергу, – на амінокислоти, які гідролізують до утворення карбонових кислот і амінів:



Дуже важливою для функціонування живих організмів є реакція гідролізу АТФ – аденозин-5-трифосфату (див. розд. 7). Якщо молекулу АТФ умовно зобразити $A-P-\Phi_n \sim \Phi_n \sim \Phi_n$, де A – аденін, P – рибоза, Φ_n – неорганічний фосфат, то процес гідролізу АТФ можна представити такою схемою:



Таким чином, у живому організмі енергія виділяється за рахунок послідовного розщеплення макроенергетичних зв'язків (позначених $P-O$) у молекулі АТФ або інших сполуках такого типу (див. розд. 9).

4.6. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

Часто під час експериментальних досліджень у хімії, біології, медицині, у промисловому виробництві виникає потреба забезпечити сталість рН середовища, оскільки внаслідок перебігу хімічних реакцій можуть утворюватись або витрачатись йони Гідрогену. Щоб процес

відбувався за сталого значення рН, у розчин вводять буферні системи, які підтримують рН середовища практично незмінним.

Як зазначалось вище, фізіологічні рідини організму характеризуються сталим значенням рН. Це досягається як за допомогою фізіологічних (за участю таких органів, як нирки, печінка, легені, кишки), так і фізико-хімічних механізмів (завдяки дії *буферних* систем*).

Буферними системами називають розчини, які здатні зберігати постійну концентрацію іонів Гідрогену, тобто значення рН середовища, при добавлянні до них невеликих кількостей кислоти чи лугу або при розбавлянні їх.

4.6.1. Типи буферних систем і обчислення рН середовища

До буферних систем належать суміші, що містять:

- слабку кислоту і сіль цієї кислоти, утворену сильною основою, наприклад $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (ацетатний буфер), $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (гідрогенкарбонатний буфер);
- слабку основу і сіль цієї основи, утворену сильною кислотою, наприклад $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (амонійний буфер);
- солі багатоосновних кислот, наприклад $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (фосфатний буферний розчин), $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (карбонатний буфер);
- сильну або слабку кислоту (кислотний компонент) і гліцин або луг (основний компонент), наприклад, $\text{HCl} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (діапазон рН 1,0–3,7), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaOH}$ (діапазон рН 8,2–10,1, лимонна кислота + луг (діапазон рН 2,2–6,5).

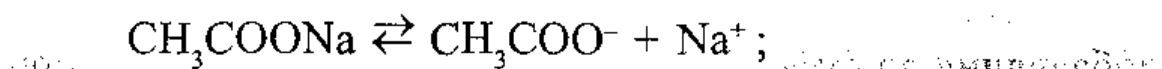
Вибір буферних розчинів визначається необхідним діапазоном рН, який залежить від констант дисоціації кислоти (основи) та співвідношення компонентів буферної системи. Залежно від діапазону рН, буферні системи поділяють на дві групи – кислотні й основні.

З'ясуємо, на чому ґрунтується *буферна дія*, тобто здатність буферних систем підтримувати на певному рівні значення рН, і виведемо формули для обчислення рН кислотних і основних буферних розчинів.

* від англ. *buff* – пом'якшувати поштовхи: *буферний* – той, що послаблює зіткнення

Ацетатний буферний розчин (діапазон рН 3,7–5,6). Розглянемо ацетатну буферну систему, в якій концентрація компонентів – кислоти та солі – однакова і дорівнює 0,1 моль/дм³.

Запишемо рівняння електролітичної дисоціації складових частин такого буферу і вираз константи дисоціації кислоти як слабого електроліту:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

З рівняння константи дисоціації визначимо концентрацію йонів Гідрогену H^+ :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Враховуючи те, що концентрація кислоти в стані рівноваги практично дорівнює вихідній концентрації, а ацетат-іонів – концентрації солі, яка дисоціює повністю, отримаємо:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}, \text{ або } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (4.42)$$

У логарифмічному вигляді це рівняння записують так:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}}, \text{ або } \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{кислоти}}}. \quad (4.43)$$

Рівняння (4.43) називають *рівнянням Гендерсона – Гассельбаха*. Його використовують для обчислення рН різних буферних розчинів.

Тепер проаналізуємо, як зміниться концентрація йонів H_3O^+ і рН розчину після добавляння до нього сильної кислоти:

1. Обчислимо концентрацію йонів Гідрогену (формула 4.42) і рН буферного розчину, враховуючи, що у ньому $C_{\text{кислоти}} = C_{\text{солі}} = 0,1$ моль/дм³, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

2. Обчислимо концентрацію йонів $[\text{H}_3\text{O}^+]$ і pH середовища після добавляння до буферного розчину сильної кислоти, наприклад HCl, у кількості $4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Врахуємо, що концентрація кислоти збільшиться і дорівнюватиме $0,1 + 0,04 = 0,14$ моль/дм³, а солі – зменшиться відповідно на $0,04$ моль/дм³ і становитиме $0,1 - 0,04 = 0,06$ моль/дм³, оскільки катіони H^+ реагують з аніонами солі:

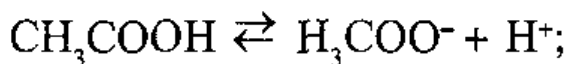
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{1,14}{0,06} = 4,08 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pH} = -\lg 4,08 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 4,08 = 4,39.$$

Отже, концентрація йонів H_3O^+ і pH після додавання кислоти до буферного розчину змінилася незначною мірою (приблизно на 0,4 одиниці). Якщо таку саму кількість кислоти додати до чистої води, то концентрація йонів Гідрогену зміниться від 10^{-7} до $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, тобто у 400 000 разів, а pH зменшиться на 5,6 одиниці (від 7,0 до 1,4).

Механізм буферної дії ацетатного буферного розчину на основі теорії електролітичної дисоціації пояснюють так.

За рахунок часткової дисоціації кислоти і повної дисоціації солі в розчині будуть знаходитися одночасно йони CH_3COO^- , H^+ і Na^+ :



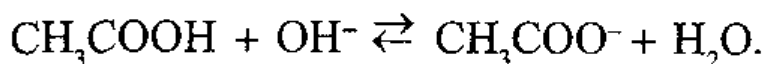
Якщо до нього додати сильної кислоти, то йони Гідрогену **реактуватимуть** з аніонами солі, утворюючи слабку ацетатну кислоту:



Як видно з наведеного рівняння, сильна кислота замінюється еквівалентною кількістю слабкої, причому за наявності однойменних йонів

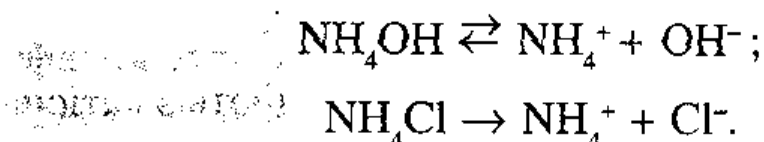
(тобто ацетат-іонів CH_3COO^-) рівновага процесу дисоціації кислоти зміщується вліво.

При добавлянні до цієї буферної суміші розчину лугу гідроксид-іони взаємодіятимуть з йонами H^+ ацетатної кислоти з утворенням малодисоційованих молекул води:



Розглянемо рівноважні процеси в амонійному буферному розчині, який належить до основних буферних систем.

Амонійний буферний розчин (діапазон рН 8,4–10,3) складається із слабкої основи NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), яка в розчині дисоціює частково, і солі NH_4Cl – дисоційованої повністю:



Запишемо вираз константи дисоціації для першої реакції і визначимо з нього концентрацію гідроксид-іонів:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]};$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Враховуючи те, що рівноважна концентрація недисоційованих молекул основи приблизно дорівнює початковій концентрації, а катіонів амонію – концентрації солі, дістанемо:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{основа}]}{[\text{сіль}]}, \text{ або } [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (4.44)$$

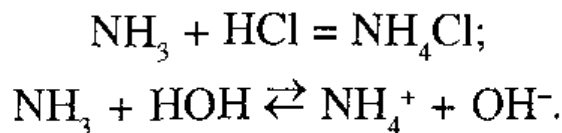
Взявши до уваги, що $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, після логарифмування рівняння (4.44) матимемо:

$$pOH = pK_b - \lg \frac{C_{осн}}{C_{солі}}, \text{ або } pOH = pK_b + \lg \frac{C_{солі}}{C_{осн}} \quad (4.45)$$

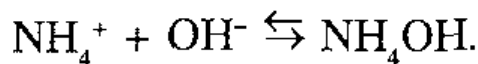
Враховуючи, що $pH = 14 - pOH$, визначимо pH амонійного буферного розчину:

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{осн}}{C_{солі}}. \quad (4.46)$$

Механізм буферної дії амонійної буферної системи пояснюють тим, що при добавлянні кислоти вона буде зв'язуватись з амоніаком, який у водному розчині існує в рівновазі з катіонами амонію:

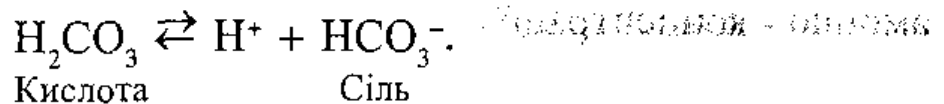


При добавлянні лугу йони OH^- провзаємодіють з катіонами амонію, внаслідок чого замість сильної основи утвориться еквівалентна кількість слабкої основи NH_4OH :



Отже, в обох випадках значення pH буферного розчину змінюється незначною мірою.

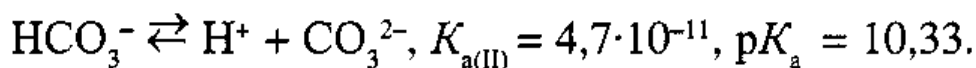
Гідрокарбонатний буферний розчин (діапазон pH 6,0–8,0) є складовою частиною буферних систем організму. Він містить суміш слабкої карбонатної кислоти H_2CO_3 та її кислій солі натрій гідрокарбонату $NaHCO_3$. Хімічну рівновагу між кислотою і сіллю у цій буферній системі виражають рівнянням:



Це рівняння відповідає першій стадії дисоціації карбонатної кислоти. Тому у формулу для обчислення pH буферного розчину входить перша константа її дисоціації $K_{a(1)}$ або відповідне значення $pK_{a(1)}$:

$$pH = pK_{a(1)} + \lg \frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]} = 6,35 + \lg \frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]} \quad (4.47)$$

Карбонатний буферний розчин – це суміш розчинів двох солей карбонатної кислоти – гідрокарбонату і карбонату натрію $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Перша сіль у цій буферній системі виконує функцію “кислоти”, оскільки дисоціює з відщепленням йона Гідрогену:

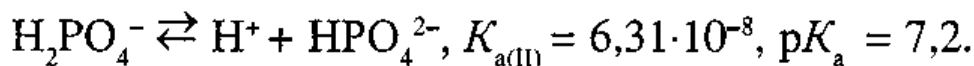


Натрій карбонат (середня, або нормальна сіль) у буферній суміші виконує функцію “солі”. Оскільки наведене вище рівняння відповідає другій стадії дисоціації карбонатної кислоти, то у формулу для обчислення рН входить відповідна константа $K_{a(\text{II})}$ або $\text{p}K_{a(\text{II})}$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(\text{II})} + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaHCO}_3]} = 10,33 + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaHCO}_3]} \quad (4.48)$$

Фосфатна буферна система (діапазон рН 5,9–8,0) складається з розчинів двох кислих солей фосфатної кислоти – дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 (у буферній суміші виконує роль “кислоти”) та гідрофосфату натрію Na_2HPO_4 (виконує функцію “солі”).

Рівноважний процес у цьому буферному розчині виражають рівнянням, що відповідає другій стадії дисоціації ортофосфатної кислоти:



Тому значення рН фосфатного буферного розчину обчислюють за рівнянням:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(\text{II})} + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]} = 7,2 + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}. \quad (4.49)$$

Зазначимо, що фосфатний буфер – один із важливих буферних розчинів, що діє в біологічних системах.

4.6.2. Вплив розбавлення на рН буферних розчинів. Буферна ємність

Буферні розчини часто доводиться розбавляти водою, особливо в біохімічних дослідженнях при вимірюванні рН малих об'ємів біорідин,

зокрема крові. Тому встановимо, як змінюється рН буферних розчинів при розбавлянні їх водою.

З рівняння Гендерсона – Гассельбаха для обчислення рН буферних систем видно, що при розбавлянні розчинів концентрації обох компонентів зменшуються однаковою мірою і тому їхнє співвідношення залишається сталим, оскільки

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}} = K_a \frac{0,1}{0,1} = K_a \frac{0,001}{0,001} = K_a$$

Виходить, що значення рН буферного розчину при розбавлянні не повинно змінюватися. Проте незначні зміни рН середовища все-таки відбуваються, що пояснюють впливом розбавляння на ступінь дисоціації слабкої кислоти та ступінь гідролізу солі. Наприклад, при розбавлянні ацетатного буферного розчину у 100 разів його рН збільшується від 4,62 до 4,74, тобто на 0,12. Такі зміни рН слід враховувати при роботі з кров'ю у процесі її біохімічних досліджень, оскільки зміна рН крові навіть на 0,2–0,3 одиниці призводить до серйозних патологічних порушень.

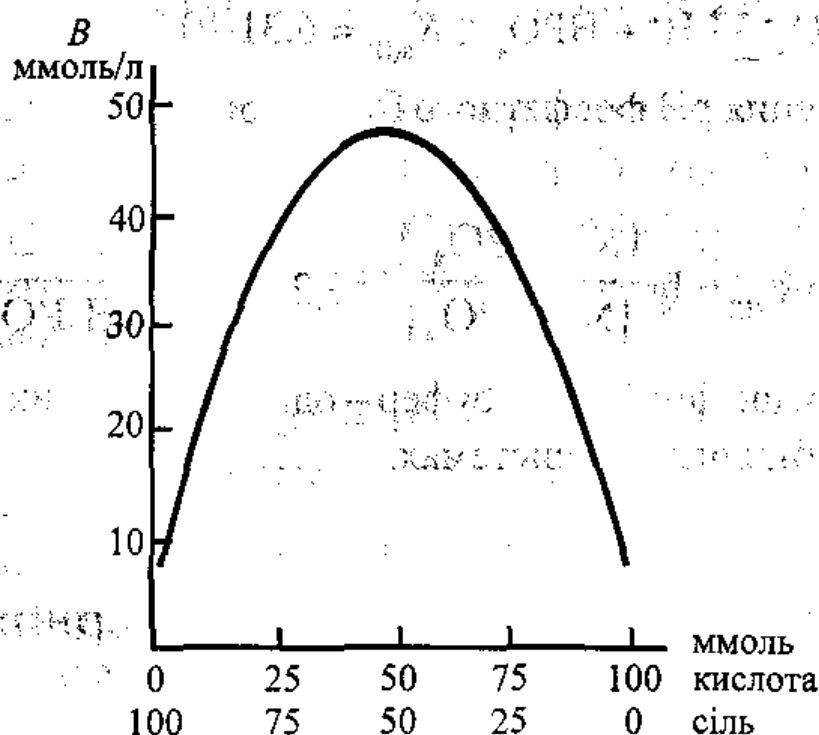


Рис. 4.1. Залежність буферної ємності від співвідношення компонентів буферного розчину

Отже, здатність буферних розчинів зберігати сталі значення рН при розбавлянні або при добавлянні кислот чи лугів є обмеженою.

Кількісною мірою стійкості буферних систем підтримувати сталі значення рН є величина *буферної ємності*.

Буферною ємністю називають кількість моль-еквівалентів сильної кислоти або сильної основи, яку необхідно долити до одного дециметра кубічного буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю.

Цю величину позначають літерою B і виражають рівнянням

$$B = \frac{C V}{\Delta \text{pH} V_{\text{буф}}}, \quad (4.50)$$

де B – буферна ємність, C – концентрація кислоти або основи (моль-екв/дм³), V – об'єм доданого електроліту (дм³), $V_{\text{буф}}$ – об'єм буферного розчину (дм³), ΔpH – зміна рН.

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів буферної суміші та їх співвідношення. Найбільшу буферну ємність мають розчини з однаковою концентрацією компонентів буферної суміші (рис. 4.1). У цьому випадку рН буферного розчину дорівнює $\text{p}K_a$ кислоти (для кислотних) або $\text{p}K_b$ основи (для основних буферних розчинів).

Буферна ємність буде достатньою в межах рН, що визначається за рівнянням

$$\text{pH} = \text{p}K \pm 1. \quad (4.51)$$

Наприклад, якщо необхідно забезпечити максимальну буферну ємність буферного розчину при рН 5,0, то необхідно взяти ацетатний буферний розчин, оскільки $\text{p}K_a$ ацетатної кислоти дорівнює 4,76. При рН 6,5 беруть фосфатний буферний розчин, оскільки $\text{p}K_{a(II)}$ фосфатної кислоти дорівнює 6,8. В обох випадках значення $\text{p}K_a$ є найближчим до заданого значення рН.

4.6.3. Буферні системи організму

У розділах 3, 6, 9 зазначається, що організм людини володіє спеціальними механізмами координації фізіологічних і біохімічних процесів і може підтримувати на певному рівні вміст різних речовин, а саме: газів, води, електролітів, йонів металів і Гідрогену, біолігандів та ін. Ця координація, за пропозицією К. Кеннона, була названа *гомеостазом*. Важливою складовою цього процесу є підтримання певного значення рН середовища біорідин (див. табл. 4.4), що досягається за допомогою фізіологічних та фізико-хімічних механізмів.

Фізіологічні системи регулювання рН пов'язані з роботою легень, нирок, кишківника і розглядаються в курсі фізіології.

Під фізико-хімічними механізмами треба розуміти дію буферних систем. Вони надають можливість організму як відкритій термодинамічній системі реалізувати принцип Ле Шательє, тобто активно протидіяти впливу зовнішніх чинників, спрямованих на зміну кислотності його фізіологічних рідин – крові, жовчі, сечі, секретів внутрішніх залоз тощо.

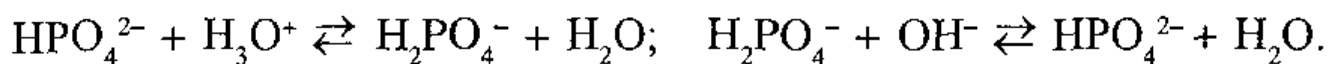
До біологічних буферних систем організму належать чотири види буферних розчинів: гідрогенкарбонатний, фосфатний, гемоглобіновий та білковий. Вони характеризуються різною буферною ємністю та вмістом у фізіологічних рідинах. Якщо у плазмі крові функціонують гідрогенкарбонатна, фосфатна і білкова буферні системи, то в еритроцитах переважає гемоглобінова, тому що на неї припадає 75 % буферної ємності. У клітинах, сечі та секретах залоз травлення найважливішою є фосфатна буферна система.

Фосфатна буферна система характеризується невеликою буферною ємністю, що пояснюється малою концентрацією фосфат-іонів у плазмі крові (~ 2 ммоль/дм³). За температури 36,6 °С друга константа дисоціації фосфатної кислоти у плазмі дорівнює $1,58 \cdot 10^{-7}$, а показник кислотності $pK_{a(II)} = 6,8$.

Рівняння Гендерсона – Гассельбаха для обчислення рН цього буферного розчину має такий вигляд:

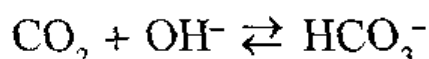
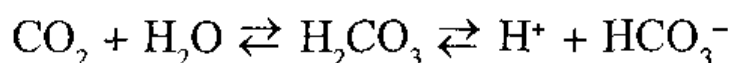
$$pH = 6,8 + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

Відношення концентрації йонів $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ у плазмі становить 4:1 і практично не змінюється за наявності в крові кислотних або лужних продуктів. З кислотою, яка потрапляє у кров, реагують гідрогенфосфат-іони, а з основою – йони дигідрогенфосфату:



Основа(1) Кислота(2) Кислота(1) Основа(2) Кислота(1) Основа(2) Основа(1) Кислота(2)

Гідрогенкарбонатна буферна система діє переважно в еритроцитах та в позаклітинних рідинах. Вона характеризується великою буферною ємністю і тісно пов'язана з дією інших буферних систем організму. Складається зі слабкої карбонатної кислоти, що утворюється внаслідок гідратації вуглекислого газу як кінцевого продукту ферментного окиснення вуглеводів, ліпідів та білків. Другим компонентом цієї буферної системи є гідрогенкарбонат-іони, які утворюються внаслідок дисоціації кислоти [рівновага (а)] або при зв'язуванні вуглекислого газу гідроксид-іонами [рівняння (б)], що є більш ймовірним. У результаті встановлюються такі рівноваги:



Значення рН крові визначається концентрацією розчиненої в крові вільної карбонатної кислоти і йонів гідрогенкарбонату, які в складі буферу виконують функцію "солі":

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(1)} + \lg \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,1 + \lg \frac{[\text{CO}_2]_{(зв)}}{[\text{CO}_2]_{(вільн)}}$$

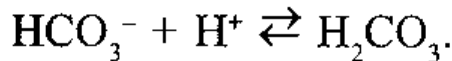
де $[\text{CO}_2]_{(зв)}$ – концентрація гідрогенкарбонат-іонів у перерахунку на CO_2 (об. %); $[\text{CO}_2]_{(вільн)}$ – концентрація вільної карбонатної кислоти в перерахунку на CO_2 (об. %).

Концентрація розчиненої в крові карбонатної кислоти залежить від парціального тиску вуглекислого газу $P(\text{CO}_2)$ у повітрі і його коефіцієнта розчинності k_s у крові:

$$[\text{CO}_2]_{(вільн)} = k_s P(\text{CO}_2) \quad (4.52)$$

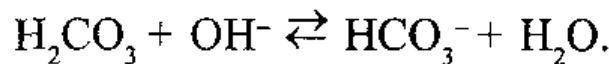
Співвідношення гідрогенкарбонат-іонів та карбонатної кислоти в крові при рН 7,4 становить 20:1. Надлишок йонів гідрогенкарбонату забезпечує так званий *лужний резерв крові*, що відповідає 25–30 ммоль/дм³ хімічно зв'язаного вуглекислого газу.

При потраплянні в кров кислот йони H⁺ реагують з гідрогенкарбонат-іонами і замість сильної кислоти утворюється еквівалентна кількість слабкої карбонатної кислоти



Її надлишок легко дегідратується в легенях під дією карбоангідрази і виводиться з організму.

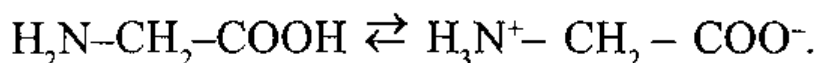
При надходженні в кров лужних продуктів вони нейтралізуються кислотою за рівнянням



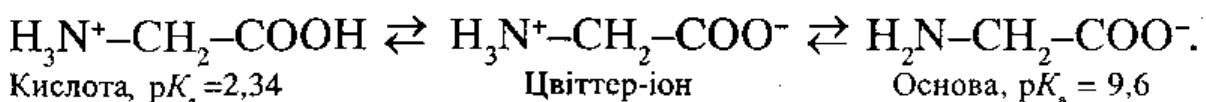
У даному разі сильна основа замінюється йонами гідрогенкарбонату, які виводяться з організму нирками. Отже, рН крові залишається практично незмінним.

Білкова буферна система діє у клітинах та тканинах організму. Складається переважно з альбумінів, що містяться в плазмі крові. Механізм буферної дії цієї системи пояснюють наявністю в молекулах білків залишків амінокислот, які виявляють амфотерні властивості. Тому білки (протеїни) протидіють зміні рН, вступаючи в реакцію як з кислотами, так і з основами. Це ілюструється на прикладі буферної дії найпростішої амінокислоти – гліцину (Gly).

У водному розчині гліцин існує у вигляді біполярного йона, або цвіттер-іона, концентрація якого значно перевищує концентрацію неіонізованих молекул:



При добавлянні кислоти рівновага зміщується вліво, а при дії **основ** – навпаки:



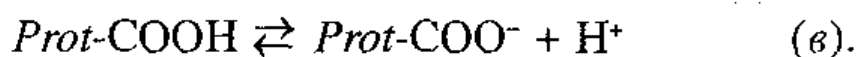
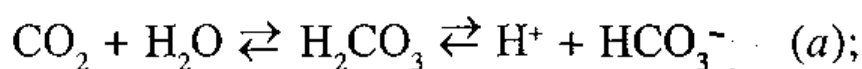
Кислота, $pK_a = 2,34$

Цвіттер-іон

Основа, $pK_b = 9,6$

Зазначимо, що білкова (протеїнова) буферна система активно функціонує разом з гідрогенкарбонатною. Їх взаємодія є важливим чинником, що протидіє зміні рН внаслідок значного зростання концентрації вуглекислого газу в крові, наприклад при активній роботі м'язів або при зменшенні швидкості його виділення легеньми.

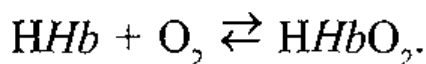
Згідно з принципом Ле Шательє, збільшення концентрації вуглекислого газу зміщує рівновагу процесу його гідратації (а) вправо, і в той самий час йони Гідрогену, що утворюються, гальмують дисоціацію білків як слабких кислот, зміщуючи рівновагу процесу (в) вліво:



Збільшення концентрації йонів HCO_3^- за рівнянням (а) відповідає рівнозначному зниженню концентрації аніонів білків за рівнянням (в), отже, співвідношення концентрацій цих величин залишається незмінним.

Таким чином, за рахунок спільної дії обох буферних систем концентрація аніонів амінокислот Prot-COO^- і гідрогенкарбонат-іонів HCO_3^- у крові залишається незмінною.

Гемоглобінова буферна система виявляє свою дію в еритроцитах. Її частка в забезпеченні буферної ємності крові становить близько 75 %. Ця буферна система є різновидом білкових буферів, оскільки складається з протеїнів, тобто відновленої і окисненої форм гемоглобіну, які умовно позначають Hb (гемоглобін) і HbO_2 (оксигемоглобін). Обидві форми гемоглобіну взаємозв'язані, тому що гемоглобін, приєднуючи кисень, перетворюється на оксигемоглобін:



У даному разі розглядаємо ці складні внутрішньокмплексні сполуки (див. розд. 6.2) як слабкі органічні кислоти і записуємо рівняння їх електролітичної дисоціації:

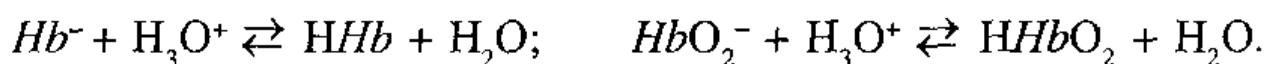


Гемоглобін (I)

Оксигемоглобін (II)

При порівнянні значень pK_a гемоглобіну і оксигемоглобіну видно, що кислота (I) слабкіша за кислоту (II), отже йон Hb^- легше приєднує протон, ніж йон HbO_2^- .

За теорією Бренстеда – Лоурі, обидва аніони є акцепторами йонів гідроксонію. Тому при надходженні в кров сильних кислот вони нейтралізують їх:

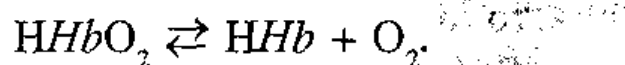


Як слабкі кислоти, гемоглобін і оксигемоглобін взаємодіють також з основами:

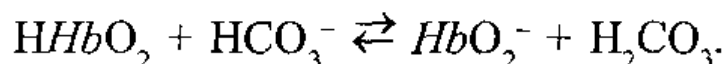


Зазначимо, що буферні системи тісно взаємодіють між собою. Так, з дією гемоглобінової та гідрокарбонатної буферних систем пов'язаний транспорт кисню і вуглекислого газу в організмі.

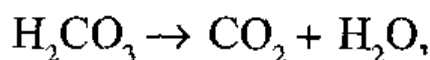
Вуглекислий газ, що потрапляє в еритроцити, під дією ферменту карбоангідрази швидко перетворюється на карбонатну кислоту (с. 171). Проте значна частина кислоти дисоціює на йони H^+ і HCO_3^- , що може призвести до зниження рН крові, а за підвищеної її кислотності зменшується ефективність зв'язування кисню гемоглобіном. Тому оксигемоглобін віддає кисень і перетворюється на гемоглобін, який належить до слабкіших кислот, ніж оксигемоглобін:



Внаслідок цих взаємозв'язаних процесів концентрація гемоглобіну, йонів H^+ і HCO_3^- збільшується, а йонів HbO_2^- – зменшується. Відновлення оптимальних концентрацій відбувається в легенях, де кисень знову приєднується до гемоглобіну, утворюючи кислоту $HHbO_2$, яка при взаємодії з гідрокарбонат-іонами знову утворює карбонатну кислоту:



Під дією ферменту карбоангідрази карбонатна кислота легко розкладається на воду і вуглекислий газ:



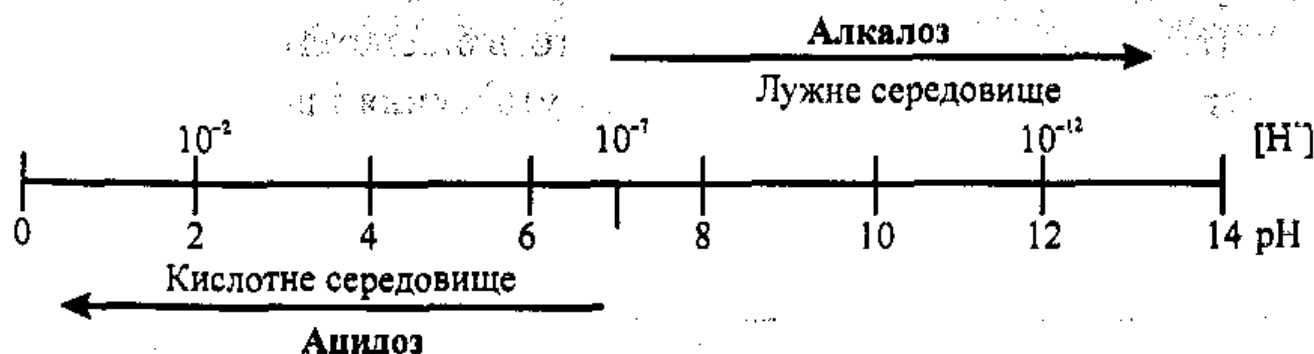
який за рахунок вентиляції легень виділяється в повітря.

4.6.4. Кислотно-основний стан крові

Невід'ємною складовою частиною гомеостазу внутрішнього середовища організму є *кислотно-основний стан (КОС)*, що забезпечує оптимальні умови перебігу обмінних процесів і спрямований на підтримання сталої концентрації йонів Гідрогену. Він досягається як за допомогою фізіологічних механізмів регулювання у легенях, нирках, шлунково-кишковому тракті, так і за допомогою буферних систем організму.

За нормальних умов функціонування організму рН крові, залежно від індивідуальних особливостей кожної людини, коливається у вузьких межах (7,25–7,44). Середнє значення рН крові дорівнює 7,36 (див. табл. 4.4). Слабколужне середовище є оптимальним для роботи численних ферментних систем, перебігу реакцій гідролізу, протолізу та окисно-відновних процесів, що відбуваються за участю йонів H_3O^+ або OH^- . Але щоденно з продуктами харчування і внаслідок процесів метаболізму в організм потрапляє велика кількість речовин кислотного та лужного характеру. Це може викликати підвищення або пониження кислотності крові, тобто зміну її кислотно-основного стану. Порушення КОС можливі внаслідок приймання великої кількості медикаментів, вдихання забрудненого повітря, ненормального виведення з організму деяких продуктів метаболізму, що спостерігається при порушенні процесів обміну речовин, функцій дихання або кровообігу.

Зміщення кислотно-основного стану крові в напрямку підвищення концентрації йонів Гідрогену називають *ацидозом*, а в напрямку зниження їх концентрації – *алкалозом*.



У клінічній практиці кислотно-основний стан організму виражають в умовних одиницях, які позначаються BE^* . За умов нормального КОС організму $BE = 0 \pm 3$, якщо величина BE становить $\pm (3-5)$, то стан організму вважають стрес-нормальним, при $BE \pm (6-9)$ – тривожним, $\pm (10-14)$ – загрозливим, а якщо $BE \pm 14$, то – критичним.

Для корегування кислотно-основного стану організму при ацидозах використовують розчин натрій гідрокарбонату (питну соду). Його вводять внутрішньо у вигляді розчину з масовою часткою $NaHCO_3$ 4 %. При цьому відбувається реакція нейтралізації кислоти розчином соди



При алкалозах корекція кислотно-основного стану є складнішим процесом; на першому етапі вводять розчин аскорбінової кислоти ($\omega = 5\%$), а потім застосовують комплекс різних терапевтичних засобів.

4.7. РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Рівноважні реакції, які ми розглянули вище, належать до гомогенних, оскільки відбуваються в однорідних (однофазних) системах і характеризуються однаковим хімічним складом та термодинамічними параметрами. Проте відомо багато реакцій, у тому числі й біохімічних, які відбуваються у гетерогенних системах, де компоненти хімічної реакції перебувають у різних фазах. Найпростішим прикладом гетерогенних процесів у хімії є утворення і розчинення осадів, а в медичній практиці – утворення каменів у нирках (нефрокальциноз) або в жовчному міхурі (жовчнокам'яна хвороба). Крім того, в біосистемах, які належать до гетерогенних, постійно відбувається утворення і розчинення мінеральної основи кісткової тканини.

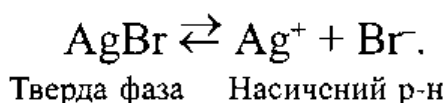
* від лат. *base excess* – надлишок основ

Спільним для перелічених процесів є те, що вони є рівноважними і тверда фаза, яка робить постійний внесок у хімічну рівновагу, не входить у вираз константи цієї рівноваги.

4.7.1. Поняття про константу рівноваги гетерогенних реакцій

Розглянемо спочатку гетерогенну рівновагу в розчинах малорозчинних у воді солей неорганічних кислот. До них належать карбонати, сульфати та деякі фосфати *s*-елементів II групи періодичної системи, гідроксиди, сульфіди, хромати та галогеніди важких металів та ін.

Між твердою фазою (кристалічним осадом) і насиченим розчином такої солі встановлюється рівновага, що підлягає закону дії мас. Наприклад, у розчині аргентум броміду AgBr цю рівновагу можна зобразити так:



Якщо записати вираз константи рівноваги наведеного оборотного процесу і врахувати, що тверда фаза не входить у рівняння константи рівноваги, то дістанемо:

$$K_p = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{AgBr}]}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (4.53)$$

У насиченому розчині малорозчинного електроліту за певної температури добуток молярних концентрацій іонів є величиною сталою.

Цю константу називають добутком розчинності і позначають K_s , або ДР. Для насиченого розчину аргентум броміду вираз ДР матиме такий вигляд:

$$K_s = \text{ДР}_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-].$$

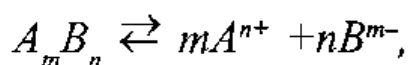
Добуток розчинності характеризує розчинність малорозчинних електролітів. Значення ДР визначається природою електроліту та полярністю розчинника і залежить від температури. Для деяких малорозчинних електролітів за температури 25 °С ці значення наведено в табл. 4.6. Користуючись ними, можемо порівняти розчинність різних малорозчинних електролітів, що дисоціюють на однакове число йонів. Наприклад, серед сульфатів металів найменш розчинним є барій сульфат, серед галогенідів – йодиди, а з групи сульфідів – меркурій(II) сульфід ($ДР_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$). Отже, чим менше значення добутку розчинності сполуки, або константи розчинення продукту K_{sp} , тим гірше вона розчиняється у воді.

Таблиця 4.6.

Добуток розчинності малорозчинних електролітів

Електроліт	ДР	Електроліт	ДР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	$3,7 \cdot 10^{-40}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-11}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
CaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CaSO ₄	$6,3 \cdot 10^{-5}$	PbI ₂	$8,0 \cdot 10^{-9}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2 \cdot 10^{-29}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	$1,6 \cdot 10^{-58}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

У загальному вигляді вираз ДР малорозчинного електроліту, що дисоціює за рівнянням



має такий вигляд:

$$\text{ДР}_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n. \quad (4.54)$$

причому $mn^+ = nm^-$.

Виходячи з цього рівняння, можна записати вираз ДР для будь-якого малорозчинного електроліту, наприклад для кальцій фториду або ферум(III) гідроксиду:

$$\text{ДР}_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2;$$

$$\text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3.$$

За величиною ДР можна визначити розчинність малорозчинних електролітів у воді та в розчинах, що містять інші електроліти. Із загального виразу ДР (4.54) для речовини $A_m B_n$ можна отримати формулу для визначення розчинності S , вираженої в молях на дециметр кубічний:

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ДР}}{n^n m^m}} \quad (4.55)$$

Формули для обчислення розчинності малорозчинних електролітів з різним складом йонів наведено у табл. 4.7.

Для характеристики розчинності малорозчинних електролітів замість ДР іноді використовують величину показника розчинності pK_s , або $p\text{ДР}$, тобто від'ємний десятковий логарифм добутку розчинності. Наприклад, якщо $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, то $p\text{ДР} = -\lg 5,3 \cdot 10^{-13} = 12,3$. Чим меншою є величина $p\text{ДР}$, тим більша розчинність цього електроліту у воді.

Зазначимо, що правило сталості добутку концентрацій є наближеним, особливо в тих випадках, якщо в розчині містяться сторонні йони. В такому разі замість концентрацій використовують активність йонів, а замість ДР – добуток активності (позначають DA).

Таблиця 4.7.

**Формули для визначення розчинності
малорозчинних електролітів**

Електроліт	Вираз концентрації іонів у розчині	Вираз ДР	Розчинність S , моль/дм ³
Бінарний (AgCl, CaCO ₃)	$[Ag^+][Cl^-]$ $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	$ДР = S S = S^2$	$S = \sqrt{ДР}$
Тринарний (PbI ₂ , Ag ₂ SO ₄)	$[Pb^{2+}][2I^-]$ $[2Ag^+][SO_4^{2-}]$	$ДР = S (2S)^2 = 4S^3$ $ДР = (2S)^2 S = 4S^3$	$S = \sqrt[3]{\frac{ДР}{4}}$
Тетранарний (Fe(OH) ₃ Ag ₃ (PO ₄))	$[Fe^{3+}][3OH^-]$ $[3Ag^+][PO_4^{3-}]$	$ДР = S (3S)^3 = 27S^4$ $ДР = (3S)^3 S = 27S^4$	$S = \sqrt[4]{\frac{ДР}{27}}$

У насиченому розчині малорозчинного електроліту добуток активностей іонів за сталої температури є величиною сталою. На відміну від ДР величина добутку активності не залежить від концентрації сторонніх іонів у розчині. Обидві константи пов'язані між собою співвідношенням 4.56:

$$ДР = \frac{ДА}{f^2}, \quad (4.56)$$

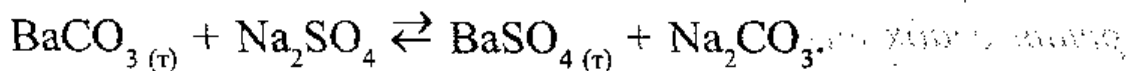
де f – коефіцієнт активності іонів.

4.7.2. Утворення і розчинення осадів

Зміщення рівноваги у гетерогенних реакціях відбувається за принципом Ле Шательє. Введення однойменних іонів у розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність, тому що ДР або ДА є сталими величинами. Оскільки утворення осаду відбувається з пересиченого розчину, то умовою утворення осаду є перевищення йонного добутку (ЙД) над добутком розчинності, тобто осад випадає, якщо

$\text{ЙД} > \text{ДР}$. Якщо $\text{ЙД} < \text{ДР}$, то відбувається розчинення осаду малорозчинного електроліту.

Якщо значення ДР утвореного осаду менше, ніж ДР вихідного, то спостерігається перетворення одного осаду на інший, зокрема тому можливе перетворення барій карбонату на його сульфат:

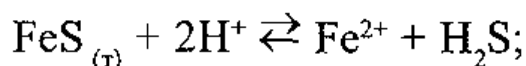


Рівновага цієї реакції зміщена вправо, оскільки $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} < \text{ДР}_{\text{BaCO}_3}$, а загальна константа рівноваги K_p реакції є додатною величиною:

$$K_p = \text{ДР}_{\text{BaCO}_3} / \text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 5,1 \cdot 10^{-9} / 1,1 \cdot 10^{-10} = 46,4.$$

Якщо загальна константа рівноваги реакції K_p більша від одиниці, то рівновага реакції зміщена вправо (реакція відбувається у прямому напрямку). Це дає можливість з'ясувати питання про розчинення осадів у кислотах, лугах та інших реактантах. Зокрема, щоб установити, чи розчиниться осад ферум(II) сульфід у кислоті-неокиснику, необхідно:

а) скласти йонно-молекулярне рівняння ймовірної реакції:



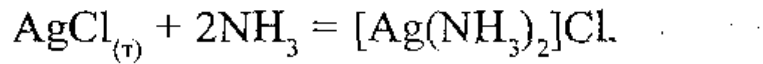
б) записати вираз загальної константи рівноваги і обчислити її значення:

$$K_p = \text{ДР}_{\text{FeS}} / K_a(\text{H}_2\text{S}) = 5 \cdot 10^{-18} / 1,16 \cdot 10^{-20} = 4,3 \cdot 10^2 = 430.$$

Значення ДР_{FeS} знаходять в табл. 4.6, а $K_a(\text{H}_2\text{S}) = 1,16 \cdot 10^{-20}$, оскільки загальну константу дисоціації визначають за формулою (4.12), тобто $K_a = K_{(I)} K_{(II)}$, (див. табл. 4.4).

Для наведеної вище реакції $K_p > 1$, отже її рівновага зміщена вправо; ферум(II) сульфід розчиниться у сильній кислоті-неокиснику, наприклад у хлоридній.

Розчинення осаду також може відбуватися внаслідок конкуренції гетерогенної рівноваги (характеризується величиною ДР) з іншим рівноважним процесом, наприклад з реакцією комплексоутворення (характеризується значенням константи нестійкості $K_{\text{н}}$), наприклад:



Осад аргентум хлориду розчиниться у водному розчині амоніаку, оскільки константа нестійкості комплексного йона ($K_{\text{н}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9,3 \cdot 10^{-8}$) більша від добутку розчинності AgCl ($\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Таким чином, *хімічні реакції відбуваються у напрямку утворення слабкіших електролітів або ж стійкіших хімічних сполук.*

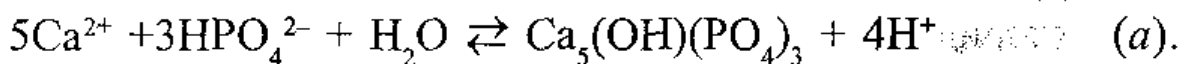
У деяких практичних і аналітичних задачах треба вміти з'ясувати питання про порядок і повноту осадження йонів із суміші. Це визначають користуючись значеннями ДР утворюваних осадів – *першим із суміші осаджується електроліт, для досягнення значення ДР якого необхідна менша концентрація йона-осаджувача.* Зокрема, під час осадження йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} у вигляді фосфатів першим випадатиме осад кальцій фосфату ($\text{ДР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 2 \cdot 10^{-29}$, а потім магній фосфату, оскільки $\text{ДР}_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} = 1 \cdot 10^{-13}$).

Для досягнення повноти осадження малорозчинного електроліту з розчину треба збільшувати концентрацію будь-якого з йонів, що входять до складу цього електроліту. Наприклад, якщо потрібно повністю осадити з розчину токсичні йони Плюмбуму(II) у вигляді малорозчинного сульфїду за рівнянням



то необхідно взяти надлишок сульфїд-йонів S^{2-} .

Гетерогенні процеси за участю неорганічних йонів відіграють вирішальну роль в утворенні і формуванні кісток. Основним компонентом кісткової тканини є гідроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ($\text{ДР} = 1,6 \cdot 10^{-58}$), що утворюється за наявності в організмі достатньої концентрації йонів Кальцію та фосфат-йонів за рівнянням:



У плазмі крові концентрація йонів Кальцію становить приблизно $2,5 \cdot 10^{-3}$, а фосфат-йонів – $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Цієї кількості достатньо для утворення мікрокристалів кальцій гідрогенфосфату CaHPO_4 , оскільки $\text{ЙД}_{\text{CaHPO}_4} = 7,25 \cdot 10^{-7}$, а $\text{ДР}_{\text{CaHPO}_4} = 2,7 \cdot 10^{-7}$. У зв'язку з тим, що частина

йонів Кальцію плазми знаходиться у зв'язаному стані (у структурі біо-комплексів), то розчин плазми виявляється пересиченим незначною мірою, отже, осаду утворюється дуже мало. Слабколужне середовище плазми (див. табл. 4.3), а також збільшення концентрації фосфат-іонів у клітинах кісткової тканини сприяють процесу перетворення кальцій гідрогенфосфату на гідроксоапатит:



За наявності фторид-іонів, одночасно з гідроксоапатитом у кістковій тканині може утворюватись і фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Заміна гідроксогруп на йони F^- призводить до утворення фторапатиту – значно стійкішої сполуки проти дії кислот. Тому наявність у кістковій тканині мікрокількостей фторапатиту надає їм міцності, а при недостатній кількості фторид-іонів в організмі може виникати карієс зубів. Зрозуміло, що з метою профілактики цього захворювання слід використовувати фторовану воду та зубні пасту з Флуором. У даний час до багатьох видів зубних паст додають натрій фторид (~0,3 % мас.), а також фосфат натрію (~3 %), щоб збагатити їх Флуором і Фосфором.

Підвищення кислотності середовища сприяє розчиненню гідроксоапатиту, оскільки рівновага реакції (а) зміщується вліво. Під впливом каріогенних бактерій у ротовій порожнині утворюються органічні кислоти, що призводить до розчинення гідроксоапатиту і виникнення карієсу зубів. Цей процес особливо прискорюється при пошкодженні зубної емалі.

Недостатня концентрація в організмі йонів Кальцію та фосфат-іонів призводить до розм'якшення кісток, що спостерігають при рахітах, вагітності у жінок та у космонавтів під час їх тривалого перебування за умов невагомості.

Патологічні стани виникають і за надлишку цих йонів, внаслідок відкладання малорозчинних солей у нирках, печінці або на стінках кровоносних судин. Найчастіше в нирках спостерігають утворення каменів у вигляді солей Кальцію – фосфатів, уратів та оксалатів, а в печінці – карбонатів та білірубінату (продукту розкладання гемоглобіну).

Методи лікування цих патологій ґрунтуються на використанні медичних препаратів або деяких видів мінеральних вод, здатних розчинити камені і вимивати їх, наприклад, трускавецької мінеральної води "Нафтуса".

Таким чином, гетерогенні рівноваги, поряд з іншими типами хімічних рівноваг, роблять значний внесок у загальний гомеостаз живого організму.

4.8. ВОДНО-ЕЛЕКТРОЛІТНИЙ БАЛАНС

Сталість концентрації електролітів у біологічних рідинах, тобто *водно-електролітний баланс*, є однією з умов гомеостазу. *Гомеостаз** – це відносна динамічна сталість внутрішнього середовища (крові, лімфи, тканинної рідини) і скоординованість основних фізіологічних функцій організму (кровообігу, дихання, терморегуляції, обміну речовин та ін.). Він передбачає підтримання на належному рівні осмотичного тиску ($\pi_{\text{пл}} = 7,6\text{--}8,1$ атм, $\pi_{\text{онк}} = 0,03\text{--}0,04$ атм), електролітного складу (йонна сила позаклітинних рідин 0,35, плазми – 0,15), водного балансу тощо.

Зауважимо, що гомеостаз постійно порушується і тут же відновлюється. У цьому процесі беруть участь органи і системи, які забезпечують надходження в організм із зовнішнього середовища необхідних для життєдіяльності речовин (органи травлення і дихання) і виведення з організму продуктів обміну (нирки, шкіра, легені, кишки).

Баланс води. Серед великої кількості хімічних речовин, що входять до складу організму людини, найбільший відсоток в усіх органах, крім кісткової тканини, припадає на воду (табл. 4.5). Вода є необхідним елементом внутрішнього середовища, основним розчинником багатьох речовин, що полегшує їх транспортування, засвоєння, розщеплення та виділення. В організмі вода входить до складу внутрішньо- і позаклітинних рідин.

Внутрішньоклітинна рідина – це рідка фаза гіалоплазми і клітинного ядра.

Позаклітинна рідина включає: а) плазму крові; б) тканинну (інтерстиціальну) рідину, яка заповнює тканинні щілини і містить продукти обміну речовин; в) синовіальну рідину, що заповнює порожнини суглобів;

* від гр. *homoios* – подібний, однаковий і *statis* – стояння

г) спинномозкову рідину, що міститься в порожнині головного і спинного мозку; д) рідину порожнин тіла; е) рідину очного яблука.

Якщо вважати, що в організмі дорослої людини вміст води становить приблизно 42 л (60 % маси тіла), то розподіл її у біологічних рідинах буде такий: у внутрішньоклітинній рідині – 28 л, у позаклітинній – 14 л. Таким чином, загальна кількість позаклітинної рідини становить близько 20 % загальної маси тіла (70 кг).

Таблиця 4.5.

Вміст різних хімічних сполук в організмі людини (у %)

Тканина	Вода	Неорганічні компоненти	Вуглеводи	Ліпіди	Білки	Інші сполуки
Кістки	22,0	45,0	Незначний	Незначний	30,0	Незначний
Кров	78,8	0,9	0,1	1,0	19,0	0,2
Мозок	77,9	1,0	0,1	12,0	8,0	1,0
М'язи	75,0	1,0	0,6	3,0	19,0	1,4

Безперервне надходження води в організм є однією з основних умов підтримання життєдіяльності. Баланс води в організмі регулюється її надходженням і виділенням. З їжею людина отримує за добу близько 750 мл води і з напоями – ще біля 630 мл. Приблизно 320 мл води утворюється у процесі метаболізму внаслідок окиснення білків, жирів та вуглеводів. При випаровуванні з поверхні шкіри і альвеол легень за добу виділяється близько 800 мл води, із сечею – 1000–1800 мл, з фекаліями – близько 100 мл. Отже, мінімальна добова потреба води становить 1500–1700 мл.

Вода плазми разом із розчиненими в ній речовинами (електrolітами, глюкозою, сечовиною, креатиніном тощо) швидко обмінюється із внутрішньотканинною рідиною, оскільки концентрація цих речовин у плазмі віддзеркалює їх вміст у всій позаклітинній рідині. Тому хімічний склад крові є вираженням загального стану організму і важливим засобом діагностики та лікування різних хвороб.

Живі організми не здатні витримувати значне зневоднення. Якщо без їжі людина може прожити 30 і більше днів, то без води смерть настає через кілька діб.

Підтримання вмісту води у різних тканинах організму людини на оптимальному рівні здійснюється спеціальними механізмами регулювання водного обміну. Так, надходження води в організм через рот регулюється відчуттям спраги – рефлекторного збудження певних ділянок головного мозку за перших ознак зміни осмотичного тиску плазми крові. Вода швидко всмоктується, надходить у кров, а потім у міжклітинну рідину і черевну порожнину. Слизова кишок проникна для води в обох напрямках. Експериментально доведено, що вода об'ємом 1 л всмоктується впродовж 22–25 хв.

Основний шлях виведення води із організму – нирки, через які виділяється близько 50 % води. За добу крізь нирки проходить і фільтрується понад 100 л крові. Із профільтрованої у клубочках ниркової тканини рідини лише 1 % виділяється нирками у вигляді сечі, з якою виносяться кінцеві продукти обміну речовин.

Електролітний обмін. Водний обмін тісно пов'язаний із мінеральним обміном. Деякі йони (зокрема, Натрій) сприяють затриманню води в організмі, інші (наприклад, Калій, Кальцій), навпаки, стимулюють сечовиділення. Тому багаті на йони Калію і Кальцію продукти харчування (наприклад, картопля) сприяють виведенню води із організму. Зміну кількості води у біосистемах слід розглядати у комплексі зі змінами концентрації у них електролітів.

Електроліти виконують дуже важливі функції: забезпечують ізоосмію та оптимальну величину йонної сили біологічних рідин, беруть участь в утворенні біоелектричних потенціалів, у процесі зсідання крові, каталізують процеси обміну речовин, стабілізують кісткову тканину, а також є енергетичними депо.

Найважливішими катіонами, що входять до складу біосистем, є йони Натрію, Калію, Магнію, Кальцію, а аніонами – хлорид-, гідрогенкарбонат-, гідрогенфосфат- і дигідрогенфосфат-, сульфат-іони. Повний електролітний склад внутрішньо- і позаклітинних рідин див. табл. 6.2. Нагадаємо, що електролітний склад позаклітинної та внутрішньоклітинної рідин неоднаковий, але дотримується принцип електронейтральності, тобто сумарна концентрація катіонів дорівнює загальній концентрації аніонів і становить близько 310 ммоль/дм³. Йони Натрію з концентрацією 142 ммоль/дм³ є домінуючими катіонами плазми, а, отже, й інших по-

заклітинних рідин, у яких є також йони Кальцію, як в йонізованому стані, так і в складі комплексних сполук.

Серед аніонів у позаклітинній рідині домінуючими є хлорид-іони (концентрація у плазмі 103 ммоль/дм^3), які беруть участь у регулюванні водного та мінерального балансу, а також гідрогенкарбонат-іони. До складу плазми входять також аніони білків, фосфат-, сульфат-іони, а також аніони органічних кислот, що утворились у процесі клітинного обміну, наприклад, йони молочної, лимонної, піровиноградної, кетоглутарової кислот тощо.

Важливими катіонами *внутрішньоклітинної рідини* є йони Калію і Магнію, серед аніонів переважають фосфати і аніони білків.

Оптимальне співвідношення між катіонами Натрію, Калію, Кальцію і Магнію забезпечує стан йонної рівноваги, яка необхідна для нормальної життєдіяльності організму. Надлишок чи нестача якогось йона призводять до порушень у фізіологічних процесах різних органів, а в окремих випадках викликають порушення функції центральної нервової системи.

Порушення водно-електролітного балансу спричинюється невідповідністю між надходженням та виділенням води і електролітів, а також порушенням розподілу їх між внутрішньо- і позаклітинним простором. У результаті цього спостерігається збільшення кількості позаклітинної рідини (*гіпергідратація*) або її зменшення (*дегідратація*). Кожне із цих явищ призводить до порушення гомеостазу. Слід зауважити, що організм легше переносить гіпергідратацію, ніж дегідратацію. Збільшення позаклітинного вмісту рідин у 2 рази сумісне з життям, а швидка втрата 20 % рідини є смертельною.

Залежно від вмісту рідини в організмі і осмотичного тиску плазми розрізняють шість різних патологічних станів організму.

Гіпертонічна дегідратація – зменшення вмісту рідини, що спричинює зростання осмотичного тиску плазми. Може зумовлюватись вживанням концентрованих харчових сумішей, інтенсивним потовиділенням при пневмоніях, бронхітах, гострій нирковій недостатності тощо.

Ізотонічна дегідратація – дефіцит рідини у позаклітинному просторі і розчинених у ній речовин за нормального осмотичного тиску плазми. Виникає внаслідок порушення кровообігу (втрата крові, перитоніт, приймання сечогінних засобів, опіки тощо).

Гіпотонічна дегідратація – зменшення вмісту води і розчинених у ній речовин, що призводить до зниження осмотичного тиску плазми. При цьому позаклітинні простори зменшуються, а клітини пересичуються водою внаслідок її осмотичного переміщення із позаклітинної рідини всередину клітин (приймання проносних засобів або збідненої Натрієм дієти, втрата солей при пієлонефриті тощо).

Гіпертонічна гіпергідратація – надлишок води і розчинених у ній речовин у позаклітинному просторі зі збільшенням осмотичного тиску плазми, що супроводжується зневодненням клітин (вживання морської води, введення гіпертонічних сольових розчинів).

Ізотонічна гіпергідратація – це надлишок води і розчинених у ній речовин за нормального осмотичного тиску плазми, що призводить до збільшення кількості позаклітинної рідини і периферичних набряків. Виникає при деяких хворобах серця, цирозі печінки, надмірному введенні фізіологічного розчину.

Гіпотонічна гіпергідратація спостерігається при пересиченні клітин водою і зменшенні осмотичного тиску плазми при надмірному введенні води в організм.

Контроль водно-електролітного балансу здійснюється системою вгамовування спраги і антидіуретичним гормоном – вазопресином. Із зростанням осмотичного тиску плазми активується система вгамовування спраги, збільшується виділення у кров гормону вазопресину, який збільшує зворотну ресорбцію води у ниркових каналцях. Якщо ж в організмі зростає об'єм рідин і зменшується осмотичний тиск позаклітинної рідини, то вазопресину виділяється менше і надлишок води виводиться із сечею.

Зміна осмотичного тиску рідин організму найчастіше пов'язана з вмістом йонів Натрію та їх засвоєнням. У відновленні натрієвої рівноваги важливу роль відіграє гормон альдостерон. Наприклад, після споживання солоної їжі концентрація йонів Натрію у крові підвищується, що автоматично спричинює зменшення виділення альдостерону і, як результат, виділення надлишку йонів Натрію із сечею. І навпаки, якщо в організмі виникає нестача йонів Натрію (наприклад, при інтенсивному потовиділенні або споживанні несолоної їжі), то виділення альдостерону зростає. Внаслідок цього відбувається зворотне всмоктування цих йонів у ниркових каналцях. У кінцевому результаті концентрація йонів На-

трію у плазмі нормалізується, а разом з ними всмоктуються йони Хлору і необхідна для підтримування осмотичного тиску кількість води.

Кальцієвий обмін підлягає складному гормональному регулюванню, у якому беруть участь паратгормон, кальцитонін і вітамін D₃. Нестача Кальцію, спричинена неправильним харчуванням, гіповітамінозом, зменшенням паратгормону або надлишком кальцитоніну, виявляється судомою зі збільшеною збудливістю нервово-м'язової системи.

Зазначимо, що детальніше ці питання розглядаються у курсі фізіології та біохімії.

Контрольні запитання

1. Які з перелічених речовин відносять до електролітів, а які до неелектролітів: CaI_2 , NaCl , HCOOH , KOH , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, MgHPO_4 ?
2. За яким критерієм електроліти поділяють на сильні та слабкі? Які з наведених речовин належать до сильних електролітів, а які до слабких: H_3BO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, HCN , $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, K_2CO_3 , HF , H_3PO_4 , NH_4OH , NaHCO_3 ?
3. Напишіть формули найважливіших йонів, що входять до складу внутрішньоклітинних і позаклітинних рідин. Вкажіть їх роль у біохімічних процесах.
4. Що таке активність йонів, йонна сила розчину, ізотонічний коефіцієнт? Яка математична залежність між цими величинами?
5. У чому суть протолітичної теорії кислот і основ Бренстеда – Лоурі? Які її переваги перед класичною теорією Арреніуса?
6. Визначити кислоту у лівій і поєднану основу в правій частинах наведених рівнянь:

а) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$;	б) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
в) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$;	г) $\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{S}$.
7. Що таке pK , pK_a , pK_b ? Як за допомогою цих показників оцінити силу кислот і основ?

8. Що характеризує йонний добуток води і чому він дорівнює за температури 25 °С та за умов фізіологічного середовища організму?
9. Які величини використовують для оцінки кислотності середовища? Що таке рН і рОН, як вони пов'язані між собою?
10. Яка з фізіологічних рідин організму має найбільшу, а яка – найменшу кислотність? Яким чином підтримується стає значення рН біологічних рідин?
11. У яких межах можливе коливання рН крові? Вкажіть значення рН артеріальної та венозної крові.
12. Перелічіть найважливіші буферні системи організму і поясніть механізм їх дії. Запишіть рівняння Гендерсона – Гассельбаха для карбонатної і фосфатної буферних систем.
13. Що розуміють під гідролізом взагалі та гідролізом солей конкретно? Яка роль гідролізу в хімічних та біохімічних процесах? Зобразіть схематично процес гідролізу АТФ.
14. Вкажіть, які з наведених солей підлягають гідролізу: K_2SO_4 , Na_2SO_3 , $Ca(NO_3)_2$, KCN , $FeCl_3$, Na_3PO_4 , Cr_2S_3 , Li_2S , $Zn(NO_3)_2$. Складіть йонні рівняння реакцій гідролізу і вкажіть рН середовища.
15. Як визначають експериментально і обчислюють теоретично рН розчинів солей, що підлягають гідролізу? Наведіть формули для обчислення рН середовища у розчинах натрій карбонату і амоній хлориду.
16. Що таке кислотно-основний стан крові і до чого призводить його порушення?
17. Яке значення має вивчення рівноважних процесів у гетерогенних системах? До якого типу систем належать біосистеми?
18. Яка фізико-хімічна величина є мірою розчинності малорозчинних електролітів у чистій воді і за наявності сторонніх йонів?
19. Напишіть математичний вираз добутку розчинності і формулу для обчислення розчинності малорозчинних електролітів: барій сульфату, плюмбум хромату, кальцій гідрогенфосфату.

Розділ 5 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

5.1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ

Окисно-відновні реакції (ОВР) відносять до найпоширеніших хімічних процесів у природі. Це згоряння різноманітних видів палива, корозія металів, добування металів із руд, електроліз тощо. Вони лежать в основі кругообігу хімічних елементів у природі, багатьох виробничих процесів, наприклад: добування амоніаку, лугів, мінеральних кислот, предметів гігієни, пластмас, лікарських засобів тощо. Окисно-відновні процеси є основою життєдіяльності, оскільки з ними пов'язані обмін речовин і дихання, гниття та бродіння органічних сполук, засвоєння вуглекислого газу зеленими листками рослин (фотосинтез).

Процеси окиснення-відновлення – це джерело енергії в ланцюзі дихання, за рахунок чого організм отримує майже 99 % усієї енергії. Вони лежать в основі синтезу життєво необхідних органічних сполук – незамінних амінокислот, вуглеводів, жирних кислот, гормонів.

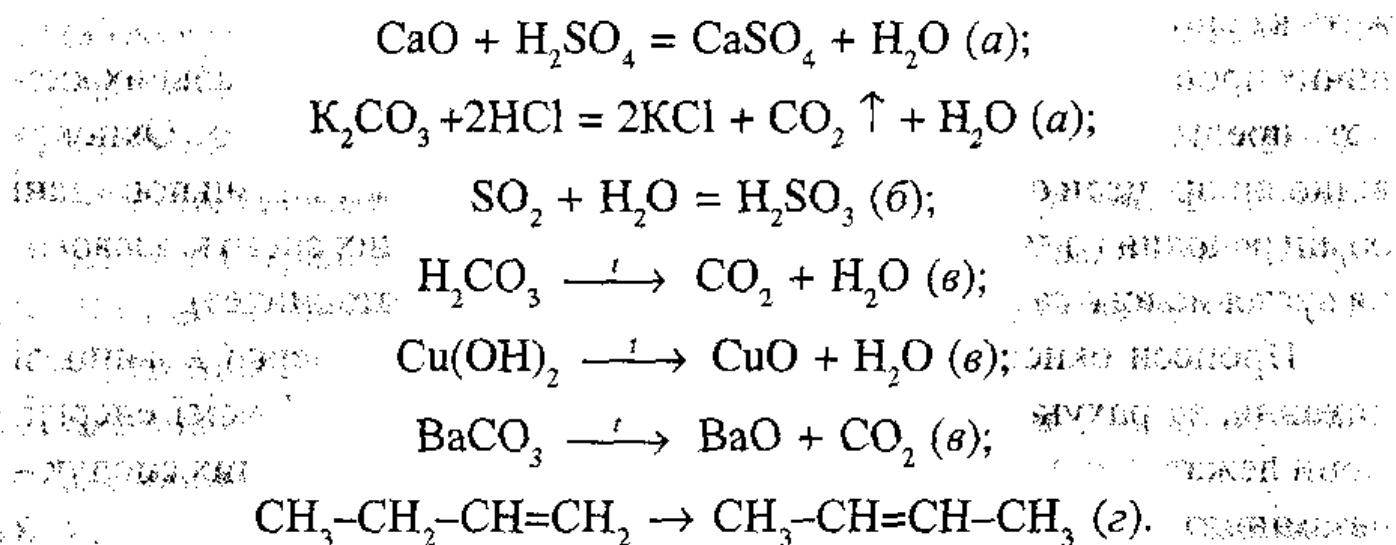
Внаслідок окисно-відновних реакцій хімічна енергія перетворюється на електричну в акумуляторах, гальванічних та паливних елементах. Здавна ці реакції використовують в аналітичній хімії для якісного та кількісного визначення хімічних елементів та їх сполук. На застосуванні ОВР ґрунтуються такі методи оксидиметрії, як перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, нітритометрія та ін.

Розглянемо основні положення теорії ОВР, оскільки вони є дуже важливими для вивчення хімії біогенних елементів, певних розділів фізичної, колоїдної та аналітичної хімії.

Значний внесок у розвиток теорії процесів окиснення-відновлення зробив французький хімік Л. Лавуазьє, встановивши склад повітря. Він уперше пояснив процеси горіння і дихання організмів взаємодією речовин з киснем. Сучасна теорія окисно-відновних реакцій ґрунтується на електронних уявленнях. Її розробляли такі українські й російські вчені, як Л. Писаржевський, М. Шілов, С. Даїн, Я. Михайленко та інші. Вони сформулювали теорію, за якою окисно-відновними реакціями вважають процеси, пов'язані з перенесенням електронів від одних атомів до інших.

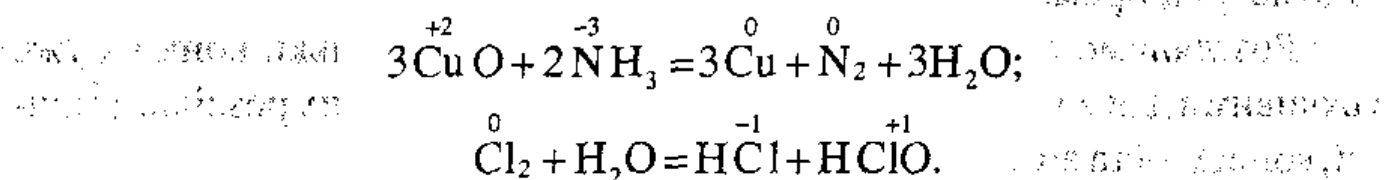
Усі хімічні реакції можна поділити на два основні типи: реакції, які відбуваються без зміни ступеня окиснення (с.о.) атомів, що входять до складу молекул реагуючих речовин, і реакції, внаслідок яких відбувається зміна ступеня окиснення атомів.

До першого типу належать *реакції невалентних перетворень*, наприклад: подвійного обміну (а), сполучення (б), розкладання деяких кислот, основ, солей (в), ізомеризації (г), комплексоутворення (див. розд. 2.6), полімеризації (розд. 14.3). Це ілюструють такі приклади:



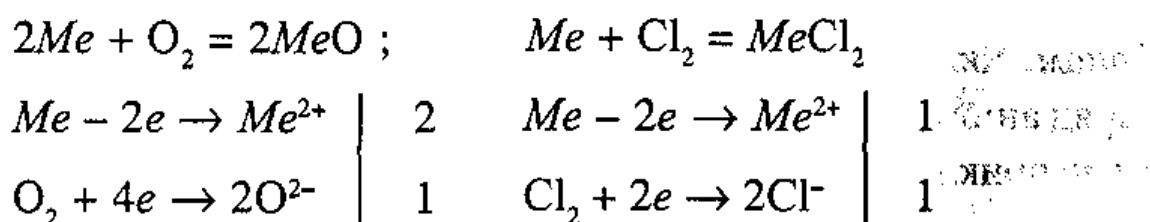
До другого типу відносять *окисно-відновні процеси*, або *реакції окиснення-відновлення*.

Реакції, які відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів, що входять до складу молекул реагуючих речовин, називають *окисно-відновними*, наприклад:



Ступінь окиснення, або оксидаційне число, яке вказують над символами елементів, належить до важливих понять хімії. Його використовують для характеристики стану атомів у сполуках та зрівнювання коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях.

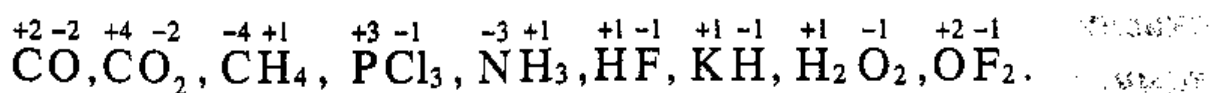
Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений на основі припущення, що ця сполука складається з іонів. Отже, ступінь окиснення є формальною величиною і тому його не використовують для пояснення природи хімічних зв'язків у сполуках. Наприклад, процес взаємодії активних металів з киснем або хлором супроводжується повним переходом електронів від атомів металів до неметалів:



У такому разі ступінь окиснення дорівнює заряду іонів: Me^+ (K^+ , Na^+ тощо), Me^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} тощо), Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Cl^- , I^- , HS^- , MnO_4^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} та ін.

Проте в багатьох хімічних процесах відбувається не повний перехід електронів, а лише часткове зміщення електронної густини. Існує ряд сполук, наприклад органічних – вуглеводні, вуглеводи, спирти, альдегіди тощо, які мають молекулярну будову. Застосування поняття про с. о. в даному разі носить чисто умовний характер.

Ступінь окиснення хімічного елемента з більшою електронегативністю (див. с. 37) позначають цифрою зі знаком мінус, а з меншою – цифрою зі знаком плюс, наприклад:



Атоми Гідрогену у більшості сполук, крім гідридів складу MeH , мають с.о. +1. Оксиген має ступінь окиснення -2 , за винятком пероксидів (H_2O_2 , Na_2O_2 тощо) та його сполуки з Флуором OF_2 . Ступінь окиснення, як величина формальна, може набувати й дробових значень. Зокрема, в сполуці Mn_3O_4 ступінь окиснення атома Мангану дорівнює $+8/3$.

Алгебрична сума ступенів окиснення атомів у сполуці дорівнює нулю, а в складному йоні – його заряду.

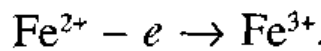
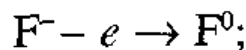
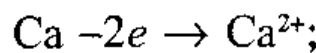
Як приклад розглянемо метод обчислення ступеня окиснення атома Нітрогену в амоній сульфаті $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а) і атома Фосфору в дифосфат-іоні $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (б), позначивши с.о. цих елементів за x :

$$2x + 8(+1) + 6 + 4(-2) = 0, \quad 2x = -6, \quad x = -3 \text{ (а);}$$

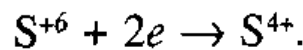
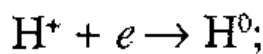
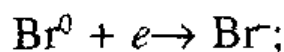
$$2x + 7(-2) = -4, \quad 2x = 10, \quad x = +5 \text{ (б).}$$

Важливо, що в кожній окисно-відновній реакції відбуваються одночасно два взаємозв'язаних процеси – окиснення і відновлення.

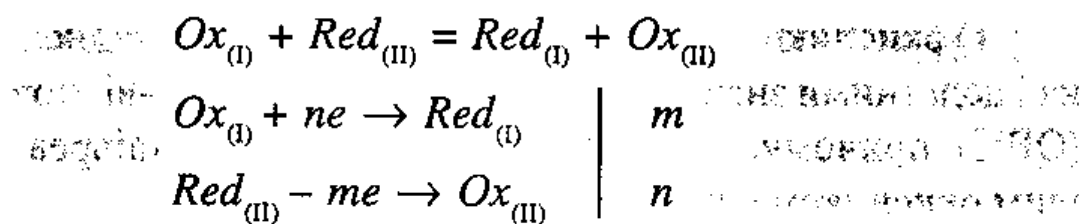
Окиснення – це віддача електронів атомом, молекулою або йоном. Якщо ж атом віддає електрони, він набуває додатного заряду, заряд аніона збільшується, а ступінь окиснення при цьому підвищується, наприклад:



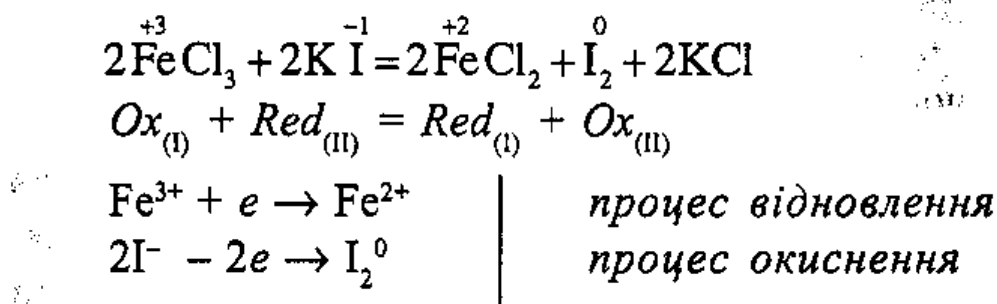
Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або йоном. Ступінь окиснення при цьому зменшується, наприклад:



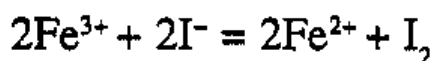
Атоми, молекули або йони, які приєднують електрони, називають окисниками, а ті самі частинки, що віддають електрони – відновниками. Отже, в окисно-відновному процесі окисник відновлюється, віддає Оксиген або приєднує електрони, а відновник окиснюється, приймає Оксиген або віддає електрони. Ці процеси (окиснення і відновлення) відбуваються одночасно, тобто вони є поєднаними (спряженими). Окисник $\text{Ox}_{(n)}$, приєднуючи n електронів, перетворюється на відновник $\text{Red}_{(n)}$, а відновник $\text{Red}_{(m)}$, віддаючи m електронів, перетворюється на окисник $\text{Ox}_{(m)}$:



Простим прикладом окисно-відновної реакції є взаємодія окисника – йонів Fe(III) (зокрема у сполуці FeCl₃) з відновником – йонами I⁻ (у калій йодиді):



У скороченому йонному вигляді це рівняння записують так:



Оскільки в розчині реакція відбувається між йонами Fe(III) і I⁻, то її суть правильно відображає скорочене йонне рівняння.

Підсумовуючи, зазначимо, що **окисно-відновна реакція** – це взаємодія між окисником і відновником, що призводить до утворення нового окисника і нового відновника. Тому при складанні рівнянь ОВР важливим питанням є встановлення функції речовин, що беруть участь у процесі. Для цього необхідно скористатись такими правилами:

а) відновником є частинка (атом, молекула або йон), в якій елемент зі змінною величиною ступеня окиснення має найменше значення цієї величини, наприклад вільні метали *Me*, йон H⁻, молекули H₂S, NH₃, PH₃, KI, HCl та ін.;

б) окисником є атом, молекула або йон, в яких елемент має найвище значення с.о., наприклад: KMnO₄, K₂Cr₂O₇, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, K₂FeO₄, PbO₂, Sn⁴⁺, Co³⁺ та ін;

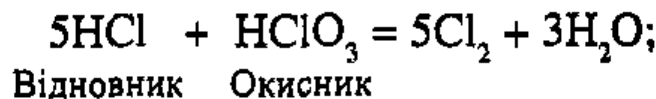
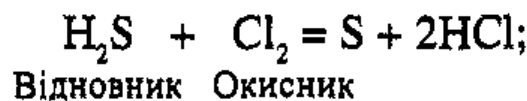
в) сполука, в якій елемент виявляє проміжне значення с.о., може бути як окисником, так і відновником, наприклад: HNO₂, KNO₂, H₂SO₃, Na₂SO₃, H₂O₂, HClO, MnO₂ та ін;

г) окисники характеризуються високою спорідненістю до електрона і додатними значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів (ОВП), причому, чим більше значення ОВП напівреакції, тим сильнішим окисником є ця система (див. табл. 5.1);

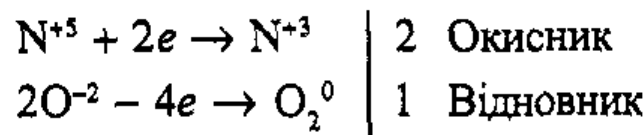
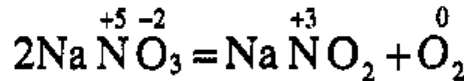
д) відновники мають менші додатні або від'ємні значення ОВ потенціалів, причому, чим менше значення ОВП напівреакції, тим сильнішим відновником є система.

Усі відомі окисно-відновні реакції поділяють на три групи:

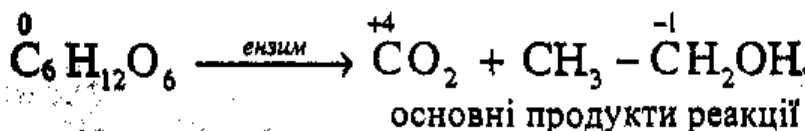
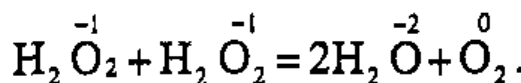
а) міжмолекулярні, в яких окисник і відновник входять до складу різних речовин, що є учасниками окисно-відновного процесу, наприклад:



б) внутрішньомолекулярні, в яких окисник і відновник входять до складу однієї сполуки, наприклад:



г) диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення), в яких атоми того самого елемента у складі однієї молекули виступають як в ролі окисника, так і в ролі відновника:

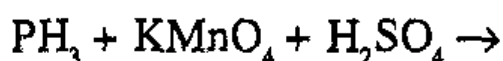


5.2. СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

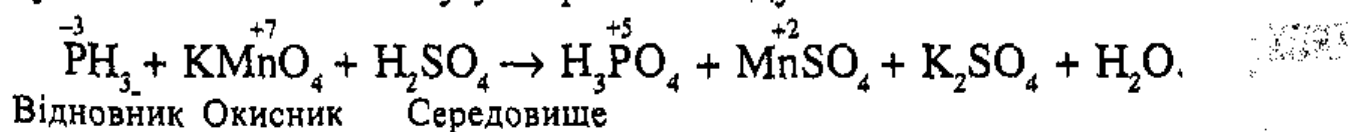
Щоб скласти рівняння окисно-відновної реакції, потрібно знати функцію реагуючих речовин в ОВ процесі та встановити продукти реакції. Продукти визначають експериментально або передбачають на основі хімічних властивостей вихідних речовин. Другим етапом є зрівнювання стехіометричних коефіцієнтів. На практиці використовують два методи знаходження коефіцієнтів в ОВР: *метод електронного балансу* та *йонно-електронний метод (метод напівреакцій)*. Обидва ґрунтуються на такому положенні: *загальне число електронів, які віддає відновник, повинно дорівнювати числу електронів, які приєднує окисник.*

Розглянемо спочатку на кількох прикладах *метод електронного балансу.*

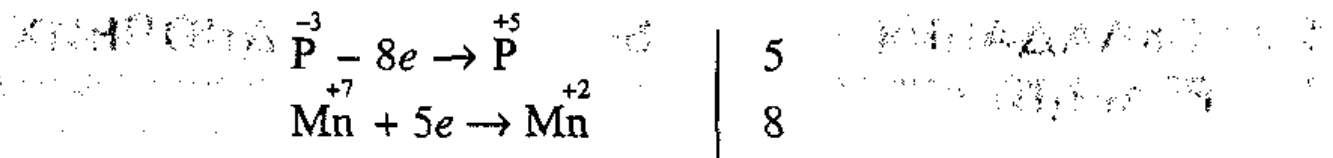
Приклад 1. Закінчити рівняння реакції, що відбувається за наведеною нижче схемою, підібрати стехіометричні коефіцієнти методом електронного балансу:



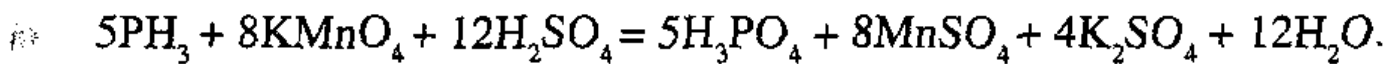
1. Допишуємо продукти реакції, виходячи з того, що ступінь окиснення атома Мангану понижується до +2 (KMnO_4 у кислотному середовищі – сильний окисник), атом Фосфору віддає електрони, с. о. при цьому підвищується до +5. Утворюється новий окисник – H_3PO_4 (фосфатна кислота) і новий відновник – MnSO_4 . Йони Калію взаємодіють з кислотним залишком сульфатної кислоти, утворюючи сіль, а атоми Гідрогену з атомами Оксигену утворюють воду:



2. Записуємо над символами елементів ступені окиснення елементів, які змінюються в окисно-відновному процесі, складаємо електронні рівняння, збалансовуємо електрони:

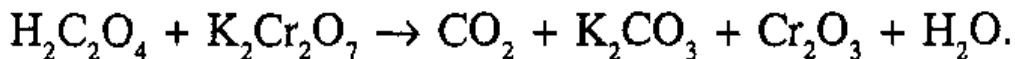


3. Ставимо одержані числа в схему реакції як стехіометричні коефіцієнти, урівнюємо решту елементів та кислотні залишки і перевіряємо за Оксигеном:

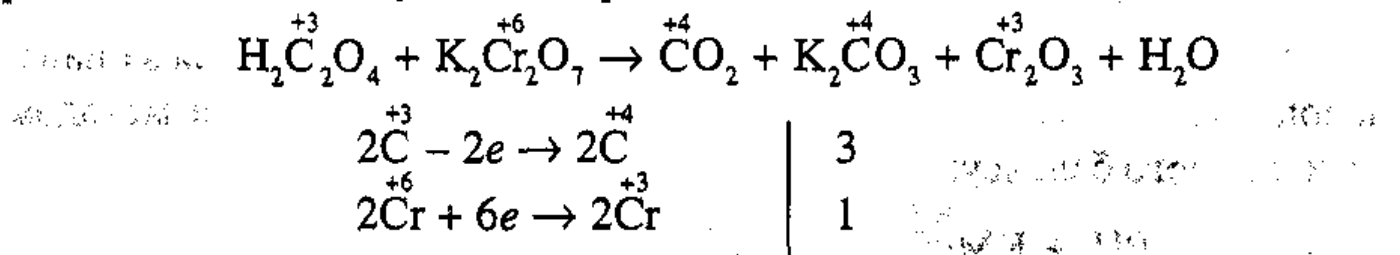


Приклад 2. Скласти рівняння реакції окиснення оксалатної кислоти калій дихроматом, що відбувається при сплавланні цих речовин.

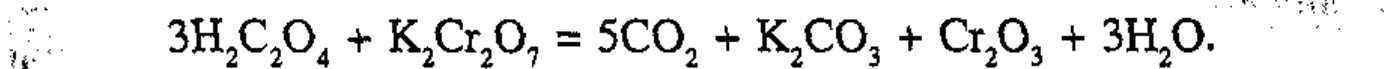
1. Окиснення карбонових кислот сильними окисниками відбувається до вуглекислого газу і води, а дихромат-іон перетворюється на оксид тривалентного Хрому. Отже, схему реакції можна записати так:



2. Визначаємо ступені окиснення елементів, складаємо електронні рівняння і збалансовуємо електрони:

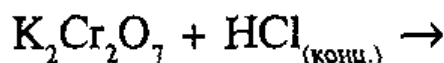


3. Ставимо отримані коефіцієнти в рівняння реакції і перевіряємо за Оксигеном:



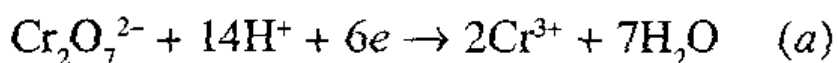
Йонно-електронний метод дає можливість достовірніше відобразити суть процесів окиснення-відновлення, що відбуваються в розчинах, та урівняти коефіцієнти, збалансувавши дві напівреакції. Перехід електронів від одних атомів до інших розглядаємо з урахуванням характеру середовища, в якому відбувається процес.

Приклад 3. Скласти електронно-іонні схеми і закінчити рівняння реакції взаємодії калій дихромату з концентрованою хлоридною кислотою:



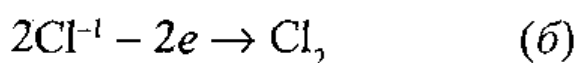
1. Визначаємо окисник і записуємо схему напівреакції процесу відновлення, міркуючи так.

Окисник – йон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – у процесі відновлення утворює два йони Хрому(III) Cr^{3+} . Щоб від дихромат-іона забрати сім атомів Оксигену, треба додати у два рази більше йонів Гідрогену H^+ від кислоти (реакція відбувається в кислотному середовищі), внаслідок чого утвориться сім молекул води. Для зрівнювання зарядів до лівої частини рівняння необхідно додати шість електронів, оскільки $[-2 + 14(+1) + 6(-1) = 2(+3)]$:



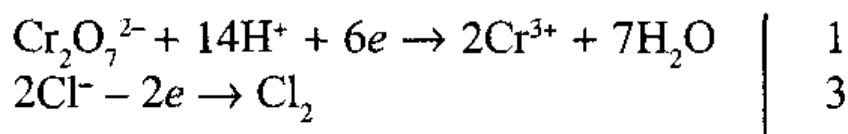
Схему цієї напівреакції можна також взяти з таблиці 5.1.

2. Визначаємо відновник і записуємо схему напівреакції процесу окиснення, зрівнявши число атомів і заряди:

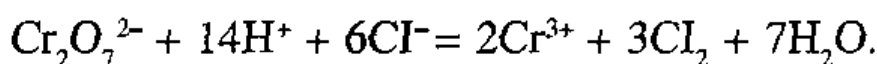


Оскільки в таблиці стандартних окисно-відновних потенціалів усі напівреакції записані як відновні, то в разі її використання необхідно змінити порядок запису напівреакції.

3. Об'єднуємо обидві напівреакції, збалансовуємо електрони (відношення електронів у рівняннях (a) і (б) становить 3:1, тому друге рівняння треба помножити на три):

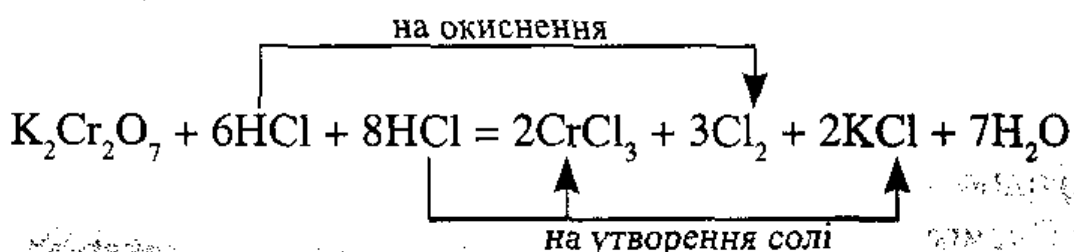


4. Помноживши друге рівняння на число 3, додаємо ліву і праву частини напівреакцій:



Одержуємо скорочене йонне рівняння реакції, яке виражає суть цього процесу, оскільки в розчинах реакція відбувалася між йонами.

5. Для складання молекулярного рівняння реакції дописуємо катіони та аніони і необхідну кількість речовини кислоти (для зв'язування йонів Калію і Хрому):

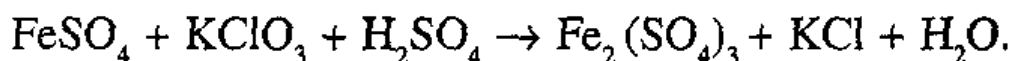


або



Приклад 4. Скласти електронно-іонні схеми і закінчити рівняння реакції окиснення ферум(II) сульфату бертолетовою сіллю у кислотному середовищі.

1. Складаємо схему реакції, вказавши формули вихідних речовин та ймовірних продуктів:



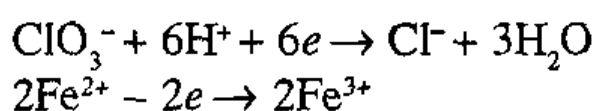
2. Записуємо схеми напівреакцій процесу відновлення окисника і окиснення відновника, враховуючи те, що в розчині сильні електроліти перебувають у стані йонів, і збалансовуємо електрони:

окисник + електрони

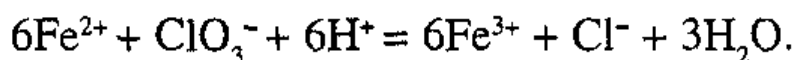
відновник - електрони

кислотне середовище

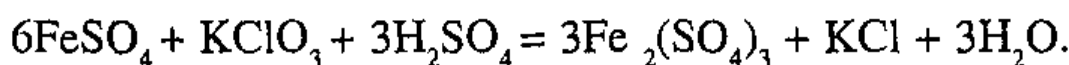
кислотне середовище



3. Додаємо ліву і праву частини напівреакцій і, помноживши друге рівняння на число 3, одержуємо скорочене йонне рівняння:



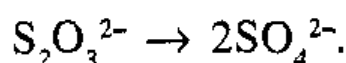
При потребі записати це рівняння в молекулярній формі дописуємо відповідне число катіонів та аніонів і перевіряємо число атомів в обох частинах рівняння:



Приклад 5. Скласти йонно-молекулярне рівняння взаємодії натрій тіосульфату з хлором, що лежить в основі дезактивування хлору.

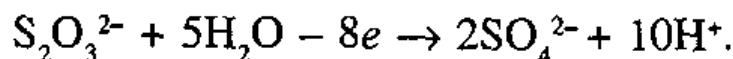
Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (так званий "антихлор") – це активний відновник, що знезаражує хлор, який є сильним окисником.

1. Складаємо схему напівреакцій процесу окиснення відновника:

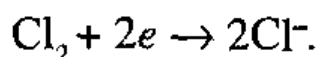


Для перетворення одного йона тіосульфату на два сульфат-іони необхідно п'ять атомів Оксигену, джерелом яких є молекули води. Віддаючи Оксиген тіосульфат-іону, з води утвориться десять йонів Гідрогену

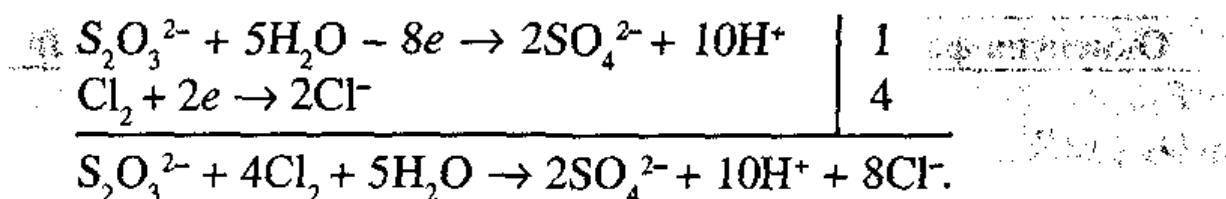
H^+ . Крім того, тіосульфат-іон віддає вісім електронів, що й надає можливість зрівняти заряди в обох частинах напівреакції:



2. Записуємо схему другої напівреакції – процесу відновлення окисника:



3. Додаємо обидві напівреакції, помноживши, для збалансування електронів, друге рівняння на число 4:



Користуючись методом напівреакцій, не потрібно знаходити ступені окиснення атомів у сполуках, як і не треба визначати всі продукти реакції, оскільки вони входять у напівреакції, які можна складати самостійно або брати з таблиць. Крім того, стає зрозумілою роль середовища в процесах окиснення-відновлення, що полегшує його вибір.

Як і при складанні скорочених йонних рівнянь у реакціях обміну (див. с. 138), малодисоційовані, малорозчинні речовини та сполуки у газоподібному стані слід записувати в молекулярній формі.

Йонно-електронний метод зрівнювання ОВР має перевагу порівняно з методом електронного балансу, особливо при складанні рівнянь реакцій, що відбуваються у розчинах.

5.3. КІЛЬКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І СПРЯМОВАНІСТЬ ОВР

Ймовірність перебігу будь-якої окисно-відновної реакції за тих чи інших умов зумовлена рядом чинників: хімічною природою окисника та відновника, температурою, значенням рН середовища, концентрацією реагентів, наявністю каталізатора тощо. Оскільки майже всі перелічені

чинники впливають на величину стандартного ОВП реакції (див. розд. 11.2), то ми з'ясуємо, як, користуючись цим потенціалом, встановити можливість перебігу ОВР.

Реакційну здатність окисників та відновників у водних розчинах за стандартних умов характеризують стандартні ОВП (табл. 5.1).

Таблиця 5.1.

**Значення стандартних
окисно-відновних потенціалів напівреакцій**

Напівреакція			$\phi^0, \text{В}$
Окиснена форма (Ox)	+ n e	Відновлена форма (Red)	
$\text{F}_2(\text{r})$	2e	2F^-	2,87
$\text{O}_3(\text{r}) + 2\text{H}^+$	2e	$\text{O}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}) + 2\text{H}^+$	2e	$2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{PbO}_2(\text{r}) + 4\text{H}^+$	2e	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+$	2e	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$	10e	$\text{Cl}_2(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{ClO}_3 + 6\text{H}^+$	6e	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	8e	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,39
Cl_2	2e	2Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6e	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,35
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	10e	$\text{N}_2(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{O}_2^0 + 4\text{H}^+$	4e	$2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2(\text{p})$	2e	2Br^-	1,07
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	e	$\text{NO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	2e	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,84
Fe^{3+}	e	Fe^{2+}	0,77
$\text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}^+$	2e	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{p})$	0,68
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3e	$\text{MnO}_2(\text{r}) + 4\text{OH}^-$	0,57
MnO_4^-	e	MnO_4^{2-}	0,54
$\text{I}_2(\text{r})$	2e	2I^-	0,54
$\text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}^+$	4e	4OH^-	0,40
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2e	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,20
Cu^{2+}	2e	Cu^+	0,16
Sn^{4+}	2e	Sn^{2+}	0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	8e	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15

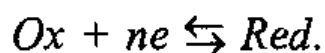
Напівреакція			$\varphi^0, \text{В}$
Окиснена форма (Ox)	+ n e	Відновлена форма (Red)	
$\text{S}_{(r)} + 2\text{H}^+$	2e	$\text{H}_2\text{S}_{(r)}$	0,14
$\text{H}_2\text{O}_{2(p)}$	2e	2OH^-	-0,28
Cr^{3+}	e	Cr^{2+}	-0,41
$\text{S}_{(r)}$	2e	S^{2-}	-0,45
$2\text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}^+$	2e	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(r)}$	-0,49
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2e	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{O}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}$	2e	$\text{H}_2\text{O}_{2(p)} + 2\text{OH}^-$	-1,37
$\text{H}_{2(r)}$	2e	2H^-	-2,25

Оскільки будь-який окисно-відновний процес відбувається з перенесенням електронів від відновника до окисника, то критерієм самочинного перебігу ОВР є додатне значення електрорушійної сили (ЕРС), яке одержують шляхом віднімання стандартних ОВ потенціалів напівреакцій окиснення та відновлення. Цю величину за стандартних умов (298 К і 101,325 кПа) позначають E^0 і визначають за формулою:

$$E^0 = \varphi^0_{(\text{ок})} - \varphi^0_{(\text{відн})} \quad (5.1)$$

де $\varphi^0_{(\text{ок})}$ і $\varphi^0_{(\text{відн})}$ – стандартні ОВП окисника і відновника.

У хімії прийнято всі напівреакції процесів окиснення і відновлення записувати як відновні. Це означає, що окиснена форма речовини (Ox), приєднуючи електрони, перетворюється на відновлену форму (Red) за схемою:

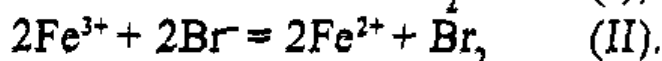
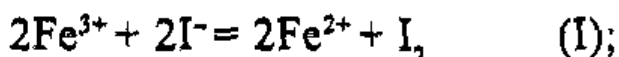


Кожна напівреакція, що характеризується більшим значенням ОВП, відбувається легше, ніж реакція, в якій значення цього потенціалу менше.

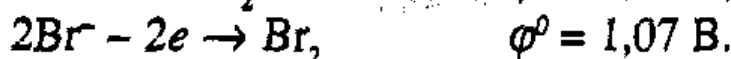
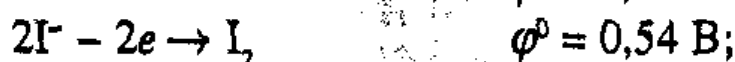
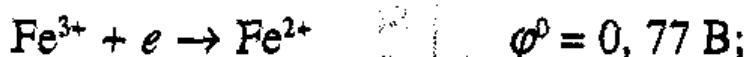
Розглянемо декілька прикладів, що дають змогу оцінити спрямованість та повноту перебігу окисно-відновних реакцій.

Приклад 6. Пояснити, чому за стандартних умов йони Fe(III) можуть окиснити йони Йоду I⁻, проте не окиснюють йонів Броду Br⁻.

1. Записуємо схему теоретично можливих реакцій між цими йонами:



2. Знаходимо значення стандартних ОВП напівреакцій окиснення і відновлення (див. табл. 5.1):



3. Обчислюємо значення ЕРС першої і другої реакції за рівнянням (5.1):

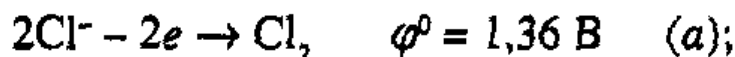
$$E^0_{(I)} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ (В)};$$

$$E^0_{(II)} = 0,77 - 1,07 = -0,30 \text{ (В)}.$$

На основі одержаних даних робимо висновок. У першій реакції значення $E^0 > 0$, отже, вона буде відбуватися. Електрорушійна сила другої реакції має від'ємне значення $E^0 < 0$. Це вказує на те, що йони Fe^{3+} у складі будь-якої солі не здатні окиснити бромід-іони до вільного брому.

Приклад 7. Встановити, який з сильних окисників – PbO_2 , KMnO_4 чи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – може окиснити за стандартних умов галогенід-іони (Cl^- , Br^- , I^-) до галогенів.

1. Записуємо схеми напівреакцій окиснення і значення їх стандартних ОВП (табл.5.1):



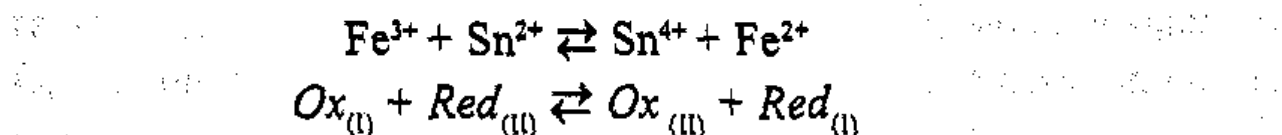
2. Знаходимо значення ОВП окисників, записуючи їх для спрощення в скороченому вигляді: $\varphi^0 (\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,46 \text{ В}$, $\varphi^0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В}$, $\varphi^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,35 \text{ В}$.

3. Порівнявши між собою ці значення, робимо висновок, що всі галогенід-іони можна перетворити на галогени при використанні плюмбум діоксиду або калій перманганату, оскільки $\varphi^0 (\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) > \varphi^0 (2\text{Hal}^-/\text{Hal}_2)$ і $\varphi^0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi^0 (2\text{Hal}^-/\text{Hal}_2)$. В обох випадках електрору-

шійна сила реакцій буде більшою від нуля. При використанні калій дихромату ($\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,35 \text{ В}$) можливі тільки реакції (б) і (в), оскільки для них одержимо додатні значення ЕРС.

Приклад 8. Визначити напрямок перебігу реакції між йонами Феруму(III) і Стануму(II) за стандартних умов.

1. Записуємо схему можливої реакції між цими йонами, визначимо окисник та відновник:



2. Знаходимо значення стандартних ОБП: $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, $\varphi^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}$ (табл. 5.1) і обчислюємо ЕРС реакції за формулою (5.1):

$$E^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ (В)}.$$

Оскільки $E^0 > 0$, то реакція відбуватиметься у прямому напрямку.

Якщо просторово розділити дві напівреакції, а електрони, які віддає відновник, спрямувати по провіднику до окисника, то одержимо електрохімічний, або гальванічний елемент – пристрій для перетворення енергії хімічної реакції на електричну (див. розд. 11.2.2).

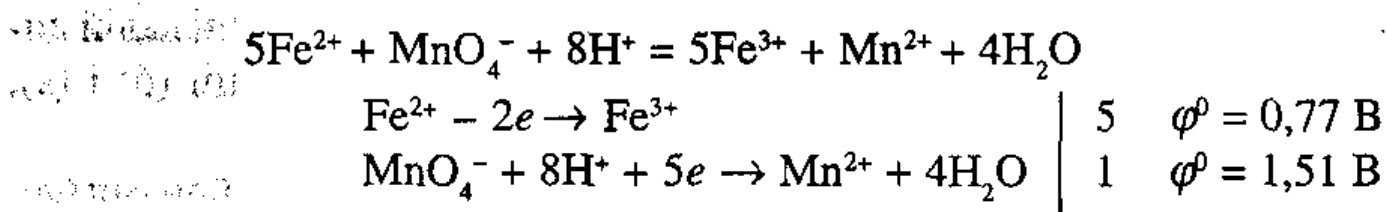
Часто в хімічних та біологічних дослідженнях необхідно оцінити повноту перебігу окисно-відновної реакції. У такому разі використовують значення константи хімічної рівноваги процесу.

Зв'язок константи рівноваги з електрорушійною силою окисно-відновної реакції за стандартних умов виражають рівнянням:

$$\lg K_p = \frac{E^0 n}{0,059}, \quad (5.2)$$

де E^0 – ЕРС реакції за стандартних умов, n – число електронів.

Наприклад, в об'ємному аналізі для кількісного визначення солей Феруму(II) (див. розд. 8.5.2) використовують реакцію окиснення йонів Fe(II) перманганат-іонами в кислотному середовищі:



Використовуючи значення стандартних ОВП напівреакцій і рівняння (5.2), обчислюємо константу рівноваги цієї реакції:

$$\lg K_p = \frac{(1,51 - 0,77)5}{0,059} = 63,$$

звідки

$$K_p = 10^{63}.$$

Велике значення константи рівноваги реакції вказує на те, що рівновага процесу практично повністю зміщена вправо. Тому цю реакцію можна використати для кількісного визначення солей Феруму(II) методом перманганатометрії.

Вважають, що окисно-відновні реакції відбуваються повністю (зв'язування вихідних речовин становить 99,99 %), якщо константа рівноваги більша, ніж 10^8 .

У розрахункових і аналітичних задачах, в основі яких лежать реакції окиснення-відновлення, часто використовують поняття про хімічний еквівалент, моль-еквівалент і молярну масу еквівалента відновника і окисника*.

Моль-еквівалент відновника (окисника) – це така його маса, яка віддає (або приєднує) один моль електронів, тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ електронів.

Молярна маса еквівалента відновника (окисника) дорівнює масі одного моль-еквівалента речовини, вираженій у грамах.

Для обчислення цих величин необхідно мати електронні рівняння реакції або схеми напівреакцій, щоб знати число електронів, які в цій реакції віддає одна молекула відновника або приєднує молекула окисника, і тоді скористатись формулою (5.3)

* грам-еквівалент не використовують, оскільки це поняття застаріле

$$M_{\text{екв}} = \frac{M_{\text{ок}}}{n} = \frac{M_{\text{відн}}}{n}, \quad (5.3)$$

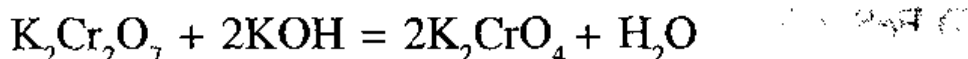
де $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента, г/моль, $M_{\text{ок}}$, $M_{\text{відн}}$ – молярні маси речовини окисника або відновника (г/моль), n – число електронів, які віддає одна молекула відновника або приєднує молекула окисника.

Наприклад, у наведених вище реакціях калій дихромату з оксалатною та хлоридною кислотами (див. приклади 2, 3) моль-еквівалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ становить 1/6 його молярної маси, оскільки в обох випадках дихромат-іон приєднує шість електронів. Молекула відновника $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ віддає два електрони, отже, молярна маса еквівалента оксалатної кислоти буде в два рази меншою, ніж її молярна маса:

$$M_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M}{6} = \frac{294,22}{6} = 49,03 \text{ (г/моль)},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{M}{2} = \frac{90}{2} = 45 \text{ (г/моль)}.$$

Необхідно розрізняти еквіваленти в окисно-відновних процесах і еквіваленти в реакціях обміну. Так, у реакції обміну



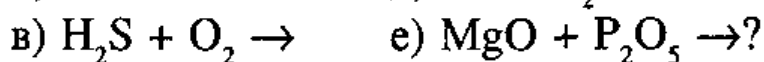
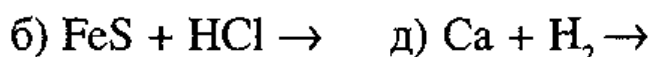
молярна маса еквівалента калій дихромату дорівнює половині його молярної маси, оскільки співвідношення реагуючих речовин у реакції становить 1:2, тобто 1 моль калій дихромату взаємодіє з 2 моль калій гідроксиду.

Молярні маси еквівалентів речовин, що беруть участь в окисно-відновних реакціях, необхідно знати при визначенні кількісного вмісту окисників та відновників методами оксидиметрії (див. розд. 8.5).

Контрольні запитання

1. Яке значення окисно-відновних процесів у життєдіяльності людини та в промисловому виробництві різних хімічних продуктів?

2. Які з наведених реакцій відносять до окисно-відновних:



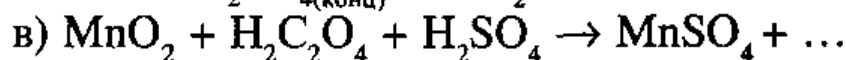
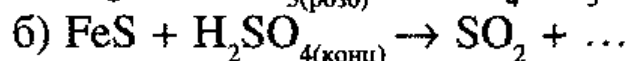
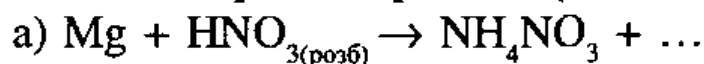
Закінчити рівняння реакцій.

3. Що таке ступінь окиснення і як його визначають? Визначити ступінь окиснення елементів у сполуках: Mg_3P_2 , Cu_2S , BaO_2 , $Ca(OCl)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, $NaHSO_3$, K_2MnO_4 , $Fe(CrO_2)_2$, Fe_3O_4 .

4. Вказати, які з наведених молекул та йонів є відновниками, а які окисниками: Sn^{4+} , H_2S , $KClO_3$, $H_2Cr_2O_7$, Fe^{2+} , F_2 , $MnCl_2$, KI , NH_3 , $NaNO_3$, $KMnO_4$, $C_{(графіт)}$, $HClO_4$.

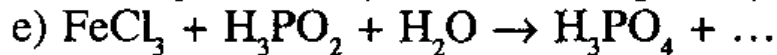
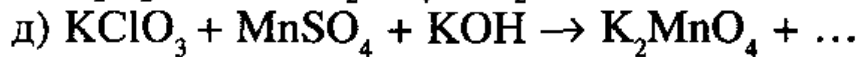
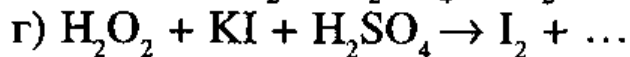
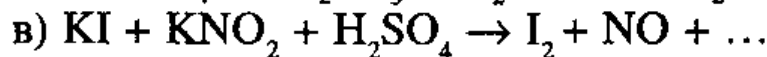
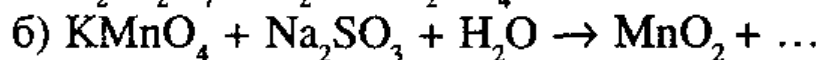
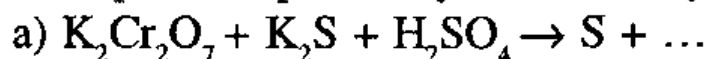
5. Назвіть речовини, які можуть виконувати в ОВР двоякі функції – і окисника, і відновника: NH_4Br , $NaNO_2$, SiH_4 , Cl_2 , SO_2 , H_2O_2 , HNO_3 , HI , MnO_2 , Zn , H_3PO_3 , PbO_2 .

6. У чому суть методу електронного балансу? Використовуючи цей метод, доберіть коефіцієнти у схемах окисно-відновних реакцій:



7. В яких випадках для складання рівнянь окисно-відновних реакцій краще використовувати йонно-електронний метод? Які його переваги перед методом електронного балансу?

8. Підібрати коефіцієнти у схемах наступних ОВР методом напівреакцій:



9. Що таке стандартний окисно-відновний потенціал? Для чого його використовують?
10. Як можна прогнозувати напрямок перебігу окисно-відновної реакції за значенням стандартних ОВ потенціалів?
11. Чи можна за стандартних умов окиснити гідроген хлорид до хлору за допомогою сульфатної кислоти? Відповідь мотивуйте.
12. Які з наведених реакцій будуть відбуватися у водному розчині:
- а) $\text{Cu} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$ в) $\text{AgNO}_3 + \text{Ni} \rightarrow$
б) $\text{Zn} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow$ г) $\text{FeSO}_4 + \text{Al} \rightarrow$
13. Використовуючи таблицю стандартних окисно-відновних потенціалів, вкажіть, яка з наведених систем є сильнішим окисником:
- а) ClO^-/Cl^- чи $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$;
б) $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ чи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$;
в) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ чи $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$.
14. Що таке електрорушійна сила окисно-відновного процесу? Як її визначають і для чого використовують?
15. За допомогою якої фізико-хімічної константи можна оцінити повноту перебігу окисно-відновного процесу? Вкажіть, в якому напрямку зміщена рівновага реакцій (а) і (в) із запитання № 8.

Розділ 6 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОЕЛЕМЕНТІВ, ЇХ РОЛЬ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЇХ СПОЛУК У МЕДИЦИНІ

Біологічна роль хімічних елементів в організмі людини і тварин дуже багатогранна. *Елементи-органогени** є основою всіх біосистем, оскільки входять до складу білків, ферментів, вітамінів, гормонів, нуклеїнових кислот та води, яка об'єднує всі частини організму в єдине ціле.

Макроелементи виконують роль пластичного матеріалу в побудові кісткової тканини, підтримують певні значення осмотичного тиску, рН середовища біорідин, йонну та кислотно-основну рівноваги, стан колоїдних систем.

Мікроелементи входять до складу великої кількості ферментів, деяких вітамінів та гормонів, беруть участь у процесах кровотворення, розмноження, росту й обміну речовин. У необхідних організму дозах та відповідних співвідношеннях вони позитивно впливають на імунну систему організму та тривалість життя. На здатності мікроелементів впливати на функціонування біосистем ґрунтується їх використання в практичній медицині та тваринництві.

Розглянемо основні хімічні властивості та біологічну роль елементів, що входять до складу організму, використавши класифікацію їх на родини *s*-, *p*-, *d*- елементів, де за основу взято подібність у забудові зовнішніх електронних оболонок їх атомів.

* від слів *орган* і *ген* – утворювати, створювати

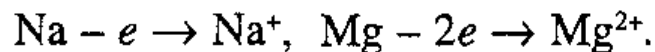
6.1. s-ЕЛЕМЕНТИ (Na, K, Ca, Mg)

6.1.1. Будова атомів та хімічні властивості s-елементів

Біометали з родини s-елементів знаходяться у верхній лівій частині періодичної системи у головних підгрупах I і II групи і належать до неперехідних елементів. Вони постійно містяться в організмі тварин і людини в макрокількостях і є життєво необхідними.

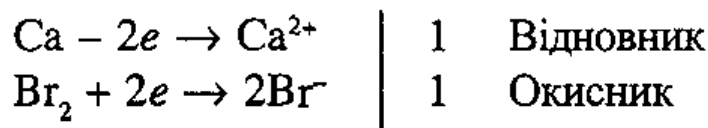
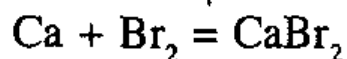
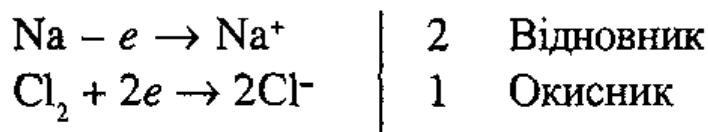
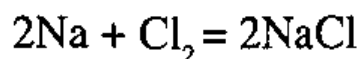
Атоми цих біогенних елементів мають на зовнішньому енергетичному шарі по одному (елементи I групи) або по два електрони (елементи II групи). Загальна електронна формула $[X]ns^1$ або $[X]ns^2$, відповідно для елементів I чи II групи періодичної системи (де $[X]$ – завершений передостанній енергетичний рівень відповідного інертного елемента, n – номер періоду, до якого належить елемент).

Атоми s-елементів легко віддають свої валентні електрони і перетворюються на позитивно заряджені йони, наприклад:



Ступінь окиснення атомів s-елементів, як і валентність, є постійним і дорівнює +1 для елементів I групи і +2 для елементів II групи (валентність відповідно I і II).

Віддаючи електрони, атоми цих елементів виявляють сильні відновні властивості. Це видно на прикладі їх взаємодії з неметалами – киснем, галогенами, фосфором, азотом та іншими, зокрема:



Внаслідок цих реакцій утворюються йонні сполуки, які в переважній більшості добре розчинні у воді.

Отже, найхарактернішою ознакою металів головних підгруп I–II групи є їх висока хімічна активність, особливо в реакціях відновлення. Це підтверджується малими значеннями енергії йонізації атомів цих елементів та електродних потенціалів простих речовин у розчинах (табл. 1.4).

Невеликими значеннями потенціалів йонізації пояснюють і забарвлення полум'я солями цих металів. Так, при внесенні сполуки лужного або лужноземельного металу в полум'я газового пальника елемент легко перетворюється на йон і забарвлює полум'я у відповідний колір, що відповідає його спектральній лінії збудження. Це використовують в якісному аналізі для відкриття йонів s^1 - і s^2 - елементів (див. розд. 8.1.1).

Як зазначалось (розд. 1.3.2), атомні радіуси елементів у періодичній системі у напрямку зверху вниз збільшуються, а енергія йонізації атомів при цьому зменшується, що призводить до посилення металічних властивостей елементів. Тому Калій і Кальцій, порівнянно з Натрієм і Магнієм мають чіткіше виражені металічні властивості s -елементів. Це виявляється у здатності атомів легко віддавати валентні електрони, тобто легко утворювати йони; переважно в йонному стані вони й трапляються в живих організмах.

Тенденція до утворення ковалентних зв'язків у них виражена дуже слабо, що пов'язано з невеликими значеннями їх електронегативностей (табл. 1.4). Тому йони Калію і Натрію практично не вступають у реакції комплексоутворення, а їх гідратні сполуки (аквакомплекси) типу $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ з координаційним числом n 4, 6 для Na^+ і 6, 8 для K^+ є нестійкими. Крім того, більшість солей s -елементів I групи не утворюють кристалогідратів, особливо це стосується солей Калію. Кристалічні солі Натрію з великим числом молекул води, наприклад, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова сіль), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода кристалічна), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) є своєрідними впорядкованими твердими розчинами вклинення типу сіль–лід, які називають *тектогідратами*. Вони мають структуру льоду, яка додатково стабілізується за рахунок електростатичної взаємодії йонів протилежних зарядів.

Зазначимо, що Магній не належить до лужноземельних металів у зв'язку з тим, що властивості його сполук відрізняються від сполук інших металів II групи. Якщо магній гідроксид $Mg(OH)_2$ – це малорозчинна у воді сполука ($DP = 6 \cdot 10^{-10}$) і основа середньої сили, то гідроксиди інших металів II групи належать до сильних основ. При взаємодії з кислотами Магній утворює солі, що мають гіркий смак. Більшість з них добре розчиняються у воді і виділяються з розчинів у вигляді кристалогідратів, наприклад гіркої солі $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

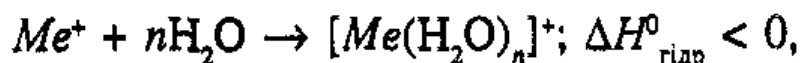
Лужні і лужноземельні метали дуже подібні за хімічними властивостями, проте їх фізико-хімічні параметри дещо відрізняються. Так, основна відмінність йонів K^+ і Na^+ полягає в розмірі їх йонів та значеннях ентальпій гідратації $\Delta H^0_{гидр}$ (табл. 6.1).

Таблиця 6.1.

Властивості йонів s-елементів

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$r_{йон}, \text{нм}$	0,098	0,133	0,074	0,104
$r_{гидр. йон}, \text{нм}$	0,28	0,23	0,35	0,31
$\Delta H^0_{гидр}, \text{кДж/моль}$	-410	-335	-1667	-1569
к. ч.	4, 6	6, 8	6	6, 8

Ентальпія гідратації характеризує тепловий ефект реакції приєднання певного числа молекул води до йона, що відбувається за схемою



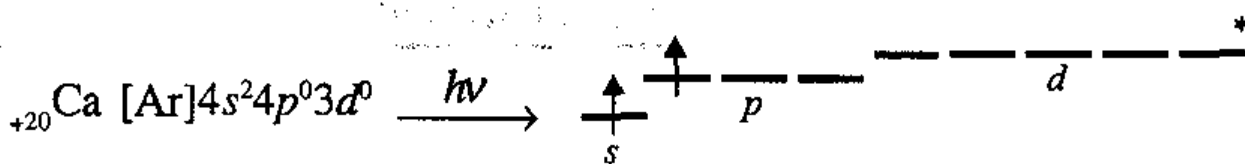
де n – координаційне число (к.ч.) центрального атома; $\Delta H^0_{гидр}$ – стандартна ентальпія гідратації.

Катіони та аніони можуть приєднувати воду (гідратуватися) завдяки їх йон-дипольній взаємодії з полярними молекулами води. Якщо така взаємодія відбувається між катіоном або аніоном та неводним розчинником, то процес називають *сольватацією*, а теплоту, що виділяється при цьому – *ентальпією сольватації*.

Ентальпії гідратації йонів Натрію і Калію дещо відрізняються, що пов'язано зі збільшенням їхніх радіусів у межах підгрупи. Ці відмінності особливо виявляються в поведінці йонів Натрію і Калію у біологічних системах. Оскільки радіус гідратованого йона Na^+ дещо більший за радіус гідратованого йона K^+ (див. табл. 6.1), то перший є основним позаклітинним йоном, а другий – внутрішньоклітинним.

Більшість хімічних сполук s -елементів II групи складається з йонів, отже вони добре розчиняються у воді. На відміну від йонів I групи, катіони Mg^{+2} і Ca^{2+} виявляють більшу тенденцію до утворення ковалентних зв'язків, особливо з атомами Нітрогену і Оксигену.

Наприклад, атом Кальцію в збудженому стані (позначено*) має два неспарених електрони і тому в сполуках виявляє ступінь окиснення +2. Проте, завдяки наявності вільних атомних орбіталей на p - і d -підрівнях, він може утворювати комплексні сполуки з координаційним числом 6 або 8.



Більшість солей Магнію у твердому стані існує у вигляді кристалогідратів: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та ін. Кальцій сульфат утворює дигідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який при нагріванні до 150–180 °C втрачає частину води і перетворюється на півгідрат $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (алебастр, палений гіпс, медичний гіпс):



При змішуванні порошку паленого гіпсу з водою спостерігається затвердіння усієї маси. На цій реакції ґрунтується застосування гіпсу для виготовлення зліпків, накладання гіпсових пов'язок в хірургії та як в'язучого матеріалу в будівництві. Подібним є також механізм затвердіння цементу, що складається із силікатів та алюмосилікатів кальцію – Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$.

Ентальпія гідратації катіонів II групи, як видно з табл. 6.1, приблизно в чотири рази більша за $\Delta H_{\text{гидр}}^0$ йонів лужних металів. Тому йони Mg^{2+}

і Ca^{2+} у водних розчинах можуть утворювати стійкіші аквакомплекси з координаційним числом 6 (для Mg^{2+}) і 6 або 8 (для Ca^{2+}).

6.1.2. Біологічна роль s-елементів

Натрій і Калій – дуже важливі життєво необхідні елементи, які містяться в плазмі крові, лімфі. Найбільше Калію в печінці, нирках, серці, м'язах та в мозку. Загальний вміст Калію в організмі дещо більший від Натрію (див табл. 1.2).

Основна біологічна функція розчинних у воді сполук s-елементів полягає у підтриманні водно-електролітного балансу. Катіони цих елементів істотно впливають на стан наводнення клітин та в'язкість цитоплазми. Входячи до складу електролітів крові, йони Натрію забезпечують сталу величину осмотичного тиску, а як компоненти буферних систем – підтримують на певному рівні рН біологічних рідин (див. розд. 4.6).

Йони K^+ і Na^+ необхідні живим організмам для генерування біопотенціалів у нервовій системі, м'язах та секреторній тканині, а також для регулювання роботи серцевого м'яза (міокарда). Важливо знати, що йони Натрію Na^+ є основними позаклітинними йонами, а Калію K^+ – внутрішньоклітинними (табл. 6.2).

Так, концентрація йонів K^+ всередині клітини в 35 разів вища, ніж у позаклітинній рідині, а йонів Na^+ , навпаки, – в 14 разів більша в позаклітинному середовищі, ніж всередині клітини. Такий нерівномірний розподіл йонів Калію і Натрію по обидва боки клітинної мембрани є причиною виникнення біопотенціалів у клітинах.

У стані спокою різниця потенціалів (60–90 мВ) виникає внаслідок того, що йони Na^+ переходять у клітину, а йони Калію дифундують із клітини за рахунок перепаду концентрації. Внутрішня поверхня мембрани в цьому стані заряджається від'ємно, а зовнішня – додатно. При збудженні змінюється проникність клітинної мембрани, і тому йони Na^+ швидше переходять всередину клітини, ніж йони K^+ на її поверхню. Це зумовлює виникнення додатного заряду всередині клітини і від'ємного назовні, тобто відбувається деполяризація (рис. 6.1).

Таблиця 6.2.

Вміст йонів у фізіологічних рідинах організму (ммоль/дм³)

Катіони і аніони	Плазма крові*	Проміжна рідина*	Внутрішньоклітинна рідина
Na ⁺	142	147	35
K ⁺	5	4	115
Ca ²⁺	5	2,5	5
Mg ²⁺	2	2	27
Cl ⁻	103	114	25
HCO ₃ ⁻	27	30	10
H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	2	2	80
SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻	1	1	20
Аніони орг. кислот	5	7,5	—
Макроіони білків	16	1	47
Σ катіонів і Σ аніонів	154	155,5	182

* позаклітинні рідини

За рахунок цього механізму, а також внаслідок роботи калій-натрієвої помпи, відбувається створення імпульсів у нервових клітинах та регулювання роботи серцевого м'яза. Наявність йонної помпи є головною причиною виникнення мембранних потенціалів у клітинах. При цьому йони Na⁺ викачуються на поверхню клітини спеціальними системами, що здійснюють активний транспорт, а пасивно вони переносяться в клітину внаслідок градієнта, утвореного в результаті такого перенесення.

Робота калій-натрієвої помпи забезпечується енергією, що утворюється в процесі гідролізу АТФ, причому доведено, що в цій реакції також беруть участь йони Натрію і Калію, активуючи фермент АТФ-азу.

Крім того, йони Натрію сприяють скороченню м'язів, а Калію, навпаки, – їх розслабленню. Заміна Калію чи Натрію йонами інших лужних металів викликає зміну фізіологічних функцій деяких органів. Так, введення в організм йонів Літію нормалізує діяльність головного мозку, що й використовують для лікування деяких психічних захворювань.

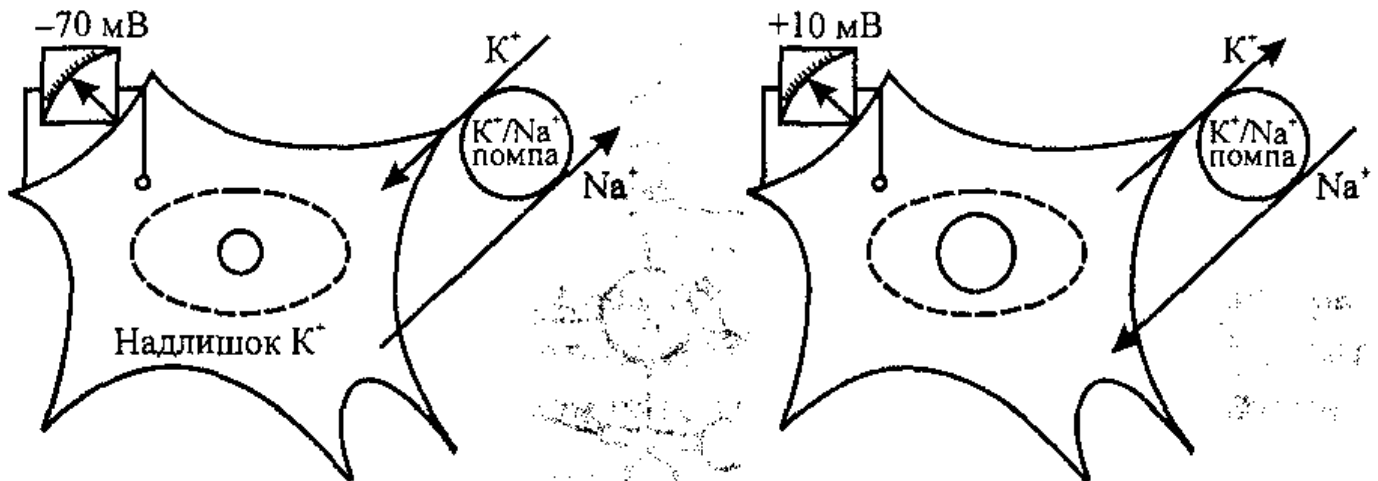


Рис. 6.1. Виникнення біопотенціалу в клітині нервової системи

Натрій хлорид, що постійно надходить в організм з їжею, є джерелом хлоридної кислоти – важливого компонента шлункового соку, а натрій гідрокарбонат NaHCO_3 разом з вуглекислим газом – буферною сумішшю, яка значною мірою підтримує кислотно-основну рівновагу організму.

Необхідно зазначити, що для нормального функціонування окремих органів, зокрема роботи серця, потрібна не лише певна концентрація йонів Калію, Натрію, Кальцію і Магнію в крові (див. табл. 6.2), але й відповідне кількісне співвідношення цих йонів.

Деякі речовини здатні посилювати проникність клітинних мембран для окремих йонів. Наприклад, такі синтетичні речовини, як краун-етери та природні антибіотики (циклічні поліаміди-поліестери: валіноміцин, енніатин) можуть переносити йони Калію, а грамїцидин – йони Калію та Натрію. Тому ці речовини називають *йонофорами*, або “носіями йонів” (рис. 6.2, 6.3, див. також с. 70).

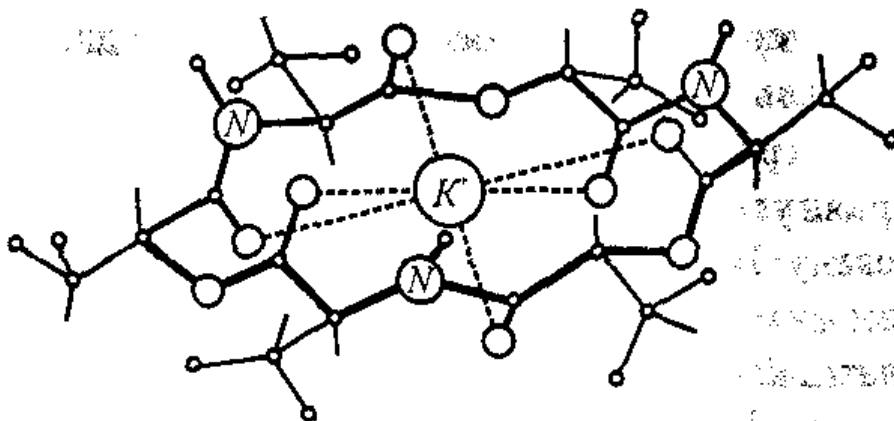


Рис. 6.2. Структура комплексу йона K^+ з краун-етером

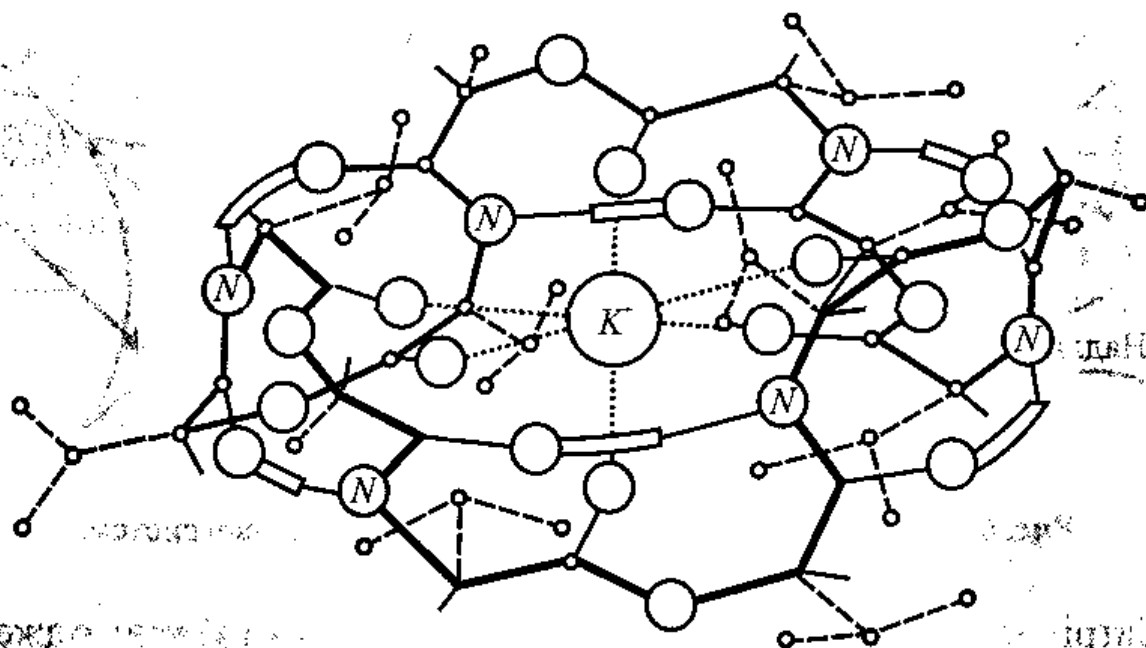


Рис. 6.3. Структура комплексу йона K^+ з валіноміцином

Внутрішньо- і міжклітинний простір клітини розділений мембраною (стілкою клітини), яка не дає можливості проникати гідратованим катіонам лужних і лужноземельних металів. Це є причиною підтримання постійного мембранного потенціалу. Йонофори, переносячи йони Калію крізь мембрану, зменшують мембранний потенціал і тим самим забезпечують оптимальні концентрації йонів s -елементів усередині клітини і поза нею.

Механізм перенесення йонів s^1 -елементів пояснюють тим, що йонофори захоплюють катіони лужних металів у порожнину своїх молекул і разом з ними проникають крізь мембрани.

Посилюючи проникні властивості мембран для окремих йонів, ці сполуки можуть істотно змінювати рівновагу в клітинах, що вводить їх у критичний стан, а інколи призводить і до руйнування клітин. Так пояснюють механізм бактерицидної дії вказаних вище природних антибіотиків.

Магній і Кальцій порівняно з лужними металами мають більший заряд ядра, менші радіуси йонів, а також більшу спорідненість до електрона. Це сприяє утворенню координаційних зв'язків з атомами Оксигену та Нітрогену. Наприклад, з амінокислотами, ЕДТА та порфіринами, в яких донорами електронів виступають ці атоми, s^2 -елементи утворюють хелатні комплекси (див. розд. 2.7). У водних розчинах біологічних рідин йони Mg^{2+} і Ca^{2+} утворюють аквакомплекси з координаційним числом 6.

У плазмі крові близько 46 % Кальцію знаходиться в йонізованому стані, а решта зв'язана з білками (альбумінами) та іншими аніонами (фосфат-, гідрогенкарбонат-, сульфат-, цитрат-іонами). Фізіологічно важливим чинником для біосистем є наявність вільного (йонізованого) Кальцію. У нормі концентрація Кальцію в плазмі крові має становити 2,12–2,62 ммоль/л (гомеостаз Кальцію). Існує стан рівноваги між концентрацією йонів Ca^{2+} , що містяться в позаклітинній рідині і цитоплазмі. Градієнт концентрацій йонів Кальцію між поза- і внутрішньоклітинною рідинами є значним (становить приблизно 10^4).

Незмінність концентрації лужних і лужноземельних металів усередині клітини і в позаклітинному просторі пов'язана зі своєрідним механізмом транспорту йонів крізь мембрани. Він здійснюється шляхом активного транспорту проти градієнту концентрацій за рахунок енергії гідролізу АТФ та шляхом дифузії йонів за градієнтом концентрацій, яка залежить від активності йонофорів.

Йони Кальцію, що містяться в крові, посилюють її зсідання. Значне збільшення концентрації йонів Ca^{2+} , особливо у серцевому м'язі, негативно впливає на метаболічні процеси і може викликати руйнування клітинних структур. У зв'язку з цим у медичну практику впроваджена група лікарських засобів, так званих антагоністів Кальцію, які блокують проникнення йонів Кальцію в міокард, поліпшуючи роботу серцевого м'яза.

Відомо, що йони Кальцію гальмують збудження ЦНС, а тому істотно зменшення його концентрації в тканинах організму призводить до посилення збудження, аж до приступів тетанії.

Як зазначалось на с.182, мінеральні солі Кальцію у вигляді гідроксоапатиту та фторапатиту є основою кісткової тканини. Тому йони Кальцію впливають на ріст скелета, формування кісток, емалі зубів тощо.

Надмірне нагромадження Кальцію в деяких органах призводить до утворення каменів, що є причиною таких захворювань, як нефролітіаз або панкреолітіаз, поліартрит, остеохондроз, катаракта.

В організмі концентрація йонів Кальцію контролюється двома гормонами: кальцитоніном, який інгібує вивільнення Кальцію з кісткової тканини, і паратиреоїдним гормоном, що активує цей процес. Тільки спільна дія цих гормонів зберігає і підтримує на належному рівні струк-

туру кісткової тканини, оскільки за нестачі Кальцію в крові він надходить в неї з кісткових тканин, викликаючи їх розм'якшення.

За своєю біологічною дією *Кальцій є фізіологічним антагоністом Магнію і Калію*. Суть цього явища полягає в тому, що подібні за розмірами і властивостями хімічні елементи можуть замінювати один одного в структурі біокомплексів. Наслідки цього процесу бувають різними. В одному випадку заміна йонів, наприклад, Mg^{2+} на Mn^{2+} або навпаки, не викликає відчутного зміщення рівноваги фізіологічних процесів. Проте в ряді випадків така заміна веде до втрати активності ферментів, руйнування важливих біоструктур. Наприклад, при заміні йонів Кальцію близькими за фізичними та хімічними властивостями йонами Sr^{2+} змінюється склад і структура кісткової тканини, внаслідок чого кістки стають крихкими. Негативні наслідки для здоров'я спостерігаються і при надходженні в організм радіоактивного нукліду ^{90}Sr , оскільки він згубно діє на клітини і тканини організму.

Крім того, йони Кальцію впливають на кислотно-основну рівновагу біологічних рідин, виявляють протизапальну та десенсибілізуючу дію. Тому його сполуки використовують як лікарські засоби.

Добова потреба дорослої людини в сполуках Кальцію становить 1,0–1,3 г (табл. 6.8). Вона забезпечується за рахунок рослинної їжі, молока, питної води. Засвоєння Кальцію організмом залежить від наявності в ньому вітаміну D, концентрація якого регулюється гормонами щитовидної залози.

Сполуки Магнію містяться у внутрішньоклітинних рідинах у вигляді гідратованих йонів $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_8]^{2+}$, а у кістках скелета та емалі зубів – у вигляді нерозчинних фосфатів. Йони Магнію входять до складу біокомплексів з нуклеїновими кислотами. У складі комплексу з АТФ, Магній активує процеси синтезу і гідролізу цієї біологічно важливої сполуки.

Залежно від концентрації, Магній може як прискорювати, так і гальмувати процес передачі імпульсів по нервових волокнах. Він впливає на дихальні, судиннорухові та інші центри мозку і, в цілому, заспокійливо діє на нервову систему, впливає на обмін Калію і Кальцію.

Магній входить до складу ферментів з групи трансфераз, які прискорюють реакції перенесення різних функціональних груп від одного субстрату до іншого. Він позитивно впливає на вуглеводний та фосфорний обміни, сприяє виділенню жовчі, стимулює перистальтику кишківника.

Багато Магнію міститься в листках рослин, куди він у формі йона Mg^{2+} входить до складу хелатного комплексу – хлорофілу, що за своєю структурою нагадує гем крові. Проте в молекулі хлорофілу центральним атомом є йон Магнію (рис. 6.4), а в гемоглобіні – Феруму(II), є й деяка відмінність у складі замісників порфіринового циклу.

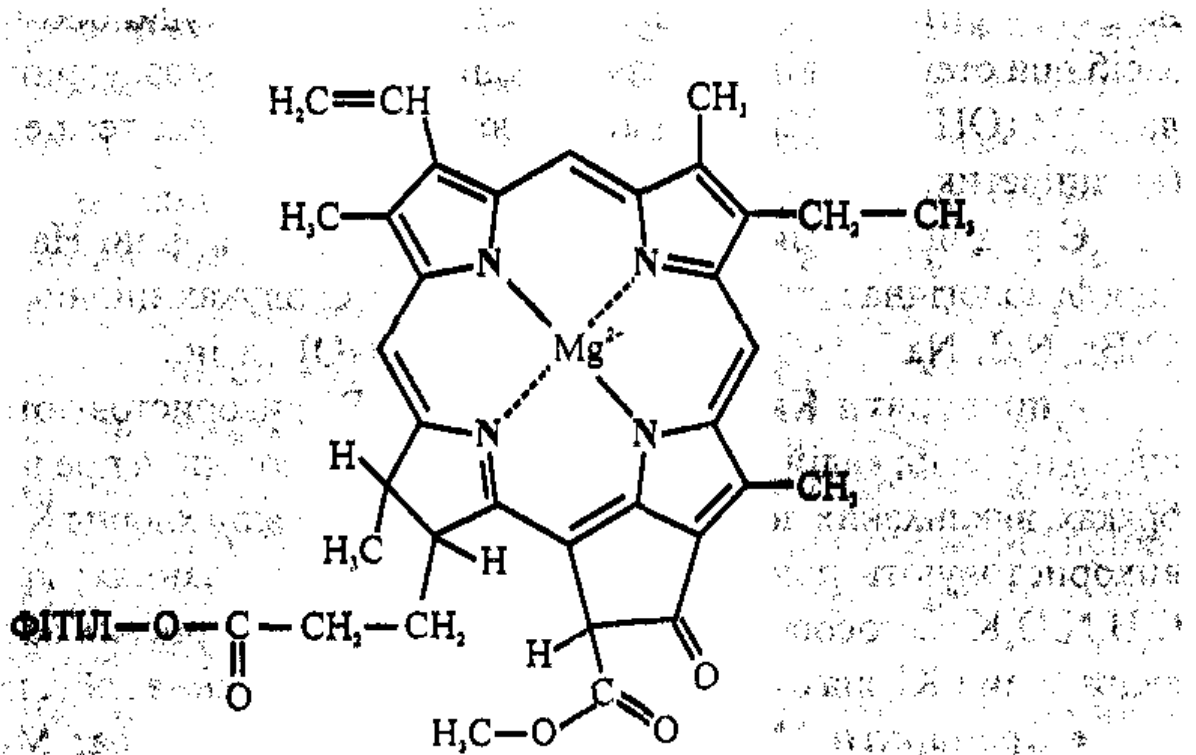


Рис. 6.4. Будова молекули хлорофілу

Хлорофіл бере участь у синтезі вуглеводів і кисню, зв'язуючи вуглекислий газ з повітря і воду (див. розд. 10.4.1). Цей процес дає змогу підтримувати рівновагу кисню і вуглекислого газу в довкіллі, забезпечуючи життя на Землі.

Отже, катіони лужних і лужноземельних металів виконують важливі біохімічні функції в процесах життєдіяльності.

6.1.3. Медичне застосування сполук s-елементів

У медицині здавна використовують деякі хімічні сполуки s¹- та s²-елементів як лікарські препарати. З мінеральних, або неорганічних сполук цієї родини хімічних елементів розглянемо такі:

• **препарати Натрію:** натрій хлорид NaCl застосовують для приготування ізотонічного (0,9 %) та гіпертонічного (10 %) розчинів; натрій гідрокарбонат NaHCO_3 – це антацидний засіб, який використовують для нейтралізації високої кислотності шлункового соку; натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ застосовують при отруєннях солями важких металів; натрій нітрит NaNO_2 знаходить застосування як судинорозширюючий засіб при стенокардії та спазмах судин головного мозку; натрій саліцилат $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$ використовують для зниження температури тіла (антипіретик).

Є ряд інших лікарських засобів, що містять йони Натрію, проте їхня фізіологічна дія зумовлена наявністю в сполуках аніонів, наприклад: NaBr , NaI , $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ та ін.;

• **препарати Калію:** калій бромід KBr використовують як заспокійливий засіб; калій ацетат CH_3COOK – як сечогінний препарат при набряках, викликаних порушеннями кровообігу; калій хлорид KCl в розчині використовують при деяких серцевих захворюваннях; калій оротат $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{K}$ застосовують у комплексній терапії серцевих захворювань; калій йодид KI знаходить застосування для лікування зубу, катаракти;

• **препарати Магнію:** магній сульфат гептагідрат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ застосовують як заспокійливий і протисудомний засіб для внутрішньовенного введення, а при внутрішньому вживанні – як проносний і жовчогінний; магній оксид MgO – це антацидний та жовчогінний препарат; магній карбонат основний $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ використовують як антацидний та послаблюючий засіб; калій-магній аспарагінат (панангін або аспаркам) застосовують при серцевих захворюваннях, а тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – для виготовлення різних присипок та мазей.

• **препарати Кальцію:** кальцій хлорид гексагідрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в розчинах використовують як протизапальний, протиалергічний та кровоспинний засіб; кальцій глюконат $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ або лактат $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ застосовують з тією самою метою, що й кальцій хлорид, проте ці препарати мають м'якший вплив на організм.

6.1.4. Біологічна роль інших s-елементів та медичне застосування їх сполук

Літій (Li). Крім описаних вище життєво важливих s-елементів, деякі автори відносять до групи біоелементів і інші s-елементи, зокрема Літій. Відомості про вплив сполук Літію на обмін речовин з'явилися в літературі давно, проте остаточно його роль в організмі ще до кінця не з'ясована.

Йони Літію входять до складу крові, містяться в м'язах, головному мозку; загальний його вміст в організмі становить 10^{-4} % мас. Літій є антагоністом Натрію, і тому він впливає на транспорт йонів Na^+ крізь оболонку нервових і м'язових клітин, а також на обмін катехоламінів і серотоніну, які забезпечують передачу нервових імпульсів між нейронами. Літій нормалізує енергообмін цих клітин внаслідок інгібуючої дії на АТФ-гідролазу. Тому препарати, що вміщують Літій, використовують у медичній практиці для лікування психічних захворювань як антидепресанти, наприклад, літій карбонат, літій гідроксибутират та літій γ -глутамінат.

Берилій (Be) постійно знаходиться в рослинах, виявлений у кістковій та інших тканинах, проте його біологічна роль вивчена недостатньо. *Сполуки Берилію токсичні*, вони викликають захворювання, яке називають бериліозом, або берилієвим рахітом, внаслідок якого спостерігаються серйозні порушення функцій всього організму.

За підвищеного вмісту в організмі Берилію пригнічується дія ферменту лужної фосфатази, що призводить до утворення розчинної солі – берилій фосфату. Тому з організму виводиться Фосфор, що є причиною виникнення берилієвого рахіту.

Сполуки Берилію як медичні препарати не використовують. Сплави на основі нікелю, які містять 2–4 % берилію, застосовують для виготовлення хірургічних інструментів, зубних протезів, голок для шприців тощо, оскільки вони характеризуються високою антикорозійною стійкістю.

Стронцій (Sr) нагромаджується в кістках, в яких він легко заміщує Кальцій, що входить до складу фосфатів. Є відомості, що Стронцій бере участь в утворенні кісткової тканини, зміцнює емаль зубів. Проте його ізотоп ^{90}Sr – дуже небезпечний для живих організмів радіонуклід.

Внаслідок випробувань ядерної зброї або при аваріях на ядерних реакторах, встановлених на електростанціях, підводних човнах, криголамах, цей нуклід нагромаджується в атмосфері. Потрапляючи в організм, він викликає променеву хворобу, лейкоз або злоякісні пухлини кісток.

Барій (Ba). Найбільший вміст цього елемента виявлено у пігментній оболонці ока (близько 1,5 %). У крові його концентрація становить приблизно 8–9 мкг %. Доведено, що малі дози сполук Барію стимулюють діяльність кісткового мозку, але у більших кількостях вони *отруйні*.

Вміст Барію в крові знижується при ішемічній хворобі серця та при захворюванні органів травлення, що може служити додатковим діагностичним критерієм цих захворювань.

У медичній практиці використовують малорозчинну сіль Барію (BaSO_4 , барій сульфат) у рентгенодіагностиці шлунково-кишкового каналу, оскільки вона добре вбирає рентгенівське випромінювання і як малорозчинна речовина виводиться з організму. Розчинні солі Барію є сильними отрутами.

Контрольні запитання

1. Які особливості електронної будови атомів *s*-елементів? В якому стані ці елементи знаходяться в організмі людини і в яких кількостях?
2. Закінчити рівняння хімічних реакцій, для окисно-відновних реакцій скласти електронний баланс:

а) $\text{CaH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$	г) $\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
б) $\text{MgO} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow$	д) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
в) $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	е) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
3. За допомогою яких фізико-хімічних параметрів оцінюють відновні властивості атомів та простих речовин? Які значення мають ці параметри для біогенних *s*- і *d*-елементів?
4. Охарактеризуйте біологічну роль катіонів Калію і Натрію. Що таке калій-натрієва помпа і який принцип її дії?
5. Опишіть властивості, біологічну функцію і будову молекул йонофорів.

6. Вкажіть добову потребу і охарактеризуйте біологічну роль йонів Кальцію і Магнію. Чому Магній не відносять до лужноземельних металів?
7. Який біометал є складовою частиною молекули хлорофілу і яка роль останнього в житті людини і рослин?
8. Які сполуки *s*-елементів належать до амфотерних? Якими реакціями можна підтвердити амфотерність сполук цих елементів?
9. Як пов'язані між собою розчинність сполук біоелементів у воді та їх вміст в організмі людини?
10. Яка молекулярна формула гіпсу? На якій хімічній реакції ґрунтується застосування його у медичній практиці?
11. Що таке фізіологічний антагонізм хімічних елементів? Які *s*-елементи є антагоністами між собою? Які наслідки заміщення в кістковій тканині йонів Ca^{2+} радіонуклідом ^{90}Sr ?
12. З яким хімічним елементом пов'язане захворювання берилієвим рахітом? Опишіть механізм його виникнення і наслідки цієї хвороби.
13. Які сполуки *s*-елементів знаходять застосування в медицині? Для яких елементів цієї родини існує вузька межа між дозою необхідною і токсичною?

6.2. БІОГЕННІ *d*-ЕЛЕМЕНТИ (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Cr, Mo)

6.2.1. Хімічні властивості *d*-елементів

З великої групи *d*-елементів до біогенних відносять вісім найважливіших елементів, концентрація яких в організмі достовірно встановлена і їх специфічна фізіологічна роль доведена. Ці елементи входять до складу великої кількості металоферментів, яких нині відомо близько 300 (див. розд. 10), а також деяких вітамінів.

Як уже зазначалось, біологічна роль хімічних елементів визначається в першу чергу будовою електронних оболонок їх атомів. *d*-Елементи ще називають *перехідними елементами*, оскільки вони мають змінні ступені окиснення. Із перелічених вище біоелементів

тільки Цинк, маючи завершену 18 електронну оболонку, характеризується постійним значенням ступеня окиснення +2, і тому він не належить до перехідних елементів.

Від будови атомів залежать хімічні властивості як самих елементів, так і їхніх сполук. Ці властивості виявляються в здатності *d*-елементів вступати у різноманітні хімічні реакції: кислотно-основні, протолітичні, окисно-відновні, комплексоутворення тощо.

Кислотно-основні властивості *d*-елементів виявляються у відношенні їх оксидів, гідратних сполук цих оксидів, а також солей до води, кислот, лугів та індикаторів. Оскільки більшість металів цієї групи мають змінну валентність, то вони утворюють декілька оксидів. Цим оксидам відповідають різні гідратні сполуки – кислоти або основи, залежно від валентності елемента. Так, хром(II) оксид CrO і його гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ виявляють основні властивості, Cr_2O_3 і $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерні, а CrO_3 – кислотні властивості, йому відповідають дві кислоти – хроматна H_2CrO_4 і дихроматна $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Аналогічні закономірності кислотно-основного характеру виявляють оксиди та відповідні їм гідратні сполуки Феруму, Мангану та інших *d*-елементів (табл. 6.3).

Таблиця 6.3.

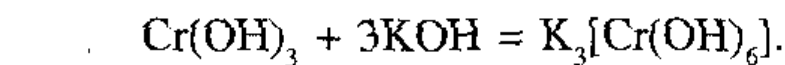
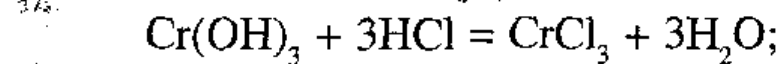
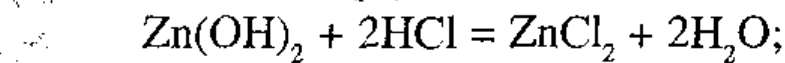
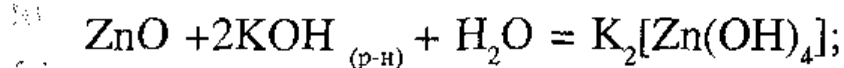
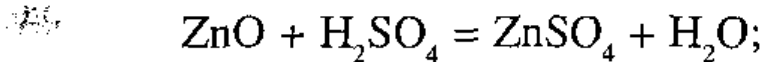
Кислотно-основні властивості деяких *d*-елементів та їх сполук

Елемент	Валентність і ступінь окиснення		Оксиди	Гідратні сполуки	Властивості сполук
Ферум	II	+2	FeO	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Основні
	III	+3	Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, HFeO_2	Амфотерні
	VI	+6	–	H_2FeO_4 *	Кислотні
Манган	II	+2	MnO	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Основні
	III	+3	Mn_2O_3	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	Основні
	IV	+4	MnO_2	$\text{Mn}(\text{OH})_4$, H_2MnO_3 *	Амфотерні
	VI	+6	MnO_3	H_2MnO_4 **	Кислотні
	VII	+7	Mn_2O_7	HMnO_4	Кислотні

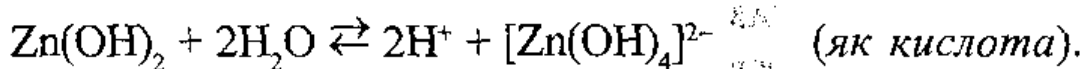
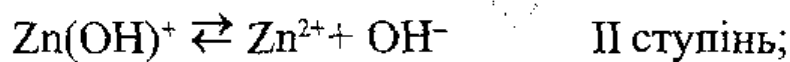
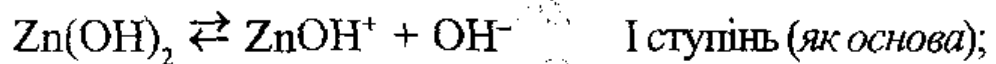
*кислота не існує, але відомі її солі

**сполуки цієї кислоти нестійкі

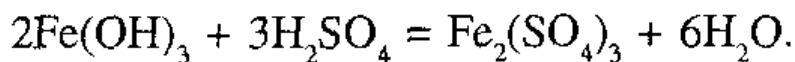
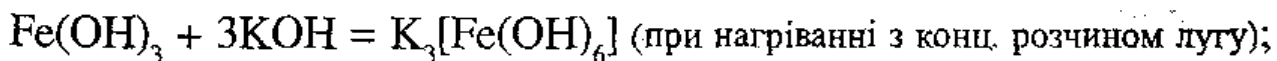
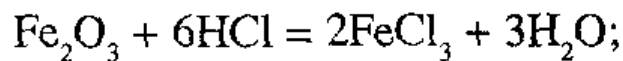
Сполуки Цинку і Хрому(III) виявляють типові амфотерні властивості. Під амфотерністю розуміють здатність хімічної сполуки взаємодіяти як з кислотами, так і з основами, наприклад:



У водних розчинах амфотерні електроліти (амфоліти) дисоціюють на йони Гідрогену H^+ (точніше, йони H_3O^+) та гідроксид-іони OH^- за рівняннями:



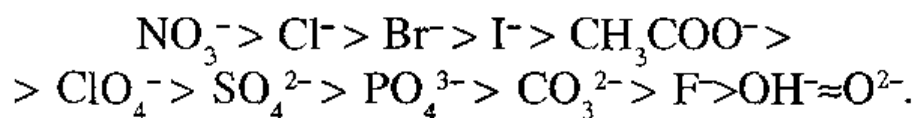
Слабко виражені амфотерні властивості мають також сполуки Мангану – MnO_2 і $\text{Mn}(\text{OH})_4$ та Феруму – Fe_2O_3 і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що ілюструємо такими реакціями:



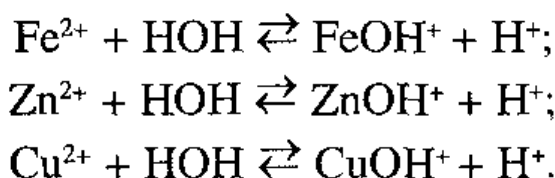
У зв'язку з тим, що біохімічні реакції переважно відбуваються у водних розчинах (в організмі міститься близько 60 % води), то велике значення має розчинність сполук у воді. За розчинністю визначається їх здатність всмоктуватися в травному каналі і потрапляти в кров. Наприклад, розчинні сполуки таких хімічних елементів, як Hg, Cd, Pb, Be, Tl належать до високотоксичних, тоді як важкорозчинні сполуки цих елементів менш токсичні. На розчинність неорганічних сполук у воді впли-

ває природа катіона металу, причому розчинність сполук зменшується зі збільшенням порядкового номера елемента.

Розчинність солей у воді залежить і від природи аніона. Солі з однаковим катіоном і різними аніонами за розчинністю у воді можна розташувати в такий ряд:

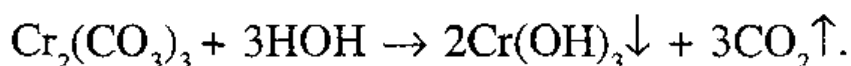


До кислотно-основних процесів належать також реакції гідролізу солей (див. розд. 4.5). Оскільки солі *d*-елементів утворені катіонами слабких малорозчинних основ – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ тощо, то практично всі розчинні у воді солі підлягають гідролізу за катіоном, наприклад:

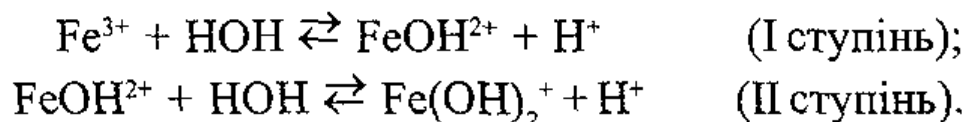


Внаслідок гідролізу утворюються основні солі і кислота, яка й надає розчину кислотної реакції ($\text{pH} < 7$).

Солі перехідних металів, що містять катіон слабкої основи і аніон слабкої кислоти, у водних розчинах практично не існують, оскільки вони повністю гідролізують, наприклад:



Якщо сіль утворена багатокислотними слабкими основами, то процес гідролізу відбувається ступінчасто, наприклад солі Феруму(III) гідролізують так:



Здатність речовин до гідролізу враховують при розробці лікарських форм медичних препаратів, що належать до солей мінеральних або органічних кислот, а також при зберіганні таких речовин. Якщо внаслідок гідролізу солей, що використовуються як лікарські засоби, відбувається утворення малорозчинних продуктів, то в таких випадках значно зменшується або стає практично неможливим засвоєння їх організмом.

Кислотно-основні реакції (гідролізу, нейтралізації, йонізації), які відбуваються з перенесенням протонів H^+ , називають *протолітичними реакціями* (див. с. 145–150). Вони відіграють важливу роль в підтриманні кислотно-основної рівноваги фізіологічних рідин.

Окисно-відновні властивості пов'язані зі здатністю елементів та їх сполук віддавати або приєднувати електрони, тобто змінювати в процесі реакції ступінь окиснення, або ступінь оксидації (с.о.).

У вільному стані метали виступають *донорами електронів*, тобто віддають свої валентні електрони іншому атому і тому є *відновниками*. Відновні властивості елементів оцінюють за величиною потенціалу йонізації. Порівняно з *s*-елементами, метали з родини *d*-елементів характеризуються меншою відновною активністю, яка в групі перехідних металів змінюється мало:

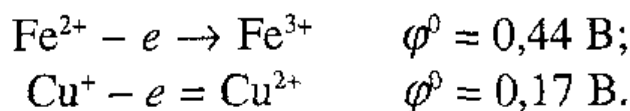
Елемент	Mn	Fe	Co	Ni
I, eV	7,44	7,89	7,87	7,63

Для кількісної характеристики окисно-відновної активності речовин, що перебувають у розчинах або контактують з ними, використовують значення стандартних ОВ потенціалів φ^0 (див. с. 202).

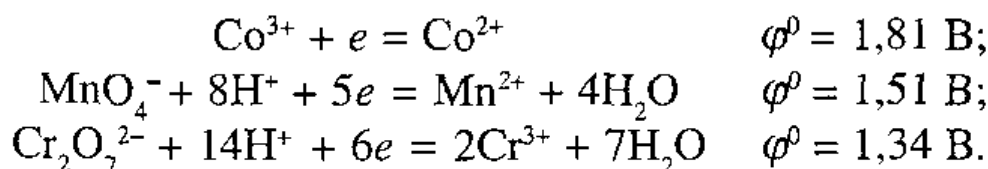
Перехідні елементи мають незавершену *d*-електронну оболонку і тому ступінь окиснення їх у сполуках є змінним. З цим пов'язана багатоманітність окисно-відновних реакцій *d*-елементів, що ілюструємо на прикладі сполук Феруму і Мангану (табл. 6.4).

Із наведених даних можна зробити такі висновки щодо окисно-відновних властивостей *d*-елементів:

1. Катіони металів з найменшими значеннями ступенів окиснення виступають відновниками, наприклад:



2. Катіони металів або елемент у складі аніона з найбільшим значенням ступеня оксидації виступають окисниками:

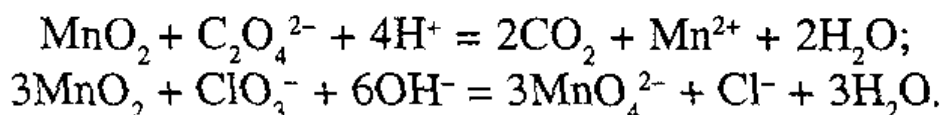


Таблиця 6.4.

Окисно-відновні властивості деяких d-елементів та їх сполук

Елемент	Ступінь окиснення	Функція в ОВР	Приклад хімічної реакції
Fe	0	Відновник	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
	+2	Відновник	$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	+3	Окисник	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} = \text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$
	+6	Окисник	$\text{FeO}_4^{2-} + \text{Cr}^{2+} = \text{Fe} + \text{CrO}_4^{2-}$
Mn	0	Відновник	$\text{Mn} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2$
	+2	Відновник	$3\text{Mn}^{2+} + 2\text{ClO}_3^- + 12\text{OH}^- = 3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
	+4	Окисник і відновник	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 3\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	+6	Окисник і відновник	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}_2 = 2\text{MnO}_4^- + 2\text{Cl}^-$
	+7	Сильний окисник	$2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ (pH < 7)
			$2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (pH > 7)
			$2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ (pH = 7)

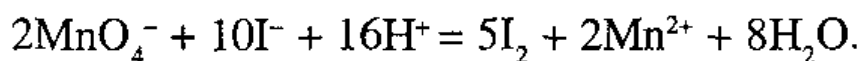
3. Елемент у складі катіона чи аніона з проміжним с.о. виявляє двоякі функції – окисника або відновника, наприклад MnO_2 при взаємодії з оксалат-іонами є окисником, а при взаємодії з хлорат-іонами – відновником:



4. *d*-Елементи з вищими значеннями ступенів окиснення існують переважно в формі аніонів, а з нижчим – у формі катіонів, наприклад: CrO_4^- і Cr^{3+} , MnO_4^- і Mn^{2+} , FeO_4^{2-} і Fe^{2+} , MoO_4^{2-} і Mo^{3+} .

5. Окисно-відновні реакції відбуваються в напрямку утворення слабкіших окисників і відновників. Із кількох можливих реакцій у першу чергу відбувається та, що характеризується найбільшою різницею стандартних окисно-відновних потенціалів окисника і відновника, тобто має найбільшу величину електрорушійної сили (ЕРС).

Наприклад, з'ясуємо, чи може за стандартних умов відбуватися реакція між перманганат- і йодид-іонами в кислотному середовищі:



Для цього обчислимо значення ЕРС реакції, використовуючи величини стандартних ОВП напівреакцій (табл. 5.1)

$$E = \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \varphi^0(2\text{I}^- / \text{I}_2) = 1,51 - 0,53 = 0,98 \text{ (В)}.$$

Одержане значення ЕРС вказує на те, що рівновага цієї реакції буде зміщена вправо, оскільки $\text{ЕРС} > 0$.

Реакції комплексоутворення. Відомо, що перехідні метали, особливо такі як нікель, паладій, кобальт, платина, ванадій, залізо та їх оксиди, здатні прискорювати деякі хімічні реакції – окиснення-відновлення, гідрування, дегідрування та ін. Каталітичну дію цих металів пояснюють утворенням проміжних сполук (активованих комплексів), що призводить до зниження енергії активації реакції (див. с. 461). Цю властивість *d*-елементів та їх сполук широко використовують в органічній хімії.

Високу каталітичну активність виявляють *d*-елементи і в складі різних біокомплексів. Так, біологічні функції мікроелементів у живих

системах тісно пов'язані з процесами комплексоутворення між ними і біолігандами – білками, вітамінами, порфіринами тощо. Усі *d*-елементи мають велику здатність до утворення координаційних сполук з різними біолігандами, оскільки мають вільні атомні орбіталі і виступають акцепторами в реакціях комплексоутворення.

Здатність йонів *d*-елементів до утворення комплексних сполук залежить від їх електронної конфігурації та наявності вільних електронних орбіталей. Ці чинники визначають величину координаційного числа і просторову будову молекул комплексних сполук (табл. 6.5).

Таблиця 6.5.

Характеристика комплексних сполук деяких перехідних металів

Елемент	С.о.	К.ч.	Електронна будова	Просторова конфігурація	Тип комплексу	Приклад комплексу
Fe	0	5	d^8	Біпіраміда	Нейтральний	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
	+2	4	d^6	Тетраедр	Аніонний	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$
		6		Октаедр	Аніонний	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
	+3	4	d^5	Тетраедр	Аніонний	$[\text{FeCl}_4]^-$
		6		Октаедр	Аніонний і катіонний	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
	Co	0	6	d^9	Тетраедр	Нейтральний
+2		4	d^7	Тетраедр	Аніонний	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
		6		Октаедр	Катіонний	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
				Аніонний	$[\text{CoF}_6]^{4-}$	
+3		6	d^6	Октаедр	Катіонний	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Cu		+1	2	d^{10}	Лінійна	Катіонний
	Трикутна				Аніонний	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
	Тетраедр				Аніонний	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
	+2	4	d^9	Октаедр	Катіонний	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
		6		Октаедр	Нейтральний	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Просторова будова біомолекул є визначальним чинником їх здатності до функціонування в живих системах. Як правило, всі біокомплекси мають значно складнішу геометричну будову, ніж звичайні комплексні сполуки. Вивчення хімічного складу ферментів показало, що всі вони містять білок, який у просторі має вторинну, третинну і четвертинну структуру. На білкових молекулах є зони (активні центри), до складу яких переважно входять йони металів і на яких відбувається ферментна реакція. Особливості будови поліпептидного ланцюга мають велике значення для виявлення каталітичної активності і специфічності дії ферментів, а особливо металоферментів (див. розд. 10.6.5).

Йони перехідних елементів, що мають незавершену *d*-орбіталь, у водних розчинах перебувають у вигляді аквакомплексів. Ці комплекси мають характерне забарвлення, наприклад аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – жовто-коричневий, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – сіро-зелений, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – рожевий, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – голубий, а $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – зелені.

6.2.2. Біологічна роль *d*-елементів та їх сполук

Ферум (Fe). Йони Феруму(II) та Феруму(III) мають важливе значення для життєдіяльності організму людини. Вони необхідні для процесів кровотворення, нормальної діяльності багатьох ферментів, перенесення кисню від легень до тканин, а також електронів у ланцюзі дихання.

Загальний вміст Феруму в організмі становить близько 5 г; багато його в печінці (500–600 мг), м'язах (400–450 мг), кістковому мозку (250–300 мг), проте 60–70 % від його загальної маси міститься в еритроцитах та нервових клітинах. Ферум, що входить до складу біологічних систем, поділяють на гемовий і негемовий (у медичній літературі ще вживають термін “гемове та негемове залізо”). Ферум у вигляді двовалентних іонів, $\text{Fe}(\text{II})$, що входить до складу порфіринових комплексів, – гемоглобіну, метгемоглобіну, цитохромів, називають *гемовим*, а в складі всіх інших біологічно активних сполук – феритину, гемосидерину, лактоферину, ферумсульфуровмісних білків тощо – називають *негемовим*.

Серед білків, що містять йони Феруму(II) в гемах, найбільше значення мають гемоглобін і метгемоглобін. Гемоглобін (*Hb*), як дуже важливий компонент еритроцитів крові, забезпечує зв'язування і перенесення кисню від легень до всіх органів, а міоглобін – збереження запасів кисню в м'язах. Склад і структура цих білків детально вивчена.

Встановлено, що йон Феруму(II) зв'язаний з чотирма атомами Нітрогену пірольного кільця протопорфірину IX (рис. 6.5) та з п'ятим атомом імідазольного циклу гістидину, що входить до складу білкової частини молекули – глобіну (рис. 6.6). Шостий вільний координаційний зв'язок йона Феруму використовується для зв'язування кисню (рис. 6.6) або інших лігандів: H_2O , CO , CN^- .

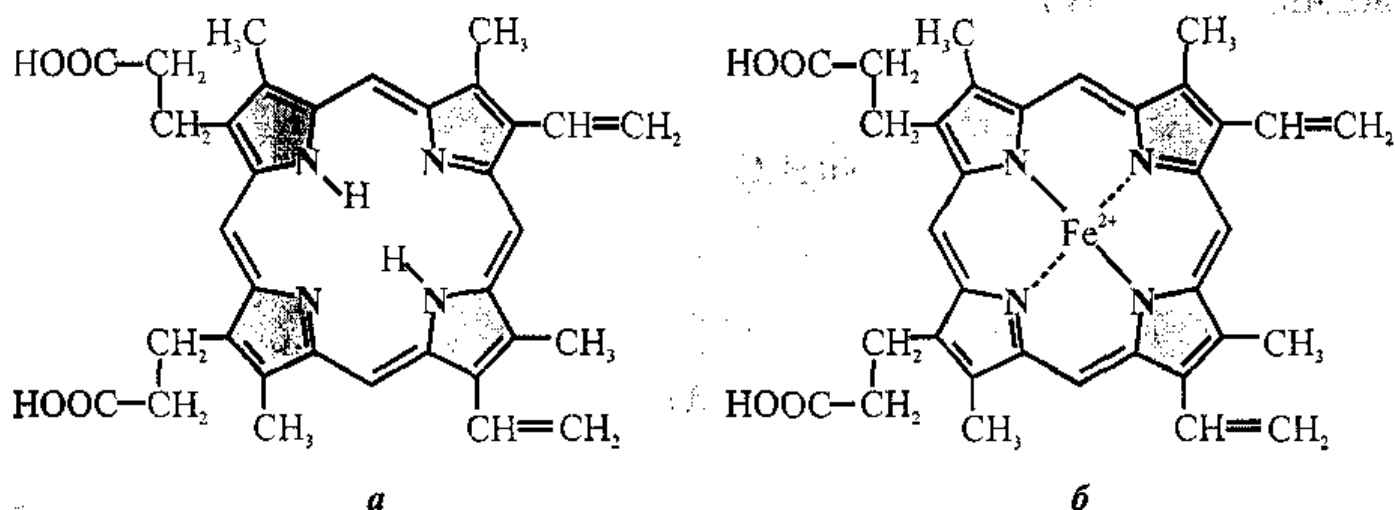
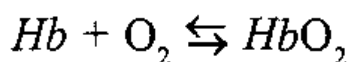


Рис. 6.5. Будова молекул протопорфірину IX (а) та феропротопорфірину (б)

Важливо зазначити, що ступінь окиснення йона Fe^{2+} в молекулі гемоглобіну після приєднання кисню не змінюється на Fe^{3+} . Лабільний комплекс, який утворюється при цьому, називають оксигемоглобіном і умовно позначають HbO_2 . Його утворення відбувається за схемою



в альвеолах легень, де парціальний тиск кисню більший, ніж у тканинах. Рівновага наведеної реакції зміщується вправо в легенях, а в клітинах навпаки – вліво. Якщо йони Fe^{2+} в гемоглобіні окиснити до Fe^{3+} , то такий комплекс втрачає здатність приєднувати кисень.

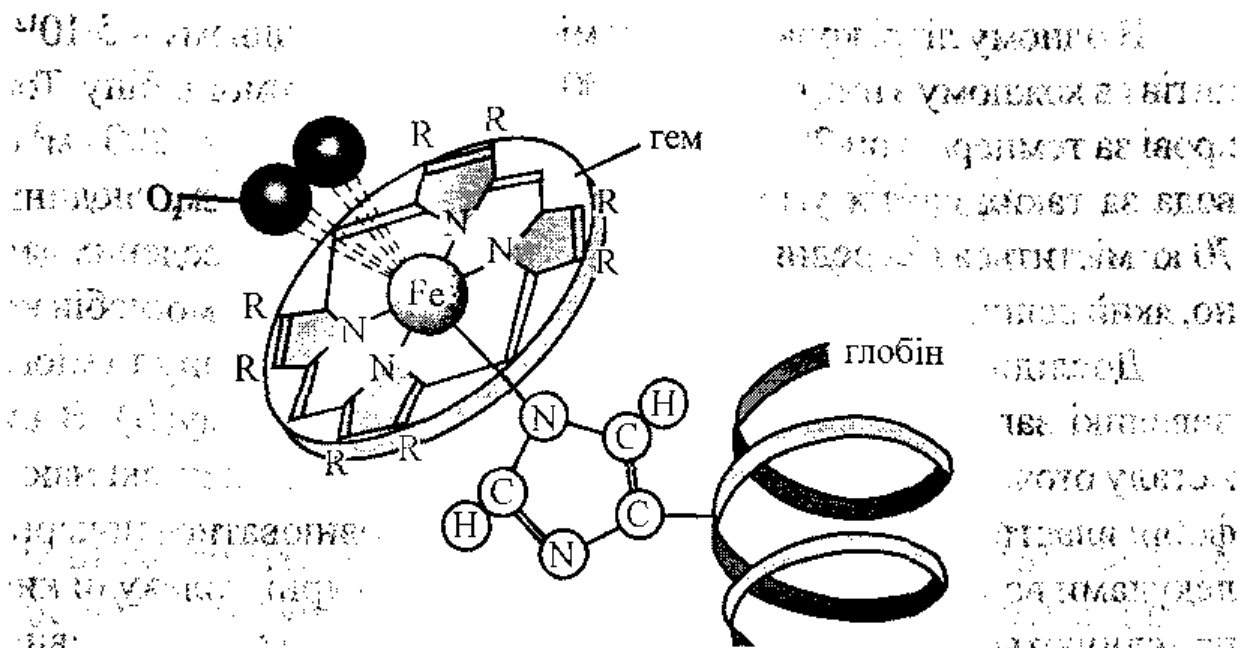


Рис. 6.6. Схема зв'язування кисню гемоглобіном крові

Білкова частина макромолекули (яку називають глобіном) необхідна для забезпечення оборотного процесу зв'язування кисню. Молекулярна маса цього білка становить близько 65000. На одну таку макромолекулу припадає чотири атоми Феруму в гемах. Кожний гем оточений білковим ланцюжком, який складається з 574 амінокислот, причому таких ланцюжків є чотири (рис. 6.7).

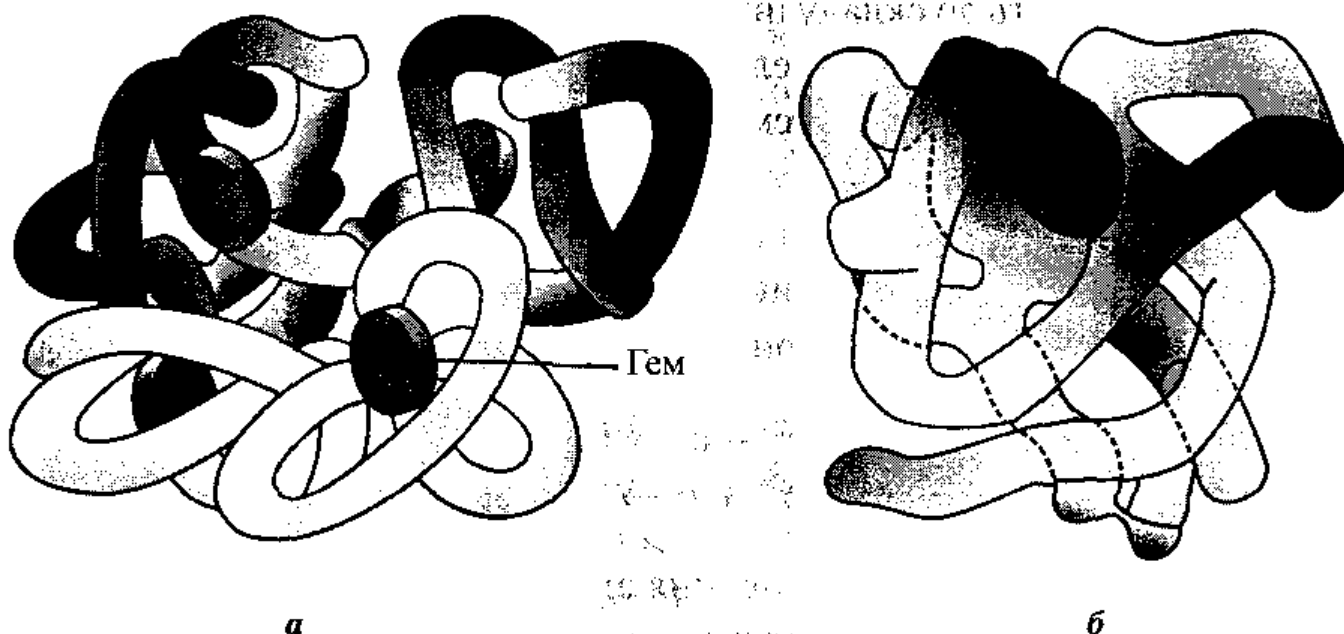


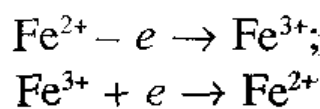
Рис. 6.7. Четвертинна структура молекули гемоглобіну (а) та міоглобіну (б)

В одному літрі крові людини міститься в середньому $4,5 \cdot 10^{12}$ еритроцитів і в кожному з них є близько 400 млн молекул гемоглобіну. Тому 1 дм³ крові за температури 20 °С і нормального тиску вбирає ~200 см³ кисню, а вода за таких самих умов – всього 6,6 см³. В організмі людини масою 70 кг міститься в середньому 5,0–5,5 л крові, отже з наведених даних видно, який великий об'єм кисню може переносити оксигемоглобін крові.

Дослідження показали, що на поверхні гемоглобіну та міоглобіну є невеликі заглиблення, в яких містяться йони Феруму(II). В них йони металу оточені вуглеводневими залишками амінокислот, які мають гідрофобні властивості. Ці впадини не можуть заповнюватися полярними молекулами води, проте їх легко займають неполярні молекули кисню, які приєднуються до Феруму, утворюючи оксигемоглобін. За певних умов, наприклад, в атмосфері чадного газу СО, їх займають малополярні молекули карбон(II) оксиду. При цьому утворюється інший комплекс – карбоксигемоглобін, який характеризується більшою стійкістю, ніж оксигемоглобін. Він не лабільний, важко руйнується і не виконує функцію транспортування кисню, оскільки шостий координаційний зв'язок йона Fe(II) заблокований молекулою карбон(II) оксиду. Тому в атмосфері чадного газу виникають смертельні отруєння організму. Гранично допустима концентрація карбон(II) оксиду в повітрі населених пунктів не повинна перевищувати 0,075 мг/м³.

Ферум входить до складу інших біологічно активних сполук, зокрема цитохромів, які є носіями електронів у ланцюгу дихання. За своєю структурою вони нагадують гем, проте різниця полягає в будові бічних ланцюгів порфіринового циклу та білкової частини макромолекул.

Функції цитохромів і гемоглобіну суттєво відрізняються, оскільки фізіологічна дія цитохромів типу *a*, *b*, *c* побудована на принципі зміни ступеня окиснення Феруму, причому перетворення



створюють можливість переміщення електронів від одного цитохрому до іншого (рис. 6.8). Йон Феруму змінює свій ступінь окиснення, передаючи електрони.

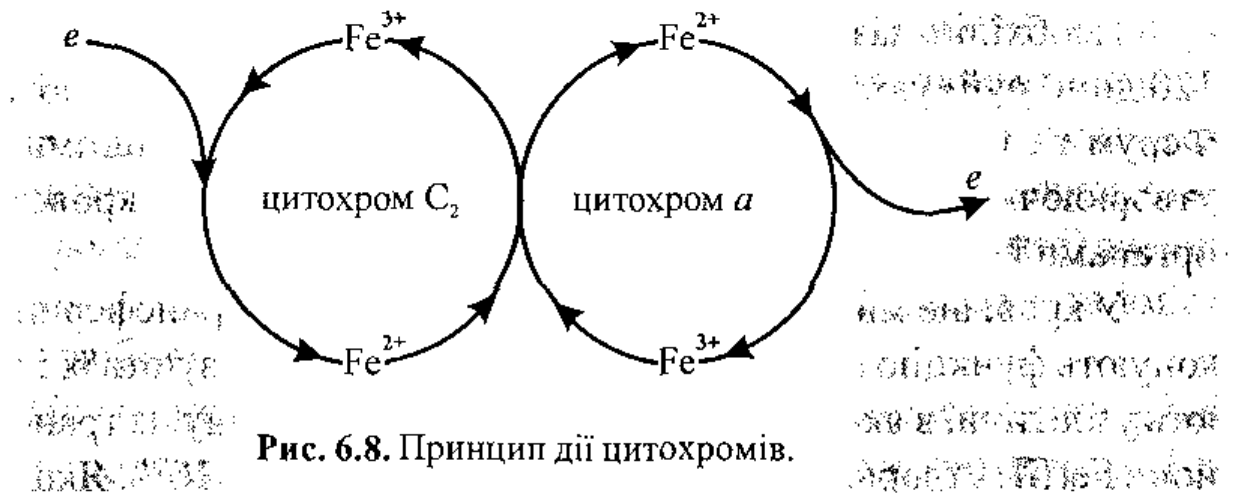
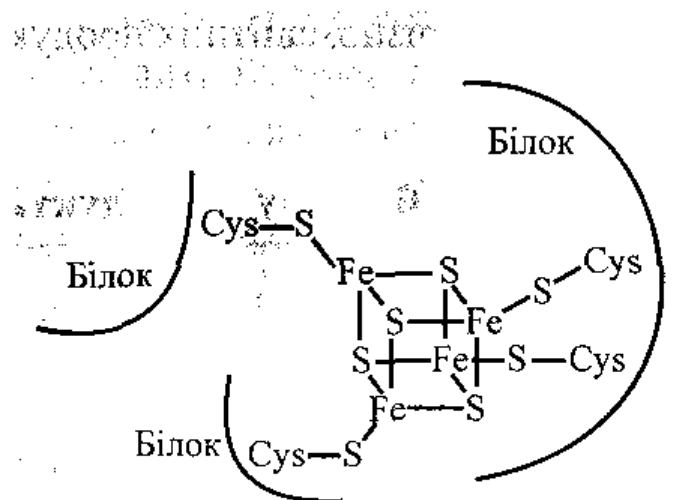


Рис. 6.8. Принцип дії цитохромів.

Крім цитохромів, у процесах перенесення електронів беруть участь і ферум-сульфуровмісні білки, які умовно позначають n -Fe-S-білки (де n – число атомів Феруму в складі білка). В активному центрі вони містять йони Fe(III), які ковалентно зв'язані з S-H групами цистеїну та з неорганічною сіркою, яку називають “лабільною сіркою” (у формулах її позначають зірочкою). Ферум-сульфуровмісні білки виконують функцію транспортування електронів у процесах синтезу АТФ, фотосинтезу, фіксуванні атмосферного азоту і вуглекислого газу, беруть участь в окисно-відновних процесах різних форм життя. Наприклад, білок типу 2-Fe-S, який називають ферредоксином хлоропластів, міститься в рослинах і бере участь у процесі фотосинтезу, а адренодоксин – у перенесенні електронів при гідроксилюванні стероїдів. До білків типу 8-Fe-S* належать такі: ферредоксин бактерій (забезпечує передавання електронів, виступає відновником у процесах фіксації атмосферного азоту), ксантинооксидаза (фермент, який бере участь в реакції окиснення пуринів), альдегідоксидаза (фермент, що прискорює реакцію окиснення альдегідів).

Особливістю будови Fe-S-білків є своєрідна структура атомів Феруму і Сульфуру у вигляді кубічної ґратки, яку називають “кліткою”. Вона зв'язана з чотирма залишками цистеїну Cys поліпептидного ланцюга, як показано на схемі.



Необхідно зазначити, що еритроцити крові через певний час (80–120 днів) руйнуються і замінюються новими, але після їх розкладання Ферум не виводиться з організму, а сполучається з іншими білками, утворюючи біокомплекс – феритин, який регенерується кровотворними органами і знову перетворюється на гемоглобін.

У крові ще містяться інші білкові молекули – трансферини, які виконують функцію перенесення йонів Fe^{3+} . Вони зв'язують їх і доставляють у клітини, в яких відбувається синтез гемоглобіну. Із трансферином йони Fe(III) утворюють доволі стійкі комплекси ($\beta = 10^{30}$). Якщо концентрація йонів Fe(III) перевищить необхідну для зв'язування з трансферином, то надлишкові йони Fe(III) осаджуються у вигляді основних солей Fe(OH)X_2 або $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$ (де X – одновалентний аніон). Реакції гідролізу сполук Феруму знижують рН середовища, що сприяє утворенню малорозчинних колоїдних частинок і може стати причиною утворення тромбів.

Йони Феруму(III) входять до складу і таких важливих ферментів, як каталаза та пероксидаза. Каталаза захищає клітини від токсичної дії гідроген пероксиду, а пероксидаза каталізує процеси окиснення різних органічних субстратів гідроген пероксидом (див. розд. 7).

Пероксидаза складається з однієї субодиниці (білок з молекулярною масою близько 40 тис.) і гем-групи, до якої входить йон Феруму(III). Каталаза ($M_r = 240\ 000$) містить чотири однакові субодиниці, кожної з яких входить один гем, що містить йон Fe(III) у ролі комплексоутворювача.

Ферум має велике значення для організму людини, добова потреба в ньому становить 20–30 мг. Цей біоелемент у достатній кількості міститься в різноманітних продуктах харчування (табл. 6.6).

Таблиця 6.6.

Вміст Феруму в продуктах харчування (у мг/кг маси)

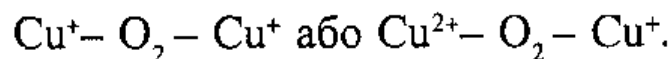
Назва продукту	Вміст	Назва продукту	Вміст
Легені	92	Хліб пшеничний	22
Печінка	84	Шпинат	22
Крупа вівсяна	42	Яйця	21
Крупа рисова	41	Крупа гречана	18

Зазначимо, що найчастіше дефіцит Феруму в організмі виникає не внаслідок недостатнього надходження його з продуктами харчування, а як результат порушення функції всмоктування та засвоєння його організмом. При нестачі в організмі сполук Феруму розвиваються різні хвороби крові, так звані ферумдефіцитні (залізодефіцитні) анемії, внаслідок яких зменшується загальна кількість еритроцитів та вміст у них гемоглобіну.

Для лікування цих захворювань у медицині використовують різні препарати, що містять Ферум – фероплекс, фероплект, фероцерон, феронат, ферумградумет, гемофер, актиферин, хеферол, аскофер та інші. Вони містять у своєму складі різні солі Феруму(II) – сульфат, хлорид, глюконат або фумарат.

У надмірних дозах Ферум викликає дезактивацію ферментів циклу Кребса, що призводить до нагромадження органічних кислот у крові, а при хронічній інтоксикації – сидероз.

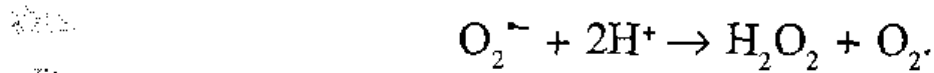
Купрум (Cu). Відомо більше 30 різних білків і ферментів, у складі яких виявлено йони Купруму(I) або Купруму(II), які, подібно до Феруму, виконують функцію перенесення кисню та електронів в окисно-відновних процесах. Так, у крові безхребетних міститься спеціальний білок – гемоціанін, який за біологічною функцією є аналогом гемоглобіну, проте в ньому йони Феруму(II) заміщені на йони Купруму(I). Вони сполучені з поліпептидними ланцюгами і зв'язують молекули кисню в такий спосіб:



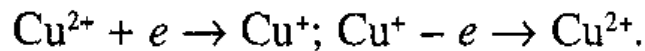
До складу деяких ферментів із групи оксидаз, що каталізують перебіг в організмі окремих ОВР, також входить Купрум. Наприклад, у сироватці крові виявлений білок церулоплазмін (з вмістом до 0,3 % Cu), що каталізує процес окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} та сприяє перенесенню електронів. Фермент цитохром-С-оксидаза, крім іонів Феруму, містить також йони Купруму(I). Це один із важливих ферментів у ланцюзі дихання, де спільно діють обидва *d*-елементи.

Крім того, виділено металофермент супероксиддисмутази, що містить по 2 моль іонів Купруму і Цинку на один моль білка. Він виконує важливу захисну функцію, прискорюючи розкладання побічних про-

дуктів кисневого дихання, зокрема реакцію диспропорціонування дуже токсичного супероксид аніон-радикала на кисень і гідроген пероксид:



Вважають, що дія йонів Купруму в окисно-відновних реакціях пов'язана з почерговим процесом окиснення-відновлення, що відбувається за схемою:



Отже, йони Купруму беруть участь у процесах дихання тканин, росту та кровотворення, сприяють синтезу гемоглобіну в організмі. Вони посилюють дію інсуліну та гормонів гіпофіза, впливаючи на обмін цукрів та жирів.

Крім того, йони Купруму регулюють водно-електролітний обмін, оскільки сприяють виведенню з організму води, затримують Кальцій та фосфати, але не впливають на виведення хлоридів.

Дефіцит цього біоелемента може викликати анемію, патологічний ріст кісток, дефекти сполучної тканини, захворювання шкіри.

У незначних кількостях Купрум міститься у клітинах майже всіх органів людини, проте переважно концентрується в печінці та головному мозку. Рівень цього мікроелемента змінюється при інфекційних захворюваннях мозку (зокрема енцефаліті) та внаслідок деяких інших порушень функцій головного мозку, зокрема шизофренії та епілепсії. З мозкових тканин тварин виділено білки, що містять Купрум – альбокупреїни та нейрокупреїни, які сприяють нормальному функціонуванню головного мозку. Тому сполуки Купруму використовують для зниження збудження ЦНС при психічних захворюваннях.

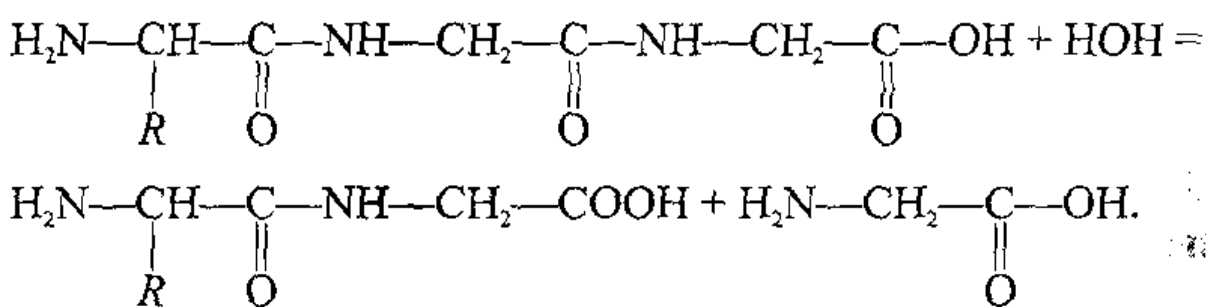
Загальна потреба дорослої людини в цьому біоеlementі становить 2–3 мг на добу. Вміст Купруму поповнюється за рахунок харчових продуктів, особливо круп, гороху, хліба, грибів, журавлини, м'яса та ін.

При надлишку Купруму в організмі він нагромаджується в тканинах і викликає токсикоз (хворобу Вільямса). У тварин спостерігають переродження клітин печінки, виникнення цирозів та панкреатитів.

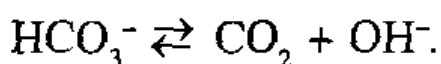
Цинк (Zn) – один з найпоширеніших мікроелементів організму, оскільки займає друге місце після Феруму (див. табл. 1.2).

За своїми фізико-хімічними характеристиками Цинк значно відрізняється від перехідних біометалів, оскільки в сполуках виявляє постійне значення ступеня окиснення, має менший йонний радіус і більший потенціал йонізації. Він характеризується великою здатністю до координації з амінними та сульфгідрильними групами, що й реалізується при утворенні металоферментів. Нині відомо більше 40 різноманітних ферментів, які містять в структурі активних центрів цей хімічний елемент.

Найкраще вивченим ферментом, що вміщує Цинк, є карбоксипептидаза – гідролітичний ензим, що каталізує реакцію розкладання білків до амінокислот (див. розд. 10.6). Специфічність його дії полягає у здатності відщеплювати амінокислотні залишки від кінця поліпептидного ланцюга, на якому знаходиться карбоксильна група:



Важливим ферментом є карбоангідраза – металофермент з молекулярною масою 30 тис., що містить в молекулі один йон Цинку. Фізіологічна роль карбоангідрази пов'язана з процесом дихання, оскільки цей фермент каталізує реакцію гідратації вуглекислого газу як продукту метаболізму. Хімізм процесу полягає у взаємодії карбон(IV) оксиду з водою з утворенням гідрогенкарбонат-іона HCO_3^- (в клітинах) та розкладання його на вуглекислий газ і гідроксид-аніон (в альвеолах легень):



До металоферментів, що містять Цинк, належать алкогольдегідрогеназа (діє в печінці, забезпечуючи окиснення і метаболізм етилового спирту) та інсулін, що міститься в підшлунковій залозі і прискорює процес метаболізму глюкози.

Із бактерій *B. thermoproteolyticus* виділений білок термолізін, що містить по два йони – Цинку і Кальцію. Такий білок може існувати за

високих температур, що зумовлено наявністю в молекулі чотирьох йонів металу, які гальмують процес його денатурації.

Слід зазначити, що одні ферменти Цинк активує, наприклад пероксидазу, амінопептидазу, енолазу та ангідазу, а інші (сукциноксидазу, протеазу, лужну фосфатазу) – інгібує. Біологічна роль цього елемента пов'язана з залозами внутрішньої секреції, в яких він і концентрується. Вважають, що простата добре функціонує за достатньої кількості Цинку в організмі.

Цинк, як вже зазначалось, відіграє важливу роль у функціонуванні клітин головного мозку, тому його й використовують для лікування психічних захворювань. Оскільки він сприяє загоєнню ран, то цинкові мазі здавна застосовують у дерматології.

Механізм впливу Цинку на цукрознижуючу дію інсуліну остаточно ще не з'ясований. Вважають, що йони Zn^{2+} , утворюючи лабільні біокомплекси з молекулами інсуліну, зменшують вплив стеричних чинників при його взаємодії з вуглеводами.

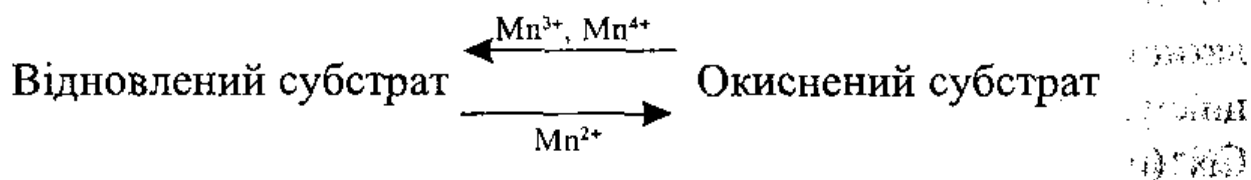
Здатність Цинку підвищувати загальний енергетичний рівень біохімічних процесів та посилювати захисні реакції організму відкриває нові перспективи застосування його як стимулятора багатьох фізіологічних процесів. Проте зазначимо, що деякі дослідження вказують на взаємозв'язок між підвищеним рівнем Цинку в організмі та ймовірністю виникнення злоякісних пухлин.

Хронічне отруєння сполуками Цинку призводить до гіпертонії, атеросклерозу, захворювання судин.

Манган (Mn) – важливий мікроелемент для життєдіяльності організму. Він впливає на ріст людини, необхідний для утворення кісток, збереження репродуктивної функції організму, метаболізму глюкози та ліпідів. Переважно він входить до складу ферментних систем, які прискорюють окисно-відновні реакції внутрішньоклітинного обміну речовин, наприклад амінопептидази. Він виявлений також у складі піруваткарбоксілази, що каталізує реакцію утворення піровиноградної кислоти. Особливо цей мікроелемент необхідний для активування ферментів, зокрема, аргінази, фосфатаз та ін.

Отже, ферменти, що містять Манган, каталізують складні процеси клітинного дихання, посилюють обмін вуглеводів та жирів, сприяють синтезу вітаміну С та обміну вітамінів групи В та Е.

Манган знаходиться в організмі у вигляді катіонних форм Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , які в окисно-відновних процесах переходять з одного ступеня окиснення на інший за схемою:



В організмі людини міститься приблизно 20 мг Мангану, причому в кістках – 43 %, а решта – в тканинах і мозку. Він входить до складу продуктів харчування – найбільше його в крупах, борошні (8–12 мг/кг), малині, смородині, журавлині (4–6 мг/кг), капусті, горосі, шпинаті (2,6–2,3 мг/кг).

При дефіциті цього мікроелемента порушується фосфорно-кальцієвий обмін, що призводить до виникнення рахіту, як і при нестачі в організмі вітаміну D. Манган прискорює процес утворення антитіл, які знешкоджують чужі для організму білки (віруси, бактерії), посилює синтез гормонів щитоподібної залози (тироксину, трийодтироніну), позитивно впливає на засвоєння йоду, тому рівень Мангану в крові пов'язують з виникненням ендемічного зобу.

Враховуючи багатогранну фізіологічну дію Мангану, його сполуки використовують у медичній практиці при невритах (у комплексі з полівітамінами) і в разі захворювання кровотворних органів (разом зі сполуками Кобальту та Купруму).

Кобальт (Co). Вміст йонів Кобальту в організмі становить $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. (~3 мг/70 кг маси тіла), його добова потреба 0,3 мг. Як незамінний мікроелемент, він входить до складу еритроцитів та металопротейнів, що є компонентами тканин внутрішніх органів – печінки, нирок, підшлункової залози.

Його біологічна роль тісно пов'язана з функціонуванням ряду ферментів та гормонів, зокрема Кобальт бере участь у синтезі гормонів щитоподібної залози – тироксину і трийодтироніну, активує такі ферменти, як карбоангідразу та карбоксипептидазу.

Встановлено позитивний вплив йонів Кобальту на білковий, вуглеводний, ліпідний та мінеральний обміни, а також на обмін аскорбінової кислоти та синтез вітаміну PP (ніацину).

Залежно від вмісту в біосистемах, Кобальт може виступати як активатор, так і інгібітор тих ферментних систем, в основі функціонування яких лежать окисно-відновні процеси.

Йон Кобальту(II) з координаційним числом 6 утворює складний хелатний комплекс з чотирма донорними атомами Нітрогену коринового циклу, одним атомом Нітрогену бензімідазольного ядра та ціано-групою CN^- (рис. 6.9, групу CN^- позначено R). Цей біокомплекс (його називають ціанокобаламіном, або вітаміном B_{12}) є ефективним протианемічним засобом, оскільки він істотно впливає на утворення еритроцитів та синтез гемоглобіну крові (гемопоез). Вітамін B_{12} діє спільно з іншими ферментами і бере участь у перенесенні метильної групи між біосубстратами.

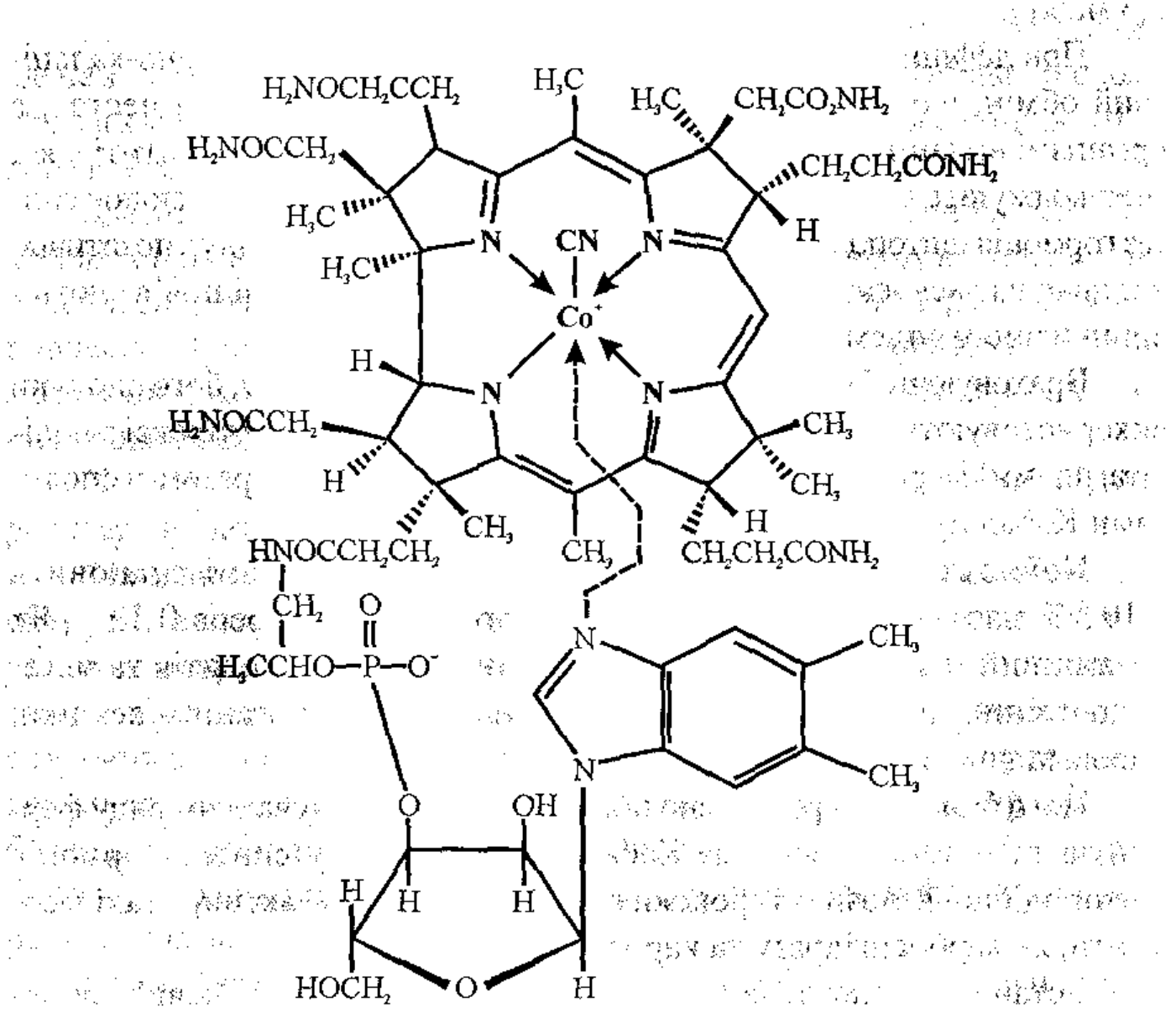


Рис. 6.9. Будова молекули ціанокобаламіну (вітаміну B_{12})

У достатній кількості цей вітамін надходить до організму з м'ясними та молочними продуктами (добова потреба 2 мкг). Внаслідок порушення його всмоктування виникає мегалобластична (V_{12} -дефіцитна) анемія. Ознаки цього захворювання зв'язані з недокрив'ям, ураженням нервової системи та травного каналу.

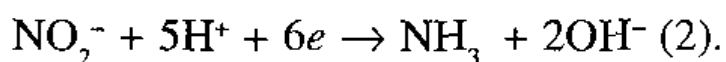
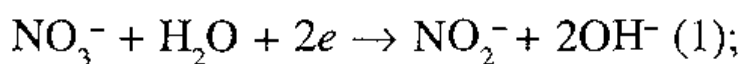
Надлишок Кобальту в організмі теж шкідливий, оскільки йони Кобальту сповільнюють адсорбцію йонів $Fe(II)$, блокуючи його транспортні системи. Внаслідок цього виникає поліцитемія – захворювання крові, що характеризується збільшенням кількості еритроцитів та гемоглобіну.

Кобальт ефективно діє на біосистеми за наявності в організмі достатніх запасів Феруму та Купруму. Під впливом Кобальту підвищується всмоктування Феруму і використання його в процесах утворення гемоглобіну.

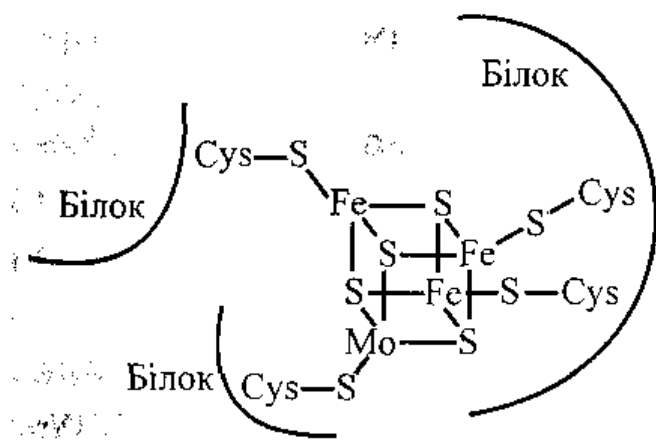
Молібден (Mo) є одним із важких металів (атомна маса 95,9 а.о.м.), виявлених в організмі людини. Відповідно до електронної конфігурації $[Kr]4d^55s^1$, він виявляє вісім різних ступенів окиснення, проте в біосистемах міститься у вигляді йонів Mo^{+5} , Mo^{+6} і рідше Mo^{+4} та Mo^{+3} (див. табл. 1.4). Різноманітність форм існування Молібдену є причиною того, що такий важкий елемент використовується для побудови деяких структур живого організму.

Основна біологічна функція, яку виконує цей мікроелемент, полягає у зв'язуванні неорганічного азоту. Зв'язаний азот використовується в процесах біосинтезу білків, нуклеїнових кислот, ферментів та інших нітрогеновмісних органічних сполук.

Відомо, що вищі тварини не здатні синтезувати деякі амінокислоти, так звані незамінні амінокислоти (лейцин, ізолейцин, лізин, валін, гістидин, фенілаланін та ін.). Вони також не можуть використовувати азот із природних джерел, зокрема повітря (78 % об. N_2) та ґрунтів, що містять нітрат-іони NO_3^- . Цю функцію виконують рослини та деякі мікроорганізми. Процес засвоєння азоту (його називають біологічною асиміляцією) здійснюється у дві стадії: відновлення нітрат-іона до нітриту за участю ферменту нітраторедуктази (реакція 1) і відновлення останнього до амоніаку за наявності нітрогенази (реакція 2):



Обидва ферменти, що беруть участь у цих процесах, містять у складі молекул Молібден.



Нітрогеназа із *Azotobacter* – це перший металофермент, в якому було виявлено хімічний елемент Молібден. Вона складається з двох різних білків: Мо-Fe-білка з молекулярною масою близько 30 000 і Fe-білка з молекулярною масою близько 40 000. Перший білок містить Молібден, Ферум, цистеїн і лабільну сірку у співвідношенні 1:20:20:15. Його активний центр

має структуру “клітки”, побудованої аналогічно до “клітки” ферредоксину, в якій один атом Феруму заміщений на Молібден (див. схему вище).

Молібден входить до складу ксантиноксидази та деяких ензимів флавонової групи. Вони беруть участь у метаболізмі пуринів та засвоєнні азоту. Слід зазначити, що в малих дозах Молібден позитивно впливає на синтез гемоглобіну та сприяє нагромадженню в організмі вітамінів С і B_{12} .

Дуже важливим чинником є баланс Молібдену в організмі. У мікродозах його сполуки, підсилюючи фагоцитарну активність крові, впливають на імунний захист організму. При підвищенні рівня Молібдену порушується пуриновий обмін і розвивається ендемічна подагра, яка зв’язана з утворенням і відкладенням сечової кислоти в тканинах, що призводить до деформування суглобів.

Добова потреба організму в Молібдені менша порівняно з іншими біометалами і становить приблизно 0,1–0,3 мг.

Доведено, що біологічна роль Молібдену тісно пов’язана з вмістом в організмі Купруму. Ці елементи є *антагоністами*, оскільки надлишок Молібдену викликає зменшення концентрації Купруму. Антагонізм мікроелементів, зокрема Мо–Cu, використовують у терапевтичній практиці. Для зменшення токсичної дії Молібдену в організм вводять розчинні солі Купруму, що призводить до утворення малорозчинної солі купрум молібдату $CuMoO_4$ і виведення останнього з організму.

Хром (Cr). Цей біоелемент, що за вмістом в організмі належить до мікроелементів, відіграє важливу роль у функціонуванні біосистем. Він впливає на обмін вуглеводів, ліпідів та нуклеїнових кислот, активує дію інсуліну, входить до складу ферментів – трипсину і трансферину.

Доведено, що вміст Хрому у крові знижується при старінні або виснаженні організму. Поліпшуючи загальний обмін речовин, його сполуки сповільнюють процес старіння організму. Це було доведено дослідниками на тваринах; тварини, яким до кормів додавали сполуки тривалентного Хрому, жили довше, ніж тварини контрольних груп.

У медичній практиці для лікування діабету використовують хрому піколінат, який додають до комплексних препаратів з мікроелементами та вітамінами.

Серед відомих сполук Хрому найменш токсичними є сполуки Хрому(III), сполуки шестивалентного Хрому – хромати Me_2CrO_4 та дихромати $Me_2Cr_2O_7$ (Me – елемент I групи періодичної системи) є токсичними. У великих дозах Хром (III) теж токсичний, спостерігаються захворювання шкіри і слизових оболонок, хронічні катари верхніх дихальних шляхів, емфізема, а іноді рак легень.

Добова потреба Хрому становить 0,05–2,5 мг. Багаті на Хром такі продукти харчування, як чай, шпинат, оселедці, вівсяна крупа, печінка, яловичина.

Надлишок цього елемента в організмі викликає пошкодження легеневої тканини та розвиток злоякісних пухлин.

Нікель (Ni). Найбільший вміст цього біоелемента виявлено у підшлунковій залозі, печінці, шкірі та рогівці ока. Загальний вміст Нікелю в організмі становить приблизно $2 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Біологічна роль цього мікроелемента була встановлена нещодавно, коли його вперше виявили у складі ферменту уреазу, що каталізує розкладання сечовини на амоніак і вуглекислий газ. Крім того, Нікель виступає активатором таких ферментів, як ангідраза, карбоксилаза, трипсин. Він прискорює регенерацію білків, поліпшує процес пігментації шкіри, впливає на обмін вуглеводів та морфологію крові, оскільки нормалізує в ній вміст гемоглобіну.

Вміст Нікелю у крові людини зменшується з віком і при анеміях. Проте його рівень майже вдвоє підвищується при інфаркті міокарда, що може бути додатковим діагностичним критерієм цього захворювання.

6.2.2. Інші важливі біоеlementи з родини d -elementів

Ванадій (V) – ще недостатньо вивчений елемент. В організмі дорослої людини міститься приблизно 10–25 мг Ванадію, що відповідає масовій частці $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Більша частина Ванадію входить до складу кісток, зубів та жирової тканини.

Виділений металопротеїн – гемованадин, який складається з однієї субодиниці і містить цей хімічний елемент. Гемованадин може виконувати функцію зв'язування кисню, причому в ролі групи, що приєднує кисень, виступає йон Ванадію.

Дослідження на тваринах показали, що при додаванні до їх раціону солей Ванадію поліпшується мінералізація кісток і зубів, знижується відсоток захворювання каріесом зубів.

Ванадій виступає каталізатором деяких окисно-відновних процесів, що відбуваються в організмі. Він підвищує активність пероксидази, каталази, карбоангідрази та ряду ферментів, що регулюють процес дихання тканин. Є відомості про його позитивний вплив на обмін вуглеводів та жирів. Ванадій гальмує синтез холестерину та пригнічує ріст мікобактерій туберкульозу в організмі. Він прискорює процес регенерації еритроцитів та посилює дію Феруму при анемії, тобто в даному разі виявляється *синергізм біоеlementів*. Цей процес полягає у збільшенні активності одного металічного елемента (у даному разі Феруму) за наявності іншого (Ванадію).

Крім того, Ванадій є важливим біоеlementом для життя тварин. При дефіциті цього елемента сповільнюється ріст тварин і виживання потомства.

Металічний ванадій широко використовують для виготовлення сплавів, які застосовують у зубопротезній техніці.

Титан (Ti) постійно міститься у тканинах (загальний вміст в організмі $\sim 10^{-6}$ мас.%) і концентрується переважно в печінці та залозах внутрішньої секреції (щитоподібної залоза, наднирники).

Цей мікроелемент, як і Ванадій, бере участь у формуванні кісток, впливає на збільшення кількості еритроцитів у крові, активує процес синтезу гемоглобіну, проте його біологічна роль до кінця ще не з'ясована.

У вигляді простої речовини титан – це сріблясто-білий, тугоплавкий, жаростійкий метал. Він входить до складу хромонікелевих сплавів і використовується в зубопротезній практиці для виготовлення коронок.

Кадмій (Cd) міститься в організмі у малих кількостях, переважно концентрується в нирках та печінці. Він входить до складу деяких ферментів, зокрема імідодипептидази, активує такі ферменти, як аргіназа та амілаза. Проте дію більшості ферментних систем Кадмій гальмує, особливо редуктази.

У більших дозах Кадмій *отруйний*, оскільки пошкоджує клітини нирок та печінки, викликає утворення злоякісних пухлин. Віднесення його до біогенних елементів є сумнівним.

Отже, дослідження біологічної ролі хімічних елементів, з'ясування їх структури та механізму дії має велике значення для одержання нових ефективних лікарських засобів, опрацювання сучасних методів лікування та створення наукових рекомендацій щодо здорового способу життя людини. Для підтримання нормальної життєдіяльності організму потрібна не тільки вода як розчинник, продукти харчування (білки, жири, вуглеводи), різноманітні вітаміни, але й певний набір макро- і мікроелементів, які беруть участь у функціонуванні численних біосистем.

6.3. ПОТРЕБА ОРГАНІЗМУ ЛЮДИНИ В МАКРО- ТА МІКРОЕЛЕМЕНТАХ

Важливо, що більшість органічних біологічно активних речовин живий організм здатний синтезувати сам, тоді як деякі амінокислоти та мінеральні речовини (макро- і мікроелементи) мають надходити з харчовими продуктами. При надлишку або нестачі необхідних біоелементів порушується нормальна життєдіяльність організму, виникають різні захворювання.

У попередніх розділах було показано, які різноманітні біологічні функції виконують макро- та мікроелементи. Вони полягають у здатності включатися у складні структури білкових молекул, впливати на функцію ферментів, посилювати дію деяких гормонів та вітамінів. Тому інакше їх називають “металами життя”.

Важливо, що більшість органічних біологічно активних речовин живий організм здатний синтезувати сам, тоді як деякі амінокислоти та мінеральні речовини (макро- і мікроелементи) мають надходити з харчовими продуктами. При надлишку або нестачі необхідних біоелементів порушується нормальна життєдіяльність організму, виникають різні захворювання.

Біоелементи, які постійно містяться в організмі, називають *необхідними*, або *життєво необхідними*. Характерною ознакою необхідності якогось хімічного елемента є відповідний вигляд кривої, побудованої в координатах: доза (D) – зворотна реакція організму (R), яка зображена на рис. 6.10, *a*.

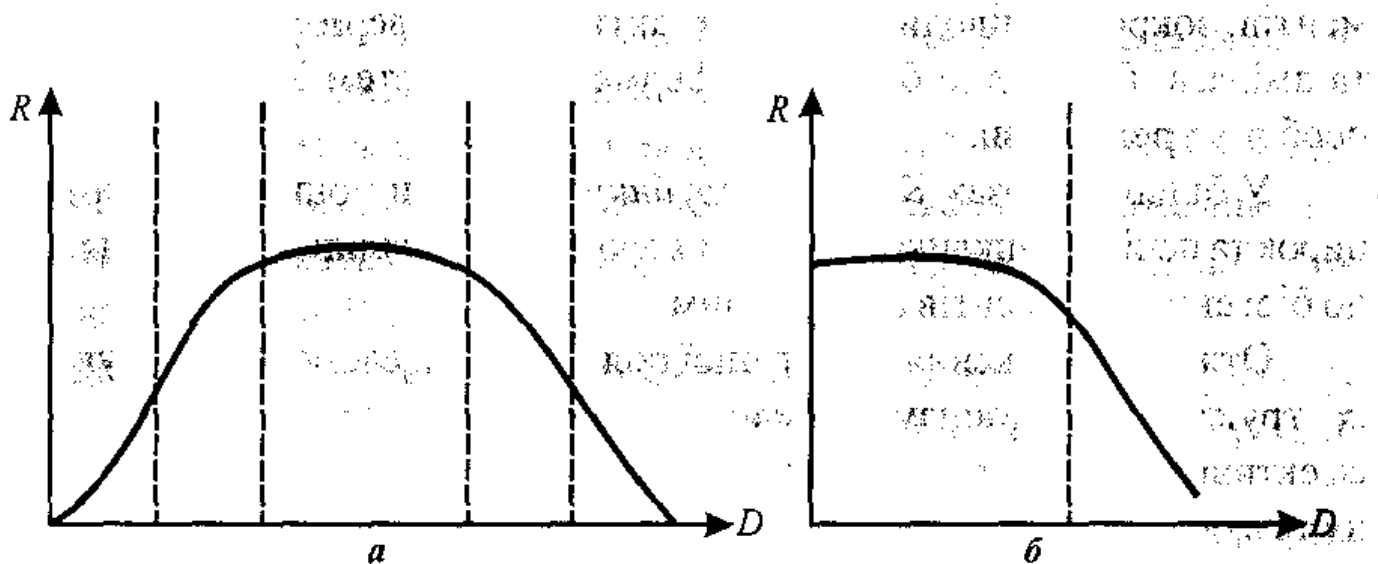


Рис. 6.10. Криві доза (D) – відповідь (R) організму:
a – необхідний мікроелемент, *б* – домішаний мікроелемент

За недостатнього вмісту необхідного елемента в організмі людини знижується активність ферментів, порушуються кислотно-основний та метало-лігандний стани. Функціонування організму відбувається на межі виживання, тільки за рахунок компенсаторних механізмів. При підвищенні дози зворотна реакція організму зростає, досягаючи норми (рис. 6.10, *a*). Подальше підвищення дози веде до зниження функцій певних органів, внаслідок токсичної дії надлишку елемента. Отже, має місце так званий *двофазний ефект* – і *дефіцит*, і *надлишок навіть життєво необхідного елемента справляють негативний вплив на організм*.

Усі необхідні біоелементи у великих дозах виявляються токсичними, проте інколи різниця між небезпечною і корисною дозами невелика. Наприклад, межі токсичності Флуору і Селену були відомі ще до того, як було доведено їх потребу в харчуванні людини. У результаті вдосконалення методів хімічного та фізико-хімічного аналізу, підвищення їх чутливості та специфічності виявляється, що певний мікро- або ультрамікроелемент, який вважався токсичним, у малих дозах справді необхідний організму.

Орієнтовну оцінку необхідності хімічного елемента в харчуванні подають за дев'ятибальною шкалою, виходячи з характеру симптомів, які виявляються при його дефіциті або надлишку. Характеристика біологічної активності деяких хімічних елементів за цією шкалою наведена в табл. 6.7.

Таблиця 6.7.

Оцінка біологічної активності хімічних елементів

Група елементів	Символ хімічного елемента	Кількість балів
Органогенні елементи	C, H, O, N, P, S	9
Макроелементи	Na, K, Ca, Mg, Cl	9
Мікроелементи	Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Mo, I V, Cr, Ni, Se	9 8
Інші елементи	Si, Sr	7
	Sn, F	6

Тому медику необхідно знати, яку роль в організмі виконують біоелементи, їх добові потреби та за рахунок яких харчових продуктів можна поповнити запаси того чи іншого біоелемента в організмі. У разі дефіциту якогось біоелемента рекомендують медичні препарати, що вміщують їх у вигляді солей.

Зазначимо, що потреба організму в деяких елементах (Кальцій, Магній, Калій, Натрій, Фосфор, Хлор) є значною, а в інших – незначною (табл. 6.8), проте і мікроелементи є важливим компонентом збалансованого харчового раціону людини.

Потреба організму в мікроелементах тісно пов'язана з забезпеченням росту, відновленням тканин та виведенням з організму продуктів розкладу. Вона залежить від вікової категорії людини та географічного положення регіону, його належності до певної геохімічної провінції. Так, потреби, пов'язані з ростом людини, змінюються впродовж життя, а певні традиції в харчуванні населення різних регіонів зумовлюють дещо відмінні добові потреби в мікроелементах. Крім того, техногенні зміни в навколишньому середовищі, викликані індустріалізацією, впливають на надходження в організм біоелементів.

Харчове і фармацевтичне управління США (FDA) ще кілька десятиріч тому визначило і рекомендувало щоденні потреби необхідних елементів. Їх було шість: Кальцій, Ферум, Магній, Цинк, Йод, Фосфор та Селен (див. табл. 6.8).

Тепер доведено, що, крім перелічених вище елементів, для нормального функціонування організму необхідні ще такі мікроелементи: Купрум, Манган, Молибден, Хром, Кобальт, Ванадій, Бор. Усі названі елементи тепер рекомендують як харчові добавки з метою профілактики різних захворювань.

Таблиця 6.8.

Добові потреби біоелементів для організму людини (в мг)

Назва елемента	Дорослі: чоловіки/ жінки	Діти (7–10 р.)/ підлітки (15–18 р.)	Назва елемента	Дорослі: чоловіки/ жінки	Діти (7–10 р.) / підлітки (15–18 р.)
Натрій	4000–5000	–	Купрум	1,5–3,0	1,0–1,5/1,5–2,0
Калій	2000–3000	–	Манган	2,0–5,0	2,0–3,0/2,0–5,0
Кальцій	1000/1300	–	Молибден	0,07–0,25	0,05–0,15/ 0,07–0,2
Магній	400/450	–	Хром	0,05–2,5	0,05–2,0
Ферум	10/15	10/15	Ванадій	2,0	–
Цинк	15/12	10/15	Кобальт	0,3	–
Хлор	4000–5000	–	Йод	0,15	0,12/0,15
Фосфор	1000/1300	–	Селен	0,07/0,05	0,03/0,05

6.4. ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК d-ЕЛЕМЕНТІВ У МЕДИЧНІЙ ПРАКТИЦІ

Наведемо перелік деяких медичних препаратів із родини d-елементів, які здавна використовують у медичній практиці, а також приклади комплексних лікарських засобів, що містять вітаміни з мікроелементами.

В останні роки такі препарати активно впроваджуються в медичну практику як з метою профілактики, так і при захворюваннях, спричинене-

них нестачею того чи іншого біоелемента. До їх складу входять важливі вітаміни, макро- та мікроелементи.

– *Цинк сульфат гептагідрат* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ використовують у вигляді розчинів з масовою часткою речовини 0,1–0,25 % для лікування очних хвороб; така сама безводна сіль входить до складу деяких стоматологічних цементів типу “Дентин”, “Вікасол” та препарату *цинктерал*, який використовують у дерматології. *Цинк оксид* ZnO застосовують у дерматологічній практиці у вигляді мазей, паст і присипок. Суспензію *цинк-інсулін*, що складається з цинк хлориду та інсуліну, використовують для ін’єкцій при цукровому діабеті. Вітамін С-Плюс (вітамін С з Цинком) рекомендують для посилення імунітету, нормалізації кровотворення.

– *Хром піколінат* у мінімальних дозах (50–100 мкг) використовують у разі порушень вуглеводного та жирового обміну. *Хром(III) оксид* Cr_2O_3 входить до складу деяких стоматологічних паст.

– *Амоній або натрій молібдат* $(NH_4)_2MoO_4$ (Na_2MoO_4) у мікродозах вводять до складу різних полівітамінних комплексних препаратів, зокрема препарату “Дуовіт”, враховуючи те, що Молибден підвищує фагоцитарну функцію крові.

– *Манган(II) сульфат та хлорид* $MnSO_4 + MnCl_2$ входять як мінеральні добавки до складу різних полівітамінів, наприклад “Кальцемін”, “Теравіт”. Крім того, калій перманганат $KMnO_4$ у вигляді розбавлених розчинів застосовують як протимікробний препарат.

– *Ферум(II) сульфат гептагідрат* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, *ферум лактат тригідрат* $(CH_3CH(OH)COO)_2Fe \cdot 3H_2O$, *ферум аскорбінат* $(C_6H_8O_6 \cdot FeO) \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$ – застосовують для лікування ферумдефіцитних анемії (див. також с. 239).

– *Вітамін B_{12}* (ціанокобаламін), а також дезоксиаденозилкобаламін використовують для лікування мегалобластичної анемії, дистрофії та при захворюваннях печінки.

– *Радіоактивний ^{60}Co* знаходить застосування при лікуванні злоякісних пухлин радіоактивними променями (так звані “кобальтові гармати”).

З великої кількості полівітамінних препаратів з мікроелементами виділимо тільки деякі:

Суміш “Мінерал”

Кальцій (лактат) – 30 мг
 Магній (аспарагінат) – 150 мг
 Калій (аспарагінат) – 50 мг
 Цинк (хелат амінокислоти) – 7,5 мг
 Манган (хелат амінокислоти) – 0,5 мг
 Ферум (фумарат) – 4,5 мг
 Купрум (хелат амінокислоти) – 0,5 мг
 Селен (селенат) – 40 мкг
 Хром (піколінат) – 50 мкг
 Молібден (хелат амінокислоти) – 125 мкг
 Бор (цитрат) – 0,5 мг
 Ванадій (сульфат) – 0,75 мг

Суміш “Strong bones”

Кальцію – 300 мг
 Магнію – 150 мг

Лікарська форма з Цинком

Цинк (хелат) – 15 мг

Суміш Феруму з вітаміном С

Ферум фумарат – 10 мг
 Вітамін С

Прегнавіт

Вітаміни: А, D, С, Е, В₁, В₂,
 В₆, В₁₂, РР,
 пантотенова і фолієва к-ти,
 Fe, Ca

Лікарська форма з Хромом

Хром піколінат – 100 мкг

Лікарська форма “Юні кап”

Ферум(II) фумарат – 10 мг
 Калій йодид – 0,15 мг
 Купрум сульфат – 1 мг
 Магній оксид – 6 мг
 Кальцій карбонат – 50 мг
 Калій сульфат – 5 мг

Крім того, широке застосування знаходять полівітамінні комплексні препарати з мінеральними добавками: “Мульти-табс”, що містить 7 мікроелементів (Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, I, Se) та 11 різних вітамінів, а також краплі “Береш-Плюс”, у складі яких 5 макроелементів і 9 мікроелементів, “Дуовіт” – містить Магній, Кальцій, Ферум, Цинк, Купрум, Манган, Молібден і 11 вітамінів.

Найповніший асортимент, необхідних для організму макро- і мікроелементів та вітамінів, містить препарат “Вітрум” (фірми Unipharm, США), оскільки у формі різних хімічних сполук, що засвоюються організмом, він містить йони таких металів: Ca, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Cr, Ni, V, Sn – та неметалів: P, Cl, I, Se, B, Si, а також препарати “Активан” – вітаміно-мінеральний комплекс (містить 31 компонент) та “Церавіта” (18 мікро- і макроелементів).

Контрольні запитання та завдання

1. Чим відрізняються перехідні елементи від інших елементів? Чому Цинк не відносять до перехідних металів?
2. Яка роль окисно-відновних реакцій у біологічних процесах? На яких властивостях ґрунтується основна біологічна дія мікроелементів – Mn, Cu, Cr?
3. Напишіть електронні структури йонів: Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} . Поясніть на основі цих формул величину координаційного числа цих йонів.
4. Чому розчинні солі біоелементів *d*-родини підлягають гідролізу? Складіть йонні рівняння реакцій гідролізу таких солей: FeCl_3 , CuSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Cr_2S_3 .
5. Закінчити рівняння окисно-відновних реакцій, підібрати коефіцієнти методом напівреакцій:
 - а) $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - б) $\text{Cr}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - в) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - г) $\text{MnO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow$
6. Які структурні одиниці входять до складу молекули гемоглобіну? Опишіть механізм зв'язування кисню гемоглобіном.
7. Який біометал є складовою частиною цитохромів і який принцип їх дії?
8. Які наслідки зниження рівня Феруму у крові людини? Яким чином можна цьому запобігти?
9. Які лікарські препарати, що містять Ферум, використовують у медичній практиці і які критерії їх ефективності?
10. Опишіть біологічну роль Купруму, вкажіть біокомплекси, що містять цей елемент, і зазначте, які захворювання виникають за дефіциту і надлишку у організмі цього мікроелемента.
11. На якій підставі до біогенних елементів відносять Манган, Молибден, Хром? Які добові потреби цих елементів?
12. Які ферменти містять у своєму складі по два мікроелементи? Назвіть ці елементи і вкажіть їх біологічну роль.
13. До складу яких важливих ферментів входить Цинк і яку функцію він виконує?

14. З якими процесами в організмі пов'язана біологічна роль Кобальту? Як він впливає на засвоєння організмом Феруму та у вигляді яких сполук застосовується в медицині?
15. З яких компонентів складається молекула вітаміну B_{12} ? Яка біологічна роль цього вітаміну і які наслідки зменшення необхідного рівня його у організмі?
16. Що таке синергізм мікроелементів і з якими хімічними елементами пов'язане це явище?
17. Як змінюється вміст Хрому в крові при старінні і виснаженні організму та рівень Нікелю при інфаркті міокарда?
18. Чому баланс макро- і мікроелементів в організмі є важливим чинником його нормального функціонування? За рахунок чого цей баланс має постійно підтримуватись?
19. Для яких мікроелементів існує найменша межа між позитивним і негативним впливом на живі системи? Чи використовують сполуки таких хімічних елементів у медицині?
20. Назвіть найважливіші неорганічні лікарські препарати з родини *d*-елементів, вкажіть їх хімічний склад.
21. Які мікроелементи повинні входити до складу харчових добавок з метою профілактики різних захворювань?

Розділ 7

ЕЛЕМЕНТИ-ОРГАНОГЕНИ ТА ІНШІ ВАЖЛИВІ Р-ЕЛЕМЕНТИ

7.1. ВЛАСТИВОСТІ ТА БІОЛОГІЧНА РОЛЬ ОРГАНОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Карбон (С). Цьому елементу належить головна роль в утворенні біосистем. Атоми Карбону, завдяки особливій будові верхнього енергетичного рівня (чотири валентних електрони в збудженому стані розміщені на $2s^1 2p^3$ орбіталях, здатних до sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизації), утворюють міцні й енергоємні зв'язки – прості, подвійні або потрійні. Вони сполучаються між собою у лінійні, розгалужені та циклічні структури, причому можуть замикатися в цикли як між собою, так і за участю гетероатомів (N, O, S, P), утворюючи карбоциклічні та гетероциклічні сполуки. Серед гетероциклічних сполук Карбону є велика кількість біологічно активних речовин. З біохімічної точки зору суттєва здатність Карбону утворювати лабільні зв'язки, які легко підлягають *гомолізу* (циклічному перерозподілу).

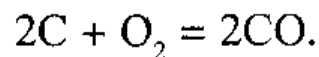
Нині кількість органічних речовин, що існують у природі або одержані синтетичним способом, налічує понад 10 млн. До них належить і велике число біоорганічних сполук – біополімерів (білки, нуклеїнові кислоти, вуглеводи), біорегуляторів (ферменти, гормони, вітаміни) та синтетичних фізіологічно активних речовин. Вони є об'єктом дослідження біоорганічної хімії, яка вивчає хімічну будову і властивості сполук Карбону, що входять до складу організмів.

У хімічних сполуках Карбон може виявляти різні ступені окиснення: -4 (CH_4 , SiC), -1 (CaC_2 , Ag_2C_2), 0 ($\text{C}_{\text{гр}}$, $\text{C}_{\text{алмаз}}$), $+2$ (CO , HCN),

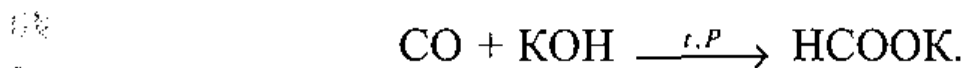
+4 (CO_2 , H_2CO_3 та ін), причому в складі однієї молекули можуть знаходитися атоми з різними ступенями окиснення. Це також є причиною багатоманітності сполук даного елемента. У зв'язку з тим, що від'ємні с.о. переважно характерні для органічних сполук, ми розглянемо сполуки Карбону з електронегативнішими елементами, тобто його неорганічні форми.

Неорганічними сполуками Карбону є його бінарні сполуки з металами (карбіди – CaC_2 , Al_4C_3 та ін.) та неметалами (CS_2 , CF_4 , SiC), оксиди (CO і CO_2), карбонатна кислота H_2CO_3 та її солі (карбонати і гідрогенкарбонати), ціанідна і тіоціанатна кислоти та солі цих кислот – ціаніди, тіоціанати (роданіди) та ін.

Карбон(II) оксид, або чадний газ CO – це безбарвний, дуже отруйний газ, який одержують при неповному згорянні різних видів палива



У хімічному відношенні це несолетворний оксид, який за звичайних умов не реагує з водою, кислотами, лугами. Тільки при пропусканні його крізь розплав лугів утворюються солі метанової кислоти:



Крім того, карбон(II) оксид може виступати лігандом у реакціях комплексоутворення з перехідними металами, утворюючи з ними стійкі комплекси – карбоніли, наприклад: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{V}(\text{CO})_6$. Ці сполуки використовують як каталізатори та ініціатори ряду хімічних процесів – гідрування, полімеризації, ізомеризації тощо.

З гемвмісними білками, зокрема гемоглобіном крові, карбон(II) оксид утворює карбоксигемоглобін – стійку комплексну сполуку, яка на відміну від гемоглобіну не може зв'язувати і переносити кисень від легень до тканин (див. розд. 6.2). Тому вже при незначній концентрації CO в повітрі (0,07 % об.) настає отруєння людини. Для захисту організму від чадного газу використовують спеціальні протигази, обладнані гопкалітовим патроном. Цей патрон заповнюють сумішшю оксидів MnO_2 і CuO , які можуть реагувати з карбон(II) оксидом. Антидотом при отруєннях чадним газом є кисень, надлишкову концентрацію якого створюють у спеціальній барокамері (метод оксигенобаротерапії).

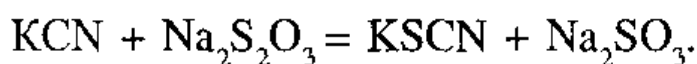
Гідроген ціанід HCN (стара назва – ціанистий водень) за звичайних умов існує у вигляді рідини, яка добре змішується з водою, утворюючи ціанідну, або синильну кислоту. Ця кислота та її солі (ціаніди) – *дуже отруйні сполуки*. Навіть у мізерних дозах (ГДК – 0,01 мг/м³) вони смертельно діють на організм, що пояснюється їх високою здатністю до комплексоутворення, особливо з *d*-елементами. Ціанід-іони легко зв'язуються з катіонами Феруму(II), що входять до складу цитохромів – групи ферментів ланцюга дихання. Оскільки вміст цитохромів в організмі менший, ніж гемоглобіну, то стає зрозумілою причина більшої токсичності синильної кислоти порівняно з чадним газом (смертельна доза – 0,05 г).

Проте у мікрокількостях ціанід-іони утворюються в організмі і використовуються ним для побудови деяких біоструктур, зокрема ціанокобаламіну (вітаміну B₁₂). У молекулі цього вітаміну ціанід-іони виконують роль лігандів у складі хелатного комплексу (див. с. 244)

Ціанідна кислота та її солі як продукти обміну виділяються з організму з повітрям та сечею у вигляді неотруйного роданід-іона SCN⁻, який утворюється за реакцією



При отруєнні ціанідами застосовують кисень, метгемоглобіноутворювачі (амілінітри, натрію нітри) або натрію тіосульфат, який реагує з калій ціанідом за рівнянням:



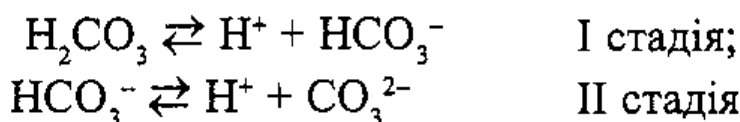
Важливою сполукою Карбону(IV) є діоксид карбону CO₂ (вуглекислий газ), який є кінцевим продуктом біологічного окиснення в клітинах різних біосубстратів – глюкози, ліпідів та, в меншій мірою, білків.

У хімічному відношенні CO₂ – кислотний оксид, ангідрид карбонатної кислоти H₂CO₃. Ця кислота при взаємодії з лугами може утворювати середні та кислі солі – карбонати Me₂CO₃ та гідрогенкарбонати MeHCO₃.

Оксид карбону(IV) має лінійну форму молекули, і завдяки симетричному розташуванню зв'язків його молекула є неполярною. Тому вуглекислий газ погано розчиняється у воді (*k*_s = 0,03 моль/л). Процес його

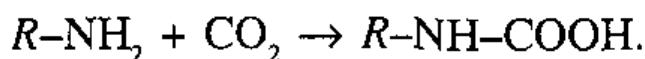
розчинення відбувається у два етапи: утворення моногідрату $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$ і перетворення його на кислоту H_2CO_3 .

Карбонатна (вугільна*) кислота – це слабка двохосновна кислота, яка у водному розчині дисоціює ступінчасто:



Аналізуючи константи її дисоціації ($K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ і $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$), можна бачити, що процес йонізації практично відбувається за першою стадією. Тому необхідно враховувати появу в плазмі крові гідрогенкарбонат-іонів HCO_3^- , які в суміші з карбонатною кислотою утворюють карбонатну буферну систему крові (див. с. 171).

Отже, одна частина вуглекислого газу зв'язується (гідратується), а інша – виділяється з організму шляхом дифузії. З клітин CO_2 спочатку дифундує в міжклітинну рідину, а потім у плазму, де частково розчиняється у воді. Решта його проникає в еритроцити, в яких CO_2 зв'язується з білковою частиною молекули гемоглобіну – глобіном, утворюючи нестійкий карбамін



Зв'язаний вуглекислий газ виноситься еритроцитами до альвеол легень, де він виділяється з повітрям, яке ми видихаємо.

Вміст вуглекислого газу в атмосфері становить близько 0,03 % за об'ємом. Він відіграє важливу роль у підтриманні певного температурного режиму на поверхні Землі, оскільки молекули вуглекислого газу здатні вбирати УФ-випромінювання, запобігаючи витоку тепла за її межі. Проте, через активну виробничу діяльність людства спостерігається постійне збільшення концентрації вуглекислого газу в атмосфері, що призводить до глобальних кліматичних змін ("парникового ефекту").

Гідроген (H) та Оксиген (O).** В організмі людини міститься близько 10 % мас. Гідрогену і 62,4 % Оксигену. Основна маса цих елементів знаходяться в ковалентно-зв'язаному стані з іншими неметала-

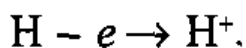
* термін застарілий, оскільки не відповідає сучасній назві хімічного елемента Карбону

** від грец. *гідро* – вода і *генес* – народжуючий

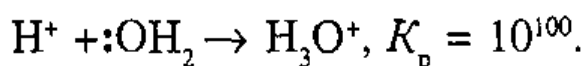
ми – Карбоном, Нітрогеном, Фосфором, Сульфуром у складі біологічно активних речовин. Клітини використовують сильно відновлені речовини (вуглеводи, ліпіди і частково білки), що містять у складі молекул атоми Гідрогену як енергетичний матеріал. Оскільки в окисно-відновних процесах, що відбуваються у біосистемах, атоми Гідрогену виступають донорами електронів, то вони переміщуються від однієї молекули до іншої і віддають електрони в ланцюг білкових молекул-носіїв, зокрема цитохромів. Енергія цих електронів витрачається на утворення високоенергетичних сполук, наприклад молекул АТФ, АДФ та ін.

Речовини, що містять у своєму складі атоми Гідрогену з елементами-органогенами (гідриди), належать до ковалентних сполук. Зв'язки елемент – Гідроген у таких гідридах характеризуються різною полярністю, що й визначає їх фізико-хімічні властивості. Так, неполярний зв'язок С–Н надає певним ділянкам органічних молекул *гідрофобних властивостей* (див. розд. 12). На відміну від нього, полярні функціональні групи: О–Н, N–H, S–H здатні відщеплювати протон і тому характеризуються певною кислотністю. Молекули, що містять полярні функціональні групи, мають *гідрофільні властивості*.

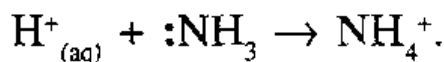
Атоми Гідрогену можуть втрачати електрон, утворюючи протон H^+ :



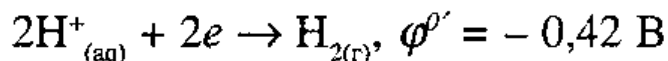
Ця частинка має дуже малий радіус (10^{-6} нм), велику густину електричного заряду на поверхні, значну поляризуючу дію і високу рухливість, що приблизно у 10 разів перевищує рухливість інших катіонів. У водному розчині практично всі протони перетворюються на катіони гідроксонію (оксонію) H_3O^+ за рахунок сильної донорно-акцепторної взаємодії між атомом Оксигену води (донором електронної пари) і протоном H^+ (акцептором електронної пари):



Дуже велика константа цієї реакції свідчить, що рівновага процесу гідратації повністю зміщена вправо, отже всі протони у водному розчині перебувають у гідратованому стані. Такий протон $H^+_{(aq)}$ є сильним акцептором електронної пари, наприклад:



В окисно-відновних процесах гідратований протон виступає окисником, що підтверджується рівнянням напівреакції



(значення стандартного ОВ потенціалу φ° вказано за умов фізіологічного значення рН і температури).

Отже, протони в розчинах біологічних систем відіграють важливу роль. Вони беруть участь в окисно-відновних процесах, визначають кислотні властивості речовин, підтримують кислотно-основну рівновагу організму, каталізують реакції гідролізу молекул харчових продуктів. Важливою є їхня роль у процесах метаболізму, зокрема участь у перетравлюванні їжі у складі хлоридної кислоти – важливого компонента шлункового соку.

Особливо велике значення для функціонування біосистем має **Оксиген***. Як елемент-органоген він входить до складу значного числа оксигеновмісних органічних біомолекул – білків, жирів, фосфоліпідів, нуклеїнових кислот, ферментів, вітамінів та ін. і займає перше місце за вмістом у організмі (62,4 % маси).

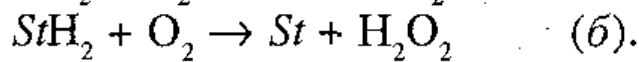
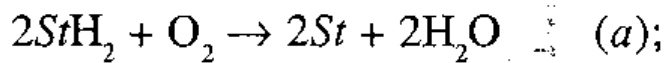
Без кисню не може функціонувати жодна клітина живого організму, оскільки він бере участь у всіх видах обміну речовин. В окисно-відновних процесах, що відбуваються в організмі, кисень виступає окисником, тобто акцептором електронів. Реакція кисню з ліпідами, білками і в першу чергу з глюкозою є джерелом енергії для виконання організмом різних видів роботи.

Кисень необхідний для здійснення одного з найважливіших життєвих процесів – *дихання*. Це складний багатоступеневий біохімічний процес, який детально розглядають у курсах фізіології та біохімії. Ми проаналізуємо тільки його хімічний аспект.

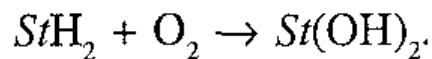
Кисень, який вдихає людина з повітрям, потрапляє у легені, звідки швидко дифундує в кров, зв'язується з гемоглобіном і у формі оксигемоглобіну розноситься кров'ю до всіх органів і тканин. Основна його маса, потрапивши до клітини, сполучається з органічними субстратами

* від лат. *oxis* – кислий і *genes* – народжуючий, той що народжує оксиди

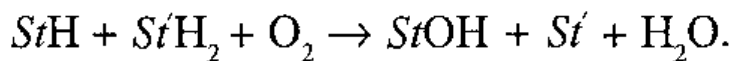
окиснення (вуглеводами, ліпідами, білками – умовне позначення St) і під дією ферменту оксидази перетворюється на воду, а частково й на гідроген пероксид:



Деяка частина кисню, що потрапила до клітини, за **участю ферменту оксигенази** сполучається з молекулами субстрату:



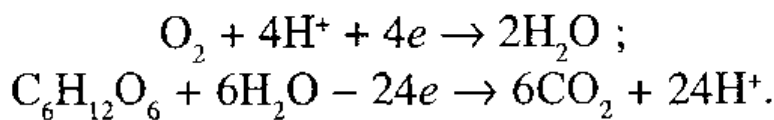
Можлива і така реакція, при якій один з атомів Оксигену **входить** до молекули субстрату, а інший відновлюється до води:



Таким чином, *дихання тканин* – це ланцюг послідовних ферментних перетворень, що відбуваються з перенесенням електронів і протонів від субстрату до кисню.

Хімічні елементи Гідроген і Оксиген – носії окисно-відновних властивостей в живих системах. Вони відіграють важливу роль в обміні речовин та енергії, оскільки найбільша кількість енергії в організмі виробляється за рахунок окисно-відновних процесів, які називають біологічним окисненням.

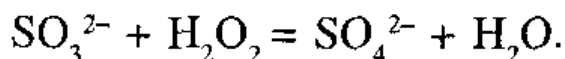
Біологічне окиснення – це сукупність двох поєднаних реакцій окиснення і відновлення, які можна записати в такому вигляді:



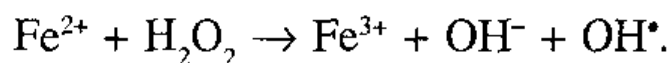
Наведені напівреакції являють собою гальванічний елемент, в якому окиснення глюкози відбувається всередині клітини, а відновлення кисню – в плазмі крові. Оскільки обидва процеси розділені клітинною мембраною, то функцію містка для перенесення електронів виконують цитохроми, які містять у своєму складі йони Феруму.

Серед важливих сполук Гідрогену і Оксигену розглянемо гідроген пероксид H_2O_2 , який утворюється при окисненні субстратів (див. реак-

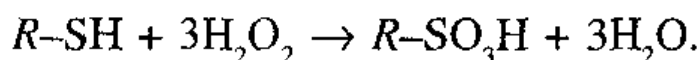
цію б) і тому належить до ендогенних метаболітів. У біосистемах гідроген пероксид бере участь в процесах захисної бактерицидної дії лейкоцитів та знешкодження сульфідів:



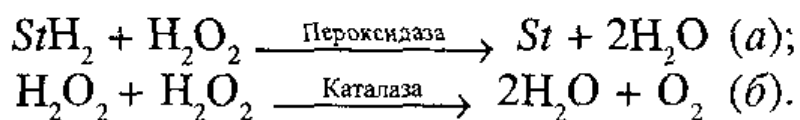
За недостатньої активності ферменту каталази пероксиднагромаджується в організмі і викликає отруєння, яке полягає у взаємодії його з Fe(II)-іонами, що входять до складу гемоглобіну:



Він взаємодіє також із сульфгідрильними групами деяких ферментів, знижуючи їхню біологічну активність:



Наведені реакції показують роль ферментів, що містять Ферум, – пероксидази і каталази – в життєдіяльності організму. Пероксидаза бере участь у процесі окиснення субстратів гідроген пероксидом (реакція а), а каталаза активує розкладання надлишку пероксиду до кисню і води (реакція б):

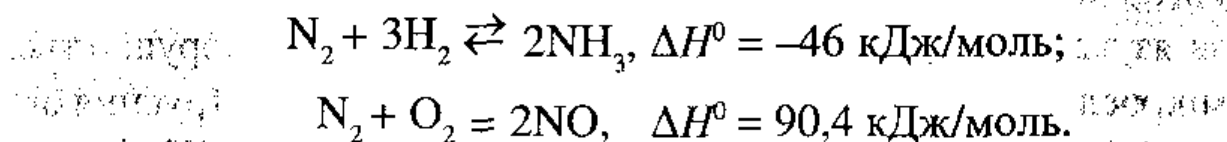


Нітроген (N) входить до складу молекул багатьох біологічно активних речовин – білків, вітамінів, гормонів, нуклеїнових кислот та ін. Загальний вміст Нітрогену в організмі людини становить 3,1 % за масою. Він є обов'язковою складовою частиною усіх білків (від 15 до 17,6 %), відіграє важливу роль в обміні речовин. Входить до складу гетероциклічних сполук, які є компонентами амінокислот: триптофану, проліну, гістидину та нуклеїнових кислот – ДНК, РНК.

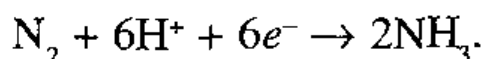
Нітроген утворює ковалентні зв'язки з іншими елементами-органогенами, які легко розщеплюються під дією ферментів. У сполуках виявляє ступені окиснення від -3 (амоніак, солі амонію) до +5 (нітратна кислота, нітрати).

Ступінь окиснення	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Приклади сполук	NH ₃ NH ₄ Cl	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃ HNO ₂	NO ₂ N ₂ O ₄	N ₂ O ₅ HNO ₃

Молекулярний азот N₂ характеризується високою термодинамічною стійкістю. Енергія потрійного ковалентного зв'язку в молекулі становить 947 кДж/моль, отже, азот є малоактивною хімічною сполукою. У взаємодію з воднем він вступає лише за температури 450 °С і тиску 30 МПа, а з киснем – тільки під дією електричного розряду:



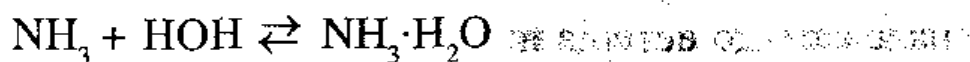
Біологічний процес зв'язування атмосферного азоту до амоніаку відбувається під дією ферменту нітрогенази за звичайних умов, відповідно до напівреакції



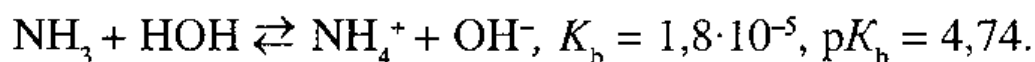
Проблема зв'язування атмосферного азоту (фіксації азоту) є дуже важливою, оскільки він є необхідним елементом для життя. Загальна кількість зв'язаного азоту становить приблизно $2,4 \cdot 10^8$ т. Понад 65 % цієї маси одержують в результаті біологічної фіксації, близько 25 % азоту фіксується у вигляді амоніаку, а решта припадає на реакцію сполучення його з киснем як у результаті грозових розрядів в атмосфері, так і промисловим методом.

Нітроген утворює з Гідрогеном ряд сполук: амоніак, гідразин, азидну кислоту, гідроксиламін, проте найважливішою з цих сполук є амоніак NH₃.

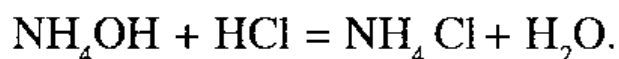
Амоніак – безбарвний газ із специфічним запахом. Він добре розчиняється у воді (в 1 об'ємі води розчиняється близько 700 об'ємів амоніаку), утворюючи гідрат амоніаку:



або, згідно з протонною теорією:



Утворений катіон амонію за властивостями нагадує йони лужних металів, оскільки при взаємодії з кислотами утворює солі, наприклад:

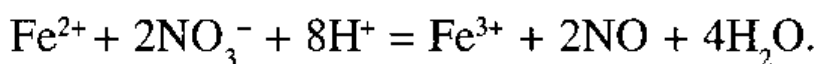
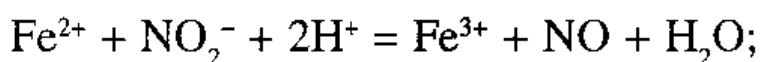


Солі амонію зазнають гідролізу за катіоном, створюючи кислотну реакцію середовища (див. с. 153). Оскільки амоній хлорид часто застосовують як сечогінний засіб, то на практиці треба враховувати деяке збільшення кислотності плазми крові за рахунок гідролізу цієї солі.

Крім того, амоніак легко вступає в реакції комплексоутворення з катіонами *d*-елементів, утворюючи аміакати (див. розд. 2.6). Внаслідок зв'язування катіонів біометалів у комплекс з NH_3 порушується баланс мікроелементів у нервових тканинах, що викликає отруєння організму.

Концентрований розчин містить 25 % мас. NH_3 і має густину $0,91 \text{ г/см}^3$. У медичній практиці застосовують водний розчин з масовою часткою амоніаку 10 %, який називають *нашатирним спиртом*.

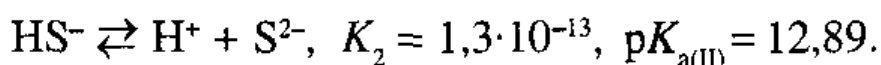
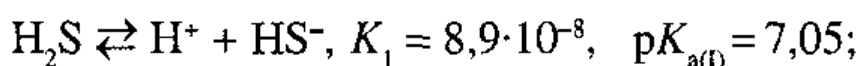
Важливими сполуками Нітрогену, що викликають інтерес з точки зору їх участі в біохімічних процесах, є аніони нітритної HNO_2 та нітратної HNO_3 кислот. Солі цих кислот потрапляють в організм із продуктами харчування і в надмірних дозах токсичні. Це пояснюють їх взаємодією з йонами Fe(II) , що входять до складу гемоглобіну та метгемоглобіну:



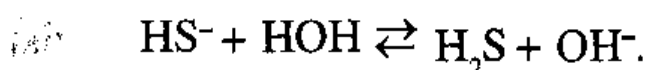
Наведені реакції пояснюють появу в біосистемах нітроген(II) оксиду як ендогенного метаболіту. Цей оксид є регулятором серцево-судинної діяльності. Вважають, що він утворюється в ендотелії і підтримує тонус стінок кровоносних судин, а його вміст в організмі пов'язаний з концентрацією нітратів і нітритів. Якщо в організмі є дефіцит цих аніонів, то й концентрація монооксиду нітрогену зменшується, що впливає на діяльність судин. У такому разі використовують лікарські засоби, що належать до естерів нітратної кислоти RONO_2 , наприклад нітрогліцерин, амільнітрит та ін. Внаслідок гідролізу цих сполук утворюються нітратіони, які використовуються для утворення нітроген(II) оксиду.

Сульфур (S) – хімічний елемент VI групи третього періоду періодичної системи з електронною конфігурацією [Ne] $3s^2 3p^4 3d^0$. На вільну $3d$ атомну орбіталь можуть переходити електрони з s - і p -підрівня, тому Сульфур у сполуках має валентності II, IV, VI (див. с. 40). Оскільки цей елемент характеризується середнім значенням відносної електронегативності (ВЕН = 2,5), то він може сполучатися як з електропозитивними, так і з електронегативними елементами, отже мати від'ємні і додатні ступені окиснення: -2, 0, +2, +4, +6.

Неорганічною сполукою Сульфуру зі ступенем окиснення -2 є гідроген сульфід H_2S (сірководень). Це отруйний газ з неприємним запахом тухлих яєць, розчинний у воді ($2,58 \text{ см}^3 H_2S$ у $100 \text{ г } H_2O$). Його розчин у воді називають сульфідною кислотою, яка належить до слабких двоосновних кислот:

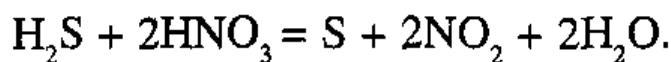
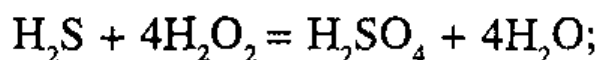
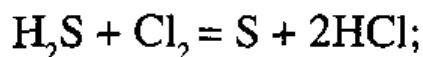


Ця кислота утворює два типи солей – сульфіди MeS і гідрогенсульфіди $MeHS$. Розчинні у воді сульфіди і гідрогенсульфіди зазнають гідролізу за рівняннями:



Сульфіди ряду біометалів – Цинку, Феруму(II), Мангану(II) малорозчинні у воді, а Купруму та важких металів (Плюмбуму, Меркурію) не розчиняються у воді і в хлоридній кислоті, що використовують в якісному аналізі для розділення катіонів та їх виявлення в розчинах.

Сульфід-іони належать до сильних відновників, причому ОВ потенціал залежить від рН середовища – у лужному середовищі стандартний ОВП становить -0,48 В, а у кислотному він дорівнює 0,14 В. Тому H_2S легко реагує з багатьма окисниками, наприклад з киснем, галогенами, нітратною кислотою, гідроген пероксидом, калій перманганатом, калій дихроматом та ін., наприклад:

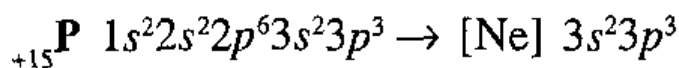


У живих організмах Сульфур знаходиться у складі сполук зі ступенем окиснення -2 , переважно в амінокислотах (цистеїн, цистин, метіонін), білках, ліпідах, а також у деяких вітамінах (B_1 , H) та біорегуляторах (інсулін). У невеликих кількостях до складу фізіологічних рідин входять і сульфат-іони. Найбільше Сульфуру міститься у кератині, волоссі, кістках та нервовій тканині, масова частка його в організмі дорослої людини становить близько $0,16\%$.

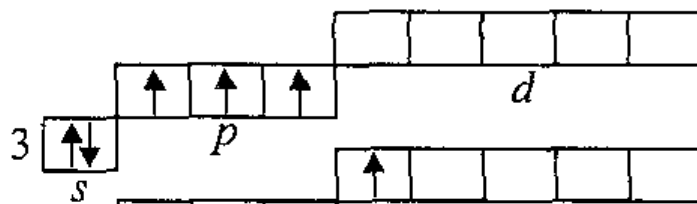
З біохімічної точки зору функція цього елемента-органогена полягає в здатності його атомів утворювати зв'язки $-\text{S}-\text{S}-$ між поліпептидними ланцюгами протеїнів, так звані дисульфідні містки. Наприклад, у молекулі інсуліну є два дисульфідні зв'язки між поліпептидними ланцюгами A і B , що є причиною формування просторової конфігурації білків і важливим чинником їх нормального функціонування.

Сульфгідрильна група $\text{S}-\text{H}$, зокрема у складі молекули цистеїну, містить рухливий атом Гідрогену, який може заміщуватися під дією кислот. Це використовують в біохімічних процесах для перенесення ацетильної групи до оксигеновмісних субстратів за допомогою коферменту A ($\text{CoA}-\text{SH}$). За участю цього коферменту здійснюється біосинтез жирних кислот, гормонів, а також антибіотиків деякими мікроорганізмами.

Фосфор (P) має будову верхнього енергетичного рівня $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3 3d^0$. У збудженому стані один електрон з $3s$ -підрівня легко переходить на вільну $3d$ -орбіталь. Тому в сполуках Фосфор буває три- і п'ятивалентним, а його ступені окиснення такі: $-3, 0, +1, +3, +5$.



Стаціонарний стан:



Збуджений стан:



$\text{B} - \text{III}$

$\text{B} - \text{V}$

Сполука Фосфору(III) з Гідрогеном фосфін PH_3 – це безбарвний газ із запахом гнилої риби, погано розчинний у воді, дуже токсичний. За хімічними властивостями нагадує амоніак NH_3 , проте основні властивості у нього виражені значно менше. З водою PH_3 не реагує, легко окиснюється, тому біологічного значення не має.

Сполуки фосфору зі ступенем окиснення (I) або (III) – гіпофосфітна кислота H_3PO_2 та її солі MeH_2PO_2 , фосфітна кислота H_3PO_3 та її солі фосфіти у біосистемах не виявлені. Солі фосфітної кислоти погано розчиняються у воді і є токсичними.

Найстійкішими є сполуки Фосфору(V), серед яких біологічне значення мають солі ортофосфатної кислоти H_3PO_4 . У водному розчині фосфатна кислота дисоціює ступінчасто, а з лугами може утворювати кислі MeH_2PO_4 , Me_2HPO_4 і нормальні (середні) солі Me_3PO_4 , де Me – одновалентний метал.

Фосфор називають “елементом життя і мислення”, оскільки він відіграє істотну роль в обміні речовин та енергії. У вигляді фосфат-іонів входить до складу нуклеотидів, які є мономерними одиницями нуклеїнових кислот (РНК, ДНК). Нуклеїнові кислоти – це біополімери, що забезпечують зберігання і передачу спадкової інформації. Деякі нуклеотиди містяться в клітинах у вільному стані і беруть участь в обміні речовин, виконуючи функцію коферментів.

Біоорганічні молекули, що складаються з нітрогеновмісних основ і вуглеводу пентози, називають нуклеозидами. Нуклеозиди, взаємодіючи з фосфатною кислотою, утворюють моно-, ди- і триаденозинфосфати (АМФ, АДФ, АТФ). Зв'язування фосфатної кислоти біоорганічними молекулами з утворенням їх естерів або амідів називають *біологічним фосфорилуванням*, а утворення АТФ з АДФ та неорганічного фосфату одержало назву *окисного фосфорилування*.

Аденозинфосфати містяться у мітохондріях клітин і беруть участь в енергетичному обміні. Особлива роль належить молекулі АТФ (рис. 7.1), яка є джерелом і акумулятором енергії організму. Внаслідок гідролізу АТФ під дією ферменту АТФ-ази (див. розд. 4.5) виділяється 30,5 кДж вільної енергії Гіббса на 1 моль кислоти, яка використовується для скорочення м'язів, біосинтезу білків і нуклеїнових кислот та мембранного транспорту.

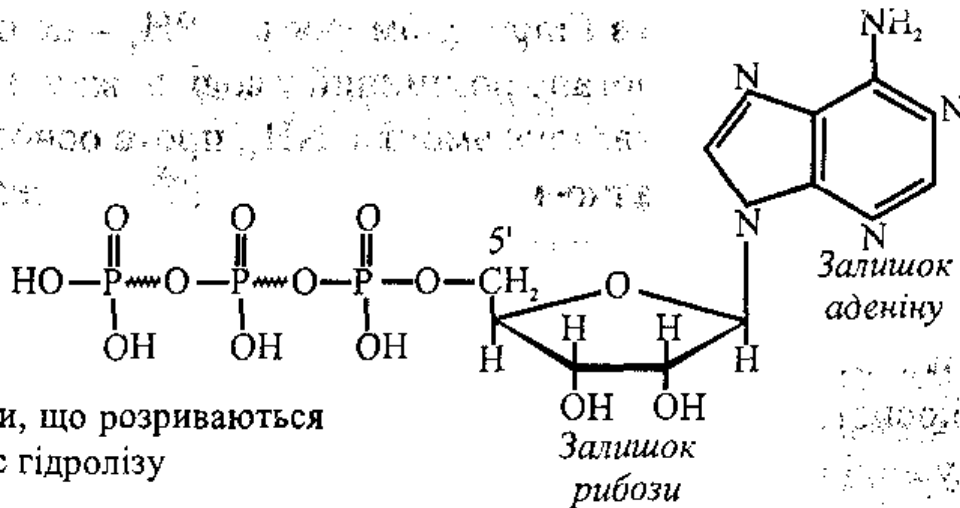


Рис. 7.1. Аденозин-5'-трифосфат (АТФ)

До важливих органічних сполук Фосфору належать і такі біологічно активні речовини, як: креатин фосфат, фосфопротеїни, фосфоліпиди клітинних мембран, коферменти-нуклеотиди (НАД і НАДФ).

Добре розчинні у воді неорганічні фосфати, зокрема KH_2PO_4 та K_2HPO_4 , входять до складу фосфатної буферної системи, яка в комплексі з іншими буферними системами забезпечує стаке значення рН крові (с. 170).

Фосфор є основним компонентом мінеральної основи тканини кісток і зубів, до яких він входить у вигляді малорозчинних солей – гідроксоапатиту $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ і карбонат-апатиту $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Емаль зубів містить також фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ – нерозчинний в кислотах і механічно стійкіший за гідроксоапатит (див. с. 182).

В організмі міститься в середньому 650 г фосфатів, із них більше 80 % знаходяться у скелеті, а решта у внутрішньоклітинній та позаклітинній рідинах. Добова потреба організму у Фосфорі становить 1,0–1,3 г. При його нестачі, особливо у комплексі з Кальцієм та вітаміном D, розвивається рахіт.

7.2. ЛІКАРСЬКІ ЗАСОБИ, ЩО МІСТЯТЬ ЕЛЕМЕНТИ-ОРГАНОГЕНИ

Наведемо приклади деяких лікарських засобів, що містять органічні елементи, і розглянемо застосування їх у медичній практиці.

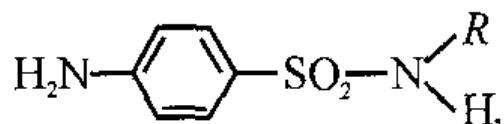
Сполуки Гідрогену та Оксигену. Найважливішою й дуже поширеною в природі сполукою Гідрогену є вода H_2O (гідроген оксид), оскільки три чверті земної поверхні вкриті водою. Як зазначалось у розд. 3.1, вода має полярну молекулу і тому є добрим розчинником полярних органічних та неорганічних речовин. Загальний вміст води в організмі (у розрахунку на середню масу тіла 70 кг) становить 42 кг або 60 %. Причому $2/3$ цієї кількості знаходиться у внутрішньоклітинних рідинах, а решта – в позаклітинних. Утрата організмом $2/3$ позаклітинної води є смертельною у зв'язку з порушенням нормального електролітного балансу (див. с. 184).

У медичній практиці використовують очищену (дистильовану) воду для приготування лікарських форм у розчинах та воду для ін'єкцій, або апірогенну воду – для приготування розчинів, які вводять парентерально.

Гідроген пероксид у вигляді концентрованого розчину з масовою часткою H_2O_2 30 % (пергідроль) застосовують для лікування гнійних ран, а розчин з масовою часткою 3 % використовують як дезінфікуючий засіб для промивання ран та полоскань при ангіні, стоматитах тощо.

Сірка і сполуки Сульфуру. Очищена сірка має протимікробну і протигельмінтну дію, пригнічує життєдіяльність глистів і сприяє виведенню їх з організму. Знаходить застосування у дерматології для лікування деяких шкірних захворювань.

З групи сульфаніламідних препаратів у медичній практиці як протимікробні засоби використовують стрептоцид, норсульфазол, етазол, сульфазин, бактрим та ін. Ці препарати містять у молекулі сульфамідну групу $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, є похідними сульфаніаміду і мають таку будову:



де R – залишки гетероциклічної природи (піримідиновий, тіадіазольний тощо).

Заслуговує на увагу лікарський препарат диметилсульфоксид $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}-\text{CH}_3$ (димексид). Він містить у молекулі як неполярні (CH_3), так і полярну (SO) групи. Тому в ньому розчиняються неполярні органічні речовини та йонні сполуки. Димексид добре проникає крізь біологічні мембрани.

Сполуки Нітрогену використовують у вигляді естерів нітратної кислоти – нітрогліцерин, нітросорбід, сустак. Це коронаролітики, що

здатні розширювати спазмовані судини серця, і тому їх використовують для лікування серцевих захворювань. Комплексну сполуку сечовини і гідроген пероксиду – гідроперит $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ застосовують у вигляді таблеток як антисептичний засіб.

Із неорганічних сполук Нітрогену в медичній практиці використовують також нітроген(I) оксид N_2O , або “веселильний газ”. У малих дозах він викликає стан сонливості і сп’яніння, а у більших – наркоз. Нашатирний спирт використовують як збуджуючий засіб при непритомному стані.

Сполуки Фосфору, зокрема аденозинтрифосфат (АТФ) та креатинфосфат (неотон), широко вживають як енергетичні препарати при дистрофії м’язів, атонії внутрішніх органів та міокардіодистрофії. Кальцій гліцерофосфат – це загальнозміцнюючий і тонізуючий засіб при перевтомах, виснаженні нервової системи, рахіті. Добре стимулює кровотворення, посилює ріст і розвиток кісткової тканини, поліпшує функцію нервової системи органічний препарат Фосфору, який називають фітином.

Для лікування злоякісних пухлин знаходять застосування препарати з групи фосфорорганічних сполук, наприклад циклофосфан, тіофосфамід, бензотетф, дипін, тіодипін та ін., а при глаукомі використовують армін, фосфакол.

Малорозчинні фосфати цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ та алюмінію AlPO_4 застосовують у стоматології як пломбувальний матеріал, їх називають фосфатцементами.

7.3. ІНШІ БІОЛОГІЧНО ВАЖЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ

Селен (Se) – важливий, життєво необхідний елемент. Входить до складу ферменту глутатіонпероксидази, яка дезактивує гідропероксиди ліпідів, захищаючи клітинні мембрани від окисдаційної дії вільних радикалів та йонів важких металів. Тому препарати Селену належать до групи речовин, які називають антиоксидаторами, або *антиоксидантами*.

Зазначимо, що вільнорадикальне окиснення є однією з форм дихання клітин. Такий процес відбувається при побудові ліпідних мемб-

ранних структур та в реакціях синтезу деяких гормонів. За несприятливих умов (дії тютюну, алкоголю, радіації, УФ-випромінювання, вірусних інфекцій) процес вільнорадикального окиснення занадто активується і тому в організмі утворюється надмірна кількість вільних радикалів, які шкідливо діють на фосфоліпіди клітинних мембран. В ослабленому організмі спеціальні захисні механізми (ферментні системи – каталаза, пероксидаза, глутатіонпероксидаза) не справляються зі своїми функціями. В такому разі застосовують препарати антиоксидантної групи – аскорбінову, лимонну або ніотинову кислоти, вітаміни груп Е, К, β -каротин та деякі мікроелементи – Se, Cu, Zn. Цинк використовують як регулятор перетворення β -каротину на вітамін А, а елементи Купрум і Селен – як компоненти ферментних антиоксидантів.

Селен – р-елемент VI групи періодичної системи – є хімічним аналогом Сульфуру. Він може заміщувати цей елемент у складі сульфгідрильних груп і дисульфідних містків. У сполуках зі ступенем окиснення -2 він є сильнішим відновником, ніж сульфід-іон S^{2-} ($\varphi^0 Se^{2-}/Se = -0,92$ В, $\varphi^0 S^{2-}/S = -0,48$ В). Тому Селен виконує захисну функцію не тільки від дії вільних радикалів, але й захищає білки від токсичної дії ендогенного гідроген пероксиду та катіонів важких металів (Pb, Hg, Cd тощо).

Цей елемент переважно нагромаджується в нігтях та волоссі. Дещо більші кількості його виявлено і в сітківці ока, оскільки він бере участь у перетворенні світлової енергії на енергію електричного потенціалу зорового нерва. Селен впливає на функцію статевих залоз і в мікродозах необхідний для нормального перебігу вагітності. Визначена добова потреба Селену, вона становить 70 мкг для дорослих і 50 мкг для дітей.

У профілактиці та лікуванні деяких інфекційних захворювань або при порушеннях зору рекомендують препарати Три-Ві та Три-Ві-Плюс, які містять вітаміни (С, Е), β -каротин та мікроелементи – Se, Cu, Zn.

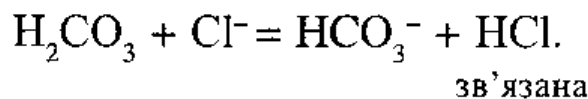
Хлор (Cl) належить до макроелементів, оскільки його вміст в організмі дорівнює приблизно $8 \cdot 10^{-2}$ % мас. Добова потреба організму (4–6 г) постійно поповнюється за рахунок вживання кухонної (кам'яної) солі NaCl.

У хімічних сполуках Хлор характеризується змінними ступенями окиснення ($-1, 0, +1, +3, +5, +7$), проте в організмі він існує тільки у формі галогенід-іонів (ступінь окиснення -1). Хлорид-іони знаходяться переважно у позаклітинних рідинах – плазмі крові, лімфі тощо. Вони беруть участь у процесі гальмування біопотенціалів дії, регулюванні осмотичного тиску

та у водно-електролітному обміні. Вони сприяють відкладанню глікогену в печінці, стимулюють дію ферменту амілази, входять до складу шлункового соку, масова частка HCl у якому становить 0,5–0,9 %.

У медичній практиці застосовують розбавлений розчин хлоридної кислоти в разі зниженої кислотності шлункового соку. Кислота поліпшує всмоктування йонів Феруму з кишок у кров і тому її призначають у комплексі з препаратами Феруму при ферумдефіцитних анеміях. Крім того, хлоридна кислота виконує каталітичну функцію в реакції гідролізу пептидних зв'язків. Вона має дезінфікуючу дію, оскільки за підвищеної кислотності мікроорганізми гинуть.

Для ферментного синтезу хлоридної кислоти клітини шлункової стінки використовують хлорид-іони, які при взаємодії з карбонатною кислотою утворюють зв'язану HCl:



Атоми Хлору входять до складу деяких наркотичних і анестезуючих лікарських препаратів, наприклад хлороформу CHCl_3 , хлоретилу $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, трилену $\text{HClC}=\text{CCl}_2$.

Серед органічних сполук, що містять Хлор, важливими є хлоровмісні *пестициди*, які використовують у сільському господарстві для захисту рослин від хвороб і для знищення шкідників, а також *інсектициди* – засоби для знищення шкідливих комах. До них належать хлорофос, ДДТ (дуже токсичний і нині заборонений для використання препарат), гексахлорофен, хлородан, гексахлоран та ін.

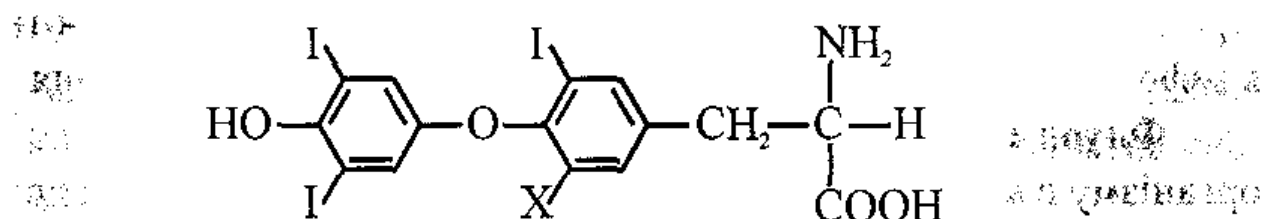
Промислове виробництво цих сполук пов'язане з утворенням дуже токсичних побічних продуктів, які називають *діоксинами*. Вони мають кумулятивний токсичний ефект, оскільки нагромаджуються в жирових тканинах тварин і з продуктами харчування потрапляють в організм людини. Діоксини згубно діють на молекули ДНК і РНК, що є носіями генетичної спадковості людини і тварин.

Хлор у формі простої речовини Cl_2 – це *отруйний газ*, який діє на слизову оболонку дихальних шляхів. Як сильний окисник ($\varphi^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,36 \text{ В}$) він легко взаємодіє з NH_2 -групами амінокислот мікробних клітин і руйнує їх. Використовують хлор і для знезараження питної води, дезінфекції приміщень, відбілювання тканин. Якщо у питну воду потрапля-

ють домішки ароматичних сполук, то в процесі її хлорування можливе утворення токсичних діоксинів, які є дуже небезпечними для здоров'я людини. Тому в багатьох країнах воду не хлорують, а озонують.

Йод (I) відносять до біогенних елементів, оскільки він постійно міститься в організмі в кількості 25–50 мг (приблизно 10^{-4} % мас). Основна маса Йоду знаходиться в щитоподібній залозі, м'язах, шкірі, кістках. Добова потреба організму в сполуках Йоду становить 0,2 мг.

Біологічна роль цього елемента полягає в тому, що він бере участь у синтезі гормонів щитоподібної залози – тироксину і трийодтироніну:



Тироксин ($X = I$) – 3, 5, 3', 5' – тетраїодтиронін

Трийодтиронін ($X = H$) – 3, 5, 3' – трийодтиронін

Ці гормони посилюють енергообмін клітин, впливають на ріст і диференціацію тканин, обмін вуглеводів, підвищують збудливість нервової системи. Надлишок їх в організмі викликає базедову хворобу, або тиреотоксикоз. Йодид-іони беруть участь у водно-електролітному обміні, справляючи вплив на концентрацію йонів Натрію і Калію. Доведено, що Йод позитивно діє на фагоцитарну активність лейкоцитів крові, підвищує активність деяких статевих гормонів. При хронічній недостатці його в продуктах харчування та питній воді виникає *ендемичний зоб*.

Йод та його сполуки застосовують у медичній практиці, причому розрізняють три основні групи препаратів цього елемента:

а) препарати, що містять Йод у вигляді простої речовини I_2 , зокрема спиртовий розчин йоду з масовою часткою 5 % широко вживають як антисептичний засіб для обробки ран, підготовки операційного поля тощо, а розчин Люголя – при ангінах;

б) препарати, що містять йодид-іони I^- , наприклад, у солях KI, NaI та ін., використовують для профілактики ендемічного зобу;

в) органічні сполуки, які здатні відщеплювати йод (йодоформ, йодинол), зокрема, препарат “Мікрійод” ($5 \cdot 10^{-4}$ г I_2 та KI), використовують для лікування гіпертиреозів.

Синтетичні сполуки, що містять Йод (трийодтиронін гідрохлорид, дийодтирозин), застосовуються при гіпотиреозі.

Бром (Br). Загальний вміст Броду в організмі такий само, як Йоду. Найбільше його міститься в кірковій частині нирок, гіпофізі, щитоподібній залозі. Добова потреба організму становить 0,8 мг.

Роль Броду в біологічних процесах остаточно не з'ясована. Відомо, що він посилює процеси гальмування в нейронах кори головного мозку і тому препарати Броду у вигляді солей бромідної кислоти (NaBr або KBr) застосовують при безсонні, для лікування неврозів, неврастенії. При підвищеній збудливості та неврозах серця використовують бромкамфору, яка діє заспокійливо на ЦНС і поліпшує роботу серця.

Флуор (F). З числа "слідових елементів", що входять до складу організму в мікрокількостях, Флуор має найвужчу межу між дозою необхідною і шкідливою для організму. Основна біологічна функція цього елемента – це участь в процесах утворення кісток, формування емалі зубів і дентину. Він входить до складу цих тканин у вигляді фторапатиту $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Тому у мікрокількостях Флуор використовують для запобігання карієсу зубів, збагачуючи питну воду розчинними сполуками Флуору (до 1,5 мг/л) або додаючи фториди до зубних паст. Для поліпшення процесу формування тканини зубів у дітей та для лікування карієсу використовують медичний препарат під назвою "Вітафтор". Дітям, що проживають у географічних місцях зі зниженим вмістом Флуору в питній воді (< 1 мг/л), цей препарат призначають профілактично.

Проте фторид-іони можуть інгібувати ферменти, які беруть участь в процесах утворення енергії, гальмуючи процеси клітинного дихання. Надлишок іонів Флуору в організмі викликає флюороз – хронічну хворобу, яка призводить до гіпоплазії емалі зубів.

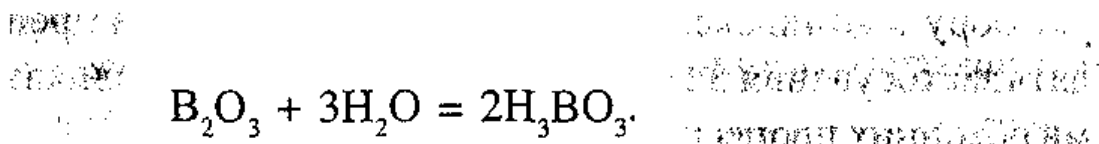
Бор (B) концентрується переважно у щитоподібній залозі, легенях, кістковому мозку, печінці, селезінці. Його загальний вміст в організмі становить 10^{-5} %, добова потреба приблизно 1,5 мг. Бор – необхідний для організму елемент, що бере участь у вуглеводному обміні, посилює дію інсуліну.

Належить до *p*-елементів і має електронну конфігурацію зовнішнього шару $[\text{He}]2s^22p^1$. Під час збудження атом переходить у стан $2s^22p^12p^1$ і далі в sp^2 -гібридизований валентний стан, у якому атомні

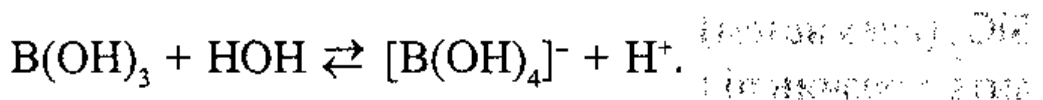
орбіталі розміщені під кутом 120° . Тому атом Бору утворює три рівноцінні σ -зв'язки з іншими атомами, наприклад, з Флуором. Оскільки після утворення трьох ковалентних σ -зв'язків у атома Бору залишається вільною ще одна p -орбіталь, то йому властива акцепторність. Донорно-акцепторною взаємодією зумовлено утворення міцного комплексного тетраборат-іона $[\text{BF}_4]^-$, а також наявністю великої кількості неорганічних полімерів, наприклад поліметаборатів $(\text{BO}_2)_n^{n-}$, тетраборатів $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ та ін.

У хімічному відношенні Бор більше подібний до неметалів, наприклад Силіцію, оскільки він не існує у формі катіонів, а його хімічні зв'язки мають ковалентний характер.

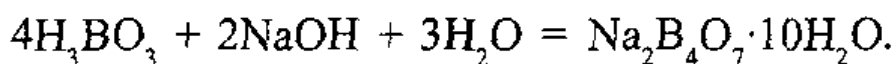
Важливою сполукою Бору є його оксид, що характеризується кислотними властивостями, гідратною сполукою якого є ортоборатна кислота H_3BO_3 :



Ортоборатна кислота – біла кристалічна речовина, малорозчинна у воді, належить до слабких кислот ($K_{\text{a(1)}} = 7,3 \cdot 10^{-10}$). На відміну від звичайних кислот її кислотні властивості пояснюють не відщепленням протонів H^+ , а приєднанням йонів OH^- :

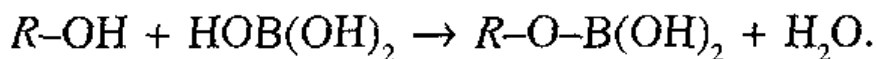


Це одноосновна кислота, при нейтралізації якої надлишком луку утворюються поліборати, що виділяються із розчинів у вигляді кристалогідратів:



Під час нагрівання ортоборатна кислота втрачає воду, перетворюючись на метаборатну кислоту HBO_2 , яка має полімерну будову.

У фізіологічних середовищах організму містяться різні поліборати та стійкі естери органічних кислот, які утворюються за схемою:



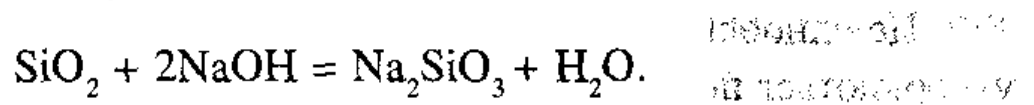
Подібна взаємодія боратної кислоти з полігідроксильними сполуками (цукрами, гліцерином) відбувається і в організмі. Крім того, борат-

на кислота добре розчиняється в ліпідах і тому швидко проникає крізь біологічні мембрани. Сполуки Бору, взаємодіючи з деякими біологічно активними речовинами, сповільнюють їх дію, зокрема амілази, вітамінів групи В (B_2 , B_{12}), а також гальмують процес окиснення адреналіну. Тому при систематичному вживанні продуктів харчування з підвищеним вмістом Бору порушується обмін вуглеводів та білків і розвиваються ендемічні ентерити.

Неорганічні сполуки Бору характеризуються антисептичними і протизапальними властивостями. Так, водний розчин боратної кислоти використовують для промивання очей, а у вигляді мазі – при деяких шкірних захворюваннях. Натрій тетраборат декагідрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура) застосовують як антисептик. Боратна кислота, її ангідрид та цитрат бору в комплексі з іншими фармацевтичними препаратами знаходять застосування для лікування захворювань, викликаних порушеннями обмінних процесів в організмі.

Силіцій (Si) – типовий неметал IV групи періодичної системи елементів, у сполуках виявляє валентність чотири, хімічні зв'язки переважно ковалентні.

Із неорганічних сполук найбільше значення має силіцій(IV) оксид SiO_2 (кремнезем). Це нерозчинний у воді оксид, який повільно переходить в розчин під дією лугів за рівнянням



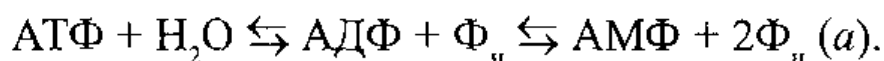
При підкисленні водних розчинів силікатів утворюється гідратований силіцій діоксид $mSiO_2 \cdot nH_2O$, який частково випадає в осад. У розчині знаходяться також молекули ортосилікатної кислоти H_4SiO_4 . Аніони цієї кислоти мають тетраедричну будову і об'єднуються між собою попарно або в замкнуті цикли. Тому сполуки Силіцію мають здатність впливати на формування і нормальне функціонування епітеліальних і сполучних тканин, надаючи їм міцності та еластичності. Доведено, що Силіцій справляє вплив на діяльність підшлункової залози, перешкоджає проникненню ліпідів у плазму крові та відкладанню їх на стінках кровоносних судин. Із порушенням обміну цього елемента пов'язують такі захворювання, як ревматизм, гіпертонію, виразку шлунка.

Силіцій не відносять до необхідних елементів у харчуванні, тому що він у достатній кількості надходить з їжею. Проте надмірне потрапляння силіцій(IV) оксиду в органи дихання, зокрема з промисловим пилом, викликає силікоз. Під дією не розчинних у воді частинок SiO_2 руйнуються фагоцити і пошкоджується легенева тканина.

Алюміній (Al) – один із найпоширеніших металів земної кори (8 % мас.). Це хімічно активний елемент, виявляє типові амфотерні властивості. Зв'язки у сполуках мають змішаний йонно-ковалентний характер, ступінь окиснення і валентність – сталі величини (+3 і III).

Алюміній відносять до незамінних мікроелементів (загальний вміст в організмі 10^{-5} % мас.). Поступає в організм з продуктами харчування та частково з водою, добова потреба становить 45–50 мг. Нагромаджується в кістках, печінці, легенях, нирках, головному мозку. Алюміній сприяє розвитку і регенерації епітеліальної, сполучної та кісткової тканин, бере участь в обміні фосфоровмісних сполук.

При підвищеному вмісті в організмі сполук Алюмінію спостерігаються значні порушення рівноваги реакцій фосфорилування. Відомо, що обмін енергією в організмі тісно пов'язаний зі співвідношенням у клітинах молекул АТФ і АДФ, що, в свою чергу, визначається кількома рівноважними процесами:



При зв'язуванні фосфат-іонів катіонами Алюмінію утворюється малорозчинна сіль AlPO_4



Внаслідок цього рівновага процесу (a) зміщується вправо, рівень АТФ у клітинах падає, що призводить до порушень тканинного метаболізму. Крім того, підвищений вміст в організмі розчинних сполук Алюмінію впливає на функцію центральної нервової системи, порушуючи передачу нервових імпульсів.

Сполуки Алюмінію мають кровоспинні, протизапальні та антацидні властивості і тому їх здавна використовують у медицині. Наприклад, алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ застосовують при підвищеній кислотності

шлункового соку як у чистому вигляді, так і у сумішах з магній оксидом (альмагель) або з $Mg(OH)_2$ (маалокс). У вигляді паст, мазей, присипок калій-алюміній сульфат додекагідрат $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (калій-алюмінієвий галун) використовують при запальних захворюваннях слизових оболонок і шкіри. Препарат алюгастрин $NaAl(OH)_2CO_3$ характеризується доброю захисною дією на слизову оболонку шлунка і тому його призначають при виразковій хворобі.

Станум (Sn) є обов'язковою складовою частиною кісток (0,08 %), печінки (0,06 %), легень. Його загальний вміст в організмі становить близько 17 мг ($2 \cdot 10^{-5}$ % мас.).

Біологічна роль цього елемента вивчена ще недостатньо. Відомо, що в більших дозах сполуки Стануму(II) інгібують ферменти, що вміщують SH- групи, наприклад глюкозо-фосфатотрансферазу, глутатіонредуктазу, лактатдегідрогеназу. Зменшення активності цих ферментів пояснюють дезактивацією їхніх реакційних центрів, що пов'язано з утворенням комплексів Sn(II) з SH-групами білків, які входять до складу цих ферментів.

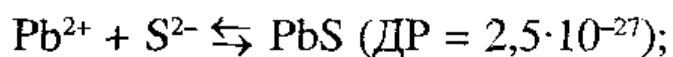
Людина з давніх часів контактує з оловом та його сплавами. Наприклад, олово (цина) входить до складу різних припоїв. Сплави срібла, міді і олова використовують у стоматології для виробництва металевих пломбувальних матеріалів, які останнім часом здебільшого замінюють синтетичними полімерами.

Плюмбум (Pb) нагромаджується в печінці, входить до складу трубчастих кісток. Він надходить в організм з їжею в кількості 100–150 мкг за добу. Біологічна функція цього елемента не цілком з'ясована. Відомо, що у більших дозах *Плюмбум і його сполуки токсичні*. Вони потрапляють в навколишнє середовище в результаті виробничої діяльності людини та внаслідок використання автомобільного палива з добавками тетраетилплюмбуму. З питною водою та продуктами харчування йони Pb^{2+} потрапляють в організм, де вони утворюють міцні і малорозчинні сполуки з йонами S^{2-} , Se^{2-} та з сульфгідрильними групами –S–H амінокислот:

18025

18026

18027



18028
18029
18030
18031
18032
18033
18034
18035
18036
18037
18038
18039
18040
18041
18042
18043
18044
18045
18046
18047
18048
18049
18050
18051
18052
18053
18054
18055
18056
18057
18058
18059
18060
18061
18062
18063
18064
18065
18066
18067
18068
18069
18070
18071
18072
18073
18074
18075
18076
18077
18078
18079
18080
18081
18082
18083
18084
18085
18086
18087
18088
18089
18090
18091
18092
18093
18094
18095
18096
18097
18098
18099
18100

Другою реакцією пояснюють механізм дезактивування SH-вмісних ферментів йонами Плюмбуму, аналогічно як і йонами Sn(II). Крім того, йони Pb(II) здатні утворювати міцні комплекси з карбоксильними і фосфатними групами нуклеотидів і тому токсичність його сполук значно більша.

Надлишок Плюмбуму в організмі є причиною серйозних порушень ЦНС та механізмів синтезу гемоглобіну, пошкодження нирок, шлунково-кишкового каналу. Хронічне отруєння свинцем і його сполуками називають *сатурнізмом*.

У медичній практиці препарати Плюмбуму (плюмбум ацетат $Pb(CH_3COO)_2$ і алюміній ацетат) використовують зовнішньо як зв'язуючий засіб при запальних захворюваннях шкіри та слизових оболонок.

Арсен (As) в організмі знаходиться у незначних, так званих слідових кількостях. Найбільше його нагромаджується в печінці, нирках, селезінці, мозковій тканині, еритроцитах. У фізіологічних середовищах існують аніони – метаарсеніт- AsO_2^- і різні гідрогенарсенат-іони $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$.

Арсен відносять до групи важливих мікроелементів, необхідних для життєдіяльності організму. У малих дозах його сполуки поліпшують процес кровотворення, беручи участь у синтезі гемоглобіну. Виявлено позитивний вплив сполук Арсену на окисно-відновні процеси та нуклеїновий обмін.

У більших дозах *Арсен та його сполуки токсичні*. Отруєння ним можливе при використанні деяких медикаментів, інсектицидів, фунгіцидів та на виробництві. Сполуки Арсену належать до сильних тіолових отрут. Вони інгібують ферменти, які містять групи $-SH$, наприклад в молекулах цистеїну, глутатіону, ліпоєвої кислоти, порушуючи цикл трикарбонових кислот. Арсеніт-іони впливають на процеси оксидаційного фосфорилування в мітохондріях, виступають інгібіторами ксантиноксидази та інших молібденовмісних ферментів.

Сполуки Арсену здавна відомі як лікарські засоби. Вперше арсеновмісний препарат проти блідої спірохети під назвою “Сальварсан” синтезував і впровадив у медичну практику П. Ерліх, якого вважають засновником *хіміотерапії*. До появи в 1940 р. пеніциліну це був єдиний медичний препарат для лікування сифілісу. Хімічна назва діючої речовини – арсенфеніламін.

Арсен(III) оксид As_2O_3 (назва препарату “білий миш’як”) використовують у стоматології для некротизації пульпи, а також призначають внутрішньо як засіб проти неокрів’я та неврастенії.

Солі арсенітної та арсенатної кислот (калій арсеніт KAsO_2 і натрій гідрогенарсенат гептагідрат $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) застосовують для загального зміцнення організму, оскільки вони стимулюють функцію спинного мозку та підвищують анаболічні процеси.

Контрольні запитання

1. Чому атом Карбону утворює таку велику кількість хімічних сполук? Які типи гібридизації атомних орбіталей характерні для нього?
2. Чим пояснюють те, що карбон(II) оксид (чадний газ) і ціаніди є сильними отрутами? На яких властивостях ґрунтується їх дія на організм?
3. Яка біологічна роль Оксигену і кисню? Напишіть хімічні реакції, які лежать в основі дихання.
4. Що таке озон, озоновий прошарок атмосфери і яка його роль в забезпеченні життя на Землі?
5. Закінчити окисно-відновні реакції за участю кисню та озону:

а) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow$	г) $\text{PbS} + \text{O}_3 \rightarrow$
б) $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	д) $\text{FeSO}_4 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
в) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	е) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
6. Які Ви знаєте йонні стани Гідрогену та яка їх функція в ОВР, що відбуваються у біосистемах?
7. Яка мінеральна кислота входить до складу шлункового соку і в якій кількості? Яку ще біологічну функцію виконує ця кислота?
8. Який хімічний елемент здебільшого входить до складу інсектицидів та пестицидів? Де використовують ці хімічні сполуки?
9. Перелічіть способи фіксації атмосферного азоту, вкажіть умови перебігу реакцій.
10. Які ступені окиснення характерні для Нітрогену і які сполуки цього елемента необхідні для життєдіяльності організму?

11. Вкажіть біологічну роль Сульфуру та медичні препарати, що вміщують цей елемент.
12. Що таке гормони? До складу яких гормонів входить хімічний елемент Йод і яка хвороба виникає при дефіциті його в організмі?
13. Які препарати Бромую застосовують у медичній практиці і для чого? Чи підлягають ці сполуки гідролізу за умов фізіологічного середовища?
14. Що Ви знаєте про Бор і його найважливіші хімічні сполуки? Опишіть біологічну роль цього мікроелемента.
15. На якій підставі хімічний елемент Селен відносять до життєво необхідних біоелементів? Чи встановлена його добова потреба для організму?
16. Що таке антиоксиданти і який механізм їх дії? Які біотики відносять до групи антиоксидантів?
17. Які біоелементи необхідні для нормального функціонування і розвитку епітеліальних і сполучних тканин?
18. Яким чином Плюмбум і його сполуки потрапляють у навколишнє середовище? У чому полягає механізм токсичної дії Плюмбуму та його сполук на живі системи?
19. Чому сполуки Арсену відносять до токсичних? З якими біологічно активними речовинами вони взаємодіють?
20. Чи можливе використання сполук токсичних елементів як лікарських засобів? Що в даному разі є основним критерієм? Покажіть на конкретних прикладах.
21. Що таке фосфорилування? Яке значення цього процесу для функціонування живих систем? Які сполуки викликають порушення хімічної рівноваги процесу фосфорилування?

Розділ 8

ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

8.1. ЗАВДАННЯ, ПРЕДМЕТ І ЗНАЧЕННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналітична хімія – це наука, яка вивчає методи визначення якісного і кількісного складу речовин або їх сумішей. Вона складається з двох частин – якісного та кількісного аналізу. Якісний аналіз дає змогу встановити, з яких хімічних елементів, груп атомів, йонів або молекул складається досліджувана речовина чи суміш речовин. Завданням кількісного аналізу є встановлення кількісних співвідношень між складовими частинами даної речовини або суміші речовин.

Дослідження хімічного складу речовини завжди починають з якісного аналізу і залежно від складу досліджуваної речовини вибирають той чи інший метод кількісного аналізу. Отже, кількісному аналізу речовини передують якісний аналіз.

Методи аналітичної хімії широко застосовують у багатьох галузях науки, техніки і виробництва. Вони займають провідне місце в практиці санітарно-гігієнічних, біохімічних, клінічних і контрольних-аналітичних лабораторій для визначення якості питної та стічних вод, харчових продуктів, повітря, ґрунту, при опрацюванні заходів оздоровлення умов праці та охорони навколишнього середовища. У клінічних та біохімічних лабораторіях вивчають хімічний склад окремих органів і тканин, обмін речовин в організмі людини і тварин у нормі та при патології. Хімічний аналіз крові, сечі, шлункового соку та інших біологічних рідин полегшує діагностику захворювання і дає змогу стежити за перебігом хвороби у динаміці.

У фармацевтичному аналізі кількісні методи дають можливість встановити чистоту препарату, тобто придатність його для лікувальних цілей, контролювати процес виготовлення ліків як в умовах аптечної установи, так і заводського виробництва.

Тому оволодіння основ аналітичних методів, техніки лабораторних досліджень є необхідною умовою підготовки висококваліфікованих спеціалістів у галузі медицини.

Основоположником якісного аналізу вважають англійського вченого Р. Бойля, а кількісного – російського вченого М. Ломоносова.

8.2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Більшість неорганічних речовин є електролітами, які у водних розчинах дисоціюють, і тому у процесі аналізу практично визначають певні йони. У зв'язку з цим якісний аналіз поділяють на відкриття або ідентифікацію катіонів і аніонів. Ідентифікацію можна проводити сухим і мокрим шляхом. При дослідженні *сухим шляхом* аналізовану речовину беруть у твердому стані і піддають її різній обробці: нагрівають, прожарюють на вогні, стоплюють з іншою речовиною тощо. За результатами досліджень судять про наявність певних елементів. Наприклад, забарвлення безбарвного полум'я пальника у фіолетовий колір вказує на наявність у досліджуваній речовині йонів Калію. Слід зазначити, що реакції сухим шляхом є допоміжними і тому їх застосовують тільки для попереднього виявлення елементів.

Основну роль в якісному аналізі відіграють реакції *мокрим шляхом*, тобто реакції між розчином досліджуваної речовини та реактантом, за допомогою яких можна виявити той чи інший елемент або йон у розчині за певними аналітичними ознаками: утворенням осаду з характерним забарвленням або формою кристалів; забарвленої розчинної сполуки; виділенням газу з характерним запахом або кольором. Такі реакції називають *характерними*, або *якісними*, а реактиви, що викликають ці явища, – *характерними реактивами*.

За ступенем чистоти реактиви поділяють на “хімічно чисті” (х. ч.), “чисті для аналізу” (ч. д. а.), “чисті” (ч.) і *технічні*. Для більшості аналітичних реакцій придатні реактиви з маркою ч. д. а.

Якісні реакції оцінюють в першу чергу за *чутливістю*, яка визначається найменшою кількістю речовини (катиона чи аніона), яку можна виявити даним реактивом в одній краплі досліджуваного розчину. Кількісно чутливість реакції виражають відкриваним мінімумом або граничним розведенням. *Відкриваний мінімум* – це найменша маса речовини, яку можна відкрити даним реактивом за певних умов проведення реакції. Наприклад, відкриваний мінімум йонів K^+ у вигляді комплексної сполуки $K_2[PtCl_6]$ дорівнює 0,1 мкг. *Граничне розведення* – це об’єм розчину, що містить 1 г речовини, який відкривається даним реактивом. Так, відношення 1:10000 означає, що даним реактивом можна виявити у 10000 мл розчину наявність йонів масою 1 г. Але слід зазначити, що чутливість аналітичних реакцій змінюється за наявності сторонніх йонів, які часто необхідно відокремлювати. Якісний аналіз не викликав би затруднень, якби для кожного йона була своя *специфічна реакція*, тобто така реакція, яка властива лише даному йону. За допомогою такої реакції можна виявити певний йон в окремій пробі досліджуваної суміші за наявності інших йонів. Наприклад, реакція виявлення катиона амонію NH_4^+ дією лугу при нагріванні є специфічною, оскільки амоніак виділяється тільки із солей амонію. Метод виявлення певного йона за наявності інших йонів без їх розділення називають *дробним аналізом*.

Проте більшість реактивів є *груповими*, тобто дають змогу виявити певну групу близьких за хімічними властивостями йонів, і тому на практиці звичайно застосовують *систематичний хід аналізу*. Суть його полягає в тому, що суміш йонів за допомогою групових реактивів попередньо розділяють на окремі аналітичні групи. Із цієї групи у певній послідовності відділяють кожен йон, а потім відкривають його за допомогою характерної для нього аналітичної реакції.

Існує кілька класифікацій катіонів та аніонів на аналітичні групи.

Кислотно-лужний метод аналізу ґрунтується на неоднаковій розчинності у воді хлоридів і сульфатів металів, а також на відмінностях у властивостях їх гідроксидів.

В основі амонійно-фосфатної класифікації лежить різна розчинність фосфатів металів у воді, розчинах сильних і слабких кислот, лугів і водному розчині амоніаку.

Сульфідна класифікація ґрунтується на різній розчинності у воді карбонатів і сульфідів металів.

За кількістю досліджуваної речовини, необхідної для аналізу, методи якісного аналізу поділяють на макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікроаналіз.

1. *Макроаналіз* – для аналізу використовують 50–100 мг сухої речовини, що міститься у 25–30 см³ розчину. Аналітичні реакції проводять у пробірках місткістю 15–20 см³ з 1–2 см³ досліджуваного розчину і не менше ніж 1 см³ розчину реактиву.

2. *Напівмікроаналіз* – для аналізу потрібно до 10 мг речовини, що міститься у 2–5 см³ розчину, реакції проводять у мікропробірках.

3. *Мікроаналіз* (краплинний метод) – для дослідження беруть 1–2 мг сухої речовини, або кілька крапель розчину. Застосовують високочутливі реакції, які проводять на фільтрувальному папері, предметному склі або фарфоровій пластинці. Часто цей метод поєднують з мікрокристалоскопічним аналізом.

4. *Ультрамикроаналіз* – для дослідження використовують менше 0,01 мг речовини.

Ми розглядаємо найважливіші якісні реакції катіонів біоелементів та аніонів деяких р-елементів, які характеризуються найбільшою чутливістю, специфічністю та простотою виконання. Цим вимогам відповідають реакції, які рекомендуються Державною Фармакопеею для використання у контрольно-аналітичних та заводських лабораторіях. Вони у тексті позначені зірочкою (*).

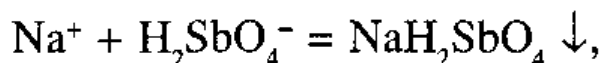
Якщо в описі якісної реакції не вказано умов її проведення, то вона відбувається за звичайних умов.

8.3. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ БІОЕЛЕМЕНТІВ

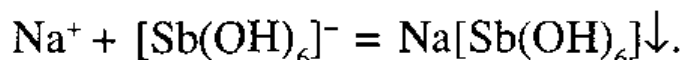
8.3.1. Якісні реакції катіонів 5-елементів

Реакції катіонів Натрію Na^+

***1. Реакція з калій дигідрогенстибіатом KH_2SbO_4 або з калій гексагідроксостибіатом(V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.** Калій дигідрогенстибіат KH_2SbO_4 у нейтральному середовищі утворює з йонами Натрію білий кристалічний осад натрій дигідрогенстибіату

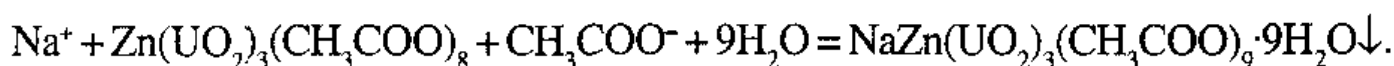


а калій гексагідроксостибіат(V) – такий самий осад **натрій гексагідроксостибіату(V)** за рівнянням:



Реакцію виконують при охолодженні й потиранні стінок пробірки скляною паличкою. Досліджуваний розчин не повинен містити вільних кислот, оскільки вони взаємодіють з цим реактивом, а також солей амонію. Цю реакцію використовують для осадження йонів Na^+ з крові (чутливість – 50 мкг).

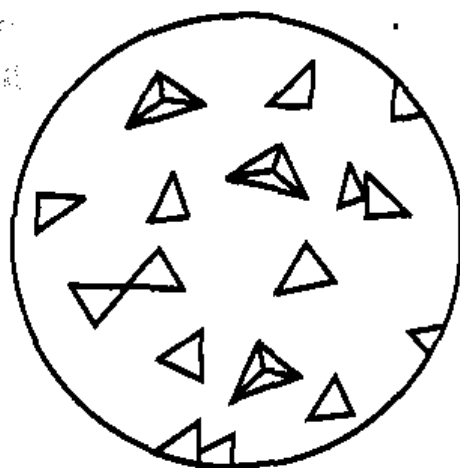
2. Реакція з цинк уранілацетатом. Цинк уранілацетат у розчині ацетатної кислоти утворює з йонами Натрію жовтий кристалічний осад за таким рівнянням:



Реакція є специфічною і досить чутливою (2,5 мкг), її виконують напівмікрометодом або мікрокристалоскопічним методом.

Утворені кристали під мікроскопом мають вигляд жовто-зелених тетраедрів і октаедрів (рис. 8.1).

супермаркетів
для медичних
целей. Це не
являється
важливим



завдяки своїй
можливості
визначити
концентрацію
іонів калію в
сироватці крові

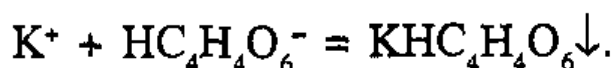
Аналітичний

Рис. 8.1. Форма кристалів натрій-цинк уранілацетату

***3. Забарвлення полум'я.** Солі Натрію забарвлюють полум'я газового пальника у жовтий колір. Дослід проводять шляхом внесення крупинок солі, змоченої хлоридною кислотою, на металевій дротинці в полум'я газового пальника.

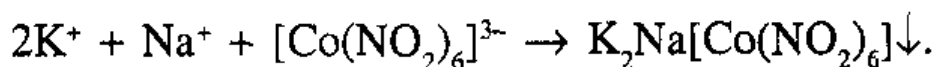
Реакції катіонів Калію K^+

***1. Реакція з натрій гідрогентартратом $NaHC_4H_4O_6$.** Натрій гідрогентартрат $NaHC_4H_4O_6$ утворює з йонами Калію білий кристалічний осад калій гідрогентартрату:



Реакцію проводять при охолодженні і потиранні об внутрішні стінки пробірки скляною паличкою для прискорення утворення осаду. Середовище має бути нейтральним або слабкокислотним. Чутливість реакції – 50 мкг, граничне розведення 1:1000. Катіони NH_4^+ перешкоджають визначенню, тому їх усувають шляхом прожарювання проби.

***2. Реакція з натрій кобальтинітридом.** Комплексна сіль $Na_3[Co(NO_2)_6]$, яку називають натрій гексанітрокобальтатом(III), або кобальтинітридом, утворює з йонами Калію жовтий кристалічний осад калій-натрій кобальтинітриду:

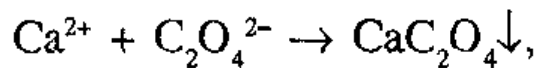


Ця реакція характеризується більшою чутливістю, ніж попередня. Її використовують у клінічних лабораторіях для осадження йонів K^+ із сироватки крові.

***3. Забарвлення полум'я.** Солі Калію при внесенні в полум'я газового пальника забарвлюють його у фіолетовий колір. Навіть сліди сполук Натрію маскують фіолетове забарвлення іонів Калію. Тому його забарвлення потрібно спостерігати крізь синє скло, яке затримує жовті промені Натрію.

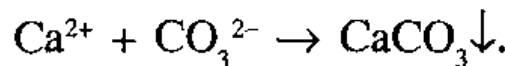
Реакції катіонів Кальцію Ca^{2+}

***1. Реакція з амоній оксалатом.** Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ з йонами Кальцію утворює білий дрібнокристалічний осад кальцій оксалату



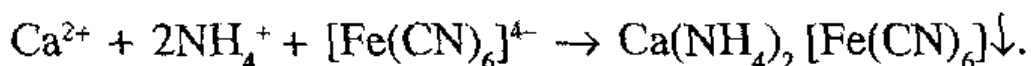
який розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті. Реакція дуже характерна, її використовують в методі перманганатометрії для кількісного визначення іонів Кальцію в сечі та крові.

2. Реакція з амоній карбонатом. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ утворює з розчинами солей Кальцію білий аморфний осад CaCO_3 , який під час нагрівання переходить у кристалічний:



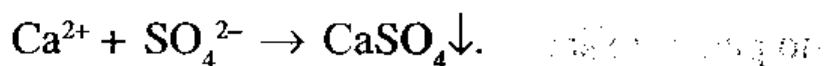
Утворений осад легко розчиняється в мінеральних кислотах, а також в ацетатній кислоті. Осадження виконують у середовищі амоніаку.

3. Реакція з калій гексаціанофератом(II). Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль) у середовищі амоній гідроксиду утворює з йонами Кальцію білий осад подвійної солі кальцій-амоній гексаціаноферату(II):



Чутливість цієї реакції – 25 мкг, але визначення іонів Ca^{2+} не можна провести за наявності катіонів d -елементів (Феруму, Купруму, Цинку), які також реагують з цим реактивом.

4. Реакція з сульфатною кислотою. Сульфатна кислота або розчинні сульфати осаджують йони Ca^{2+} з концентрованих розчинів, утворюючи білий кристалічний осад CaSO_4 :



За наявності в досліджуваному розчині етанолу осад випадає швидше.

Якщо реакцію виконують мікрокристалоскопічним методом, то форма кристалів гіпсу має вигляд, зображений на рис. 8.2.

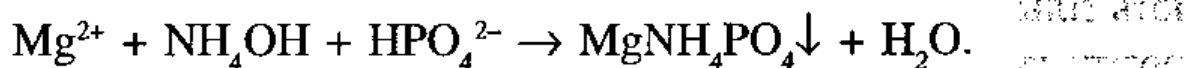


Рис. 8.2. Вигляд кристалів гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

***5. Забарвлення полум'я.** Солі Кальцію при внесенні у полум'я газового пальника забарвлюють його в цеглясто-червоний колір.

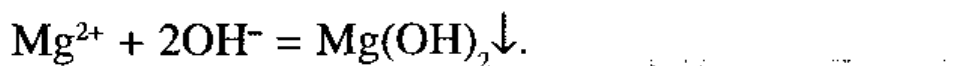
Реакції катіонів Магнію Mg^{2+}

***1. Реакція з натрій гідрогенфосфатом.** Натрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 за наявності амоній гідроксиду та амоній хлориду утворює з йонами Магнію білий кристалічний осад подвійної солі магній-амоній фосфату



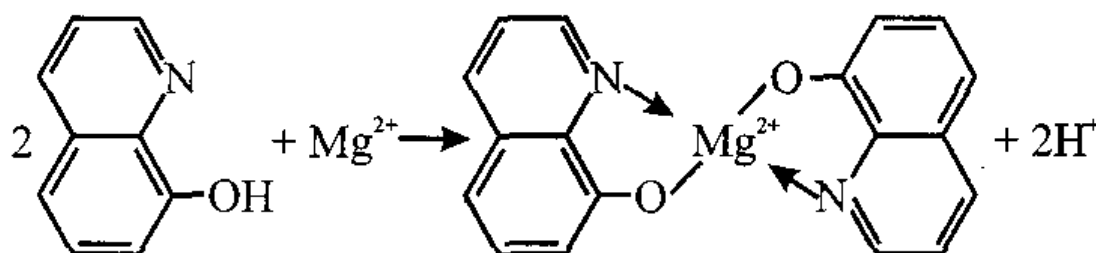
Амоній хлорид треба додавати для того, щоб при дії NH_4OH запобігти утворенню малорозчинного осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ця реакція досить чутлива (10 мкг), її використовують для визначення йонів Mg^{2+} у крові.

2. Реакція з гідроксидами лужних металів. Сильні луги осаджують з розчинів солей Магнію білий аморфний осад магній гідроксиду:



Цю реакцію можна використати для відокремлення йонів Mg^{2+} від йонів K^+ і Na^+ , оскільки гідроксиди лужних металів добре розчиняються у воді.

3. Реакція з 8-гідроксихіноліном. Цей реагент утворює з солями Магнію жовто-зелений кристалічний осад магній гідроксихінолілату $Mg(Ox)_2$ за схемою:



Реакція характеризується високою чутливістю (0,25 мкг), проте для виявлення катіонів Магнію її можна використати тільки після відокремлення йонів Ca^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} , з якими 8-оксихінолін теж утворює забарвлені комплексні сполуки.

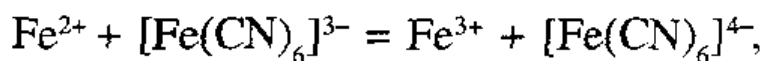
8.3.2. Якісні реакції катіонів *d*-елементів

Більшість перехідних металів утворює хімічні сполуки як у формі катіонів (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^+ , Cu^{2+}), так і в складі оксигеновмісних аніонів (FeO_4^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}). Це пояснюють тим, що *d*-елементи виявляють в сполуках змінні ступені окиснення. Проте, як зазначалось у розд. 2.1, у живих системах за певних фізіологічних значень рН і стандартних окисно-відновних потенціалів ϕ^0 існують тільки певні хімічні форми даного елемента. Враховуючи це, ми й розглядаємо характерні якісні реакції катіонів та аніонів біоелементів.

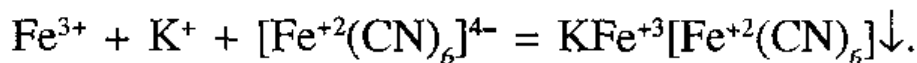
Реакції катіонів Феруму(II) Fe^{2+}

***1. Реакція з калій гексаціанофератом (III).** Калій гексаціаноферат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров'яна сіль) утворює з йонами Fe^{2+} темно-синій осад, який дістав назву "турнбулева синь".

Реакція відбувається у дві стадії. Спочатку $K_3[Fe(CN)_6]$ окиснює йони Fe^{2+} до Fe^{3+} за схемою:



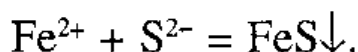
а потім йони Fe^{3+} сполучаються з аніоном гексаціаноферату(II), утворюючи нерозчинну комплексну сполуку за таким рівнянням реакції:



За складом ця сполука ідентична берлінській блакиті (див. реакцію 1 на йони Fe^{3+}), нерозчинна у розбавленій хлоридній кислоті.

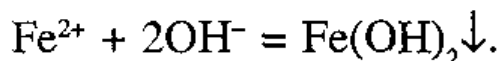
Наведена якісна реакція характеризується високою чутливістю (0,05 мкг), її виконують в кислотному середовищі.

2. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з солями $\text{Fe}(\text{II})$ чорний осад ферум(II) сульфїду:

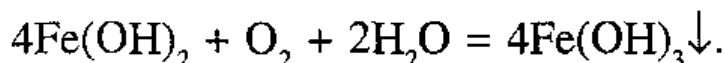


Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах.

3. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів NaOH , KOH з йонами $\text{Fe}(\text{II})$ утворюють сіро-зелений осад ферум(II) гідроксиду:



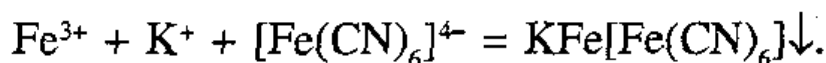
Утворений осад на повітрі окиснюється і перетворюється на бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за рівнянням:



Осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$ розчиняється в кислотах і не розчиняється в надлишку лугу.

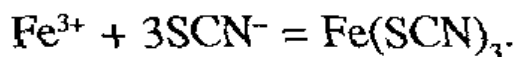
Реакції катіонів Феруму(III) Fe^{3+}

1. Реакція з калій гексаціанофератом (II). Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль) у слабкокислотному середовищі утворює темно-синій осад берлінської блакиті – калій-ферум(III) гексаціаноферату (II):



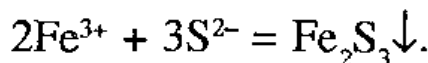
Виконанню цієї реакції перешкоджають окисники, які також взаємодіють з цим реактивом.

***2. Реакція з калій тіоціанатом.** Калій тіоціанат (калій роданід) KSCN (або амоній тіоціанат NH_4SCN) при взаємодії з йонами Fe^{3+} в кислотному середовищі утворюють ферум(III) тіоціанат криваво-червоного кольору:

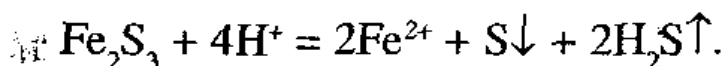


Реакція специфічна і дуже чутлива (0,25 мкг).

3. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з солями $\text{Fe}(\text{III})$ чорний осад ферум(III) сульфід:



Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах. Наприклад, у хлоридній кислоті процес розчинення описують таким йонним рівнянням:

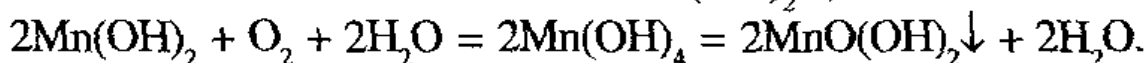
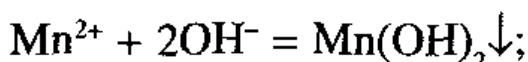


***4. Реакція з саліциловою кислотою.** Саліцилова кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ за наявності амоніаку або сульфосаліцилова кислота $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$ в кислотному середовищі з йонами Fe^{3+} утворюють комплексні сполуки відповідно $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})(\text{COO})]_3$ жовтого або $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{O})(\text{COO})]_3$ червоно-фіолетового кольору.

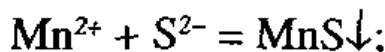
Чутливість цієї реакції становить 5–10 мкг.

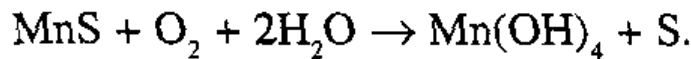
Реакції катіонів Мангану(II) Mn^{2+}

1. Реакція з лугами. Сильні основи осаджують з водних розчинів солей Мангану(II) білий осад гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_2$, який окиснюється киснем до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурого кольору:

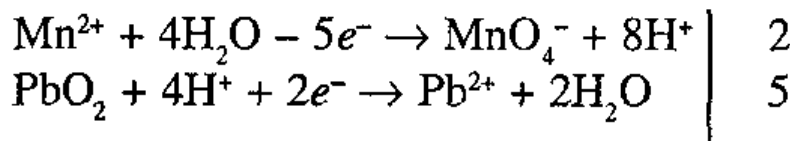
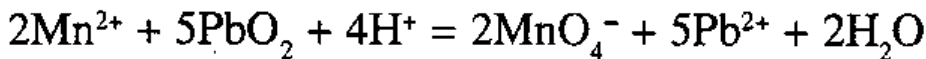


2. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід при взаємодії з катіонами Mn^{2+} утворює манган(II) сульфід тілесного кольору. Осад розчиняється в мінеральних кислотах і темніє на повітрі внаслідок окиснення до манган(IV) гідроксиду:





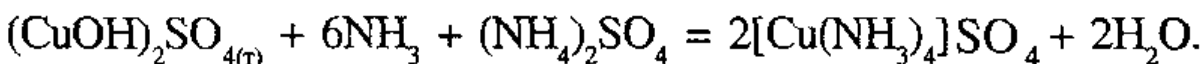
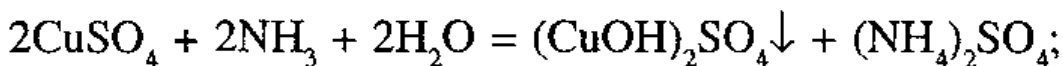
3. Реакція з сильними окисниками. Внаслідок дії сильних окисників (наприклад, плюмбум(IV) оксиду PbO_2 , сурику Pb_3O_4 або амоній персульфату $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) катіони Мангану(II) перетворюються на аніони MnO_4^- , які мають характерне фіолетове забарвлення. Так, окиснення Mn^{2+} плюмбум(IV) оксидом відбувається за таким йонним рівнянням:



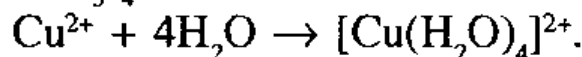
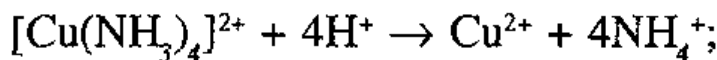
Реакція специфічна і дає змогу виявити йони Mn^{2+} за наявності інших катіонів, її проводять при нагріванні за наявності концентрованої нітратної кислоти.

Реакції катіонів Купруму(II) Cu^{2+}

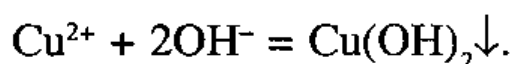
***1. Реакція з амоній гідроксидом.** Концентрований розчин амоніаку NH_4OH осаджує з розчинів солей Купруму(II) осад основних солей голубувато-зеленого кольору, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки волошкового кольору:



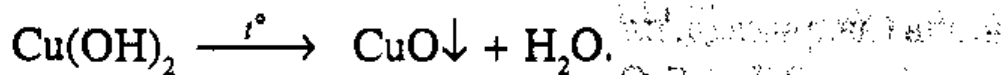
Під дією кислот амонійний комплекс Купруму(II) руйнується і сине забарвлення аміаку змінюється на голубе, характерне для аквакомплексів:



2. Реакція з гідроксидами лужних металів. Їдкі луги NaOH , KOH взаємодіють з йонами Cu^{2+} , утворюючи нерозчинну основу $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого кольору:



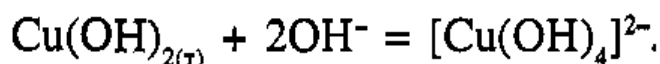
Осад купрум(II) гідроксиду при нагріванні розкладається з виділенням чорного осаду купрум(II) оксиду:



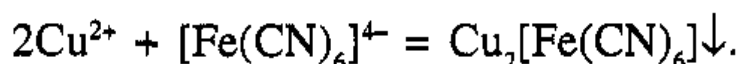
Він також розчиняється в надлишку амоній гідроксиду з утворенням тетрааммінкупрум(II) гідроксиду темно-синього кольору:



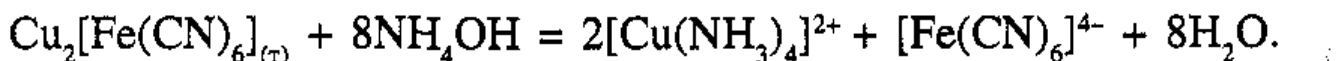
а також у концентрованому розчині лугу:



3. Реакція з калій гексаціанофератом (II). Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ (жовта кров'яна сіль) утворює з йонами Купруму(II) червоно-бурий осад купрум гексаціаноферату(II):



Осад не розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах, але може перейти в розчин під дією концентрованого розчину амоній гідроксиду:



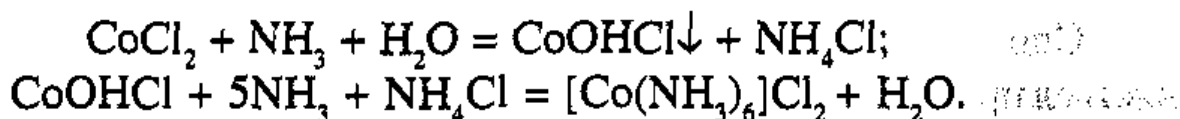
***4. Реакція відновлення йонів Купруму(II) до вільного металу.** Відновлення катіонів Cu(II) до металічної міді можна здійснити за допомогою металів, активніших за мідь, наприклад, Zn , Fe , Al та ін. При цьому відбувається окисно-відновна реакція, зокрема з цинком:



Внаслідок реакції спостерігають виділення вільного металу, в цьому прикладі – виділення міді на цинковій пластинці.

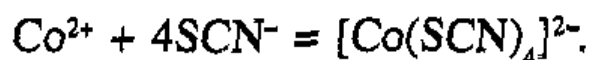
Реакції катіонів Кобальту(II) Co^{2+}

1. Реакція з амоній гідроксидом. Розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Кобальту(II) синій осад основної солі CoOHCl , який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням кобальт(II) аміакату:



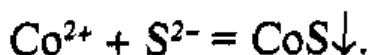
Утворена сполука нестійка і під дією кисню поступово переходить у хлоропентаамінкобальт(III) хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ вишнево-червоного кольору.

2. Реакція з амоній тіоціанатом. Амоній тіоціанат (роданід) NH_4SCN утворює з йонами Кобальту(II) комплексний тетрароданокобальтат(II) – йон синьо-голубий кольору:



Чутливість цієї реакції 0,5 мкг, проте йони Cu^{2+} та Fe^{3+} перешкоджають визначенню.

3. Реакція з натрій (амоній) сульфідом. Натрій сульфід Na_2S або амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаджують з розчинів солей Кобальту(II) чорний осад кобальт(II) сульфиду CoS :



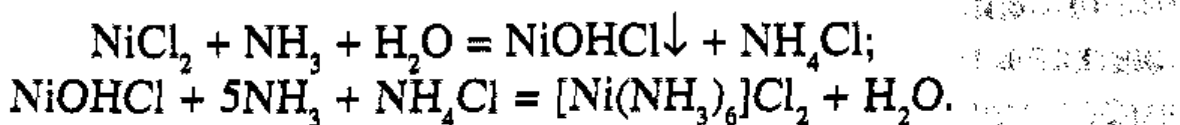
Осад кобальт(II) сульфиду розчиняється в мінеральних кислотах.

***4. Реакція з нітросо-*R*-сіллю.** Нітросо-*R*-сіль (умовно NR) у кислотному середовищі утворює з йонами Co^{2+} внутрішньоконкомплексну сполуку $\text{Co}(\text{NR})_3$ червоного кольору. Спочатку відбувається окиснення йонів Co^{2+} до Co^{3+} , які й утворюють з цим реактивом забарвлену комплексну сполуку.

Чутливість реакції становить 0,25 мкг. Її використовують для виявлення йонів Co^{2+} у лікарських препаратах.

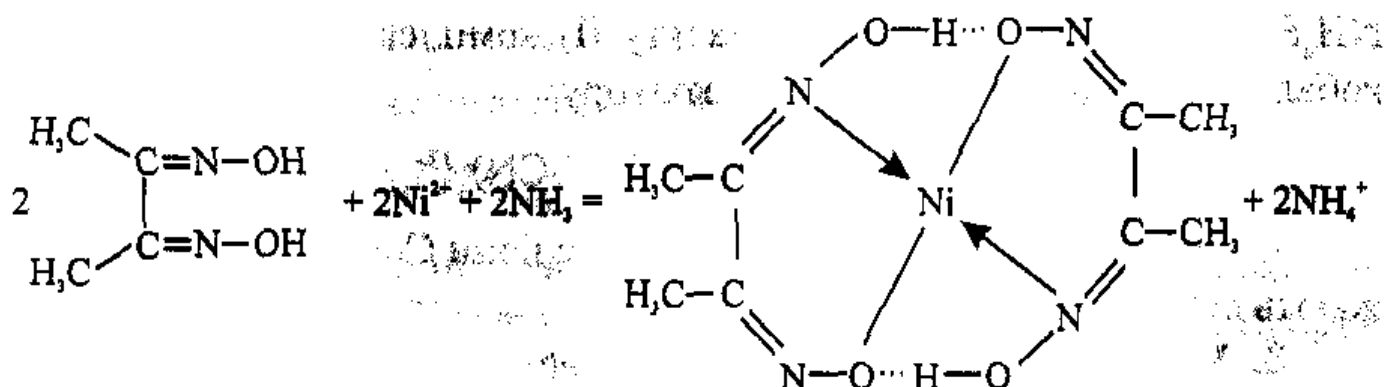
Реакції катіонів Нікелю(II) Ni^{2+}

1. Реакція з амоній гідроксидом. Розчин амоній гідроксиду осаджує з водних розчинів солей Нікелю(II) зелений осад основної солі, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки червоно-синього забарвлення:



Спочатку спостерігають утворення зеленого осаду, який розчиняється при додаванні до нього надлишку реактиву і тому колір розчину змінюється на червоно-синій.

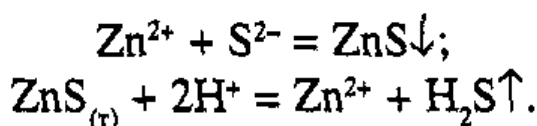
2. Дія реактиву Чугаєва. Диметилглюксим (реактив Чугаєва) в розчині амоній гідроксиду утворює з йонами Нікелю(II) хелатну сполуку нікель диметилглюксимат яскраво-червоного кольору:



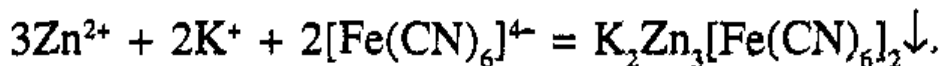
Реакція характеризується високою чутливістю (0,16 мкг), проте йони Fe^{2+} і Cu^{2+} перешкоджають визначенню катіонів Нікелю(II).

Реакції катіонів Цинку Zn^{2+}

***1. Реакція з натрій або амоній сульфідом.** Натрій сульфід (або амоній сульфід) осаджують з розчинів солей Цинку білий осад ZnS , який розчиняється в хлоридній, але не розчиняється в ацетатній кислоті:

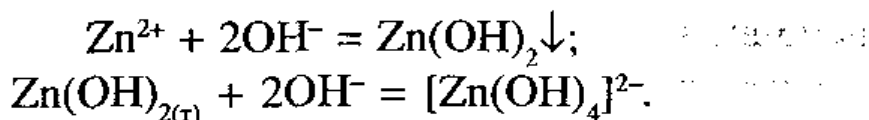


***2. Реакція з калій гексаціанофератом (II).** Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль) за наявності солей Цинку утворює білий осад калій-цинк гексаціаноферату(II):

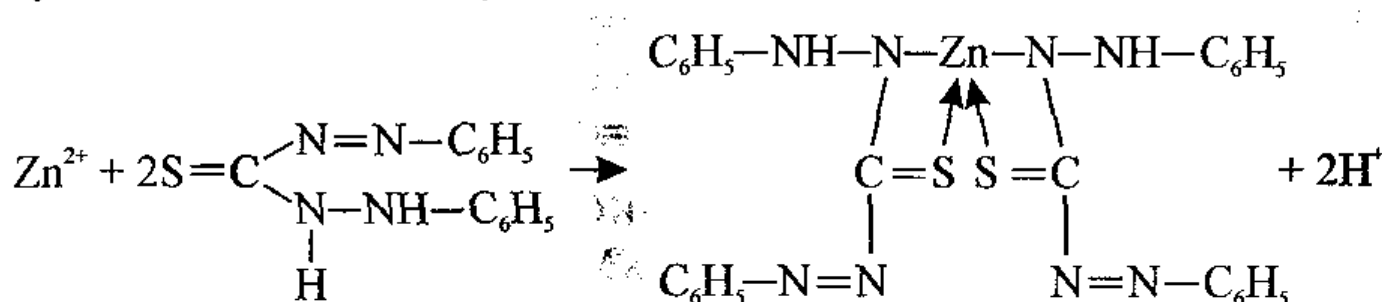


Ця реакція специфічна, дає змогу відрізнити йони Zn^{2+} від Al^{3+} , причому йони Cr^{3+} не впливають на перебіг реакції.

3. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують з розчинів солей Цинку білий осад цинк гідроксиду, який добре розчиняється в надлишку реактиву, оскільки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ належить до типових амфотерних сполук:



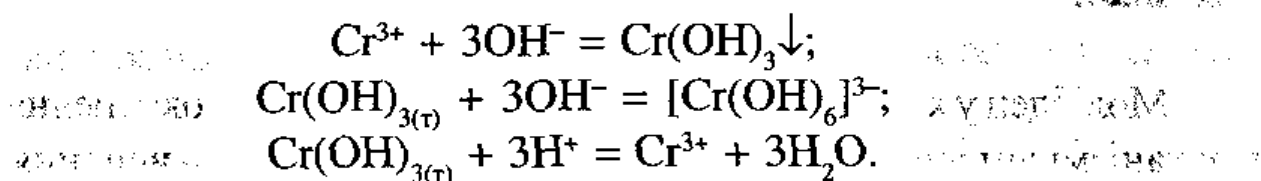
4. Реакція з дитизоном. Дифенілтіокарбазон (дитизон) у розчині хлороформу утворює з йонами Цинку забарвлену внутрішньокомплексну сіль – дитизонат цинку:



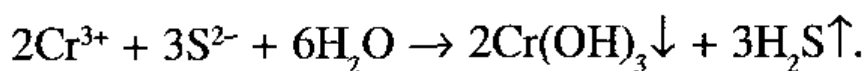
Реакція характеризується дуже високою чутливістю (0,025 мкг) і тому використовується для виявлення мікрокількостей йонів Цинку.

Реакції катіонів Хрому Cr³⁺

1. Реакція з лугами. Їдкі луги осаджують йони Хрому(III) у вигляді хром(III) гідроксиду сіро-зеленого кольору, який має амфотерні властивості (розчиняється в надлишку реактиву і кислотах):



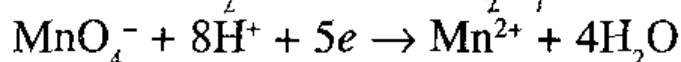
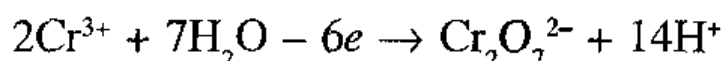
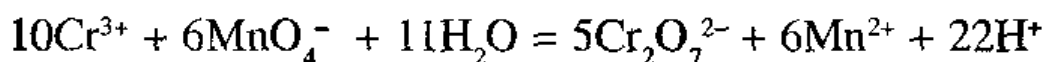
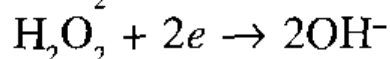
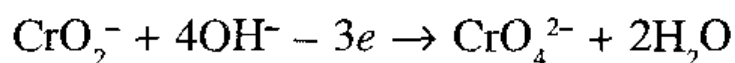
2. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід (NH₄)₂S при взаємодії з солями Хрому(III) осаджує гідроксид хрому(III) Cr(OH)₃ сіро-зеленого кольору (сульфід хрому Cr₂S₃ не утворюється, оскільки він легко зазнає гідролізу):



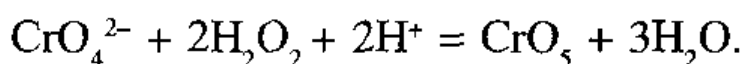
Гідроксид хрому(III) розчиняється в кислотах і в надлишку реактиву.

3. Реакція з сильними окисниками. Сильні окисники (H₂O₂, KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈) в лужному середовищі окиснюють йони Cr³⁺ до хромат-іонів жовтого кольору, а в кислому середовищі – до дихромат-іонів оранжевого кольору.

Окисно-відновні реакції з гідроген пероксидом та калій перманганатом описують такими йонними рівняннями:



Якщо одержаний у першій реакції розчин підкислити сульфатною кислотою, то гідроген пероксид окиснить хромат-іони до хром пероксиду CrO_5 синього кольору:

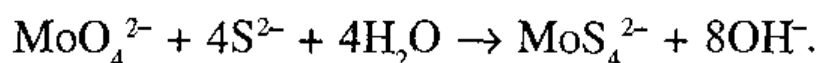


При добавлянні до цієї суміші ефіру і перемішуванні ефірний шар забарвлюється в синій колір.

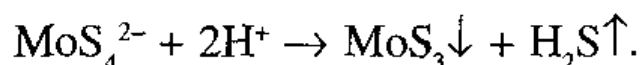
Реакції молібдат-іонів MoO_4^{2-}

Молібден у хімічних сполуках виявляє ряд ступенів окиснення, проте в організмі він існує в сполуках з вищими ступенями окиснення і тому його переважно визначають у вигляді молібдат-іонів.

1. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід утворює з молібдат-іонами комплексну сполуку темно-червоного кольору:



При підкисленні цього розчину випадає темно-коричневий осад молібден сульфід:

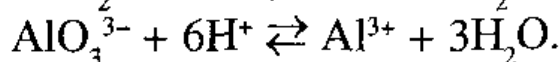
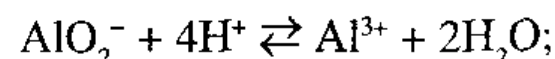


2. Реакція з калій етилксантогенатом. Калій етилксантогенат $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ у кислотному середовищі утворює з молібдат-іонами продукт конденсації $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_4$ фіолетово-червоного кольору.

8.3.3. Якісні реакції аніонів р-елементів

Органогенні елементи та більшість неметалів із родини р-елементів у водних розчинах існують у вигляді аніонів. Але серед них є елементи (Алюміній, Станум, Плюмбум), які виявляють металічні властивості, і тому вони існують у формі катіонів.

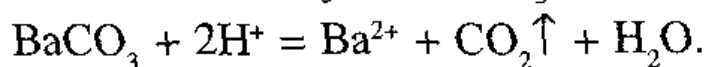
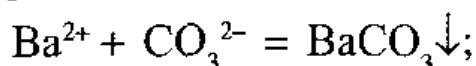
Відомі елементи, які можуть існувати як у катіонній, так і в аніонній формах. Так, водні розчини солей алюмінієвмісних кислот містять аніони, які при підкисленні переходять у катіонну форму:



Аніони, на відміну від катіонів, виявляють переважно дробними реакціями, більшість з них – реакціями, вже описаними для катіонів. Як і в попередньому випадку, фармакопейні реакції на аніони у тексті позначені зірочкою *.

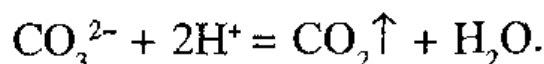
Реакції карбонат-іонів CO_3^{2-}

1. Реакція з барій хлоридом. Карбонат-іони CO_3^{2-} осаджують з розчинів за допомогою барій хлориду BaCl_2 . Утворюється білий осад барій карбонату, розчинний у розбавлених мінеральних та ацетатній кислотах.



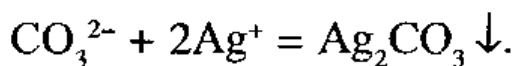
Розчинення відбувається з виділенням вуглекислого газу, що також є характерною ознакою наявності у розчині карбонат-іонів.

***2. Реакція з кислотами.** Мінеральні кислоти виділяють із солей карбонатної кислоти вуглекислий газ:



Виділення карбон(IV) оксиду легко підтвердити за утворенням білого осадку BaCO_3 . Якщо газовідвідну трубку занурити у баритову воду $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то випадатиме білий осад барій карбонату.

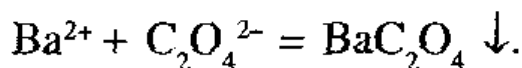
3. Реакція з аргентум нітратом. Йони Аргентуму осаджують карбонат-іони з розчинів у вигляді білого осадку аргентум карбонату:



Осад легко розчиняється в нітратній кислоті з виділенням вуглекислого газу.

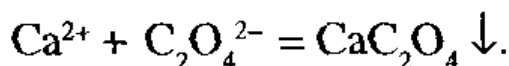
Реакції оксалат-іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1. Реакція з барій хлоридом. Барій хлорид з аніонами оксалатної кислоти $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ утворює білий осад барій оксалату:



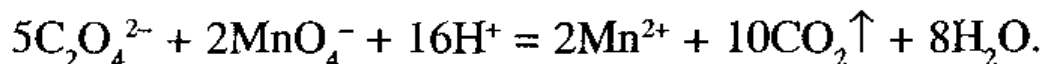
Осад розчиняється в хлоридній та нітратній кислотах.

2. Реакція з кальцій хлоридом. Кальцій хлорид утворює з оксалат-іонами білий дрібнокристалічний осад кальцій оксалату:



Цей осад розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється в ацетатній кислоті.

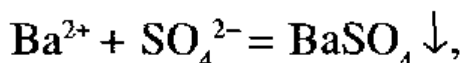
***3. Реакція з калій перманганатом.** При нагріванні калій перманганату KMnO_4 з оксалатною кислотою (або калій оксалатом) спостерігають знебарвлення розчину внаслідок відновлення перманганат-іонів MnO_4^- до іонів Mn^{2+} :



Реакцію проводять у середовищі сульфатної кислоти.

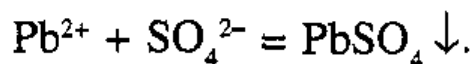
Реакції сульфат-іонів SO_4^{2-}

***1. Реакція з барій хлоридом.** Барій хлорид осаджує з розбавлених розчинів сульфатів білий кристалічний осад барій сульфату:

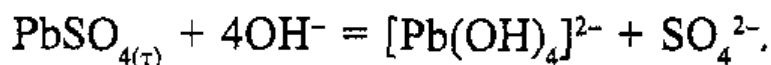


який не розчиняється в мінеральних кислотах. Чутливість реакції становить 10 мкг.

2. Реакція з плюмбум(II) нітратом або ацетатом. Розчинні солі Плюмбуму(II) осаджують з розчинів, що містять сульфати, білий кристалічний осад плюмбум(II) сульфату:



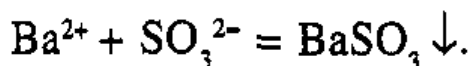
Осад нерозчинний в нітратній кислоті, проте розчиняється в концентрованих лугах у зв'язку з утворенням комплексної сполуки:



Реакція відбувається при нагріванні суміші.

Реакції сульфит-іонів SO_3^{2-}

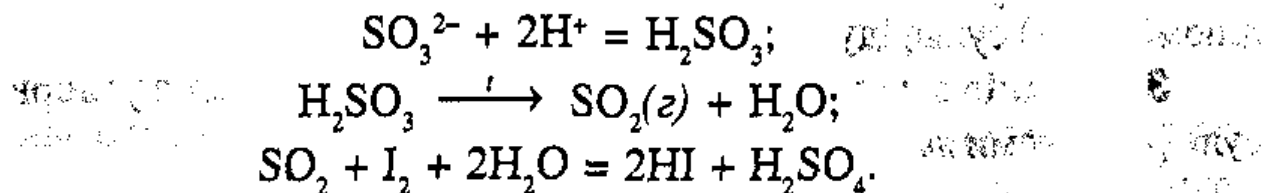
1. Реакція з барій хлоридом. Барій хлорид осаджує з нейтральних розчинів сульфитів білий осад барій сульфіту:



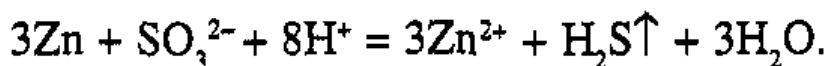
Осад розчиняється в розбавлених хлоридній та нітратній кислотах.

***2. Реакція з кислотами.** При взаємодії сульфит-іонів з розбавленими кислотами утворюється нестійка сульфитна кислота, яка розкладається на сульфур(IV) оксид і воду.

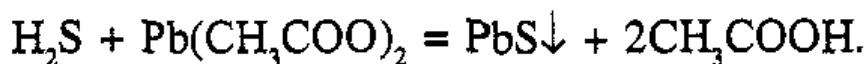
Утворений газ розпізнають за характерним запахом паленої сірки або знебарвленням йодної (бромної) води:



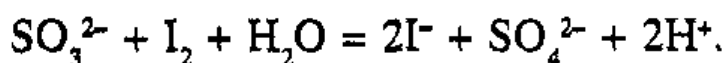
3. Реакція з цинком. Металічний цинк у кислотному середовищі відновлює сульфит-іони до сірководню:



Виділення H_2S виявляють за характерним запахом або за почорнінням смужки паперу, змоченої розчином солі Плюмбуму(II), що пояснюється утворенням осаду PbS .



***4. Реакція з розчином йоду.** При дії на сульфит-іони розчином йоду спостерігається його знебарвлення, що пояснюється перебігом окисно-відновної реакції:

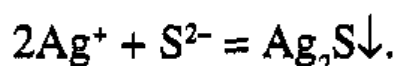


Реакцію проводять у кислотному середовищі.

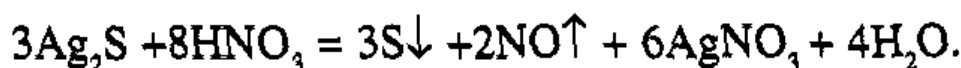
Вона характеризується високою чутливістю.

Реакції сульфід-іонів S^{2-}

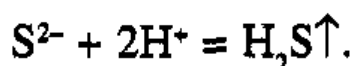
1. Реакція з аргентум нітратом. Аргентум нітрат осаджує з розчинів, що містять сульфід-іони, чорний осад аргентум сульфїду Ag_2S :



Осад розчиняється в нітратній кислоті при кип'ятінні:

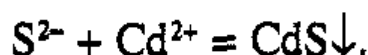


2. Реакція з кислотами. Кислоти, наприклад розбавлені сульфатна або хлоридна, розкладають сульфїди з утворенням сірководню:

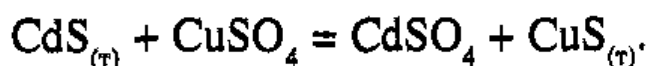


Виділення H_2S можна виявити за характерним запахом тухлих яєць. Фільтрувальний папірець, змочений розчином плюмбум(II) ацетату $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, за наявності сірководню чорніє внаслідок утворення плюмбум(II) сульфїду (див. р-цію (3) на сульфїт-іони).

3. Реакція з солями Кадмію. Розчинні солі Кадмію утворюють із сульфід-іонами яскраво-жовтий осад кадмій сульфїду:



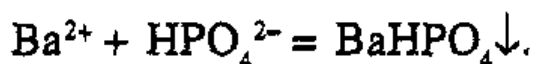
Якщо на цей осад подіяти розчином купрум(II) сульфату (мідного купоросу), то він чорніє внаслідок утворення менш розчинного осаду купрум(II) сульфїду:



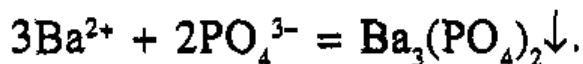
Зазначимо, що це характерна реакція на сульфід-іони.

Реакції фосфат-іонів PO_4^{3-}

1. Реакція з барій хлоридом. Барій хлорид осаджує з нейтральних розчинів, що містять різні фосфати, білий осад барій гідрогенфосфату:

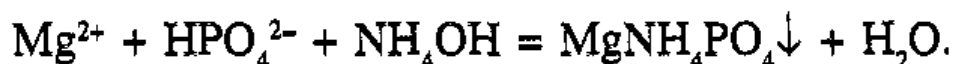


Осад розчиняється в мінеральних кислотах (крім сульфатної) та в ацетатній кислоті. У лужних розчинах утворюється середня сіль Барію:



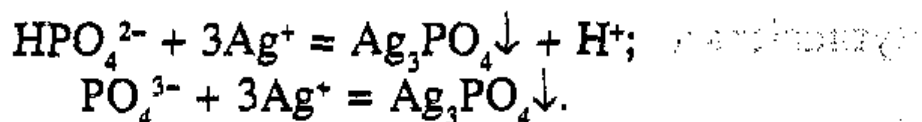
Осад барій фосфату розчиняється в мінеральних кислотах.

***2. Реакція з магнезіальною сумішшю.** Магнезіальна суміш (водний розчин амоніаку, амоній хлориду та магній хлориду) виділяє навіть з дуже розбавлених розчинів, що містять фосфати, білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:



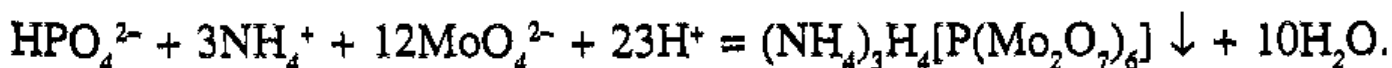
Осад легко розчиняється в кислотах. Це реакція характерна для фосфат-іонів і тому її застосовують для виявлення фосфатів у сечі.

***3. Реакція з аргентум нітратом.** Аргентум нітрат утворює з фосфат-іонами жовтий осад аргентум фосфату:



Повне осадження можливе тільки в нейтральному або слабколужному середовищі. Осад аргентум фосфату розчиняється в нітратній кислоті і в розчині амоніаку.

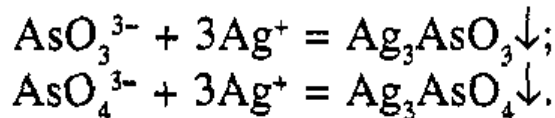
***4. Реакція з молібденовою рідиною.** Молібденова рідина (розчин амоній молібдату $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ і амоній нітрату NH_4NO_3 в нітратній кислоті) осаджує фосфат-іони у вигляді жовтого кристалічного осаду амонійфосфоромолібдату:



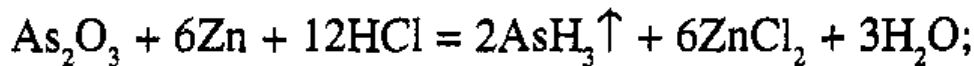
Осад розчиняється в лугах і амоніаку. Реакція дуже чутлива і специфічна, застосовується для виявлення фосфатів у сечі.

Реакції арсеніт- AsO_3^{3-} і арсенат-іонів AsO_4^{3-}

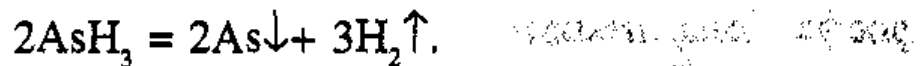
***1. Реакція з аргентум нітратом.** Аргентум нітрат осаджує з нейтральних розчинів арсенітів малорозчинну сіль Ag_3AsO_3 жовтого, а з розчинів арсенатів – Ag_3AsO_4 шоколадного кольору:



***2. Реакція Марша.** Для виявлення малих кількостей сполук Арсену в досліджуваних зразках, зокрема в судово-медичних аналізах, використовують реакцію Марша:



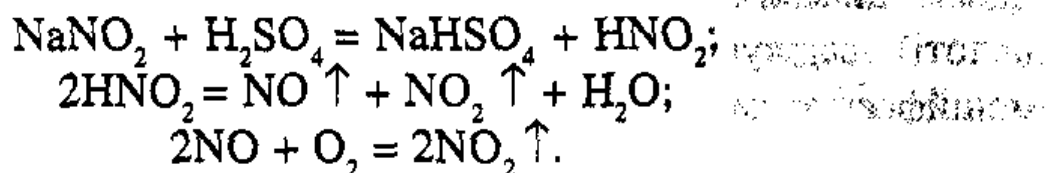
При пропусканні арсину AsH_3 крізь нагріту кварцову трубку утворюється коричнево-червоний блискучий наліт (т. зв. арсенове дзеркало), оскільки цей газ при нагріванні легко розкладається.



Чутливість цієї реакції становить $7 \cdot 10^{-7}$ г.

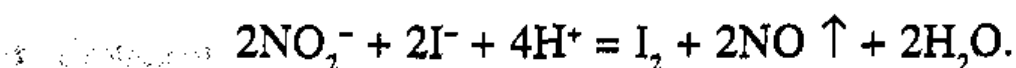
Реакції нітрит-іонів NO_2^-

***1. Реакція з кислотами.** Розбавлена сульфатна кислота розкладає нітрити з виділенням нітроген(IV) оксиду, який має характерне буре забарвлення:



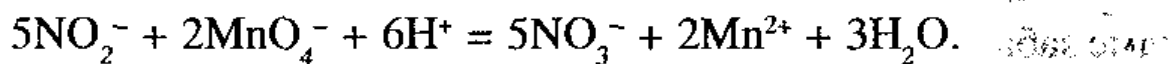
Бурий газ, що виділяється, зручно спостерігати на фоні білого паперу.

2. Реакція з калій йодидом. Калій йодид KI у кислотному середовищі окиснюється нітритами до вільного йоду:



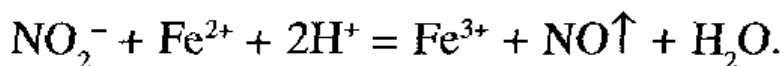
Йод, що виділяється, можна виявити за забарвленням крохмалю в синій колір.

3. Реакція з калій перманганатом. Калій перманганат KMnO_4 у кислотному середовищі окиснює нітрит-іони до нітрат-іонів:

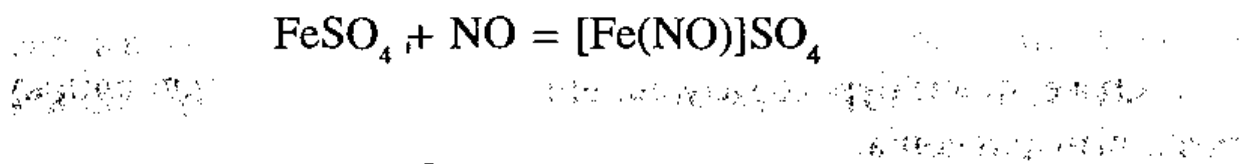


Малинове забарвлення перманганат-іонів MnO_4^- у результаті реакції зникає.

4. Реакція з ферум(II) сульфатом. Йони Феруму(II) відновлюють нітрити в кислотному середовищі до нітроген(II) оксиду:

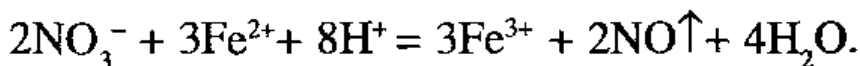


Нітроген(II) оксид, що виділяється, утворює з ферум(II) сульфатом комплексну сполуку бурого кольору:

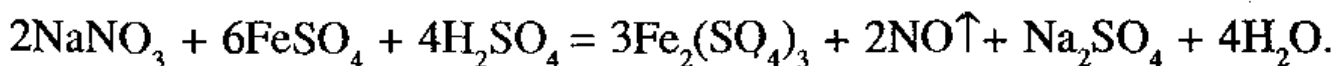


Реакції нітрат-іонів NO_3^-

1. Реакція з ферум(II) сульфатом. Нітрат-іони під дією Феруму(II) сульфату відновлюються до нітроген(II) оксиду. Реакція відбувається в середовищі концентрованої сульфатної кислоти:



У молекулярному вигляді це рівняння записують так:



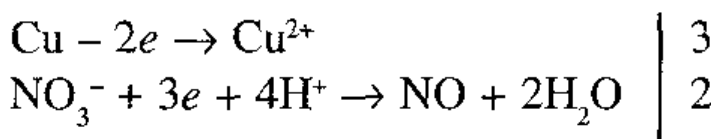
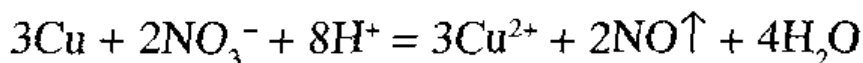
Як і в попередньому випадку, Нітроген(II) оксид, що виділяється, утворює з FeSO_4 комплексну сполуку $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурого кольору.

Для виявлення нітрит-іонів за допомогою розчину ферум(II) сульфату у процесі визначення додають розбавлену сульфатну кислоту, а для виявлення нітрат-іонів – концентровану сульфатну кислоту.

***2. Реакція з дифеніламіном.** Дифеніламін $(C_6H_5)_2NH$ у сильно-кислотному середовищі утворює з нітрат-іонами NO_3^- сполуку інтенсивно-синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у безбарвну. Виконанню реакції перешкоджають аніони-окисники.

Реакція дуже чутлива (0,5 мкг), але не специфічна, оскільки таке саме забарвлення дають нітрит-іони.

3. Реакція з міддю. Мідні ошурки за наявності сульфатної кислоти відновлюють нітрат-іони до нітроген(II) оксиду:



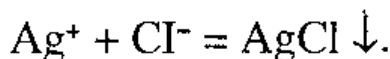
Цей оксид на повітрі перетворюється на нітроген(IV) оксид бурого кольору:



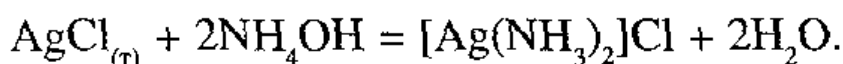
Отже, поява бурого газу свідчить про наявність у досліджуваному розчині нітрат-іонів.

Реакції хлорид-іонів Cl^-

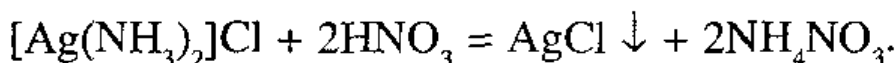
***1. Реакція з аргентум нітратом.** Аргентум нітрат за наявності нітратної кислоти осаджує з розчинів хлоридів білий осад $AgCl$:



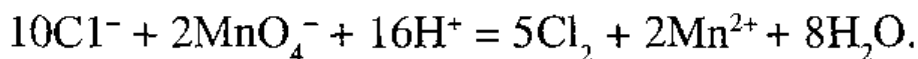
Цей осад добре розчиняється в розчині амоніаку, утворюючи комплексну сполуку діамінаргентум хлорид:



При додаванні до утвореної комплексної сполуки концентрованої нітратної кислоти осад $AgCl$ виділяється знову, оскільки амонійний комплекс руйнується:



2. Реакція з сильними окисниками. Сильні окисники (MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2) в кислотному середовищі окиснюють хлорид-іони до вільного хлору:

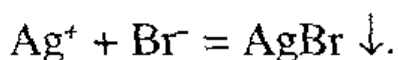


Виділення хлору Cl_2 легко виявити за різким запахом цього газу або за посинінням йодо-крохмального папірця.

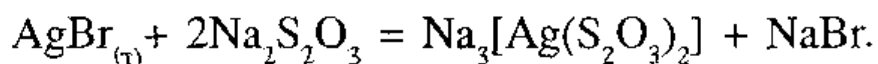
Бромід- і йодид-іони перешкоджають проведенню цієї реакції.

Реакції бромід-іонів Br^-

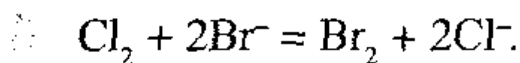
***1. Реакція з аргентум нітратом.** Аргентум нітрат за наявності нітратної кислоти осаджує з розчинів бромідів жовтувато-білий осад AgBr :



Осад важко розчиняється в концентрованому розчині амоніаку, проте утворює розчинну комплексну сполуку з натрій тіосульфатом за реакцією:



***2. Реакція з хлорною водою.** Хлорна вода окиснює бромід-іони до вільного броду:

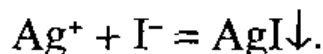


Бром легко екстрагується органічним розчинником (хлороформом, бенzenом), забарвлюючи його в оранжевий колір.

При дії надлишку хлорної води розчин набуває жовтого забарвлення внаслідок утворення бром хлориду BrCl .

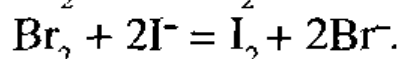
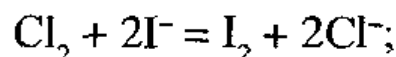
Реакції йодид-іонів I^-

***1. Реакція з аргентум нітратом.** Аргентум нітрат за наявності нітратної кислоти осаджує з розчинів йодидів світло-жовтий осад AgI :



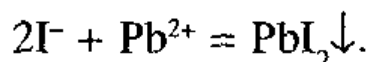
Цей осад не розчиняється в амоніаку і важко розчиняється в розчині натрій тіосульфату.

2. Реакція з хлорною (бромною) водою. Хлорна (або бромна) вода окиснює йони I^- в кислотному середовищі до вільного йоду I_2 :



Йод забарвлює крохмаль у синій колір, а органічні розчинники, що не містять Оксигену, – у червоно-фіолетовий.

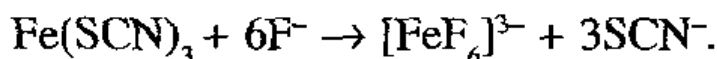
3. Реакція з плюмбум(II) нітратом або ацетатом. Плюмбум(II) нітрат або ацетат утворює з розчинами, що містять йодид-іони, осад плюмбум(II) йодиду яскраво-жовтого кольору:



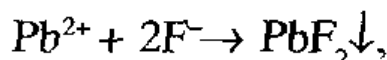
Осад розчиняється в гарячій воді і знову виділяється при охолодженні у вигляді яскравих золотистих кристалів.

Реакції фторид-іонів F^-

1. Реакція з ферум(III) тіоціанатом. Йони F^- виявляють за знебарвленням криваво-червоного розчину ферум(III) тіоціанату. За наявності фторид-іонів йони Феруму(III) зв'язуються з ними в стійкіший безбарвний комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і тому розчин знебарвлюється:



2. Реакція з плюмбум ацетатом. Плюмбум ацетат за наявності фторид-іонів утворює білий осад плюмбум(II) фториду:

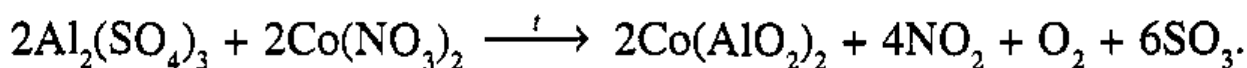


який розчиняється тільки в кислотах-окисниках.

8.3.4. Якісні реакції катіонів деяких р-елементів

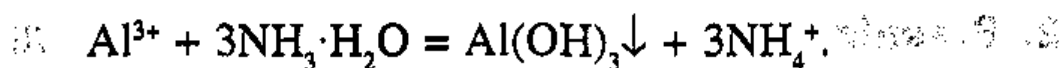
Реакції катіонів Алюмінію Al^{3+}

1. Реакція з кобальт(II) нітратом. Кобальт(II) нітрат при прожарюванні з солями Алюмінію утворює кобальт алюмінат синього кольору, який називають "тенаровою синькою":

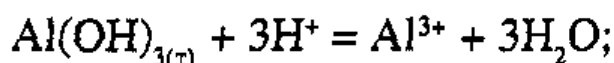


Реакцію проводять у фарфоровому тиглі, прожарюючи сіль Алюмінію, змочену розчином солі Кобальту.

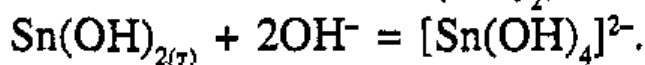
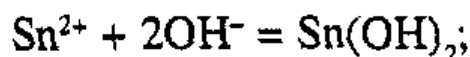
2. Реакція з амоній гідроксидом. Розчин амоніаку осаджує із водних розчинів, що містять йони Al^{3+} , білий аморфний осад алюміній гідроксиду:



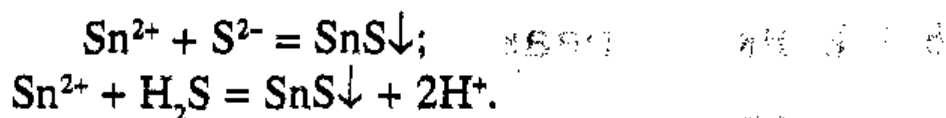
Алюміній гідроксид $Al(OH)_3$ має амфотерні властивості, тому утворений осад легко розчиняється як в кислотах, так і в лугах:

Реакції катіонів Стануму(II) Sn^{2+}

1. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів при взаємодії з розчинами солей Стануму(II) утворюють білий осад станум гідроксиду $Sn(OH)_2$, який має амфотерні властивості і тому розчиняється у надлишку лугу:



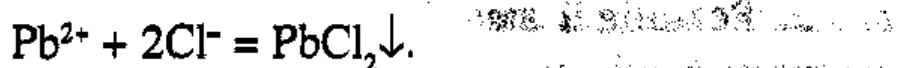
2. Реакція з амоній сульфідом. Амоній сульфід $(NH_4)_2S$ або сірководнева вода H_2S осаджують з розчинів солей Стануму(II) темно-коричневий осад станум(II) сульфід:



Осад SnS розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті, а також у полісульфіді амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$. В останньому випадку утворюються тіосолі Стануму(IV), наприклад $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$.

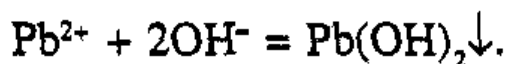
Реакції катіонів Плюмбуму(II) Pb^{2+}

1. Реакція з хлоридною кислотою. Хлоридна кислота або її розчинні солі утворюють з катіонами Плюмбуму(II) білий осад плюмбум(II) хлориду:

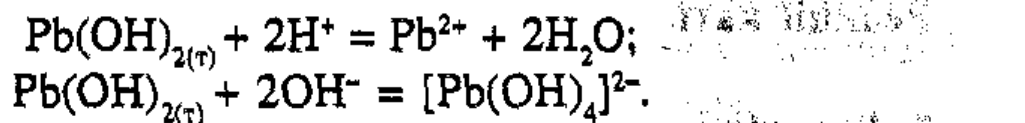


Утворений осад розчиняється в гарячій воді.

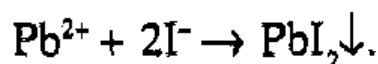
2. Реакція з гідроксидами лужних металів. Гідроксиди натрію або калію з катіонами Pb^{2+} утворюють білий осад плюмбум(II) гідроксиду:



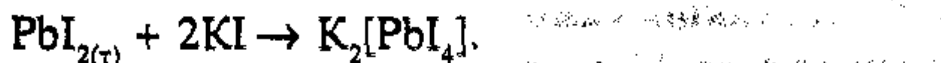
Утворений осад має амфотерні властивості і тому розчиняється в кислотах і в лугах:



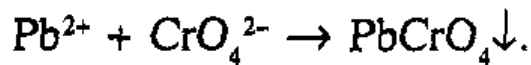
***3. Реакція з калій йодидом.** Калій йодид утворює з солями Плюмбуму(II) осад плюмбум йодиду жовтого кольору:



Осад розчиняється в надлишку реактиву з утворенням безбарвної комплексної сполуки:



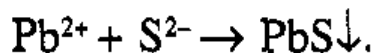
4. Реакція з калій хроматом. Калій хромат виділяє з розчинів солей Плюмбуму(II) жовтий осад плюмбум хромату:



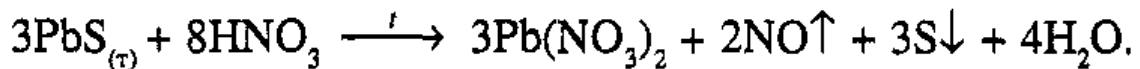
Одержаний осад розчиняється в лугах за таким рівнянням:



5. Реакція з натрій сульфідом. Натрій сульфід осаджує з розчинів солей Плюмбуму(II) плюмбум сульфід чорного кольору:



Плюмбум(II) сульфід розчиняється в нітратній кислоті при нагріванні:



Він не розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах та їдких лугах.

8.4. МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізичні та фізико-хімічні.

І. До **хімічних методів** належать: ваговий, титриметричний і газовий.

Ваговий аналіз ґрунтується на тому, що кількісне визначення йонів аналізованої речовини проводять шляхом переведення їх у малорозчинну сполуку певного хімічного складу з наступним висушуванням і зважуванням одержаного осаду. За даними зважування обчислюють вміст йонів у досліджуваній речовині.

Титриметричний (об'ємний) аналіз полягає в тому, що кількісний вміст складових частин речовини або суміші визначають за об'ємом розчину реактиву точної концентрації, який прореагував з певним об'ємом досліджуваного розчину.

Газовий аналіз зводиться до вимірювання об'ємів окремих компонентів газової суміші після вибіркового вбирання газів різними реагентами.

II. *Фізичні методи* дослідження ґрунтуються на вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових та інших фізичних властивостей речовин. До них належать такі методи: спектральний (емісійний, атомно-абсорбційний), люмінесцентний (флуоресцентний), рентгеноструктурний, мас-спектрометричний, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), електронного парамагнітного резонансу (ПМР) та інші. Зазначимо, що використання цих методів можливе тільки у спеціалізованих лабораторіях, оскільки вимагає складного і дорогого обладнання.

III. *Фізико-хімічні методи* аналізу передбачають використання хімічних реакцій, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей аналізованої системи, наприклад, її кольору, інтенсивності забарвлення, величини теплової або електричної провідності, прозорості, флуоресценції тощо. До них належать:

1. *Електрохімічні* (кондуктометрія, потенціометрія, полярографія, амперометричне титрування, кулонометрія тощо).

2. *Оптичні* (колориметрія, нефелометрія, рефрактометрія, поляриметрія).

3. *Хроматографічні* (хроматографія адсорбційна рідинна, адсорбційна газова, тонкошарова, паперова, розподільча, йонообмінна та ін.).

У сучасних лабораторіях все ширшого застосування набувають фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, які відзначаються великою точністю, чутливістю, відтворюваністю та швидкістю одержання результатів. Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а у випадку масових визначень – також доступність і вартість застосовуваних реактивів. У зв'язку з цим у практиці контрольної-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи, і зокрема титриметричний (об'ємний) метод аналізу.

8.5. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Титриметричним називають метод аналізу, в якому кількісний вміст речовини визначають за об'ємом реактиву точної концентрації, який витрачений для реакції з певним об'ємом розчину досліджуваної речовини. Розчин реактиву точної і відомої концентрації називають робочим (титрованим або стандартним) розчином. Цей метод можливий лише за наявності індикатора – речовини, яка дає змогу встановити момент закінчення реакції між речовинами.

Класифікація методів титриметричного аналізу. Залежно від типу хімічних реакцій, що лежать в основі кількісного визначення, титриметричні методи аналізу поділяють на такі основні типи:

1. *Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації), в основі якого лежить реакція нейтралізації.*
2. *Окисно-відновне титрування (метод оксидиметрії), в основі якої лежать окисно-відновні процеси.*
3. *Метод осадження, який ґрунтується на реакціях, в результаті яких утворюються малорозчинні сполуки.*
4. *Комплексометрія, в якій використовують реакції утворення комплексних сполук.*

Залежно від природи робочого розчину (*титранту*) кожен об'ємно-аналітичний метод поділяють на окремі методи, основні з яких наведені у таблиці 8.1. Наприклад, алкаліметрія – один із методів нейтралізації, у якому титрантом є розчин лугу; перманганатометрія – це метод оксидиметрії, у якому як титрант використовують розчин калій перманганату; комплексонометрія – один із методів комплексометрії, де титрантом є розчин комплексону тощо.

За принципом виконання процесу титрування усі методи об'ємних визначень поділяють на три групи: прямого, зворотного і непрямого титрувань. Детальніше суть цих методів буде висвітлена нижче.

Таблиця 8.1.

Класифікація методів титриметричного аналізу

Назва основного методу	Окремі методи	Титровані розчини
Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)	Алкаліметрія Ацидиметрія	Луги MeOH Кислоти HAn
Окисно-відновне титрування (метод оксидиметрії)	Перманганатометрія Йодометрія Броматометрія Нітритометрія	KMnO ₄ I ₂ KBrO ₃ NaNO ₂
Метод осадження	Аргентометрія Роданометрія	AgNO ₃ KCNS або NH ₄ CNS
Комплексометрія	Комплексонометрія	Комплексокси

Вимірювальний посуд та його застосування

1. *Колби* (конічні, круглодонні, з притертими корками тощо) – це скляний посуд різної місткості (25,0–1000,0 см³) для зберігання розчинів.

2. *Колби мірні* – це колби певної місткості (25,0; 50,0; 100,0; 500,0; 1000,0 см³), які служать для приготування титрованих розчинів або для розведення розчинів водою.

3. *Піпетки* – це градуйовані трубки, за допомогою яких переносять певний об'єм розчину із однієї посудини в іншу. Бувають піпетки з розширенням і однією міткою вгорі на вузькій частині (піпетки Мора); є й градуйовані. За об'ємом є макропіпетки (місткістю 10,0–100,0 см³) і мікропіпетки (місткістю 0,1–5,0 см³).

4. *Бюретки* – це скляні градуйовані трубки місткістю 10,0–50,0 см³, нижній кінець яких звужений і має скляний кран з піпеткою або з'єднаний з піпеткою за допомогою гумової трубки зі скляною кулькою або затискачем. Бюретки використовують для титрування – поступового додавання титрованого розчину (краплями) до досліджуваного розчину і точного вимірювання його об'єму. Об'єм вилитої із бюретки рідини визначають за різницею рівнів її до і після титрування, відлік якого проводять за нижнім меніском – для безбарвних розчинів; за верхнім – для забарвлених. Для особливо точних вимірювань використовують мікробюретки місткістю 1,0–2,0 см³ з поділками 0,01 або 0,02 см³.

5. Циліндри мірні – це товстостінний скляний посуд з поділками по всій довжині посудини, місткістю 10 см^3 – 2 дм^3 , якими користуються для приблизного вимірювання об'єму розчину. Для точного вимірювання об'ємів мірні циліндри непридатні.

Для подрібнення твердих речовин використовують фарфорову ступку з товкачиком; для взяття наважки речовини – годинникові скельця; для зважування на аналітичних вагах – бюкси; для осушування і зберігання гігроскопічних речовин – екскатори; для промивання осаду на фільтрі – промивачі; для випарювання розчинів – фарфорові чашки; для прожарювання осаду – фарфорові тиглі; для фільтрування осаду – лійки та ін.

Приготування робочих (титрованих) розчинів

Існує два способи приготування робочих розчинів.

1. Розчин заданої концентрації готують розчиненням у воді точної наважки речовини у мірній колбі певної місткості та доведенням водою до мітки. Відношенням маси речовини (m , г), яку називають наважкою, до загального об'єму розчину (V , см^3), одержують *титр розчину* (T , г/ см^3) (формула 3.18):

$$T = \frac{m}{V}$$

Одержані в такий спосіб розчини називають *розчинами з виготовленим титром*. Так можна готувати розчини лише з *вихідних (еталонних) речовин*, які повинні відповідати таким вимогам: а) бути хімічно чистими і за складом суворо відповідати хімічній формулі; б) бути стійкими при зберіганні як у сухому, так і в розчиненому стані; в) мати відносно велику молекулярну масу (щоб уникнути великої похибки при зважуванні); г) швидко і до кінця реагувати з іншими речовинами.

До вихідних речовин належать: NaCl – натрій хлорид; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – натрій тетраборат декагідрат (бура); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – оксалатної кислоти дигідрат; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – калій дихромат; KBrO_3 – калій бромат тощо.

2. Частіше доводиться готувати розчини з речовин, що не відповідають цим вимогам. Наприклад, H_2SO_4 – гігроскопічна речовина; NaOH – вбирає CO_2 з повітря; HCl – “димить” на повітрі. Взяти точну

наважку цих речовин практично неможливо, і тому можна приготувати розчин лише приблизної концентрації. Точну концентрацію таких розчинів встановлюють за допомогою розчину вихідної речовини* і називають *розчинами із встановленим титром*.

Інколи робочі розчини готують із стандарт-титрів – фіксаналів. *Фіксанал* містить точну наважку речовини (найчастіше 0,1 моль-еквівалента) у скляній запаяній ампулі. Вміст ампули кількісно** переносять у мірну колбу певної місткості, розчиняють у воді і доводять об'єм водою до мітки.

Методики титрування та обчислення в титриметричному аналізі

а) Методика прямого титрування. Обчислення за результатами прямого титрування.

1. Відбирають піпеткою точний об'єм досліджуваного розчину (V_x , см^3), переносять його у колбу для титрування і додають 2–3 краплі вибраного індикатора.

2. Бюретку наповнюють робочим розчином (титрантом), який реагує з досліджуваною речовиною.

3. Повільно титрують досліджуваний розчин, тобто краплями, при постійному перемішуванні додають з бюретки титрант до зміни забарвлення індикатора.

4. Відмічають у бюретці точний об'єм титранта (V_T), витраченого для повної взаємодії з досліджуваним розчином. Для обчислень беруть середнє значення об'єму з трьох повторних титрувань, розходження між якими не перевищує 0,1 см^3 .

Усі обчислення в титриметричному аналізі проводять на основі закону еквівалентів. За результатами титрування можна обчислити: 1) масу речовини у досліджуваному розчині; 2) молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину та його титр; 3) масову частку чистої речовини у технічному препараті (в частках від одиниці або у відсотках).

Обчислення маси речовини у досліджуваному розчині. Якщо на титрування досліджуваного розчину витрачено V_T (дм^3) титранту з молярною концентрацією еквівалента C_T (моль-екв/ дм^3), то масу досліджуваної речовини (m , г) в усьому об'ємі розчину можна обчислити за формулою

*, ** – детальніше див. підручник з аналітичної хімії

$$m = C_T V_T M_{\text{екв}}, \quad (8.1)$$

де $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль.

Обчислення молярної концентрації еквівалента досліджуваного розчину і його титру. На основі закону еквівалентів, об'єми двох розчинів різних речовин, які реагують між собою, обернено пропорційні їх молярним концентраціям еквівалента. Якщо на титрування V_x (см³) досліджуваного розчину витрачено до точки еквівалентності V_T (см³) титранту з молярною концентрацією еквівалента C_T (моль-екв/дм³), то молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину C_x (моль-екв/дм³) обчислюють із формули

звідси $C_x V_x = C_T V_T$

$$C_x = \frac{C_T V_T}{V_x} \quad (8.2)$$

Титр досліджуваного розчину обчислюють за формулою

$$T = \frac{C_x M_{\text{екв}}}{1000} \quad (8.3)$$

де $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль.

Обчислення масової частки чистої речовини у технічному препараті (у відсотках). Нехай наважка речовини p (г) міститься у V (см³) розчину (об'єм мірної колби, в якій виготовлено розчин). На титрування V_x (см³) цього розчину витрачено V_T (см³) титранту з молярною концентрацією еквівалента C_T (моль-екв/дм³), тоді обчислення проводять так:

а) обчислюють молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину за рівнянням (8.2);

б) обчислюють масу чистої речовини в усьому об'ємі розчину (m_x , г) за формулою

$$m_x = C_x M_{\text{екв}} V, \quad (8.4)$$

де $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль; V – об'єм мірної колби, дм^3 .

в) обчислюють масову частку речовини ω (у відсотках) у наважці p (г) за формулою

$$\omega = \frac{m_x 100 \%}{p} \quad (8.5)$$

б) Методика зворотного титрування. Обчислення за результатами зворотного титрування.

Відбирають піпеткою певний об'єм досліджуваного розчину і додають точний об'єм (завідомо надлишок) одного робочого розчину, який реагує з досліджуваною речовиною. Надлишок цього робочого розчину титрують іншим титрантом.

Якщо об'єм робочого розчину, який взятий у надлишку, дорівнює V_1 (см^3), його молярна концентрація еквівалента дорівнює C_1 (моль-екв/ дм^3), а об'єм другого робочого розчину, який витрачений на зворотне титрування надлишку першого робочого розчину, дорівнює V_2 (см^3), причому його молярна концентрація еквівалента дорівнює C_2 (моль-екв/ дм^3), тоді $V_1 C_1$ – число мілімоль-еквівалентів першого робочого розчину, що взятий у надлишку, а $C_2 V_2$ – число мілімоль-еквівалентів другого робочого розчину, витраченого на зворотне титрування. Різниця ($V_1 C_1 - V_2 C_2$) дорівнює кількості мілімоль-еквівалентів першого робочого розчину, що прореагував із досліджуваною речовиною. Помноживши цю різницю на молярну масу еквівалента аналізованої речовини, обчислюють масу досліджуваної речовини (мг) у взятому для аналізу об'ємі розчину (см^3):

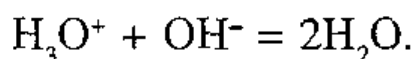
$$m = M_{\text{екв}} (C_1 V_1 - C_2 V_2) \quad (8.6)$$

Можна також обчислити молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину (C_x) об'ємом V_x за формулою:

$$C_x = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2)}{V_x} \quad (8.7)$$

8.5.1. Кислотно-основне титрування

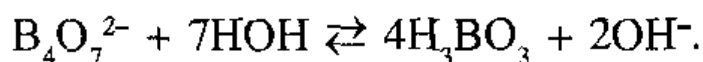
Загальна характеристика методу. В основі методу кислотно-основного титрування (методу нейтралізації) лежить реакція



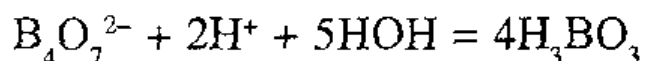
Цей метод використовують для кількісного визначення кислот, лугів, а також солей, розчини яких внаслідок гідролізу мають кислу або лужну реакцію. В *ацидиметрії*, метою якої є кількісне визначення лугів і солей, розчини яких мають лужне середовище ($\text{pH} > 7$), титрованими є розчини сильних кислот (HCl , H_2SO_4). В *алкаліметрії*, яка служить для кількісного визначення кислот і солей, розчини яких мають кисле середовище ($\text{pH} < 7$), титрованими є розчини лугів (KOH , NaOH).

Як було зазначено вище, робочі розчини сильних кислот і лугів не можна приготувати за наважкою і вони належать до розчинів із встановленим титром. Вихідними речовинами для встановлення точної молярної концентрації еквівалента і титру розчинів кислот є бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або безводна сода Na_2CO_3 , а лугів – дигідрат оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M = 381,42$ г/моль) у розчині внаслідок гідролізу має лужну реакцію:

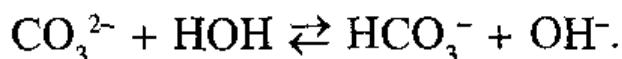


При взаємодії з кислотою відбувається реакція нейтралізації:

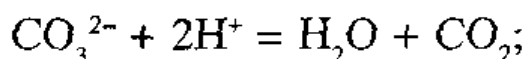


Молярну масу еквівалента бури обчислюють так: $M_{\text{екв}} = \frac{M}{2}$.

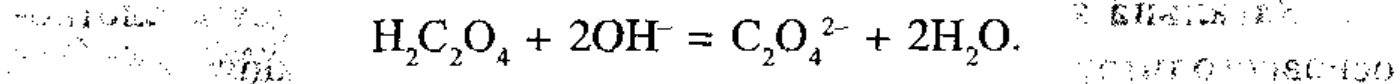
Сода (Na_2CO_3 , $M = 106$ г/моль) у розчині також гідролізує і має лужну реакцію:



Взаємодія соди з хлоридною кислотою виражається рівнянням:

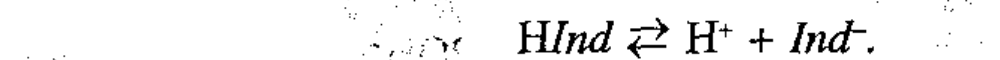


Оксалатна кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 126,07$ г/моль) реагує з лугами згідно з рівнянням реакції:



Точка еквівалентності – це момент реакції, коли речовини прореагували в еквівалентних кількостях. Кінець реакції між досліджуванним розчином і титрантом визначають за зміною забарвлення індикатора.

Індикатори – це органічні барвники складної будови із слабкими кислотними або основними властивостями, які змінюють своє забарвлення залежно від pH середовища. Вони бувають одноколірними (наприклад, фенолфталеїн) або двоколірними (наприклад, метиловий оранжевий, метиловий червоний тощо). Механізм зміни забарвлення індикатора пояснюють **йонною теорією Оствальда**, суть якої зводиться до того, що молекули та йони індикатора мають різне забарвлення. Наприклад, недисоційовані молекули фенолфталеїну безбарвні, а йони – малинового кольору, для метилового оранжевого – відповідно рожевого і жовтого кольору. Найчастіше в кислотно-основному титруванні застосовують індикатори із слабокислотними властивостями, у розчинах яких існує рівновага між недисоційованими молекулами (HInd) та йонами (Ind^-):



Якщо до розчину, що містить індикатор, додати кислоту, то згідно з принципом Ле Шательє рівновага зміститься вліво і забарвлення розчину буде зумовлене кольором недисоційованих молекул (у випадку фенолфталеїну – безбарвний; метилоранжу – рожевий). При створенні лужного середовища йони H^+ зв'язуються з йонами OH^- луку і рівновага зміщується вправо. У цьому випадку забарвлення йонів зумовлює колір розчину (фенолфталеїн – малиновий; метилоранж – жовтий) (табл. 8.2).

Таблиця 8.2.

Характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатора	$K_{\text{інд}}$	$pK_{\text{інд}}$	Інтервал переходу	Забарвлення при різних значеннях рН середовища			рТ
				сильно-кислотне	сильно-лужне	$pH = pK$	
Тропеолін 00	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2	1,4–3,2	червоне	жовте	оранж.	2,25
Метилловий оранжевий	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	3,0–4,4	рожеве	жовте	оранж.	3,75
Метилловий червоний	10^{-5}	5,0	4,2–6,2	червоне	жовте	оранж.	5,20
Лакмоїд	–	–	4,4–6,2	червоне	синє	фіолет.	6,50
Нейтральний червоний	10^{-7}	7,0	6,8–8,0	червоне	жовте	оранж.	7,20
Фенолфталеїн	$2 \cdot 10^{-11}$	10,7	8,2–10,0	безбарв.	малин.	рожеве	8,9
Тимолфталеїн			9,4–10,6	безбарв.	синє	блакитне	9,9
Алізариновий жовтий	10^{-12}	12,0	11,0–3,0	жовте	бузкове	лілове	12,0

Слід зазначити, що кожен індикатор характеризується певним *інтервалом переходу* або *зоною переходу* – проміжком рН, у межах якого змінюється його забарвлення. Наприклад, інтервал переходу метилового оранжевого лежить у межах рН 3,0 (рожевий) – 4,4 (жовтий). Це означає, що при усіх значеннях $pH \leq 3,0$ забарвлення індикатора буде яскраво-рожеве; при значеннях $pH \geq 4,4$ – жовте, а при рН між 3,0 і 4,4 – оранжеве.

Величина інтервалу переходу різних індикаторів залежить від їх константи йонізації (див. таблицю 8.2) і може бути приблизно обчислена за формулою

$$pH = pK \pm 1.$$

Таким чином, величина інтервалу переходу індикатора в середньому дорівнює двом одиницям рН.

Значення рН, що відповідає середині інтервалу переходу, при якому спостерігається найбільш помітна для ока зміна забарвлення, тобто при якому практично закінчують титрування, називають *показником* (точкою) *титрування* індикатора (рТ) (табл. 8.2). Звичайно рТ дорівнює pK індикатора.

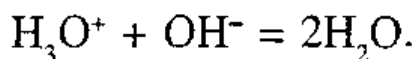
Отже, визначаючи еквівалентну точку титрування кислот і основ з різними індикаторами, ми закінчуємо титрування при різних значеннях рН (рТ фенолфталеїну лежить при рН 8,9, метилоранжу – 3,75).

Криві титрування. Вибір індикатора. У кожному окремому випадку кислотного-основного титрування кінець реакції відповідає певному значенню рН розчину, яке залежить від природи і концентрації реагуючих речовин. Значення рН у точці еквівалентності залежить від гідролізу утвореного продукту і може збігатися з точкою нейтральності при рН = 7 (реакція між сильною кислотою і сильною основою); знаходиться при рН < 7 (сильна кислота і слабка основа) або при рН > 7 (слабка кислота і сильна основа).

Для правильного вибору індикатора, тобто для узгодження його показника титрування з точкою еквівалентності, треба знати зміну рН розчину в процесі титрування, що графічно виражають *кривою титрування*. При побудові кривої титрування на осі ординат відкладають значення рН розчину (0–14), на осі абсцис – об'єм доданого титрованого розчину в см³ або ступінь нейтралізації розчину у відсотках.

Випадки кислотного-основного титрування.

1. Титрування сильної кислоти лугом (або навпаки). Для прикладу розглянемо титрування розчину хлоридної кислоти робочим розчином натрій гідроксиду. Хімізм процесу виражають рівнянням



Крива титрування в цьому випадку має вигляд, зображений на рис. 8.3.

Початковий хід кривої показує незначну зміну рН: зменшення залишку вільної кислоти у 10 разів супроводжується збільшенням рН тільки на одиницю. Лише біля точки еквівалентності відбувається різка зміна рН: 1–2 краплі розчину лугу викликають різке зростання рН – від 3 до 11. Тому крива титрування біля точки еквівалентності проходить практично перпендикулярно до осі абсцис. Таку різку зміну рН розчину біля точки еквівалентності називають *стрибком титрування*. При подальшому додаванні лугу крива титрування знову стає пологою.

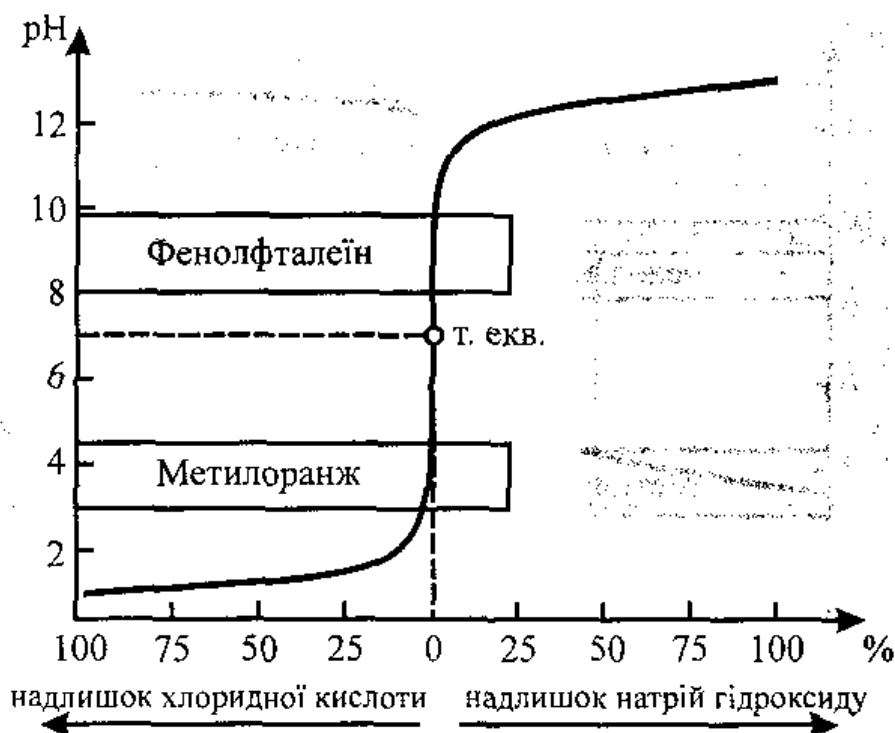


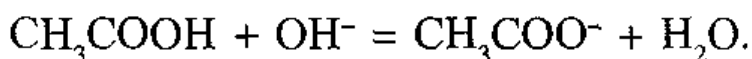
Рис. 8.3. Крива титрування сильної кислоти лугом

Середина стрибка титрування відповідає точці еквівалентності, яка в даному разі збігається з рН 7, тому що утворений продукт (натрій хлорид) не гідролізує і розчин його має нейтральну реакцію.

Для визначення кінця титрування слід взяти такий індикатор, який би змінював своє забарвлення в межах стрибка титрування. Оскільки при титруванні сильної кислоти лугом стрибок великий (рН від 3 до 11), то можна використати будь-який індикатор, інтервал переходу якого лежить у вказаних межах рН (метилловий оранжевий, метилловий червоний, фенолфталеїн тощо).

Хід кривої титрування розчину лугу сильною кислотою є дзеркальним відображенням наведеної на рис. 8.1 кривої, тому вибір індикатора проводять аналогічно.

2. Титрування слабкої кислоти лугом. Для прикладу розглянемо титрування розчину ацетатної кислоти титрованим розчином натрій гідроксиду, у процесі якого відбувається така реакція:



Крива титрування зображена на рис. 8.4.

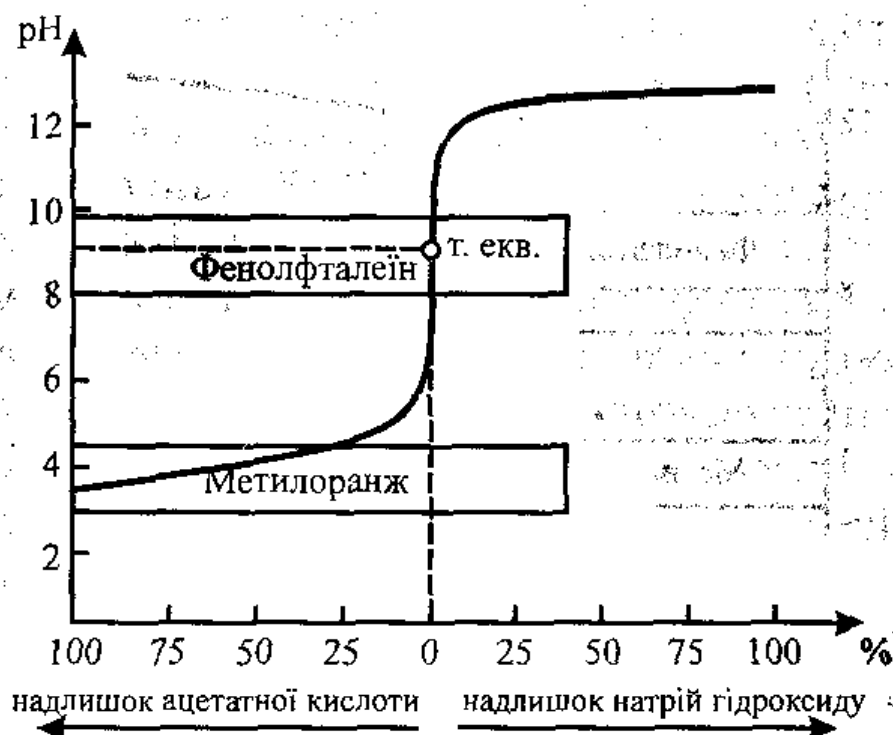
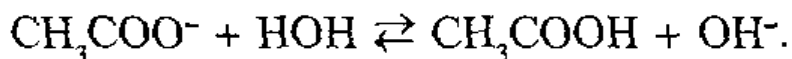


Рис. 8.4. Крива титрування ацетатної кислоти лугом

Ацетатна кислота є слабким електролітом і тому рН її розчину – близько 3,0. Хід кривої титрування подібний до наведеної вище, проте стрибок титрування значно менший (від 7,5 до 10,5) і середина його лежить при рН приблизно 9. Це пояснюється тим, що утворені у процесі титрування ацетат-іони підлягають гідролізу, створюючи лужне середовище:



Для визначення кінця титрування, із наведених в таблиці 8.2 індикаторів можна використати фенолфталеїн і тимолфталеїн, оскільки їх інтервали переходу відповідають стрибку титрування. Якщо вести це титрування за наявності метилового оранжевого, то зміна забарвлення наступить вже тоді, коли буде відтитровано не більше 20 % ацетатної кислоти. Отже, останній індикатор вибраний неправильно.

Зауважимо, що чим слабшою є кислота, тим у більш лужній ділянці знаходиться точка еквівалентності і тим менший стрибок титрування (табл. 8.3).

Таким чином, для титрування лугом саліцилатної кислоти підходить індикатор нейтральний червоний (6,8–8,0); формиатну, бензоатну та ацетатну кислоти рекомендується титрувати за наявності фенолфталеїну (8,2–10,0).

Таблиця 8.3.

Значення рК деяких органічних кислот і рН у точці еквівалентності

Органічна кислота	K_d	рК	рН в точці еквівалентності
Ацетатна	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75	8,73
Бензоатна	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20	8,44
Саліцилатна	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97	7,85
Форміатна	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	8,23

3. Титрування слабкої основи (кислоти) сильною кислотою (основою). Розглянемо титрування розчину амоній гідроксиду хлоридною кислотою:



Крива титрування зображена на рис. 8.5.

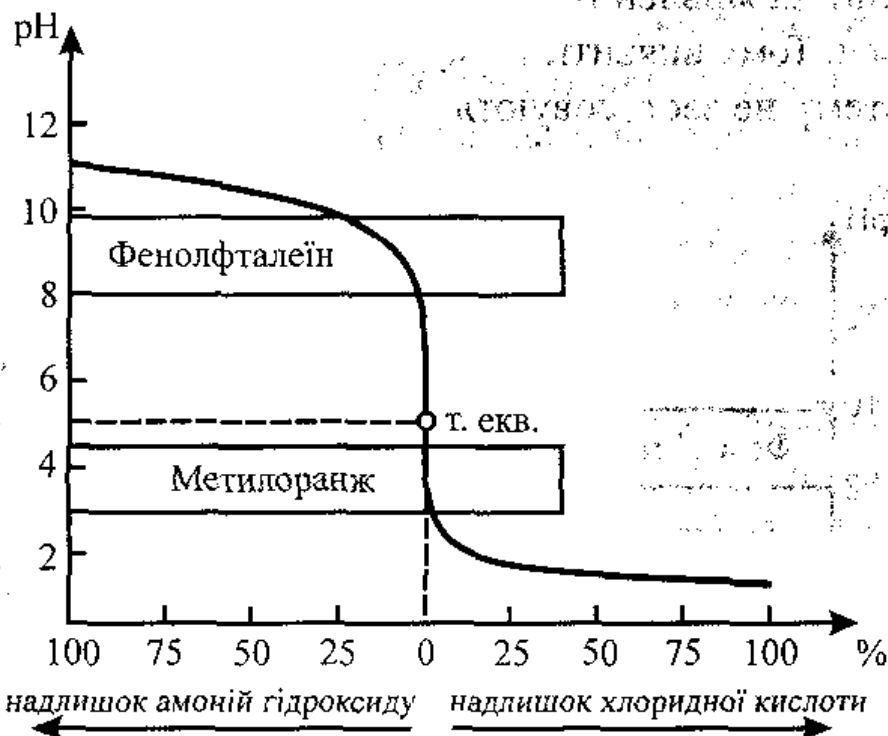


Рис. 8.5. Крива титрування амоній гідроксиду хлоридною кислотою

Побудова кривої титрування проводиться аналогічно до наведених вище прикладів. До початку титрування розчин амоніаку має лужне середовище (рН ≈ 11,0). У процесі його титрування хлоридною кислотою

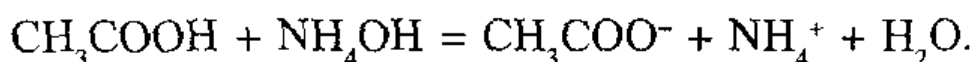
pH зменшується. Стрибок титрування невеликий і знаходиться в межах pH 6,2–3,8. Точка еквівалентності лежить у слабкокислотному середовищі (приблизно pH = 5), що зумовлене гідролізом утвореного амоній хлориду за катіоном:



Таким чином, можна зробити висновок, що при титруванні слабких основ сильними кислотами треба використовувати індикатори, які змінюють своє забарвлення в межах pH 3,8–6,2, серед яких: метиловий оранжевий, метиловий червоний.

4. Титрування слабкої кислоти (наприклад, CH_3COOH) слабкою основою (наприклад, NH_4OH).

Хімізм процесу:



При такому титруванні (рис. 8.6) стрибок титрування малопомітний. Різкої зміни забарвлення індикатора від зайвої краплі титранту не спостерігається. Тому виявити точку еквівалентності важко, і на практиці таку систему не застосовують.

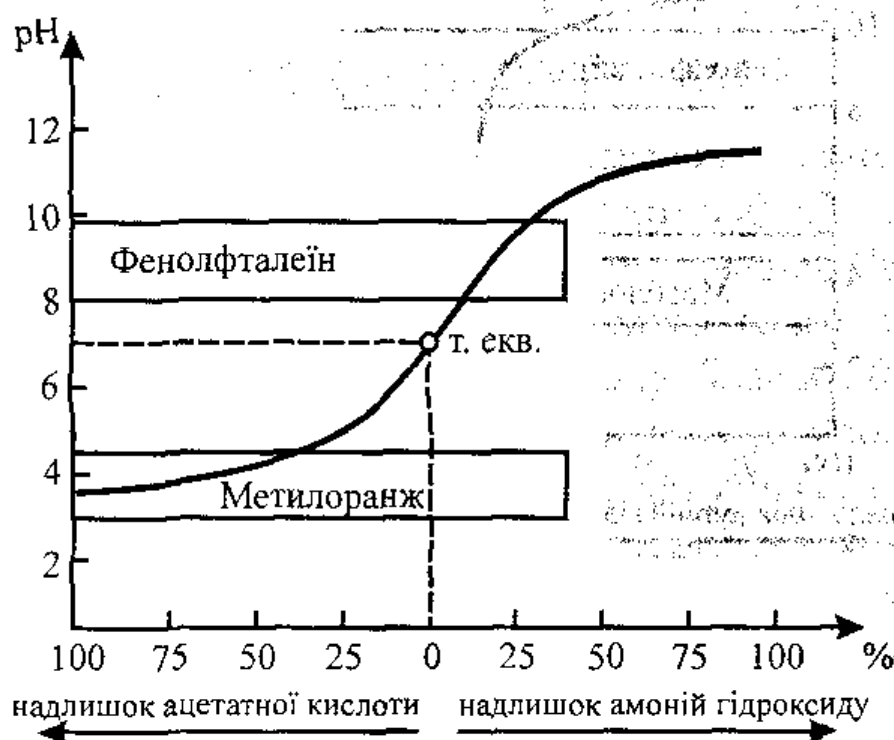


Рис. 8.6. Крива титрування ацетатної кислоти розчином амоніаку.

Приклади алкаліметричних і ацидиметричних визначень

Наводимо методики титриметричного визначення деяких речовин, які застосовують у фармацевтичній практиці та в клінічних лабораторіях.

1. Визначення хлоридної кислоти

1). Кислота хлоридна (хлороводнева, соляна), HCl , *Acidum hydrochloricum purum* ($M = 36,465$ г/моль). Містить 24,8–25,2 % хлороводню, густина 1,122–1,124 г/см³.

Для кількісного визначення хлоридної кислоти відважують в бюксі близько 3 г (точна наважка) хлоридної кислоти, або відмірюють відповідний об'єм розчину, вимірявши його густина. Кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, доводять водою до мітки і перемішують. Відбирають 25 см³ одержаного розчину в колбу для титрування, додають 2–3 краплі індикатора (метилового оранжевого або метилового червоного) і титрують із бюретки розчином NaOH з концентрацією 0,1 моль-екв/дм³ до блідо-жовтого забарвлення. Титрування повторюють тричі. Один см³ розчину лугу відповідає 0,0036465 г хлоридної кислоти.

Крім концентрованої хлоридної кислоти, використовують розведену хлоридну кислоту *Acidum hydrochloricum dilutum* (1 частина хлоридної кислоти концентрованої (1) і 2 частини води). Вміст хлороводню 8,2–8,4 %. Густина 1,038–1,039 г/см³. Для її аналізу 10 г (точна наважка) розчиняють у мірній колбі місткістю 250 см³ у воді, доводять водою до мітки і перемішують. Відбирають 25 см³ одержаного розчину і титрують так, як вказано вище.

Приклад 1. Наважку 10,5158 г розведеної хлоридної кислоти розчинили у воді в мірній колбі місткістю 250 см³, довели об'єм водою до мітки і добре перемішали. На титрування 25 см³ одержаного розчину витрачено 25,3 см³ розчину NaOH з концентрацією 0,09532 моль-екв/дм³. Обчислити масову частку HCl в препараті у відсотках.

Обчислення

1 спосіб

а) Обчислюємо молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину за рівнянням (8.2):

$$C_x = \frac{0,09532 \cdot 25,3}{25} = 0,09646.$$

б) Обчислюємо масу чистої речовини в усьому об'ємі розчину за формулою (8.4):

$$m(\text{HCl}) = 0,09646 \cdot 36,465 \cdot 0,25 = 0,8794 \text{ (г)}.$$

в) Обчислюємо масову частку речовини у відсотках у **наважці** за формулою (8.5):

$$\omega = \frac{0,8794 \cdot 100\%}{10,5158} = 8,36 \text{ \%}.$$

II спосіб. Обчислення масової частки речовини в препараті у відсотках можна проводити за зведеною формулою:

$$\omega = \frac{C_T V_T M_{\text{екв}} V}{V_1 p \cdot 10}, \text{ \%} \quad (8.8)$$

де C_T – концентрація титранту (моль-екв/дм³); V_T – об'єм титранту (см³); V – об'єм мірної колби, в якій розчинена наважка (см³); V_1 – об'єм розчину, взятого для титрування (об'єм піпетки, об'єм аліквоти) (см³); p – наважка речовини (г); $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента речовини (г/моль).

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{0,09532 \cdot 25,3 \cdot 36,465 \cdot 250}{25 \cdot 10,5158 \cdot 10} = 8,36 \text{ \%}.$$

Відповідь: масова частка HCl у препараті дорівнює 8,36 %.

2. Визначення кислотності шлункового соку

Шлунковий сік є рідиною з рН приблизно 1,5–2,5, до складу якої входить хлоридна кислота, ферменти (пепсин, гастрин, хімозин та ін.), білкові сполуки, мінеральні речовини, слиз, вода.

Визначення кислотності шлункового соку є важливим методом клінічного обстеження. Зазвичай кислотність шлункового соку виражають у клінічних (умовних титриметричних) одиницях, тобто об'ємом (в см³) 0,1M розчину лугу, витраченого на титрування 100 см³ профільтованого шлункового соку. Одна клінічна одиниця відповідає концентрації хлоридної кислоти 1 ммоль/дм³.

У клінічному аналізі розрізняють: а) загальну кислотність; б) зв'язану кислотність; в) вільну хлоридну кислоту.

Загальна кислотність дорівнює сумі зв'язаної кислотності і вільної хлоридної кислоти і в нормі становить 40–60 клінічних одиниць (кл. од.). Вільна хлоридна кислота становить 20–40 кл. од. Зв'язана кислотність, яка зумовлена фосфатами, хлоридами білків та інших нітрогеновмісних основ, включає зв'язану хлоридну кислоту і кислотний залишок.

Визначення різних видів кислотності можна провести в одній і тій самій порції свіжого шлункового вмісту алкаліметричним методом з використанням індикаторів з різними інтервалами переходу.

Для визначення загальної кислотності застосовують фенолфталеїн (8,2–10,0), який у лужному середовищі дає малинове забарвлення. Вільну хлоридну кислоту визначають за наявності індикатора 4-диметиламіноазобензену (диметилового жовтого) (3,0–4,0) до переходу забарвлення з рожевого на цеглясто-жовте. Вміст усіх кислореагуючих речовин, крім зв'язаної хлоридної кислоти, визначають за допомогою індикатора алізаринового червоного С (4,6–6,0), який змінить забарвлення від жовтого до фіолетового (пурпурно-червоного).

Хід визначення. У дві колби відмірюють по 5 см³ профільтрованого шлункового соку. В першу порцію додають 1–2 краплі диметилового жовтого. За наявності вільної хлоридної кислоти рідина забарвиться у яскраво-червоний колір. Вміст колби титрують 0,1М розчином натрій гідроксиду до появи цеглясто-жовтого забарвлення і відмічають у бюретці об'єм титранту (V_1 , см³). Потім у ту саму колбу додають 1–2 краплі розчину фенолфталеїну і продовжують титрування лугом до появи стійкого малинового забарвлення. Відмічають загальний об'єм лугу, витрачений на обидва титрування (V_2 , см³).

У другу порцію шлункового соку додають 1–2 краплі алізаринового червоного С і титрують розчином лугу до зміни забарвлення від жовтого до фіолетового. Відмічають об'єм титранту (V_3 , см³).

Приклад 2. Обчислити загальну і зв'язану кислотність, а також вміст вільної хлоридної кислоти у шлунковому соку, якщо на титрування першої порції (5 см³) шлункового соку за наявності диметилового жовтого витрачено 1,4 см³ (V_1 , см³), а за наявності фенолфталеїну – 2,7 см³ (V_2 , см³) 0,1М розчину натрій гідроксиду. При титруванні другої порції (5 см³) шлункового соку за наявності алізаринового червоного С витрачено 2 см³ (V_3 , см³) 0,1М розчину натрій гідроксиду.

Обчислення

Оскільки для титрування брали 5 см^3 вмісту шлунка, а розрахунок ведуть на 100 см^3 , об'єми витраченого лугу множимо на 20.

Тому: а) вміст вільної хлоридної кислоти дорівнює $V_1 \cdot 20 = 1,4 \cdot 20 = 28$ кл. од. (28 ммоль/дм^3); б) загальна кислотність дорівнює $V_2 \cdot 20 = 2,7 \cdot 20 = 54$ кл. од. (54 ммоль/дм^3); в) зв'язана кислотність дорівнює $54 - 28 = 26$ кл. од. Зв'язана кислотність дорівнює сумі зв'язаної хлоридної кислоти і кислотного залишку, які можна обчислити так: а) вміст усіх кислореагуючих речовин, крім зв'язаної хлоридної кислоти, становить $V_3 \cdot 20 = 2 \cdot 20 = 40$ кл. од.; б) вміст зв'язаної хлоридної кислоти дорівнює $54 - 40 = 14$ кл. од. (14 ммоль/дм^3); в) кислотний залишок дорівнює $54 - (28 + 14) = 12$ кл. од. (12 ммоль/дм^3); г) зв'язана кислотність дорівнює $14 + 12 = 26$ кл. од.

Відповідь: загальна кислотність шлункового соку дорівнює 54 кл. од.; зв'язана кислотність дорівнює 26 кл. од.; вміст вільної хлоридної кислоти – 28 кл. од.

Якщо для титрування шлункового соку використано розчин NaOH іншої концентрації, то треба провести перерахунок на $0,1 \text{ M}$ розчин лугу.

Приклад 3. Обчислити загальну кислотність шлункового соку, якщо на титрування 5 см^3 соку за наявності фенолфталеїну до рожевого забарвлення витрачено $3,4 \text{ см}^3$ розчину NaOH з концентрацією $0,0865$ моль екв/дм³.

На титрування 100 см^3 шлункового соку було витрачено: $3,4 \cdot 20 = 68 \text{ см}^3$ (V_1) розчину лугу з концентрацією $0,0865$ моль екв/дм³ (C_1). Обчислюємо об'єм (V_2) $0,1 \text{ M}$ розчину лугу (C_2) із рівняння (3.17):

$$\begin{aligned}
 C_1 V_1 &= C_2 V_2 \\
 V_2 &= \frac{C_1 V_1}{C_2} \\
 V_2 &= \frac{68 \cdot 0,0865}{0,1} = 58,82.
 \end{aligned}
 \tag{8.9}$$

Відповідь: загальна кислотність шлункового соку дорівнює 58,82 кл. од.

3. Визначення гідроксидів натрію і калію у технічних препаратах

Згідно з фармакопеею як реактиви застосовують натрій гідроксид (їдкий натр) (*Natrium hydroxydatum, Natrium causticum, NaOH* ($M = 40,00$ г/моль), калій гідроксид (їдке калі) (*Kalium hydroxydatum, Kalium causticum, KOH* ($M = 56,11$ г/моль).

Луги досить швидко вбирають вуглекислоту і водяну пару з повітря, тому їх наважку беруть у бюксі з притертою кришкою. Працювати з обережністю, тому що при попаданні на шкіру і особливо слизові оболонки луги викликають опіки! Наважку лугу p (г) розчиняють у воді в мірній колбі місткістю V (см^3), доводять об'єм водою до мітки і перемішують. З одержаного розчину відбирають піпеткою у конічну колбу певний об'єм розчину для титрування ($V_p, \text{см}^3$), додають 2–3 краплі метилоранжу і титрують з бюретки робочим розчином HCl з концентрацією C_T (моль-екв/ дм^3) до переходу забарвлення від жовтого до блідо-рожевого.

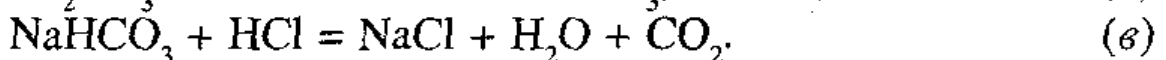
Із трьох повторних вимірювань обчислюють середнє значення об'єму титранту ($V_T, \text{см}^3$) для обчислення масової частки лугів у технічному препараті (формула (8.8). $M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента лугу (г/моль): $M_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 40$ г/моль; $M_{\text{екв}}(\text{KOH}) = 56,11$ г/моль.

4. Визначення лугів із домішкою карбонатів

Часто у технічному натрій гідроксиді (каустичній соді) може бути домішка натрій карбонату (соди).

Визначення ґрунтується на послідовному титруванні досліджуваного розчину хлоридною кислотою спочатку за наявності фенолфталеїну, а потім – метилоранжу.

Відбуваються такі реакції:



При титруванні з фенолфталеїном кислота витрачається на нейтралізацію усього лугу і на перетворення натрій карбонату у гідрогенкарбонат за рівнянням (б), а з метилоранжем – тільки на нейтралізацію натрій гідрогенкарбонату за рівнянням (в). Об'єм хлоридної кислоти, витраче-

ний на нейтралізацію за рівняннями (б) і (в), однаковий, тому за різницею між об'ємом кислоти, витраченої при титруванні з фенолфталеїном, і об'ємом кислоти, витраченої при титруванні з метилоранжем, знаходимо об'єм кислоти, витрачений на нейтралізацію лугу. За цим об'ємом обчислюємо вміст лугу. Подвоївши об'єм кислоти, витраченої при титруванні з метилоранжем, одержуємо об'єм кислоти, витраченої на реакцію з натрій карбонатом. За цим об'ємом обчислюємо кількість соди.

Приклад 4. Наважка 1,0215 г (p , г) технічної каустичної соди розчинена у свіжопрокип'яченій і охолодженій воді у мірній колбі місткістю 250 см³ (V , см³) і об'єм доведений водою до мітки. На титрування 25 см³ (V_1 , см³) одержаного розчину витрачено в середньому із трьох повторних вимірювань розчину хлоридної кислоти із концентрацією 0,0995 моль-екв/дм³ (C_T) за наявності фенолфталеїну 23,8 см³, за наявності метилоранжу – 0,7 см³. Визначити масову частку натрій гідроксиду і натрій карбонату у технічній каустичній соді у відсотках.

Обчислення

На титрування NaOH витрачено $23,8 - 0,7 = 23,1$ см³ розчину HCl (V_2), а на титрування Na₂CO₃ – $0,7 \cdot 2 = 1,4$ см³ розчину HCl (V_3).

Обчислення масової частки лугу проводимо за формулою:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{C_T V_2 M_{\text{екв}}(\text{NaOH}) V}{V_1 p \cdot 10}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль};$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{0,0995 \cdot 23,1 \cdot 40 \cdot 250}{25 \cdot 1,0215 \cdot 10} = 90,00 \%$$

Масову частку натрій карбонату у препараті обчислюємо за формулою:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_T V_3 M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) V}{V_1 p \cdot 10}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M/2 = 53 \text{ г/моль};$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,0995 \cdot 1,4 \cdot 53 \cdot 250}{25 \cdot 1,0215 \cdot 10} = 7,23 \%$$

Відповідь: масова частка натрій гідроксиду у технічній каустичній соді дорівнює 90,00 %, а натрій карбонату – 7,23 %.

5. Визначення нашатирного спирту

Нашатирний спирт (*Solutio ammonii caustici*, *Liquor ammonii caustici*, NH_4OH) – це водний розчин амоніаку із вмістом амоній гідроксиду приблизно 10 % і густиною 0,958–0,962 г/см³.

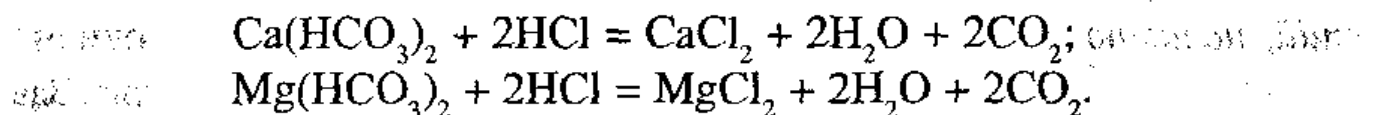
Для кількісного визначення в бюкс із притертою кришкою місткістю 20,0–25,0 см³ наливають 10,0 см³ води і зважують близько 5,0 г розчину амоніаку (точна наважка). Замість зважування розчину амоніаку можна відміряти його точний об'єм бюреткою, попередньо вимірявши ареометром густину вихідного розчину. Розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,0 см³, доводять водою до мітки і перемішують. Відбирають піпеткою певний об'єм одержаного розчину у колбу для титрування і титрують робочим розчином хлоридної кислоти за наявності метилоранжу до блідо-рожевого забарвлення.

Обчислення масової частки NH_4OH у препараті проводять аналогічно за формулою (8.8).

6. Визначення тимчасової твердості води

Твердість води зумовлена присутністю в ній розчинних солей Кальцію і Магнію. Розрізняють *тимчасову* (карбонатну) твердість води, зумовлену гідрогенкарбонатами кальцію і магнію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ та $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, та *постійну*, зумовлену сульфатами та хлоридами цих катіонів (CaCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2). Загальна твердість є сумою тимчасової і постійної та виражається числом мілімоль еквівалентів солей Кальцію і Магнію в 1 дм³ води.

Тимчасову твердість визначають титруванням 100,0–200,0 см³ досліджуваної води титрованим розчином хлоридної кислоти за наявності метилоранжу. При цьому відбуваються реакції:



Момент закінчення реакції визначають за допомогою “свідка”. Для приготування останнього до 100,0–200,0 см³ дистильованої води дода-

ють таку саму кількість, як і в основному досліді, метилоранжу і титрант HCl до блідо-рожевого забарвлення. При титруванні досліджуваного розчину забарвлення доводять до такого самого відтінку, як у “свідка”. Титрування повторюють тричі і для розрахунків беруть середній об’єм титранту в см³.

Приклад 5. Для титрування 200,0 см³ (V , см³) водопровідної води витрачено 12,4 см³ (V_T , см³) розчину хлоридної кислоти з концентрацією 0,1018 моль-екв/дм³ (C_T , моль-екв/дм³), а на приготування “свідка” – 5 крапель хлоридної кислоти (об’єм однієї краплі $\approx 0,03$ см³). Обчислити тимчасову твердість води в ммоль-екв/дм³.

Обчислення

Для титрування досліджуваної води витрачено $12,4 - (5 \cdot 0,03) = 12,25$ см³ розчину HCl. Обчислюємо тимчасову твердість води $T(\text{H}_2\text{O})$ в ммоль-екв/дм³ за формулою:

$$T(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V_T \cdot C_T \cdot 1000}{V} \quad (8.10)$$

$$T(\text{H}_2\text{O}) = \frac{12,25 \cdot 0,1018 \cdot 1000}{200} = 6,235.$$

Відповідь: тимчасова твердість води дорівнює 6,235 ммоль-екв/дм³.

Загальну твердість води визначають методом комплексонометричного титрування. Постійна твердість дорівнює різниці між загальною та тимчасовою твердістю.

8.5.2. Перманганатометрія

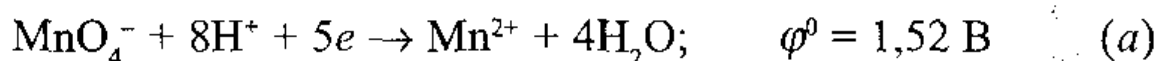
Загальна характеристика методів оксидиметрії. Методи об’ємного аналізу, які ґрунтуються на застосуванні окисно-відновних реакцій, називають *оксидиметрією*. Саме кількісний характер окисно-відновних реакцій дозволяє використовувати їх з аналітичною метою. Завданням оксидиметрії є кількісне визначення відновників та окисників. Залежно від природи робочого розчину, який застосовують у титруванні, ок-

сидиметрію поділяють на ряд методів: а) перманганатометрія (титрант – розчин калій перманганату KMnO_4); б) йодометрія (титрант – розчин йоду I_2); в) дихроматометрія (титрант – розчин калій дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); г) броматометрія (титрант – розчин калій бромату KBrO_3) тощо.

Теоретичні основи перманганатометрії. *Перманганатометрія* – це метод кількісного визначення відновників з використанням титрованого розчину калій перманганату. Ця сполука має сильні окиснювальні властивості завдяки йону MnO_4^- (з максимальним додатним ступенем окиснення Мангану +7). Калій перманганат як окисник був вперше запропонований 1846 року Ф. Мергерітом для визначення солей Феруму(II).

Перманганатометрію застосовують у клінічних лабораторіях для визначення вмісту в крові різних речовин: сечової кислоти, йонів Кальцію, Калію, ферменту каталази. У гігієнічній практиці використовують цей метод для дослідження питної та стічних вод.

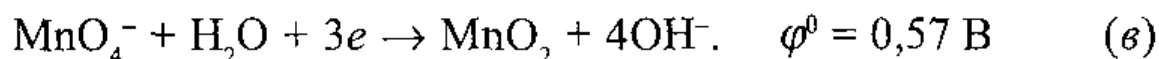
Продукти відновлення калій перманганату залежать від характеру середовища. У сильноокислому середовищі відбувається відновлення перманганат-іона MnO_4^- до йона Mn^{2+} і знебарвлення розчину:



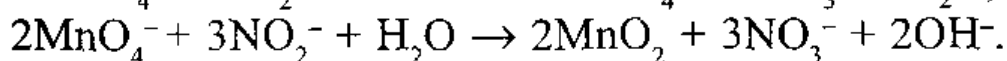
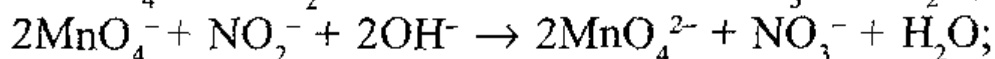
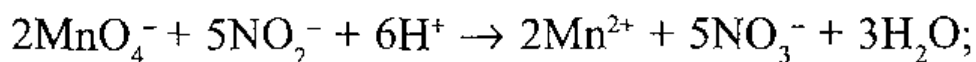
У сильнолужному середовищі відновлення йона MnO_4^- до йона MnO_4^{2-} супроводжується зміною забарвлення з фіолетового на зелене:



У нейтральному і слабколужному середовищах продуктом відновлення йона MnO_4^- є малорозчинна сполука манган діоксид, яка має коричневе забарвлення:



Наприклад, окиснення нітритів розчином калій перманганату у різних середовищах виражається такими йонними рівняннями:



Молярну масу еквівалента окисника або відновника обчислюють як відношення його молярної маси до числа електронів, які приймає молекула окисника або віддає молекула відновника (формула 5.3).

Тому молярна маса еквівалента KMnO_4 у кислому середовищі (рівняння (а)) дорівнює

$$M_{\text{екв}} = M/5 = 158,04: 5 = 31,61 \text{ г/моль};$$

у лужному середовищі (рівняння (б)):

$$M_{\text{екв}} = M/1 = 158,04 \text{ г/моль};$$

у нейтральному середовищі (рівняння (в)):

$$M_{\text{екв}} = M/3 = 158,04: 3 = 52,68 \text{ г/моль}.$$

Важливо, що калій перманганат може розкладатись під дією світла, особливо у розведених розчинах, за схемою

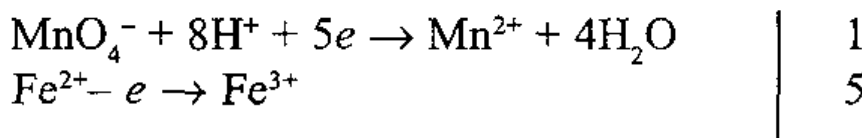
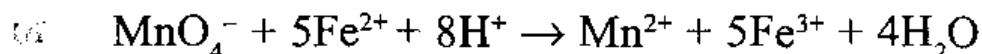


тому розчини калій перманганату слід зберігати у посуді з темного скла.

Перманганатометричне титрування виконують у сильноокислому середовищі, в якому окиснювальна дія і швидкість відновлення йона MnO_4^- є найбільшими. Для підкислення розчину використовують сульфатну кислоту. Застосування з цією метою хлоридної або нітратної кислот недоцільне. Титрування досліджуваного розчину за наявності хлоридної кислоти, яка за цих умов може окиснюватись до вільного хлору, буде зумовлювати надмірне використання робочого розчину. Застосування нітратної кислоти, яка має окиснювальні властивості, навпаки, давало б непропорційно меншу витрату розчину KMnO_4 .

Кількісною характеристикою окисно-відновної системи є її стандартний окисно-відновний потенціал. Значення цього потенціалу для системи (а), що дорівнює +1,52 В, є значно більшим, ніж для інших систем (див. табл. 5.1), тому калій перманганат має сильні окиснювальні властивості і може взаємодіяти з такими речовинами, як: сполуки Феруму(II), оксалатна кислота, гідроген пероксид, сполуки Нітрогену(III), Сульфур(IV) тощо.

У процесі титрування сполук Феруму(II) відбувається така реакція:

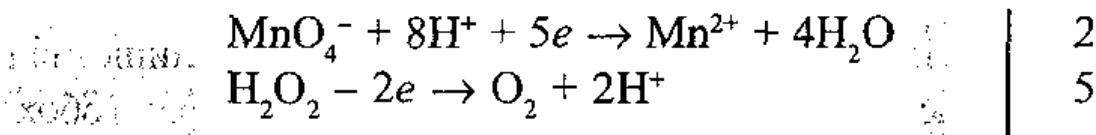
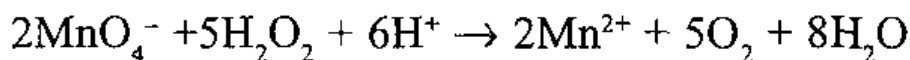


Наявність кислоти у досліджуваному розчині посилює окиснювальні властивості калій перманганату. Це узгоджується з рівнянням Петерса (див. розд. 9), згідно якого величина окисно-відновного потенціалу залежить від складу розчину і зростає із збільшенням концентрації окисненої форми та зменшенням концентрації відновленої форми. Окисно-відновний потенціал системи $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ виражається рівнянням

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

тобто залежить від концентрації йонів Гідрогену і зростає при її збільшенні.

При взаємодії гідроген пероксиду з калій перманганатом відбувається реакція:



Окисно-відновний потенціал системи $\text{H}_2\text{O}_2 - 2e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ виражають рівнянням

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Отже, присутність йонів Гідрогену знижує відновні властивості гідроген пероксиду, але їх вплив на сумарну реакцію під час титрування гідроген пероксиду калій перманганатом є корисним.

Окисно-відновна реакція між двома окисно-відновними системами може відбуватись лише тоді, коли вони мають різні значення окисно-відновних потенціалів. У процесі реакції різниця між потенціалами обох систем зменшується. У стані динамічної рівноваги настає вирівнювання окисно-відновних потенціалів обох систем.

Крива оксидиметричного титрування (рис. 8.5) має вигляд, подібний до кривої кислотно-основного титрування.

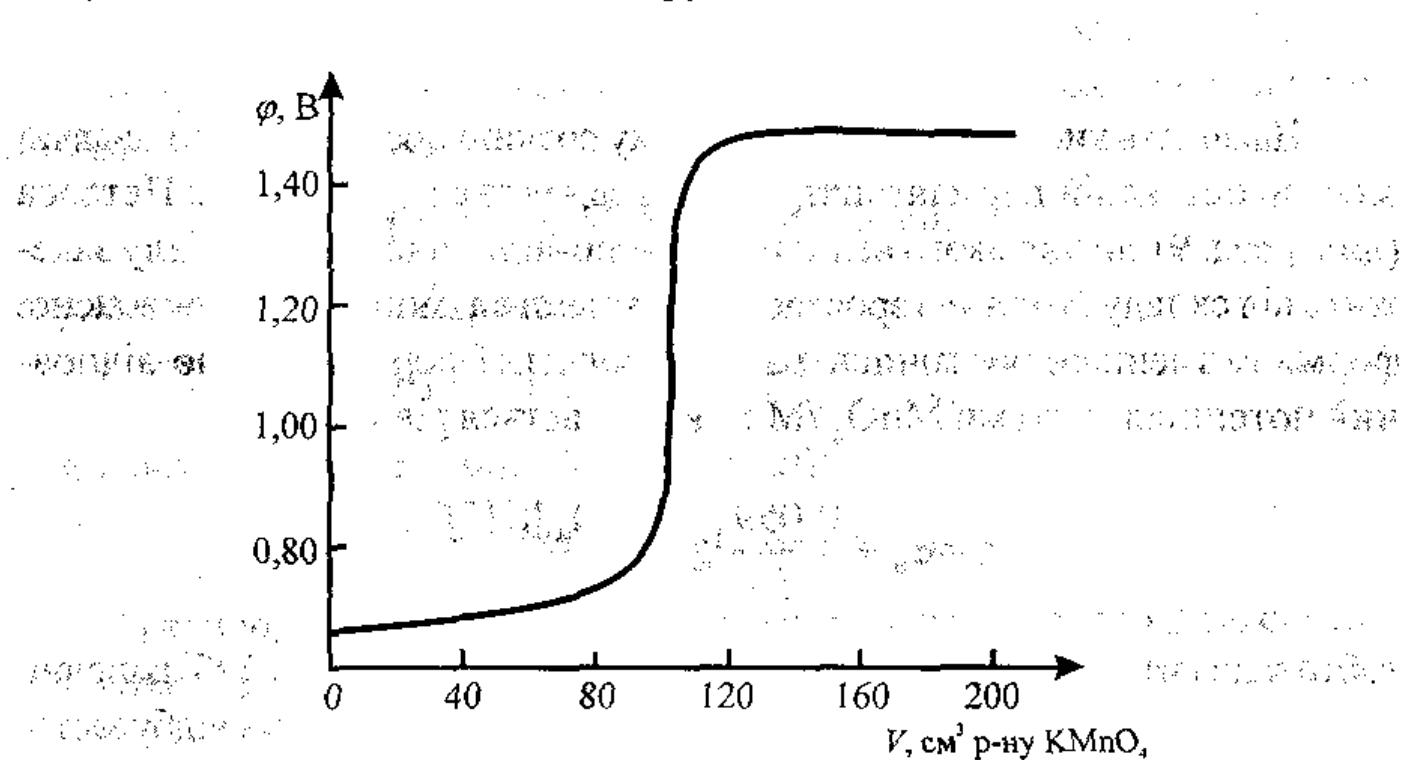


Рис. 8.5. Зміна окисно-відновного потенціалу під час титрування розчину солей Феруму(II) розчином калій перманганату

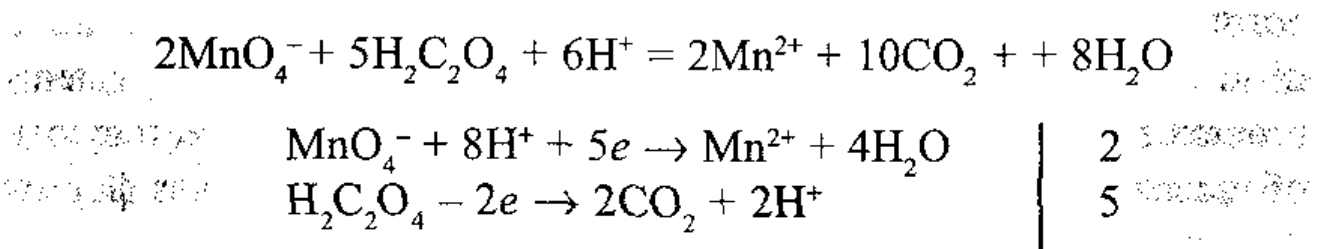
На початку титрування, коли у розчині є великий надлишок відновника, додавання окисника викликає незначну зміну концентрації обох компонентів, а тому й невелике збільшення потенціалу. Поблизу точки еквівалентності спостерігається стрибок потенціалу. У точці еквівалентності співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форм відновника дорівнює співвідношенню концентрацій відновленої і окисненої форм окисника.

Знання цієї точки має велике значення, тому що рівність окисно-відновних потенціалів обох систем у точці еквівалентності дозволяє обчислити константу рівноваги для цієї окисно-відновної реакції.

У методі перманганатометрії роль індикатора виконує сам калій перманганат завдяки інтенсивному фіолетовому забарвленню. Окисно-відновна реакція, яка призводить до утворення безбарвної солі Mn^{2+} , вимагає, однак, певного часу. Тільки в розчині, що містить достатню кількість йонів Mn^{2+} , реакція значно прискорюється (приклад автокаталізу). Наближення кінця титрування помітне за зменшенням швидкості знебарвлення калій перманганату. Титрування вважають закінченим,

коли надлишок однієї краплі розчину KMnO_4 викликає рожеве забарвлення досліджуваного розчину, яке не зникає впродовж хвилини.

Приготування робочого розчину калій перманганату. Приготувати титрований розчин KMnO_4 за наважкою неможливо, тому що він не відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин (містить домішку манган діоксиду). Крім того, при розчиненні калій перманганату у воді відбувається часткове його відновлення органічними домішками, які потрапили у воду з повітря. Тому за наважкою готують розчин KMnO_4 приблизної концентрації, залишають на кілька днів (для окиснення можливих домішок) і фільтрують крізь скляний фільтр (від MnO_2). Потім встановлюють точну концентрацію розчину і його титр за вихідною речовиною – дигідратом оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або оксалатом натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у середовищі сульфатної кислоти. Хімізм процесу:



Реакція між оксалатною кислотою і калій перманганатом відбувається дуже повільно, тому для прискорення процесу розчин підкислюють сульфатною кислотою і підігрівають до температури 70–80 °С.

Методика визначення. У конічну колбу відбирають піпеткою точний об'єм (V_T , cm^3) виготовленого за наважкою титрованого розчину оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією C_T (моль-екв/ dm^3), підкислюють розчином сульфатної кислоти (розведення 1: 4), нагрівають приблизно до температури 70–80 °С і гарячий розчин повільно титрують з бюретки із скляним краном розчином KMnO_4 до блідо-рожевого забарвлення. Для обчислень беруть середнє із трьох повторних вимірювань значення об'єму розчину KMnO_4 (V_X , cm^3).

Обчислюють концентрацію розчину KMnO_4 в моль-екв/ dm^3 (C_X) і його титр в г/ cm^3 (T) за формулами (8.2 і 8.3).

Зберігають розчини KMnO_4 у закритому посуді з темного скла.

Приклади визначень у перманганатометрії

1. Визначення об'ємної частки гідроген пероксиду у медичному препараті (*Hydrogenii peroxydati*, H_2O_2 , $M = 34,02$ г/моль). У медичній практиці застосовують водний розчин гідроген пероксиду (*Solutio Hydrogenii peroxydati diluta*), що містить 2,7–3,3 % H_2O_2 .

У реакції з калій перманганатом (див. табл. 5.1) гідроген пероксид відіграє роль відновника. Хімізм процесу наведений вище на стор. 339.

Методика визначення. Досліджуваний розчин гідроген пероксиду з масовою часткою 3 % перед титруванням треба розвести водою. Для цього відмірюють певний об'єм медичного препарату H_2O_2 (V , cm^3) у мірну колбу місткістю 100 cm^3 , доливають водою до мітки і перемішують. Відразу після розведення відбирають піпеткою певний об'єм розчину (V_1 , cm^3) у колбу для титрування, підкислюють його сульфатною кислотою і титрують робочим розчином калій перманганату з концентрацією C_T (моль-екв/ dm^3) до блідо-рожевого забарвлення. Титрування повторюють тричі і середній об'єм KMnO_4 (V_T , cm^3) використовують для обчислення об'ємної частки H_2O_2 у медичному препараті за формулою

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_T V_T M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_1 V \cdot 10}; \quad (8.11)$$

$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = M/2 = 34,02: 2 = 17,01 \text{ г/моль.}$$

Оскільки для розрахунків брали об'єм розчину гідроген пероксиду, а не наважку, то одержуємо об'ємну частку його у 100 cm^3 розчину, тобто в об'ємних відсотках (φ %).

2. Визначення сполук Феруму(II). Як медичні препарати або реактиви використовують ферум(II) сульфат гептагідрат (залізний купорос) (*Ferrum sulfuricum oxydulatum*, *Ferrum(II) sulfas*, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), амоній-ферум(II) сульфат гексагідрат (сіль Мора, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Хімізм процесу перманганатометричного визначення солей Феруму(II) виражається рівнянням (реакція відбувається без нагрівання), яке наведене на стор. 339.

$$M_{\text{екв}}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M/1 = 278,03 \text{ г/моль.}$$

Методика титрування та формула для обчислення масової частки залізного купоросу у технічному препараті такі самі, як при будь-якому титриметричному визначенні:

- а) обчислюють молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину за рівнянням (8.2);
- б) обчислюють масу чистої речовини (m_x , г) в усьому об'ємі розчину за формулою (8.4);
- в) обчислюють масову частку речовини ω (%) у наважці p (г) за формулою (8.5).

3. Визначення окиснюваності води. Проба на окиснюваність — один із показників якості питної води, який характеризує вміст у ній відновників (солей Феруму(II), сульфідів, нітритів, гумінових речовин, органічних кислот тощо). *Окиснюваність* виражають числом міліграмів калій перманганату, витраченого на окиснення речовин у 1 дм³ води. Найменшу окиснюваність (1–3 мг) мають глибокі підземні води. Окиснюваність ґрунтових вод становить 5–15 мг, а вод відкритих водойм — 7–20 мг КМnO₄/1дм³ води. Згідно з вимогами Державних санітарних правил і норм (Вода питна, Гігієнічні вимоги до якості води централізованого питного водопостачання), затверджених наказом МОЗ України № 383 від 23.12. 1996 р., у питній воді цей показник не має перевищувати 4 мг/дм³.

Суть перманганатометричного визначення окиснюваності води полягає в тому, що КМnO₄ окиснює наявні у воді відновники і частково витрачається при додаванні його до досліджуваної води. Надлишок КМnO₄ усувають оксалатною кислотою, яка реагує з ним за реакцією, наведеною на стор. 341. Непрореаговану оксалатну кислоту титрують розчином КМnO₄ за наявності сульфатної кислоти.

Методика визначення. Певний об'єм питної води (V , см³) переносять у конічну колбу місткістю 250 см³, додають 5 см³ розчину сульфатної кислоти (розведення 1 : 4), точний об'єм титрованого розчину калій перманганату (V_1 , см³) з концентрацією C (моль-екв/дм³) і перемішують протягом 10 хвилин. У колбу додають точний об'єм (10 см³) розчину оксалатної кислоти з концентрацією 0,01 моль-екв/дм³ і знову перемішують. Знебарвлений розчин титрують розчином КМnO₄ до блідо-рожевого забарвлення. Відмічають об'єм витраченого розчину КМnO₄ (V_2 , см³).

Окиснюваність води (x) в мг $\text{KMnO}_4/1\text{дм}^3$ води обчислюють за формулою:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,3161 \cdot 1000}{V}, \quad (8.12)$$

де 0,3161 – маса KMnO_4 у мг, що міститься в 1 см^3 розчину з концентрацією 0,01 моль-екв/дм³.

Приклад 6. До 100 см^3 питної води (V , см^3) у конічній колбі додали 5 см^3 розчину H_2SO_4 (1: 4), $10,0\text{ см}^3$ розчину KMnO_4 з концентрацією 0,01 моль-екв/дм³ (V_1 , см^3), 10 см^3 розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ з концентрацією 0,01 моль-екв/дм³ і титрували розчином KMnO_4 з концентрацією 0,01 моль-екв/дм³ до блідо-рожевого забарвлення. На титрування витрачено $9,5\text{ см}^3$ розчину KMnO_4 (V_2 , см^3). Обчислити окиснюваність питної води.

Обчислення

Знаходимо об'єм розчину KMnO_4 з концентрацією 0,01 моль-екв/дм³, який прореагував із відновниками, що містяться у воді об'ємом V , см^3 , як різницю $(V_1 - V_2)$.

Обчислюємо окиснюваність води за формулою (8.12):

$$x = \frac{(10,0 - 9,5) \cdot 0,3161 \cdot 1000}{100} = 1,58.$$

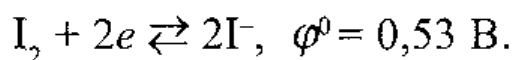
Відповідь: окиснюваність води дорівнює $1,58\text{ мг KMnO}_4/1\text{ дм}^3$ води.

8.5.3. Йодометрія

Теоретичні основи методу. *Йодометрія* – один із титриметричних методів аналізу, який застосовують у клінічних лабораторіях для визначення вмісту в крові цукру і окиснювального ферменту пероксидази; у санітарно-гігієнічних лабораторіях – для визначення “активного” хлору у хлорному вапні, залишкового хлору у питній воді тощо.

Метод йодометричного аналізу запропонований у середині XIX століття Дюпаск'є і Бунзенем. У 1853 р. Шварц використав для титрування йоду натрій тіосульфат, а Бунзен з цією метою застосував сульфітну кислоту.

В основі методу йодометрії лежить оборотна реакція



Величина стандартного потенціалу цієї окисно-відновної системи свідчить про те, що йод I_2 є відносно слабким окисником і може реагувати лише з такими відновниками, у яких величина окисно-відновного потенціалу є менша (див. табл. 5.1), зокрема з сульфідами, сульфітами, арсенітами, нітритами, тіосульфатами тощо. При цьому йод перетворюється на безбарвні йодид-іони.

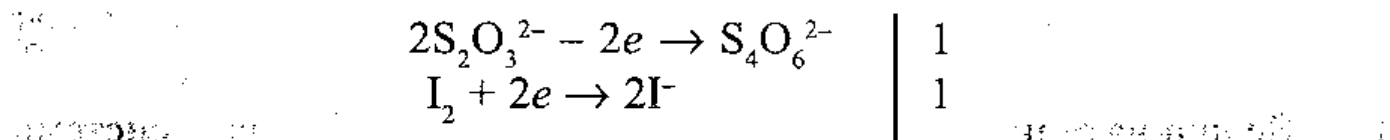
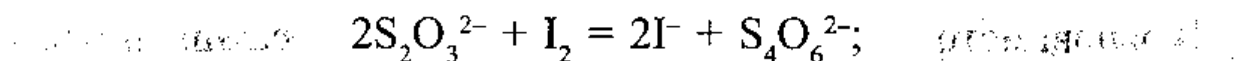
З іншого боку, редокс-системи, в яких величина окисно-відновного потенціалу більша, ніж 0,53 В, є окисниками, і вони можуть окиснювати йодид-іони до молекулярного йоду, наприклад, гідроген пероксид та інші пероксиди, перманганат, дихромат, сполуки Феруму(III), арсенати, хлор, гіпохлорити тощо. Розчин йоду за наявності крохмалю набуває синього забарвлення.

Таким чином, *методом йодометрії можна кількісно визначати як окисники, так і відновники.*

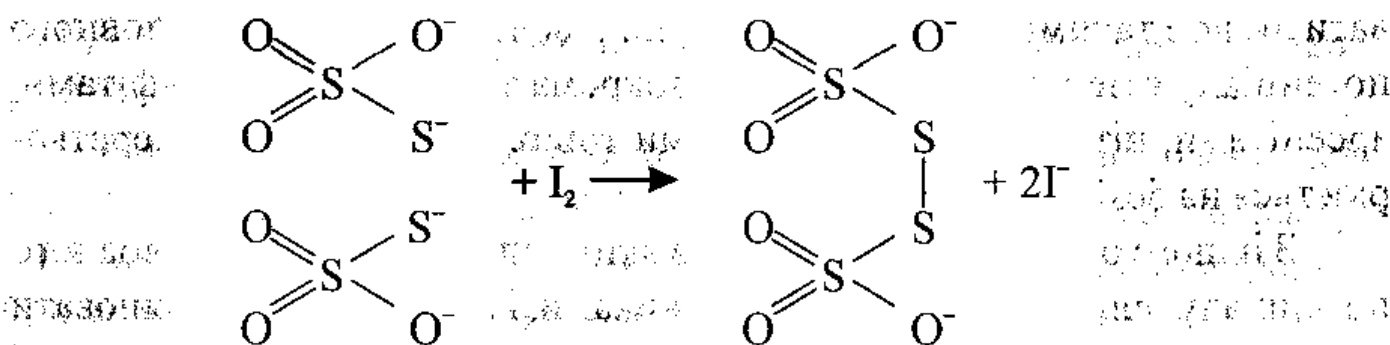
Визначення *відновників* проводять або шляхом *прямого титрування* робочим розчином йоду, або *методом зворотного титрування*. Суть останнього зводиться до того, що до певного об'єму розчину відновника додають надлишок титрованого розчину йоду, а потім йод, що не прореагував, титрують робочим розчином натрій тіосульфату (відновника).

Кількісне визначення *окисників* проводять за методикою *непрямого титрування*: до підкисленого розчину окисника додають надлишок розчину калій йодиду. В результаті реакції окисник витісняє з калій йодиду еквівалентну кількість вільного йоду, який потім титрують розчином натрій тіосульфату. За об'ємом витраченого титрованого розчину натрій тіосульфату можна точно визначити кількість окисника у досліджуваному розчині.

Для титрування йоду використовують робочий розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Взаємодія натрій тіосульфату з йодом залежить від рН середовища. У кислих і нейтральних розчинах натрій тіосульфат кількісно окиснюється йодом до натрій тетратіонату $Na_2S_4O_6$ за рівнянням



Записують цю реакцію у структурному вигляді так:



Усі йодометричні визначення проводять за наявності *індикатора* – розчину крохмалю, який у присутності молекулярного йоду утворює адсорбційну сполуку інтенсивно синього забарвлення. Внаслідок високої чутливості цієї реакції йодометрія належить до досить точних оксидиметричних визначень. На основі реакції з крохмалем можна виявити йод у розчинах з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. За вищих температур чутливість цієї реакції дещо менша. Для досягнення максимальної інтенсивності забарвлення досліджуваний розчин повинен містити індикатор крохмаль у достатній кількості (не кілька крапель, а 2–3 см³). Крім того, крохмаль додають під кінець реакції йоду з відновником, тому що за великої концентрації йоду утворюється адсорбційна сполука йоду із зернами крохмалю, яка важко знебарвлюється. У процесі титрування розчин треба інтенсивно перемішувати.

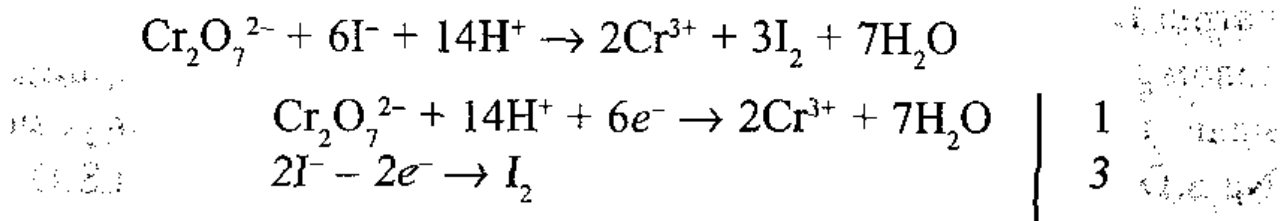
Таким чином, *основними робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду* (для прямого титрування відновників) і *розчин натрій тіосульфату* (для непрямого визначення окисників і зворотного титрування відновників).

Приготування титрованих розчинів

Титровані розчини йоду і натрій тіосульфату готують за методом встановленого титру.

Приготування титрованого розчину натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристалічний натрій тіосульфат не відповідає вимогам, що ставляться до вихідних речовин (при зберіганні вивітряється, втра-

чаючи частину кристалізаційної води, а також реагує з розчиненим у воді вуглекислим газом та киснем), тому не можна приготувати його робочий розчин за наважкою. Титр і точну концентрацію розчину встановлюють за вихідними речовинами-окисниками – калій дихроматом $K_2Cr_2O_7$ або калій перманганатом $KMnO_4$. Використовують методику *непрямого титрування*. Для цього відмірюють піпеткою точний об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$ (V_1 , cm^3) з концентрацією C_1 (моль-екв/ dm^3), підкислюють розчином сульфатної кислоти (розведення 1: 4), додають надлишок розчину калій йодиду і залишають у темному місці на 5 хвилин. При цьому відбувається така реакція:

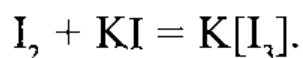


Виділений йод, кількість якого еквівалентна калій дихромату, титрують розчином натрій тіосульфату до солом'яно-жовтого кольору, потім додають 2–3 cm^3 розчину крохмалю (виникає синє забарвлення) і продовжують титрувати розчином натрій тіосульфату до знебарвлення.

Визначають загальний об'єм натрій тіосульфату (V_x , cm^3) і обчислюють концентрацію розчину натрій тіосульфату C_x (моль-екв/ dm^3) і його титр T (г/ cm^3) за формулами (8.2) і (8.3). $M_{екв}(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = M/1 = 248,19$ г/моль.

Приготування титрованого розчину йоду. Йод легко сублимується і тому взяти його точну наважку складно. У зв'язку з цим готують розчин приблизної концентрації, точний титр і концентрацію якого встановлюють за допомогою титрованого розчину натрій тіосульфату.

Йод важко розчиняється у воді: насичений розчин містить приблизно 0,03 % йоду. Тому для приготування розчину використовують добру розчинність йоду у розчині калій йодиду (приблизно 10 %) внаслідок утворення комплексного полійодиду згідно з рівнянням:



Йон $[I_3]^-$ веде себе так само, як молекулярний йод I_2 .

Встановлення точної концентрації розчину йоду можна проводити двома способами.

1. У колбу для титрування відмірюють точний об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (V_T , см^3) з концентрацією C_T (моль-екв/ дм^3), додають 2–3 см^3 розчину крохмалю і титрують із бюретки зі скляним краном досліджуваним розчином йоду до появи синього забарвлення. За результатами трьох повторних титрувань беруть середній об'єм розчину йоду (V_x , см^3) для обчислення його точної концентрації (C_x , моль-екв/ дм^3) і титру (T , $\text{г}/\text{см}^3$) за формулами (8.2) і (8.3). $M_{\text{екв}}(\text{I}_2) = M/2 = 126,91$ $\text{г}/\text{моль}$.

2. У колбу для титрування відмірюють точний об'єм досліджуваного розчину йоду (V_x , см^3) і титрують з бюретки титрованим розчином натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією C_T (моль-екв/ дм^3) до солом'яно-жовтого забарвлення. Потім додають 2–3 см^3 розчину крохмалю і утворений синій розчин продовжують титрувати розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до знебарвлення. Загальний об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (V_T , см^3) використовують для обчислення точної концентрації розчину йоду (C_x , моль-екв/ дм^3) і його титру (T , $\text{г}/\text{см}^3$) за наведеними вище формулами (8.2) і (8.3).

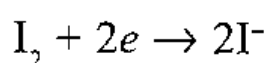
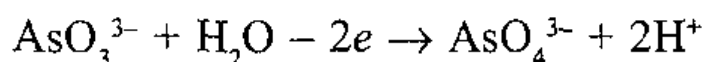
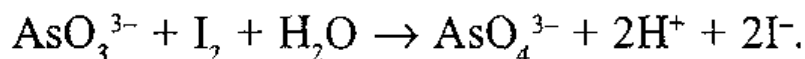
Зберігають розчин йоду в закритому посуді з темного скла, щоб запобігти окисненню калій йодиду.

Приклади визначень у йодометрії

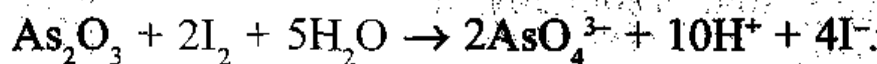
1. Визначення відновників

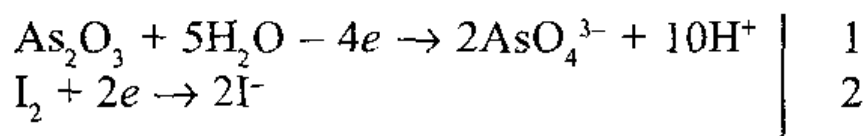
а) Визначення арсен(III) оксиду, *Acidum arsenicosum anhydricum* As_2O_3 ($M = 197,82$ $\text{г}/\text{моль}$) або солей арсенітної кислоти.

Визначення сполук Арсену(III) ґрунтується на окисненні солей або арсен(III) оксиду йодом у слабколужному середовищі згідно з рівняннями реакцій:



або





$$M_{\text{екв}}(\text{As}_2\text{O}_3) = M/4 = 197,82: 4 = 49,46 \text{ г/моль.}$$

Для зміщення рівноваги реакції вправо утворену йодидну кислоту HI нейтралізують натрій гідрокарбонатом NaHCO₃, який створює слабколужне середовище (рН приблизно 8,0).

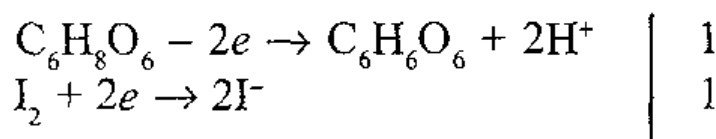
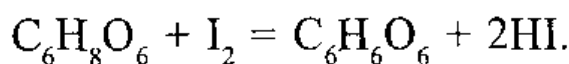
Методика зворотного титрування. Точну наважку відновника (арсеніту) p (г) розчиняють у воді в мірній колбі місткістю V (см³), доводять об'єм водою до мітки і перемішують. У колбу для титрування відбирають (сполуки арсену отруйні, тому користуватись тільки піпеткою з грушею!) точний об'єм одержаного розчину (V_1 , см³), додають у надлишку (на 5 см³ більше, ніж об'єм взятого відновника) точний об'єм (V_2 , см³) титрованого розчину йоду з концентрацією C_2 (моль-екв/дм³) і йод, що не прореагував, титрують робочим розчином натрій тіосульфату за наявності крохмалю (додавати під кінець титрування) до знебарвлення.

Знаючи об'єм натрій тіосульфату Na₂S₂O₃·5H₂O (V_3 , см³) і його концентрацію (C_3 , моль-екв/дм³), обчислюють масову частку As₂O₃ у досліджуваному препараті у відсотках за формулою:

$$\omega(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{(C_2V_2 - C_3V_3) V M_{\text{екв}}(\text{As}_2\text{O}_3)}{V_1 p \cdot 10} \quad (8.13)$$

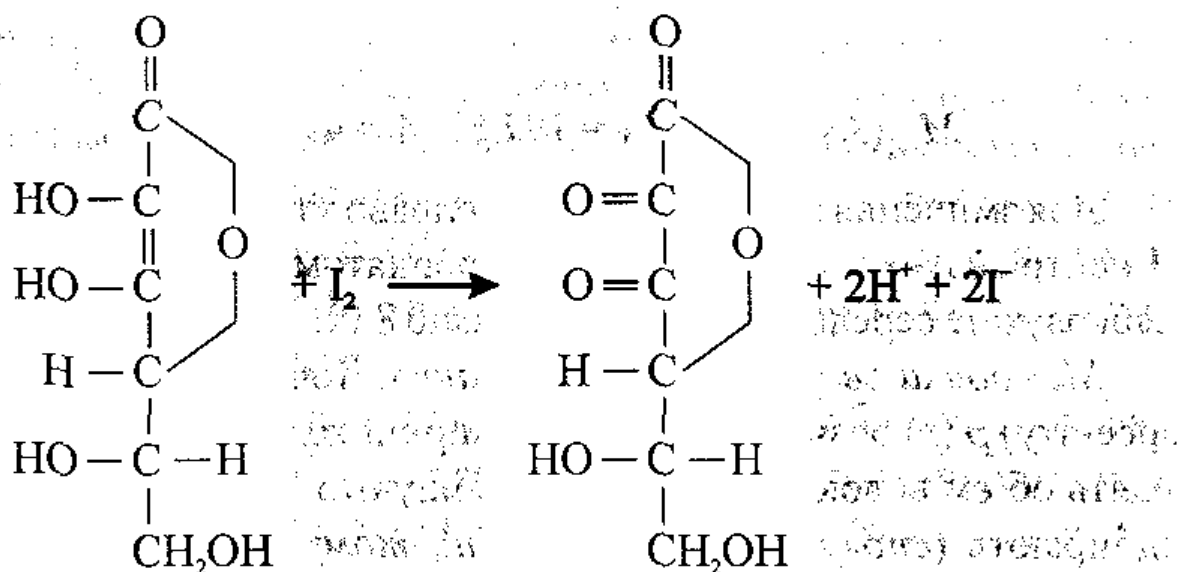
б) *Визначення аскорбінової кислоти (вітаміну С), Acidum ascorbinicum, C₆H₈O₆ (M = 176,12 г/моль).*

Визначення аскорбінової кислоти ґрунтується на окисненні її йодом до дегідроаскорбінової кислоти C₆H₆O₆ за рівнянням



$$M_{\text{екв}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = M/2 = 176,12: 2 = 88,06 \text{ г/моль.}$$

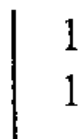
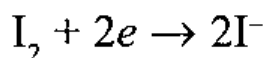
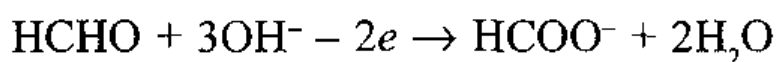
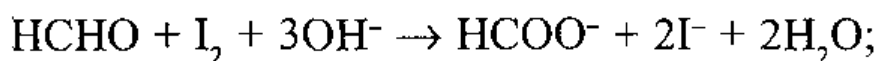
У структурному вигляді цю реакцію можна записати так:



Визначення проводять або методом *прямого титрування* робочим розчином йоду за наявності крохмалю до появи синього забарвлення, або методом *зворотного титрування* (див. визначення арсенітів).

в) *Визначення формальдегіду НСНО у формаліні (розчин з масовою часткою формальдегіду 40 %), Formaldehydum solutum 40 %, Formalinum, (M(НСНО) = 30,02 г/моль).*

Формальдегід окиснюється йодом у лужному середовищі до форміату натрію:

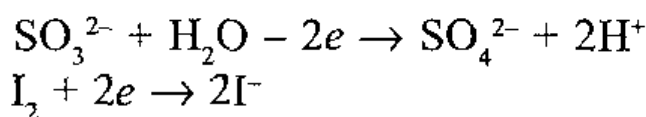
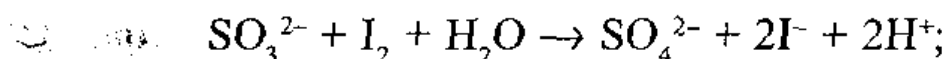


$$M_{\text{екв}}(\text{НСНО}) = M/2 = 30,02:2 = 15,01 \text{ г/моль.}$$

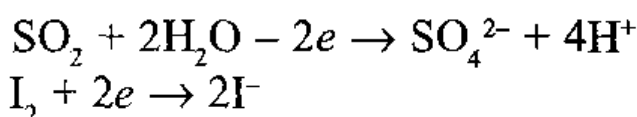
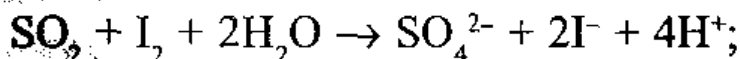
Щоб не утворювались побічні продукти (NaIO_3 , NaI , NaIO), для нейтралізації надлишку лугу додають сульфатну кислоту. Використовують методіку *зворотного титрування*. Хід обчислень аналогічний до визначення арсенітів.

г) *Визначення сульфур діоксиду в натрій сульфіті Na_2SO_3 ($M(\text{SO}_2) = 64,02$ г/моль).*

Йодометричне визначення сполук Сульфуру(IV) (сульфітів або сульфур діоксиду) ґрунтується на окисненні їх йодом у слабколужному середовищі, яке відбувається за реакціями:



або



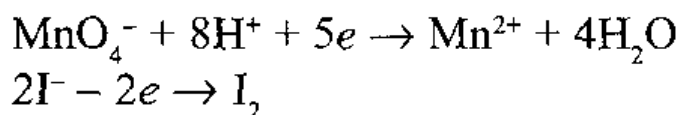
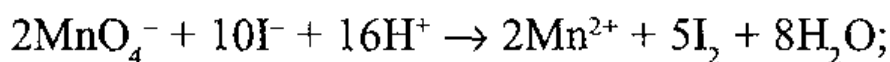
$$M_{\text{екв}}(\text{SO}_2) = M/2 = 64,02: 2 = 32,01 \text{ г/моль.}$$

Використовують методику *прямого титрування* розчином йоду за наявності крохмалю до появи синього забарвлення. Обчислення проводять за формулами (8.2–8.5).

2. Визначення окисників

а) *Визначення калій перманганату у препараті, Kalii permanganas, KMnO₄, (M = 158,04 г/моль).*

Визначення ґрунтується на відновленні перманганат-іонів йодид-іонами в кислому середовищі за рівнянням



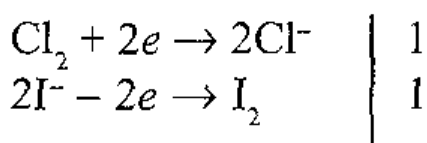
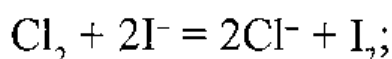
$$M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = M/5 = 158,04: 5 = 31,61 \text{ г/моль.}$$

Використовують методику *непрямого титрування*. Для цього відмірюють піпеткою точний об'єм розчину KMnO₄, підкислюють розчином сульфатної кислоти (розведення 1: 4), додають надлишок розчину калій йодиду і залишають у темному місці на 5 хвилин. Виділений йод, кількість якого еквівалентна вмісту окисника, титрують робочим розчином натрій тіосульфату за наявності крохмалю. Знаючи об'єм витраченого натрій тіосульфату і його концентрацію, обчислюють масову частку калій перманганату у досліджуваному препараті. Обчислення проводять за формулами (8.2–8.5).

б) *Визначення активного хлору у воді, Chlorum, Cl₂, (M = 70,92 г/моль).*

Згідно з вимогами наведених вище Державних санітарних правил і норм 2874–82 (див. окиснюваність води), концентрація вільного залишкового хлору у воді після хлорування має становити не більше 0,3–0,5 мг/дм³.

Визначення ґрунтується на взаємодії хлору з йодид-іонами, яка відбувається кількісно:

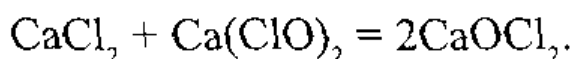


$$M_{\text{екв}}(\text{Cl}_2) = M/2 = 70,92:2 = 35,456 \text{ г/моль.}$$

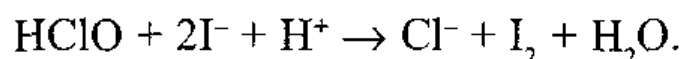
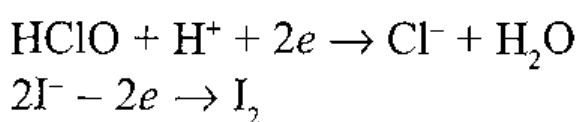
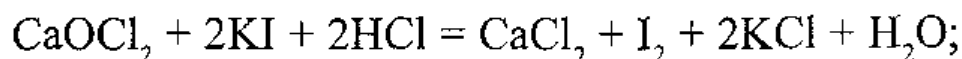
Методика *непрямого титрування* (див. визначення KMnO_4). Хід обчислень наведений вище (див. формули 8.2–8.5).

в) *Визначення активного Хлору у хлорному вапні, Calcaria chlorata, Calcii hypochloris crudus, 3Ca(Cl)OCl·Ca(OH)₂·nH₂O.*

Хлорне вапно, яке добувають взаємодією хлору з надлишком гашеного вапна, є сумішшю кальцій хлориду CaCl_2 та кальцій гіпохлориту $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, яку можна зобразити як CaOCl_2 :



При взаємодії хлорного вапна CaOCl_2 з калій йодидом у кислому середовищі відбувається реакція:



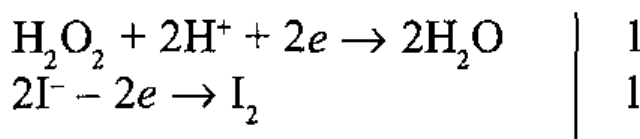
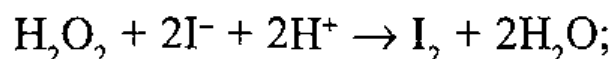
$$M_{\text{екв}}(\text{Cl}_2) = M/2 = 70,92:2 = 35,456 \text{ г/моль.}$$

Методика *непрямого титрування*. Йод, що виділився в еквівалентній до вмісту активного Хлору у хлорному вапні кількості, титрують

за наявності крохмалю розчином натрій тіосульфату. Хід обчислень наведений вище (формули 8.2–8.5).

г) *Визначення гідроген пероксиду, Solutio Hydrogenii peroxydati diluta, H₂O₂, (M = 34,02 г/моль).*

Визначення ґрунтується на окисненні гідроген пероксидом йодид-іонів у кислому середовищі за рівнянням

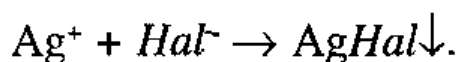


$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = M/2 = 34,02: 2 = 17,01 \text{ г/моль.}$$

Методика *непрямого титрування* (див. визначення KMnO_4). Хід обчислень наведений вище (формули 8.2–8.5).

8.5.4. Метод осадження

Теоретичні основи методу. Це титриметричний метод аналізу, який ґрунтується на кількісному осадженні з досліджуваного розчину певних йонів. Найчастіше застосовують *аргентометрію*, яка дає можливість кількісно визначати галогенід-іони (Hal^-) (хлориди, броміди, йодиди) та тіоціанати (SCN^-) шляхом титрування розчином аргентум нітрату за схемою



Методи осадження були розроблені раніше за інші об'ємно-аналітичні методи. На початку XIX ст. Гей-Люссак уперше запропонував для кількісних визначень реакцію між йонами Ag^+ і Cl^- , що супроводжується утворенням малорозчинної сполуки AgCl .

Нині аргентометрію використовують у практиці клінічних лабораторій для визначення хлоридів у біологічних рідинах (кров, сеча, шлунковий сік), для аналізу питної води.

Розглянемо суть аргентометричного титрування на прикладі визначення хлоридів. У процесі титрування робочим розчином аргентум нітрату

хлорид-іони осаджуються і їх концентрація в розчині зменшується. У точці еквівалентності концентрація йонів Ag^+ і Cl^- є однаковою. Далі у процесі титрування в розчині з'являється надлишок йонів Ag^+ . Крива аргентометричного титрування, яка наведена на рис. 8.6, нагадує криву нейтралізації.

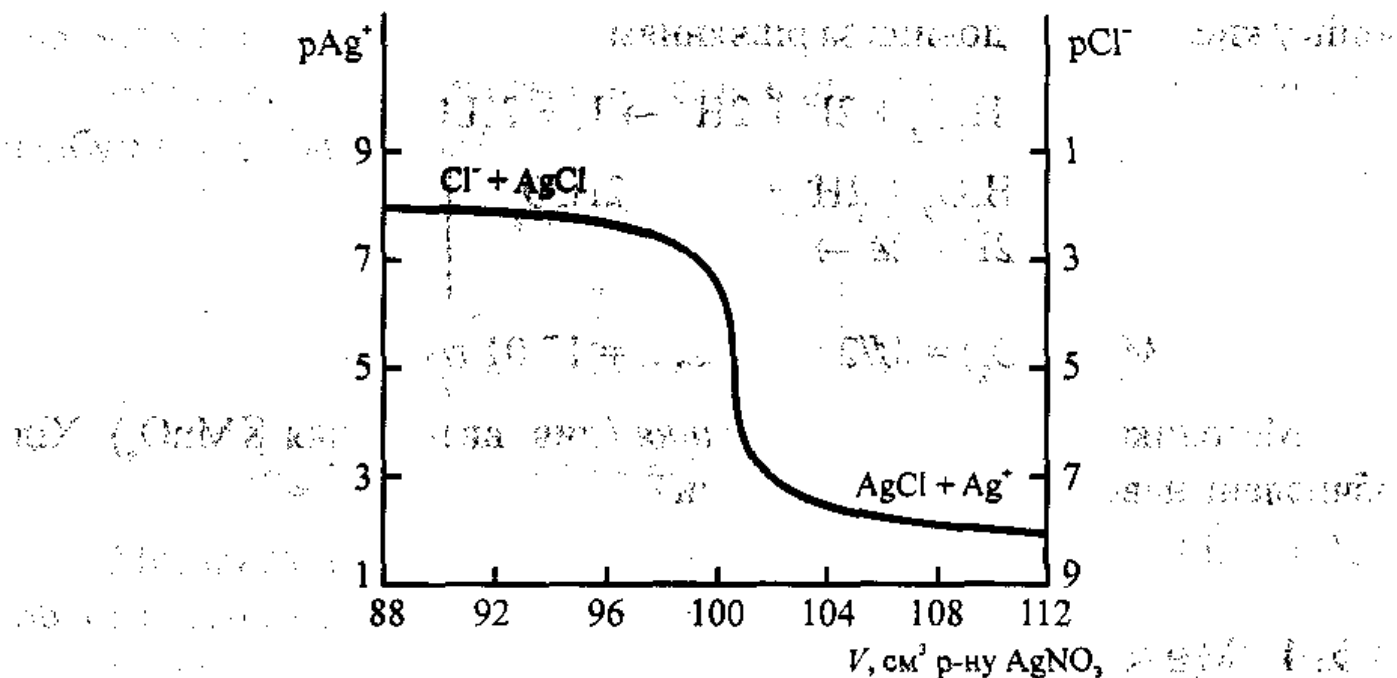


Рис. 8.8. Крива титрування хлорид-іонів йонами Аргентуму

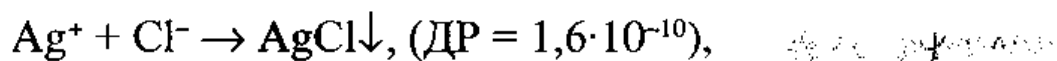
Аргентометричне титрування можна проводити двома способами: а) прямого титрування (методи Мора і Фаянса); б) зворотного титрування (метод Фольгарда).

У першому випадку кінець реакції осадження визначають за допомогою калій хромату (метод Мора) або адсорбційних індикаторів (метод Фаянса).

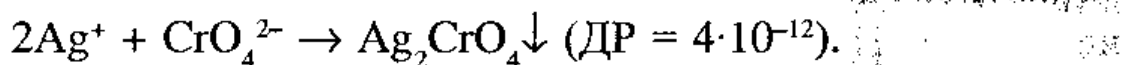
При зворотному титруванні надлишок аргентум нітрату титрують амоній тіоціанатом (або калій тіоціанатом) за наявності індикатора – йонів Феруму(III).

Отже, робочими розчинами в аргентометрії є розчини аргентум нітрату і амоній (калій) тіоціанату.

Визначення хлоридів методом Мора проводять за наявності хромат-іонів CrO_4^{2-} , які виконують роль індикатора. У процесі додавання розчину AgNO_3 до розчину, що містить хлорид-іони, спочатку випадає білий осад AgCl :



а потім цеглясто-червоний осад Ag_2CrO_4 :



Оскільки утворені малорозчинні електроліти відрізняються за складом (перший – бінарний, а другий – тринарний), то у процесі їх дисоціації утворюється різне число йонів Ag^+ , концентрацію яких у насиченому розчині можна обчислити за величиною ДР (див. табл. 4.6) за формулами (табл. 4.7). Концентрація йонів Ag^+ у насиченому розчині AgCl дорівнює $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а Ag_2CrO_4 – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Отже, концентрація йонів Аргентуму є більшою у насиченому розчині аргентум хромату, ніж аргентум хлориду. Тому при додаванні йонів Аргентуму до суміші, що містить хлорид- і хромат-іони, спочатку осаджуються хлорид-іони. Лише тоді, коли усі хлорид-іони будуть осаджені з розчину, почне утворюватись цеглясто-червоний осад аргентум хромату. Поява останнього свідчить про кінцеву точку титрування.

Знаючи об'єм доданого титрованого розчину аргентум нітрату і його молярну концентрацію еквівалента, можемо обчислити вміст йонів Хлору в досліджуваному розчині на основі того, що 1 моль йонів Cl^- еквівалентний 1 моль йонів Ag^+ .

Титрування за методом Мора слід проводити у нейтральному середовищі за кімнатної температури. У кислому або лужному середовищі можливі побічні процеси, які призводять до збільшення похибки титрування.

У процесі кількісного визначення галогенідних солей (титрований розчин AgNO_3) або солей Аргентуму (титрований розчин NaCl) слід бюретку наповнювати розчином AgNO_3 і додавати його краплями до розчину галогенід-іонів за наявності калій хромату. Тільки за такої послідовності спостерігатиметься різка зміна забарвлення у кінцевій точці титрування.

Для титрування використовують розчин AgNO_3 з концентрацією 0,05–0,1 моль-екв/дм³, титр якого встановлюють за вихідною речовиною – перекристалізованим натрій хлоридом або калій хлоридом. Зберігають розчин AgNO_3 у посуді з темного скла.

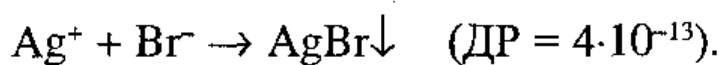
Метод Фаянса ґрунтується на тому, що для встановлення кінця титрування застосовують *адсорбційні індикатори* (еозин, флуоресцеїн,

дихлорфлуоресцеїн). Суть їх дії полягає в тому, що до точки еквівалентності частинки осаду $AgHal$ (де Hal – галогенід-іони) заряджені від'ємно за рахунок адсорбції йонів Hal^- ; у точці еквівалентності вони електро нейтральні. Після досягнення кінця реакції (за малого надлишку йонів Ag^+) частинки осаду набувають позитивного заряду. Вони адсорбують аніони індикатора, в результаті чого змінюється забарвлення. Таким чином, адсорбційні індикатори є фактично індикаторами на йони Ag^+ , які адсорбовані на поверхні колоїдних частинок галогенідів Аргентуму.

Зазначимо, що на практиці визначення хлоридів проводять за наявності індикаторів флуоресцеїну або дихлорфлуоресцеїну (у точці еквівалентності жовто-зелене забарвлення змінюється на червоно-рожеве), а при титруванні бромідів, йодидів і роданідів звичайно використовують еозин (у точці еквівалентності рожеве забарвлення розчину стає червоно-фіолетовим).

Метод зворотного титрування за Фольгардом (тіоціанатометрія). У цьому методі застосовують два робочі розчини: аргентум нітрату $AgNO_3$ і амоній (або калій) тіоціанату NH_4SCN ($KSCN$). Індикатором є йони Fe^{3+} , які вводять у досліджуваний розчин у вигляді ферум(III) нітрату $Fe(NO_3)_3$, або ферум-амонійного галуни $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

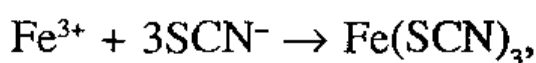
Суть методу полягає у тому, що до аналізованого розчину галогенідної солі $MeHal$, наприклад, броміду, додають надлишок титрованого розчину $AgNO_3$. Частина йонів Аргентуму витрачається на осадження йонів Брому:



Аргентум нітрат, що не вступив у реакцію, титрують робочим розчином NH_4SCN за наявності йонів Fe^{3+} . При цьому утворюється білий осад $AgSCN$:



Зайва крапля амоній тіоціанату спричинить появу рожевого забарвлення розчину внаслідок утворення комплексу $Fe(SCN)_3$ криваво-червоного кольору:



що свідчить про кінець титрування.

Для запобігання гідролізу солі Феруму(III) титрування ведуть у середовищі нітратної кислоти при рН приблизно 1,0. У нейтральному середовищі утворений продукт гідролізу – основна сіль Феруму(III) коричневого кольору – ускладнювала б виявлення кінцевої точки титрування.

Знаючи об'єм титрованого розчину NH_4SCN і його концентрацію, обчислюють кількість речовини (моль) AgNO_3 , що не прореагувала. За різницею між початковою кількістю речовини AgNO_3 , взятої у надлишку, і кількістю речовини AgNO_3 , що не прореагувала, обчислюють кількість речовини AgNO_3 , що прореагувала з бромід-іонами досліджуваного розчину. Оскільки 1 моль бромід-іонів еквівалентний 1 моль AgNO_3 , можна обчислити масу бромід-іонів в аналізованому розчині.

Приклади визначень методом аргентометрії

1. Визначення натрій хлориду в сечі методом Мора

Сеча, у якій необхідно визначити вміст натрій хлориду, не має містити білків. За наявності останніх сечу кип'яють, підкисливши ацетатною кислотою. У нормі в добовій сечі є 10–15 г натрій хлориду.

Методика визначення. У колбу місткістю 100 cm^3 відмірюють кількісно 10 cm^3 сечі, додають розчину NaOH з концентрацією 0,1 моль-екв/ dm^3 до нейтральної реакції на лакмус і розводять дистильованою водою до об'єму 40–50 cm^3 . Додають 0,5 cm^3 розчину з масовою часткою калій хромату K_2CrO_4 5 % і титрують робочим розчином AgNO_3 до утворення цеглясто-червоного забарвлення.

Знаючи об'єм доданого титрованого розчину AgNO_3 і його молярну концентрацію еквівалента, обчислюють вміст натрій хлориду у досліджуваній сечі.

Приклад 7. На титрування 10 cm^3 сечі (V_x) витрачено 15,1 cm^3 розчину AgNO_3 (V_T) з концентрацією 0,0987 моль-екв/ dm^3 (C_T). Обчислити вміст NaCl в грамах у добовому об'ємі сечі (1500 cm^3).

Обчислення.

1. Обчислюємо молярну концентрацію еквівалента розчину NaCl за формулою (8.2):

$$C_x = \frac{15,1 \cdot 0,0987}{10} = 0,1490 \text{ (моль-екв/дм}^3\text{)}.$$

2. Знаходимо масу NaCl у 10 см^3 сечі (формула 8.4); $M_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ г/моль}$:

$$m = 0,1490 \cdot 58,45 \cdot 0,010 = 0,0871 \text{ (г)}.$$

3. Знаючи загальний добовий об'єм сечі (1500 см^3), визначаємо вміст в ньому NaCl:

$$m = \frac{0,0871}{10} \cdot 1500 = 13,065 \text{ (г)}.$$

Відповідь: у добовому об'ємі сечі міститься $13,065 \text{ г}$ натрій хлориду.

2. Визначення натрій хлориду в сечі методом Фольгарда

Відмірюють 10 см^3 сечі ($V_x, \text{ см}^3$) у мірну колбу місткістю 100 см^3 ($V_1, \text{ см}^3$), додають близько 2 см^3 розчину ферум-амонійного галуну, точний об'єм (25 см^3) титрованого розчину AgNO_3 ($V_2, \text{ см}^3$) з концентрацією C_2 (моль-екв/дм³). Доводять об'єм рідини у мірній колбі до мітки і добре перемішують. Утворений осад фільтрують крізь сухий фільтр у чисту і суху колбу.

Відбирають 50 см^3 фільтрату у колбу і надлишок AgNO_3 титрують розчином NH_4SCN з концентрацією C_3 (моль-екв/дм³) до появи червоного забарвлення. Якщо на титрування витрачено V_3 (см^3) розчину NH_4SCN , то різниця ($V_2 - V_3$) відповідає кількості AgCl , що утворився в 10 см^3 досліджуваної сечі, тобто кількості NaCl.

Приклад 8. До 10 см^3 сечі ($V_x, \text{ см}^3$) додали 25 см^3 розчину AgNO_3 ($V_2, \text{ см}^3$) з концентрацією $0,0987$ моль-екв/дм³ ($C_2, \text{ моль-екв/дм}^3$). На зворотне титрування надлишку AgNO_3 у 50 см^3 фільтрату (що відповідає 5 см^3 сечі) витрачено $4,9 \text{ см}^3$ розчину NH_4SCN ($V_3, \text{ см}^3$) з концентрацією $0,0997$ моль-екв/дм³ ($C_3, \text{ моль-екв/дм}^3$). Обчислити вміст NaCl у добовій сечі об'ємом 1500 см^3 .

Обчислення.

1. Обчислюємо об'єм розчину амоній тіоціанату, витраченого на титрування 100 см^3 фільтрату, тобто на 10 см^3 сечі:

$$V(\text{NH}_4\text{SCN}) = 4,9 \cdot 2 = 9,8 \text{ (см}^3\text{)}.$$

2. Обчислюємо молярну концентрацію еквівалента розчину NaCl за формулою (8.7):

$$C_x = \frac{(C_2V_2 - C_3V_3)}{V_x} = \frac{0,0987 \cdot 25 - 0,0997 \cdot 9,8}{10} =$$

$$= \frac{2,4675 - 0,9771}{10} = 0,1490 \text{ (моль-екв/л).}$$

3. Знаходимо масу NaCl у 100 см³ розчину, що відповідає 10 см³ сечі, за формулою (8.4); $M_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = 58,45$ г/моль:

$$m = 0,1490 \cdot 58,45 \cdot 0,010 = 0,0871 \text{ (г).}$$

4. Знаючи загальний добовий об'єм сечі 1500 см³, обчислюємо вміст у ньому NaCl (г):

$$m = \frac{0,0871}{10} 1500 = 13,065 \text{ (г).}$$

Відповідь: у добовому об'ємі сечі міститься 13,065 г натрій хлориду.

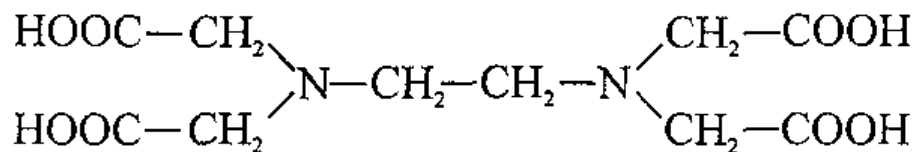
8.5.5. Комплексонометричне титрування

Теоретичні основи методу. У практиці клінічних, заводських і науково-дослідних лабораторій широко застосовують титриметричні методи аналізу, які ґрунтуються на реакції комплексоутворення катіонів металів з особливими органічними реактивами, які називають *комплексонами*.

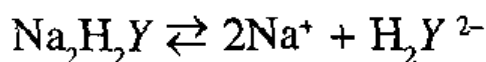
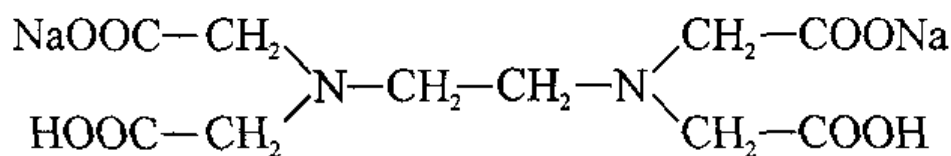
Комплексони (поліамінокислоти) вперше були запропоновані 1945 року швейцарським вченим Г. Шварценбахом з метою усунення твердості води. Він використав також новий тип індикаторів – металіндикатори, які реагують на зміну концентрації катіонів металу в розчині, подібно до того, як кислотно-основні індикатори реагують на зміну концентрації йонів Гідрогену.

Комплексони – це складні органічні полідентатні ліганди (є донорами двох або більше електронних пар, що належать різним атомам однієї і тієї самої молекули), які здатні утворювати з катіонами різних металів у стехіометричному співвідношенні 1:1 міцні і добре розчинні у воді внутрішньокомплексні сполуки – *хелати*. Комплексони є похідними амінополікарбонічних кислот, серед яких найбільше значення мають:

а) етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА, комплексон II) (див. розділ 2. 7):



б) динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (Na_2 -ЕДТА, натрій едетат, комплексон III, трилон Б, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$):

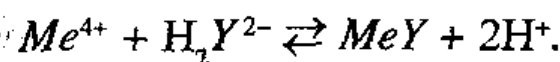
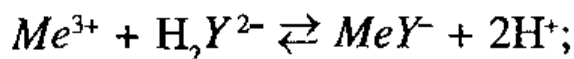
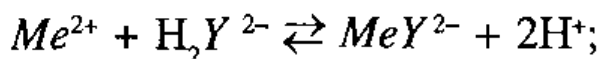


Вказані сполуки поряд із карбоксильними групами ($-\text{COOH}$) містять амінний Нітроген ($>\text{N}-$). Тому внутрішньоконплексні сполуки комплексонів утворюються за рахунок заміщення активних атомів Гідрогену карбоксильних груп йонами металу-конплексоутворювача Me^{n+} (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) та взаємодії їх з атомами Нітрогену за донорно-акцепторним механізмом.

Динатрієва сіль ЕДТА є шестидентатним лігандом, що містить два атоми Нітрогену і вісім атомів Оксигену з неподільними парами електронів, чотири з яких беруть участь в утворенні з катіонами металів стійких конплексів. Їх структура зображена у розділі 2.7.

Характерно, що натрій едетат утворює стійкі конплекси з катіонами металів у мольному співвідношенні 1:1 незалежно від валентності металу. Найбільшу стійкість мають конплекси чотиривалентних катіонів (навіть у розчинах з рН менше 1), а конплекси з катіонами двовалентних металів стійкі у лужному середовищі.

Схематично процес взаємодії дво-, три- і чотиризарядних катіонів з конплексоном III виражають такими йонними рівняннями:

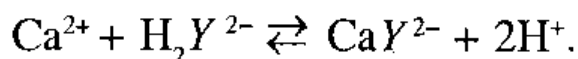


Утворені хелатні комплекси настільки міцні, що звичайними якісними реакціями неможливо виявити наявність катіонів металів у розчинах.

Повнота зв'язування трилону Б різними катіонами залежить від кислотності середовища. Так, катіони лужноземельних металів повністю зв'язуються у лужному середовищі, а тривалентні катіони – лише при низьких значеннях рН. Для створення відповідного рН середовища додають різні буферні розчини (амонійний або ацетатний), натрій гідроксид, амоніак або гексаметилентетрамін.

Найбільше значення в аналітичній практиці має здатність комплексонів зв'язувати катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , які практично не утворюють комплексів з іншими реагентами.

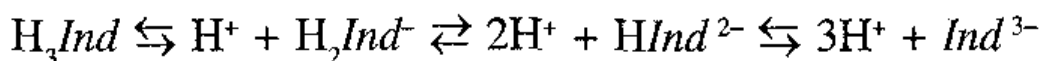
Утворення хелату трилону Б з йонами Кальцію можна зобразити рівнянням:



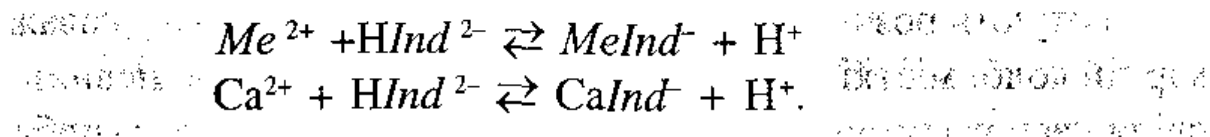
Отже, *комплексометричне титрування* – це метод кількісного визначення катіонів металів з використанням робочого титрованого розчину натрій едетату (трилону Б).

Для приготування робочого розчину комплексону III використовують дигідрат динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,25$ г/моль). Титр і точну молярну концентрацію еквівалента робочого розчину встановлюють за допомогою розчинів MgSO_4 , CaCl_2 або ZnCl_2 точно відомої концентрації.

Для визначення точки еквівалентності використовують так звані *металіндикатори* – протравний чорний, мурексид, хром темно-синій, кальконкарбонова кислота, ксиленоловий оранжевий та ін. Це органічні барвники, які дисоціюють у розчині за схемою:

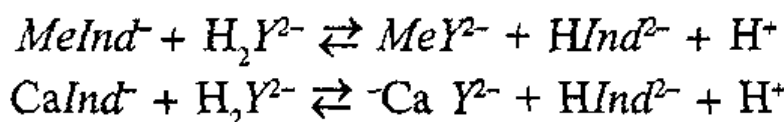


і утворюють з катіонами металу забарвлені комплексні сполуки:



Комплекс MeInd^- має інше забарвлення (звичайно винно-червоне), ніж вільний індикатор H_3Ind (зеленувато-синє) і характеризується меншою стійкістю порівняно з комплексом йона металу з трилоном Б.

Тому при титруванні натрій едетатом забарвлений проміжний комплекс $MeInd^+$ поступово розкладається внаслідок утворення значно міцнішого хелату катіона металу з комплексоном MeY^{2-} за схемою:



і забарвлення розчину змінюється. У точці еквівалентності, коли всі катіони металу зв'язані трилоном Б, розчин набуває забарвлення незв'язаного індикатора.

У комплексонометрії, як і в інших титриметричних методах, застосовують пряме і зворотне титрування.

При *прямому титруванні* до певного об'єму досліджуваного розчину додають буферну суміш з необхідним значенням рН і кілька крапель металіндикатора. Утворений забарвлений розчин повільно титрують з бюретки робочим розчином трилону Б до зміни забарвлення.

При *зворотному титруванні* до певного об'єму аналізованого розчину додають у надлишку точний об'єм титрованого розчину трилону Б. Трилон Б, що не прореагував, титрують при певному значенні рН і за наявності відповідного металіндикатора робочими розчинами солей Цинку, Магнію або Пльомбуму.

Приклади визначень методом комплексонометричного титрування

Методом комплексонометрії визначають вміст катіонів багатьох металів (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} та ін.) у лікарських препаратах, біологічних рідинах і тканинах організму, йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} у питній воді, катіонів важких металів у різних об'єктах.

1. Визначення вмісту йонів Кальцію в досліджуваному препараті

Готують розчин солі Кальцію, розчинивши точну наважку p (г) у мірній колбі місткістю V (cm^3). Відбирають піпеткою певний об'єм досліджуваного розчину солі Кальцію (V_1 , cm^3) у конічну колбу, додають 5–10 cm^3 амонійного буферного розчину, 2–3 краплі протравного чорного Т і повільно титрують за постійного перемішування робочим розчином трилону Б з концентрацією C_t (моль-екв/дм³) до зміни забарвлення від

винно-червоного до зеленувато-синього. Титрування повторюють тричі і для обчислень беруть середнє значення об'єму витраченого розчину трилону Б (V_T , см³).

Обчислюють масову частку йонів Кальцію у технічному препараті за формулою (8.8):

$$\omega(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C_T V_T M_{\text{екв}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V}{V_1 \cdot \rho \cdot 10}, \%$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{M}{2} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль.}$$

2. Визначення загальної твердості води у санітарно-гігієнічних лабораторіях

До певного точного об'єму (25–50 см³) водопровідної води (V , см³) додають 50 см³ дистильованої води, 5 см³ амонійного буферного розчину з рН 10,0, кілька кристалів індикаторної суміші протравного чорного Т і повільно титрують з бюретки робочим розчином трилону Б з концентрацією C_T (моль-екв/дм³) до зміни забарвлення від винно-червоного до зеленувато-синього. Титрування повторюють тричі і визначають середнє значення об'єму витраченого розчину трилону Б (V_T , см³).

Обчислюють загальну твердість води (ммоль-екв/дм³) за формулою (8.10):

$$T_{\text{заг}} = \frac{C_T V_T \cdot 1000}{V}$$

Приклад 9. Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 25 см³ водопровідної води витрачено 3,6 см³ розчину трилону Б з концентрацією 0,05 моль-екв/дм³.

$$T_{\text{заг}} = \frac{3,6 \cdot 0,05 \cdot 1000}{25} \approx 7,2 \text{ (ммоль-екв/дм}^3\text{)}.$$

Висновок: вода середньої твердості, оскільки її загальна твердість знаходиться в межах 4–8 ммоль-екв/дм³.

Контрольні запитання та завдання

1. Як класифікують методи якісного аналізу за величиною наважки; за способом їх проведення?
2. Які аналітичні реакції називають якісними, специфічними, груповими та яка їх особливість? Що таке фармакопейні реакції? Яким вимогам вони відповідають?
3. Що таке чутливість якісної реакції, відкриваний мінімум і мінімальне розведення? Чим характеризують чутливість реакції?
4. Чому йони лужних і лужноземельних елементів можна легко виявити за забарвленням полум'я? Як пояснюють це явище?
5. За допомогою яких реакцій можна виявити в розчині йони K^+ , Na^+ і Ca^{2+} у крові, а також йони Mg^{2+} , Fe^{2+} та Fe^{3+} ?
6. За допомогою яких реакцій можна відрізнити катіони Mn^{2+} і Cr^{3+} від аніонів MnO_4^- і CrO_4^{2-} ?
7. Яка реакція дозволяє виявити галогенід-іони у розчині і відрізнити їх між собою?
8. Яку реакцію можна використати для виявлення йонів Плюмбуму(II) у стічній воді?
9. Складіть рівняння реакцій комплексоутворення, які використовують для відкриття йонів Купруму(II), Цинку та Хрому(III).
10. Напишіть окисно-відновні реакції, які використовують для відкриття йонів Fe^{2+} , Cr^{3+} та Mn^{2+} . Вкажіть умови їх перебігу.
11. У чому суть титриметричного аналізу? Що таке титровані розчини і якими методами їх готують? Які вимоги ставляться до вихідних речовин?
12. На чому ґрунтується метод нейтралізації? Що таке реакція нейтралізації? Як зв'язані між собою реакції нейтралізації та гідролізу? Які речовини можна кількісно визначати методом нейтралізації?
13. Що таке індикатори, інтервал переходу індикатора і показник титрування?
14. Що таке крива титрування? Яке співвідношення між точкою нейтральності і точкою еквівалентності?
15. На чому ґрунтуються методи оксидиметрії та як їх поділяють?

16. Який робочий розчин та індикатор застосовують у методі перманганометрії? Які речовини визначають кількісно цим методом?
17. Що таке йодометрія і для чого використовують цей метод? Які робочі розчини та індикатор застосовують у методі йодометрії? Особливості застосування індикатора.
18. Які методики застосовують у методі йодометрії? У чому суть прямого, зворотного та непрямого титрувань? Як обчислити масовий вміст у відсотках чистої речовини у препараті за результатами титрувань?
19. Що таке метод осадження? Які існують різновиди аргентометрії? Які речовини визначають аргентометричним методом? Які індикатори застосовують у методі аргентометрії та який принцип їх дії?
20. У чому суть комплексонометричного титрування і для чого його використовують? Які індикатори застосовують у цьому методі?
21. Опишіть методику комплексонометричного визначення загальної твердості води.

Розділ 9

ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА БІОЕНЕРГЕТИКИ

9.1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА - ТЕОРЕТИЧНА ОСНОВА ВИВЧЕННЯ ОБМІНУ РЕЧОВИН ТА ЕНЕРГІЇ У ЖИВОМУ ОРГАНІЗМІ

Обмін речовин (метаболізм) у живому організмі нерозривно пов'язаний із супровідним процесом – обміном енергії. Обмін речовин та енергії – найхарактерніша ознака життя; з його припиненням зупиняється й життя. Організми засвоюють речовини, що надходять до них з навколишнього середовища (головним чином з їжею), змінюють їх хімічний склад, синтезують нові сполуки, які витрачаються на створення і оновлення елементів тканин та акумулювання великих запасів хімічної енергії. Сукупність цих процесів називають *асиміляцією*, або *анаболізмом*.

Впродовж усього життя, одночасно з асиміляцією, безперервно відбувається протилежний процес – *дисиміляція*, або *катаболізм*, який полягає у розкладанні складних хімічних сполук та виділенні енергії. Під час старіння організму процеси дисиміляції починають домінувати і запас потенціальної енергії в організмі поступово зменшується.

Хімічна термодинаміка – це розділ фізичної хімії, у якому вивчаються перетворення енергії в хімічних процесах та енергетичні характеристики речовин. Хімічна термодинаміка дає змогу заздалегідь передбачити ймовірність, спрямованість та межі перебігу хімічної реакції, умови хімічної рівноваги, визначити тепловий ефект хімічної реакції, енергію утворення зв'язків тощо. Тісний взаємозв'язок між перетвореннями одних видів матерії в інші та енергетичними ефектами, що

супроводжують ці перетворення, характерний практично для всіх процесів, які відбуваються у природі, зокрема й для живих організмів.

У наш час термодинамічний метод дослідження є одним з найбільш надійних і ефективних методів вивчення обміну речовин та енергії, що відбувається в живих організмах.

9.2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ОЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

У хімічній термодинаміці використовують такі поняття.

Термодинамічна система – це тіло або сукупність тіл, які перебувають у взаємодії та відокремлені від навколишнього середовища реальною або уявною поверхнею поділу. Залежно від здатності системи обмінюватися з навколишнім середовищем енергією та речовиною розрізняють такі типи систем:

- *ізолювана* – це така система, яка не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією;
- *закрита* – це система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією і не обмінюється речовиною;
- *відкрита* – це система, яка обмінюється з навколишнім середовищем як енергією, так і речовиною.

Система може бути *гомогенною* та *гетерогенною*. Гомогенна система складається з однієї фази, а гетерогенна – з кількох фаз (наприклад, лід – вода, вода – толуен тощо).

Фаза – це частина гетерогенної системи, яка відокремлена поверхнями поділу і має в будь-якому макроскопічному об'ємі однакові фізичні та хімічні властивості.

Стан системи визначається сукупністю властивостей, якими вона володіє у даний момент і характеризується певними значеннями цих властивостей, або параметрами.

Усі параметри системи поділяють на дві групи. До першої належать параметри, які визначають властивості, що залежать від розмірів системи – *екстенсивні властивості* (об'єм V , маса m , теплоємність C).

Друга група параметрів визначає властивості, що не залежать від розмірів системи – *інтенсивні властивості* (температура T , тиск p , концентрація C , потенціал μ).

Сукупність термодинамічних параметрів визначає термодинамічний стан системи. Якщо термодинамічні параметри з часом самочинно не змінюються, то система перебуває у *стані рівноваги*, а параметри, за яких спостерігається такий стан, називають *рівноважними*.

Рівняння, що встановлює функціональну залежність між величинами параметрів, які визначають стан системи, називають *рівнянням стану*. Якщо рівняння стану системи відоме, то для опису системи не обов'язково знати числові значення усіх її параметрів. Так, рівняння Менделєєва – Клапейрона $pV = \nu RT$ є рівнянням стану ідеального газу. Із нього випливає, що для визначення стану ідеального газу достатньо знати числові значення будь-яких трьох із чотирьох величин – p , V , ν , T .

Властивості, величини яких при переході системи з одного стану в інший залежать тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежать від шляху переходу, називають *функціями стану*. До них належать тиск, об'єм, температура системи тощо. Нехай маса ідеального газу в стані 1 характеризується величинами p_1 і V_1 . Якщо після деяких перетворень цей газ досягає кінцевого стану рівноваги 2, при якому тиск та об'єм відповідно дорівнюють p_2 і V_2 , то функція pV послідовно набуває значень p_1V_1 і p_2V_2 , які залежать тільки від значень параметрів p і V у станах 1 та 2. Отже, pV – функція стану, а різниця $p_1V_1 - p_2V_2$ не залежить від способу переходу зі стану 1 у стан 2.

Перехід системи з одного стану в інший називають *процесом*. У термодинаміці розрізняють такі види процесів:

– *круговий* – це процес, внаслідок перебігу якого система повертається до вихідного стану. Після його завершення зміни будь-якої функції стану системи дорівнюють нулю;

– *ізотермічний* – це процес, який відбувається за сталої температури ($T = \text{const}$);

– *ізобарний* – це процес, який відбувається за сталого тиску ($p = \text{const}$);

– *ізохорний* – це процес, під час перебігу якого об'єм системи залишається постійним ($V = \text{const}$).;

– *адіабатний* – це процес, що відбувається без обміну тепла з навколишнім середовищем, тобто система не одержує тепла ззовні і не віддає його навколишньому середовищу ($\Delta Q = 0$).

Крім того, розрізняють *оборотні* та *необоротні* процеси. Процеси, які можна здійснити у зворотному напрямку через ті ж проміжні стани без будь-яких змін у системі та в навколишньому середовищі, називають *оборотними*. Вони відбуваються з нескінченно малими швидкостями, тому на практиці нездійсненні, оскільки тривалість такого перетворення повинна бути нескінченно великою.

Якщо під час перебігу процесу у зворотному напрямку в навколишньому середовищі або в системі відбуваються зміни, такий процес називають *необоротним*. Його можна реалізувати у зворотному напрямку тільки при застосуванні зовнішніх дій. Необоротні процеси звичайно відбуваються самочинно лише в одному напрямку – наближення до рівноважного стану – і припиняються, коли такий стан буде досягнутий.

Основною властивістю матерії є перебування її у постійному русі. Форми руху матерії визначаються рівнем її організації і можуть бути різними. Мірою руху та взаємодії матеріальних систем є *енергія*, як невід’ємна властивість системи. Розрізняють кінетичну енергію (енергію руху) і потенціальну, або енергію положення та взаємодії частинок системи.

Повна енергія системи складається з кінетичної та потенціальної енергій як цілого та її внутрішньої енергії.

Внутрішня енергія системи U – це загальний запас енергії, що складається з кінетичної енергії руху її складових частин (молекул, атомів, йонів, елементарних частинок тощо) та потенціальної енергії їх взаємодії без урахування кінетичної енергії системи в цілому та потенціальної енергії її положення. Величина внутрішньої енергії залежить від природи тіла, його маси, хімічного складу та параметрів, які зумовлюють стан системи – тиску, об’єму, температури.

Внутрішня енергія, віднесена до одного моля речовини, є функцією системи, її називають *молярною внутрішньою енергією* і вимірюють у джоулях на моль (Дж/моль). Абсолютну величину внутрішньої енергії визначити неможливо, тому що не можна перевести систему в стан, за яким величина внутрішньої енергії дорівнює нулю. Але для термодинамічного аналізу достатньо знати лише зміну внутрішньої енергії ΔU , яка

дорівнює різниці величин внутрішньої енергії системи в кінцевому U_k і початковому U_p станах:

$$\Delta U = U_k - U_p \quad (9.1)$$

Процеси, що відбуваються без обміну енергії з зовнішнім середовищем, супроводжуються зміною внутрішньої енергії. Коли система під дією сили виконує роботу, її енергія поступово зменшується. Зміна внутрішньої енергії може бути додатною або від'ємною. У першому випадку це відповідає збільшенню внутрішньої енергії системи, в другому – зменшенню.

У термодинаміці поряд з внутрішньою енергією широко використовують таку термодинамічну функцію, як ентальпія H .

Ентальпія – це енергія, якою володіє система за сталого тиску; вона чисельно дорівнює сумі внутрішньої енергії U і добутку об'єму речовини на зовнішній тиск pV :

$$H = U + pV \quad (9.2)$$

Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану. Її зміна не залежить від шляху процесу, а залежить лише від початкового та кінцевого стану. Ця функція має велике значення в хімії, оскільки передача тепла хімічної реакції відбувається за сталого тиску, наприклад, реакція у відкритій посудині. Отже, для хімічних реакцій важливо знати зміну ентальпії ΔH , яку визначають за рівнянням

$$\Delta H = H_k - H_p \quad (9.3)$$

Величину ΔH , як і ΔU , виражають у Дж/моль і вважають додатною, якщо під час перебігу процесу ентальпія збільшується.

Передача енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки відбувається у вигляді роботи A і теплоти Q .

Робота (A) – це упорядкована форма передачі енергії, внаслідок чого система розвиває спрямовану силу і виконує роботу над іншою системою, до якої ця сила прикладена. Роботу, яку виконує система над навколишнім середовищем, вважають додатною $A > 0$ ($+A$), а роботу, яка виконується над системою, – від'ємною $A < 0$ ($-A$).

Форму передачі енергії від однієї системи до іншої внаслідок неупорядкованого руху молекул називають *теплотою*. Її позначають символом Q і так само, як роботу, вимірюють у джоулях (Дж).

За міжнародною конвенцією у класичній термодинаміці *додатною теплотою* умовно називають кількість теплоти, яку система одержує від навколишнього середовища, а *від'ємною* – кількість теплоти, яку система віддає середовищу.

Схематично цей процес можна зобразити так:

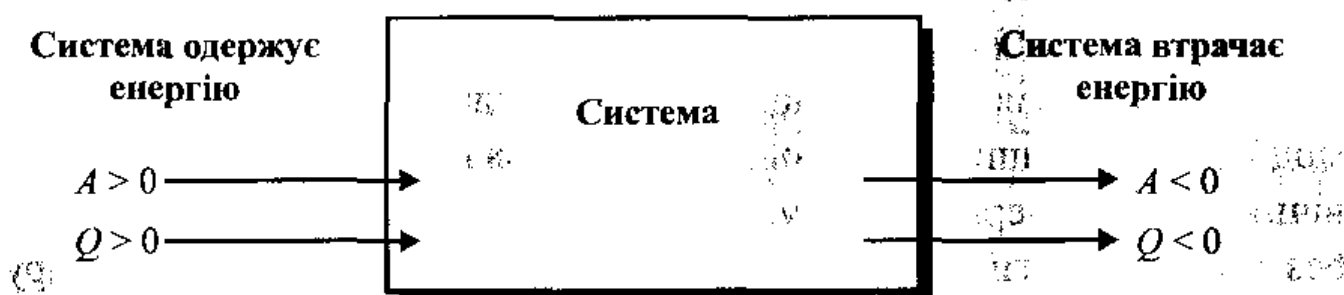


Рис. 9.1. Обмін енергією між навколишнім середовищем та системою

Аналізуючи напрямок обміну енергії між системою і навколишнім середовищем, виділимо:

– реакції *екзергонічні*, тобто реакції, під час перебігу яких система віддає енергію. Вони проходять самочинно, оскільки після їх завершення енергія системи зменшується;

– реакції *ендергонічні*, тобто реакції, під час перебігу яких система набуває енергії. Вони проходять доти, поки надходить енергія з навколишнього середовища.

Теплота і робота пов'язані з процесом, а не зі станом системи, тому вони не є функціями стану і залежать від шляху процесу.

9.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ТЕРМОХІМІЯ

Перший закон (перша основа) термодинаміки за своєю суттю є законом збереження енергії, відкритим М. Ломоносовим у 1760 р. У

працях Ю. Майєра, Дж. Джоуля та Л. Гельмгольца, виконаних у ХІХ ст., цей закон одержав експериментальне підтвердження та конкретизацію і був названий Р. Клаузіусом *першою основою термодинаміки*.

9.3.1. Формулювання та математичний вираз першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки має кілька формулювань.

В ізольованій системі сума всіх видів енергії стала ($\Sigma E = \text{const}$).

Якби енергія ізольованої системи могла збільшуватися без взаємодії з навколишнім середовищем, то можна було б сконструювати вічний двигун першого роду, тобто машину, яка виконувала б роботу без витрати енергії. Це суперечить закону збереження енергії, тому друге формулювання першого закону термодинаміки таке:

вічний двигун першого роду неможливий.

Сталість енергії ізольованої системи не виключає можливості переходу одного виду енергії в інший, причому вона не зникає і не створюється наново. Звідси випливає третє формулювання першого закону:

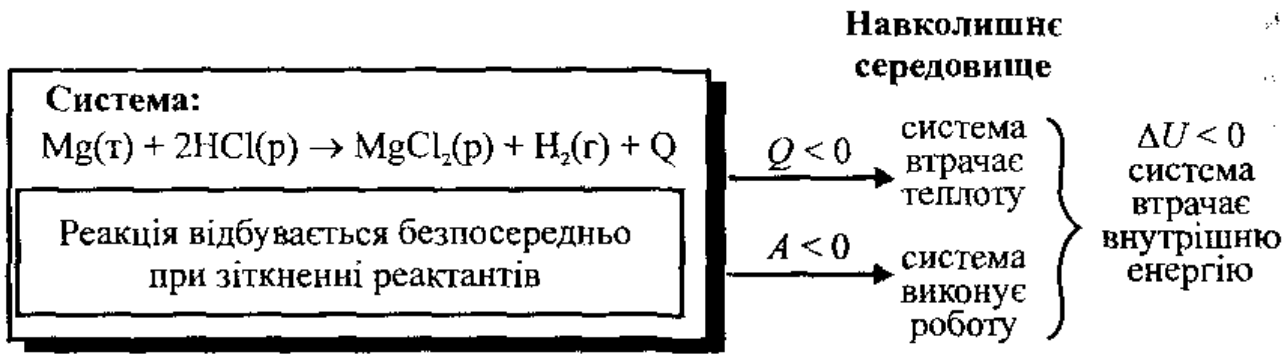
різні форми енергії переходять одна в одну в еквівалентних співвідношеннях, при взаємоперетвореннях енергія не витрачається і не створюється знову.

Перший закон термодинаміки встановлює зв'язок між кількістю теплоти Q , що надається системі, роботою A , яку вона виконує, та зміною внутрішньої енергії ΔU :

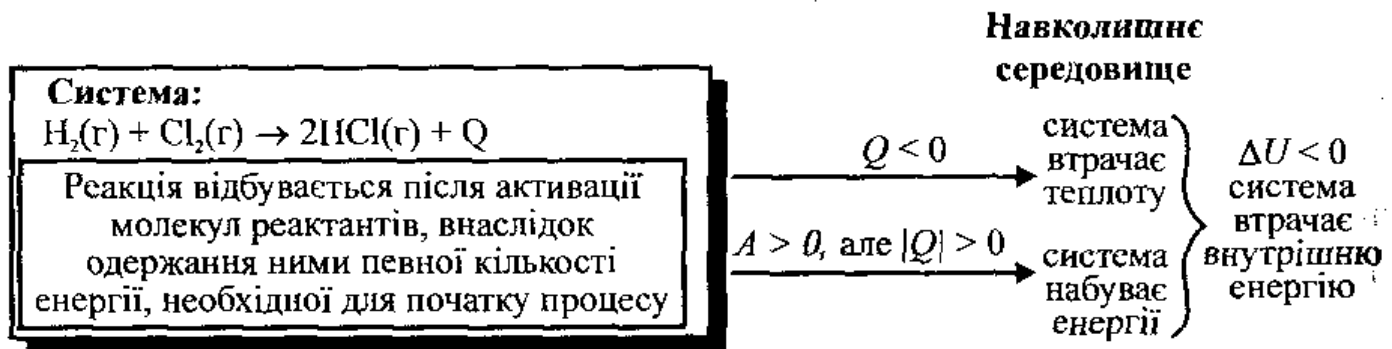
$$Q = \Delta U + A. \quad (9.4)$$

Рівняння (9.4) є математичним виразом першого закону термодинаміки, яке свідчить, що при нагріванні будь-якої системи теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії та на виконання роботи.

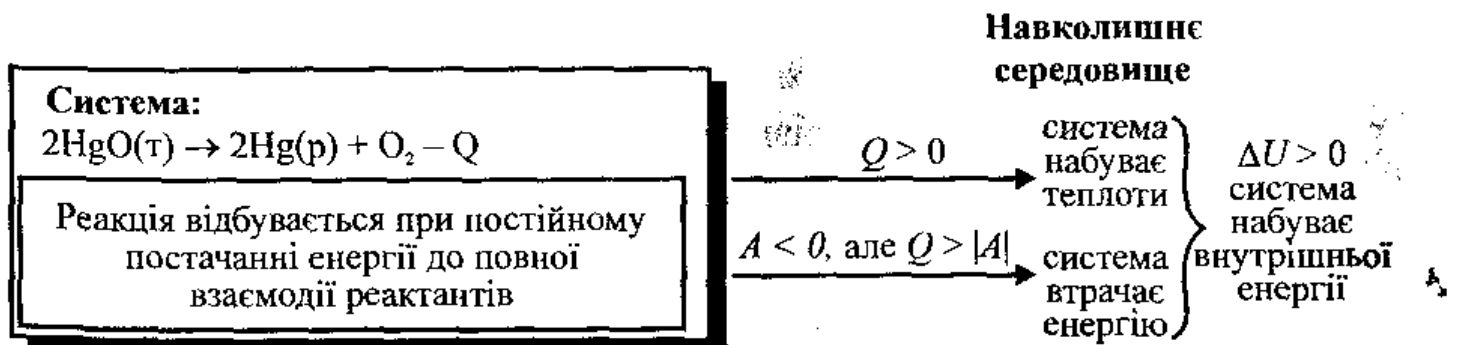
Розглянемо на кількох прикладах зміну внутрішньої енергії системи, що відбувається під час перебігу хімічних реакцій:



- система віддає в навколишнє середовище енергію у вигляді теплоти;
- система передає в навколишнє середовище енергію у вигляді роботи (виділяється водень), тобто збільшується об'єм системи, що можна спостерігати, наприклад, при піднятті поршня у циліндрі;
- зменшується внутрішня енергія U , як у вигляді теплоти, так і у вигляді роботи.



- система віддає в навколишнє середовище енергію у вигляді теплоти;
- система набуває енергії з навколишнього середовища у вигляді роботи (зріджуються гази, або зменшується об'єм системи);
- зменшення внутрішньої енергії U системи частково компенсується одержанням із зовнішнього середовища енергії у вигляді роботи.



- система набуває енергії з навколишнього середовища у вигляді теплоти (теплота повинна бути надана системі);
- система віддає енергію в навколишнє середовище у вигляді роботи (виділяється кисень, тобто збільшується об'єм системи);
- зростання внутрішньої енергії системи є меншим від кількості енергії, одержаної з навколишнього середовища у вигляді роботи.

9.3.2. Вираз першого закону термодинаміки для різних процесів

В ізотермічному процесі передача теплоти від одного тіла до іншого відбувається за сталої температури. Отже, внутрішня енергія не змінюється, $\Delta U = 0$. Тоді рівняння (9.4) набуває вигляду:

$$Q_T = A, \quad (9.5)$$

тобто в ізотермічному процесі вся теплота, надана системі, перетворюється в роботу розширення. Оскільки робота розширення дорівнює $p\Delta V$, рівняння (9.5) набуде такого вигляду:

$$Q_T = p\Delta V. \quad (9.6)$$

Для одного моля газу $p = RT/V$. Якщо підставити цей вираз у (9.6), то після відповідних перетворень одержимо рівняння для ізотермічного розширення 1 моля ідеального газу:

$$Q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (9.7)$$

В ізохорному процесі об'єм системи сталий ($\Delta V = 0$). Робота розширення, яку виконує система, дорівнює нулю і рівняння (9.5) набуває вигляду:

$$Q_V = \Delta U. \quad (9.8)$$

З рівняння (9.8) видно, що в ізохорному процесі вся теплота, надана системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії і Q_V є функцією стану.

В адіабатному процесі система не одержує і не віддає тепла, $Q = 0$. Рівняння (9.4) у такому разі матиме вигляд:

$$0 = \Delta U + A \quad (9.9)$$

або

$$-\Delta U = A; \Delta U = -A. \quad (9.10)$$

Це означає, що в адіабатному процесі система може виконати роботу A за рахунок зменшення її внутрішньої енергії ΔU .

В ізобарному процесі $p = \text{const}$, $A = p\Delta V$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (9.11)$$

Оскільки $\Delta U = U_2 - U_1$ і $\Delta V = V_2 - V_1$, рівняння (9.11) можна записати таким чином:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (9.12)$$

Отже, Q_p є функцією стану і дорівнює зміні ентальпії ΔH у процесі перетворення.

9.3.3. Теплові ефекти хімічних реакцій.

Термохімічні рівняння

Хімічні процеси завжди супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти. У першому випадку реакції називають екзотермічними, у другому – ендотермічними. Кількість теплоти, яка виділяється чи поглинається в необоротному процесі за сталого об'єму (Q_v) або тиску (Q_p), називають тепловим ефектом хімічної реакції (ентальпією), або інакше ізохорним чи ізобарним тепловим ефектом хімічної реакції. Між ними існує таке співвідношення:

$$Q_p = Q_v + \Delta \nu RT \quad (9.13)$$

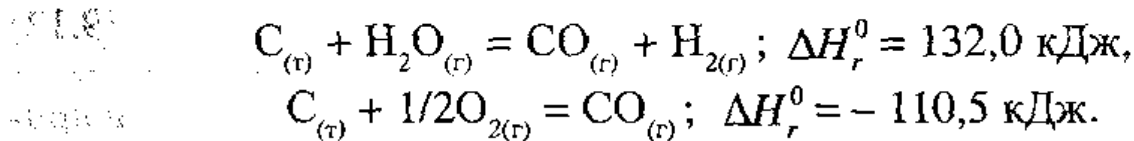
або, згідно з рівняннями (9.8) та (9.12),

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT. \quad (9.14)$$

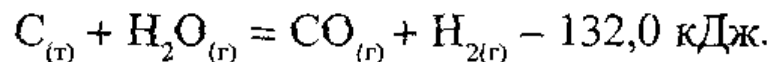
За умови, що в результаті хімічного процесу число молів газоподібних компонентів реакції не змінюється, $Q_p = Q_v$. Якщо хімічна реакція відбувається у конденсованій системі і зміною об'єму системи можна знехтувати, то величини ізохорного і ізобарного теплового ефекту також вважають однаковими.

Рівняння хімічних реакцій, в яких наведені значення їх ентальпії та вказаний агрегатний стан реагентів і продуктів реакції, називають *термохімічними*. Стехіометричні коефіцієнти термохімічних рівнянь можуть бути і дробовими, оскільки вони позначають мольні кількості реагуючих речовин.

Є два способи запису термохімічних рівнянь – термодинамічний і термохімічний. Згідно із сучасним (термодинамічним) способом тепловий ефект реакції записують у вигляді ентальпії реакції ΔH_r^0 після хімічного рівняння, наприклад:



За термохімічним способом, тепловий ефект реакції (Q_p) вказують безпосередньо у рівнянні хімічної реакції у правій частині рівняння (після продуктів реакції)



Таким чином, при позначенні теплового ефекту реакції Q у правій частині рівняння його значення для екзотермічної реакції додатне, а для ендотермічної – від'ємне. Тобто, на відміну від загальної термодинаміки, у термохімії тепловий ефект вважають додатним ($\Delta H^0 > 0$), якщо $H_{\text{прод}} > H_{\text{реак}}$ – теплота поглинається, реакція ендотермічна. Якщо ж $\Delta H_{\text{прод}} < \Delta H_{\text{реак}}$, то $\Delta H^0 < 0$, – теплота виділяється, реакція екзотермічна.

Отже, зміна ентальпії стосується енергетичних змін у системі, а величина теплового ефекту Q_p – відповідних змін у навколишньому середовищі за умови, що $p = \text{const}$.

Щоб порівнювати між собою теплові ефекти різних реакцій і проводити термохімічні розрахунки, було введено поняття теплового ефекту за стандартних умов.

Тепловим ефектом реакції за стандартних умов (ΔH_f^0) називають тепловий ефект, виміряний за температури 298,15 К і тиску 101,3 кПа. Його вираховують за стандартними ентальпіями утворення або згоряння компонентів реакції.

Стандартною ентальпією утворення (ΔH_f^0)* називають тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини з елементів або простих речовин за стандартних умов. Для елементів і простих речовин у стійкому агрегатному стані ΔH_f^0 дорівнює нулю.

Стандартною ентальпією згоряння (ΔH_c^0)** називають теплоту згоряння в атмосфері кисню одного моля речовини до найпростіших оксидів.

Стандартні ентальпії згоряння речовин визначають у спеціальних приладах – калориметрах (рис. 9.2).

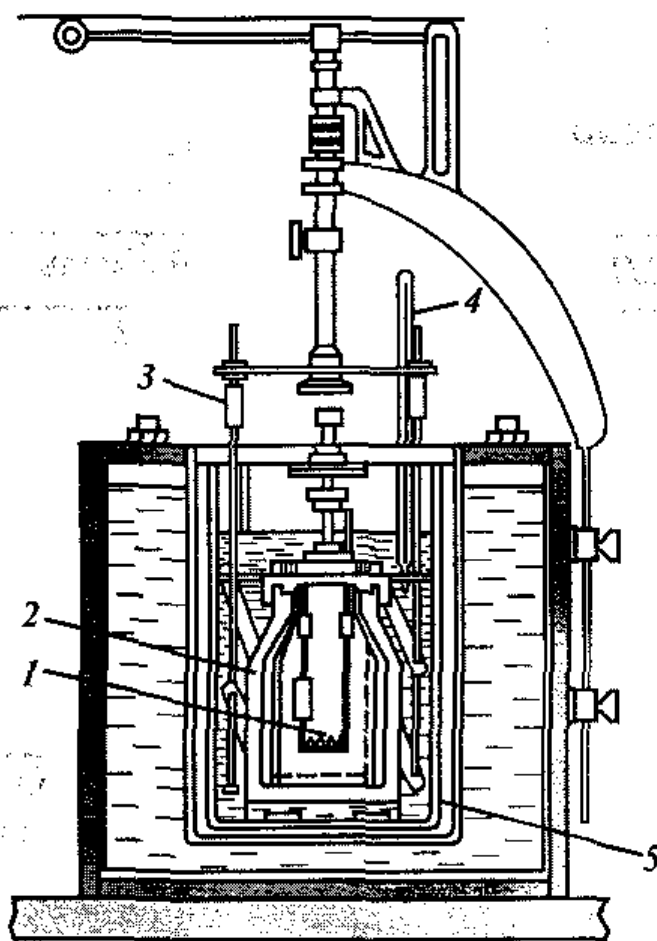


Рис. 9.2. Калориметр

* Підрядковий індекс f – початкова літера англійського слова *formation* – “утворення”.

** Підрядковий індекс c – початкова літера англійського слова *combustion* – “згоряння”.

Калориметр складається із замкнутої посудини – калориметричної бомби 2, виготовленої із сталі, стійкої до дії кислот та кисню. Наважку речовини в платиновому тиглі поміщають в калориметричну бомбу, герметично закривають і під тиском 25 МПа заповнюють її киснем. Спалювання речовини за таких умов відбувається миттєво. Запалювання досліджуваної речовини викликається нагріванням електричним струмом спіралі 1, що знаходиться усередині бомби. Сама бомба знаходиться в посудині 5 певного об'єму з водою, в яку занурені мішалка 3 і високочутливий термометр 4. Теплота, одержана від спалювання речовини в бомбі, нагріває воду в калориметрі, і за різницею температур води визначають тепловий ефект згоряння.

Стандартні ентальпії утворення та згоряння речовин можна також обчислити за тепловими ефектами хімічних реакцій. Деякі з них наведені в табл. 9.1 і 9.2.

Таблиця 9.1

Значення стандартних термодинамічних функцій деяких речовин

Речовина	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
AgCl _(т)	-127,0	-109,7	96,1
AgI _(т)	-62,4	-66,3	114,2
Al ₂ O _{3(т)}	-1676,0	-1582,0	50,9
BaO _(т)	-558,2	-528,4	70,3
BaSO _{4(т)}	-1464,4	-1353,1	132,2
C _(алмаз)	1,83	2,87	2,37
C _(графіт)	0	0	5,7
CO _(г)	-110,5	-137,3	197,5
CO _{2(г)}	-393,5	-394,4	213,7
CH _{4(г)}	-74,9	-50,8	186,2
C ₂ H _{2(г)}	226,6	209,2	200,8
C ₂ H _{4(г)}	52,3	68,1	219,4
C ₂ H _{6(г)}	-89,7	-32,9	229,5
CO(NH ₂) _{2(р)}	-317,7	-202,7	175,7
CH ₃ OH _(р)	-238,7	166,3	126,8
CH ₃ CHO _(г)	-166,35	-139,1	264,2
CH ₃ COOH _(р)	-484,4	-389,6	159,9

Речовина	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
$C_2H_5OH_{(p)}$	-277,6	-174,8	160,7
$C_6H_{12}O_{6(r)}$	-1273,0	-910,5	212,1
$C_6H_{12}O_{6(p)}$	-1263,1	-914,5	264,0
$C_{12}H_{22}O_{11(p)}$	-2215,8	-1551,4	403,8
$CaO_{(r)}$	-635,5	-604,2	39,7
$Ca(OH)_{2(r)}$	-986,6	-896,8	76,1
$FeO_{(r)}$	-264,8	-244,3	60,8
$Fe_2O_{3(r)}$	-822,2	-740,8	87,4
$H_{2(r)}$	0	0	130,5
$HCl_{(r)}$	-92,3	-95,2	186,8
$H_2O_{(r)}$	-241,8	-228,6	188,7
$H_2O_{(p)}$	-285,8	-237,3	70,1
$H_2O_{2(p)}$	-187,6	-118,1	109,0
$HCN_{(r)}$	135,0	113,1	125,5
$HCOOH_{(p)}$	-409,2	-346,0	128,95
$MgO_{(r)}$	-601,8	-569,6	26,9
$NH_{3(r)}$	-46,2	-16,7	192,6
$NH_4Cl_{(r)}$	-315,4	-203,2	94,6
$NO_{(r)}$	90,3	86,6	210,6
$O_{3(r)}$	142,3	163,4	237,7
$O_{2(r)}$	0	0	205,0
$PH_{3(r)}$	9,25	18,2	210,0
$H_3PO_{4(p)}$	-1267,0	-1134,1	200,8

Таблиця 9.2

Стандартні ентальпії згоряння деяких речовин

Речовина	Продукти згоряння	ΔH_c^0 , кДж/моль	Речовина	Продукти згоряння	ΔH_c^0 , кДж/моль
$NH_{3(r)}$	NO і H_2O	-292,7	$CH_{4(r)}$	CO_2 і H_2O	-890,3
$NH_{3(r)}$	N_2 і H_2O	-382,6	$C_2H_{2(r)}$...	-1370,1
$CS_{2(r)}$	CO_2 і SO_2	-1102,6	$C_2H_{4(r)}$...	-1463,3
$H_2S_{(r)}$	SO_2 і H_2O	-562,6	$CH_3OH_{(p)}$...	-726,6
$H_2S_{(r)}$	S і H_2O	-265,7	$C_2H_5OH_{(p)}$...	-1366,9
$SO_{2(r)}$	SO_3	-98,3	$C_6H_{12}O_{6(r)}$...	-2821,9
$CO_{(r)}$	CO_2	-283,0	$C_{12}H_{22}O_{11(r)}$...	-5645,5

9.3.4. Закони термохімії

Найважливішим висновком із першого закону термодинаміки щодо хімії є закон, відкритий у 1840 р. російським вченим Г. Гессом: *тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху її перебігу, а визначається тільки початковим та кінцевим станами системи.*

Уявімо собі процес перетворення вихідних речовин у продукти реакції різними шляхами (рис. 9.3):

- 1) реакцією в одну стадію, тепловий ефект якої дорівнює ΔH_1 ;
- 2) реакціями, тепловий ефект яких дорівнює ΔH_2 і ΔH_3 ;
- 3) реакціями, тепловий ефект яких відповідно дорівнює ΔH_4 , ΔH_5 і ΔH_6 .

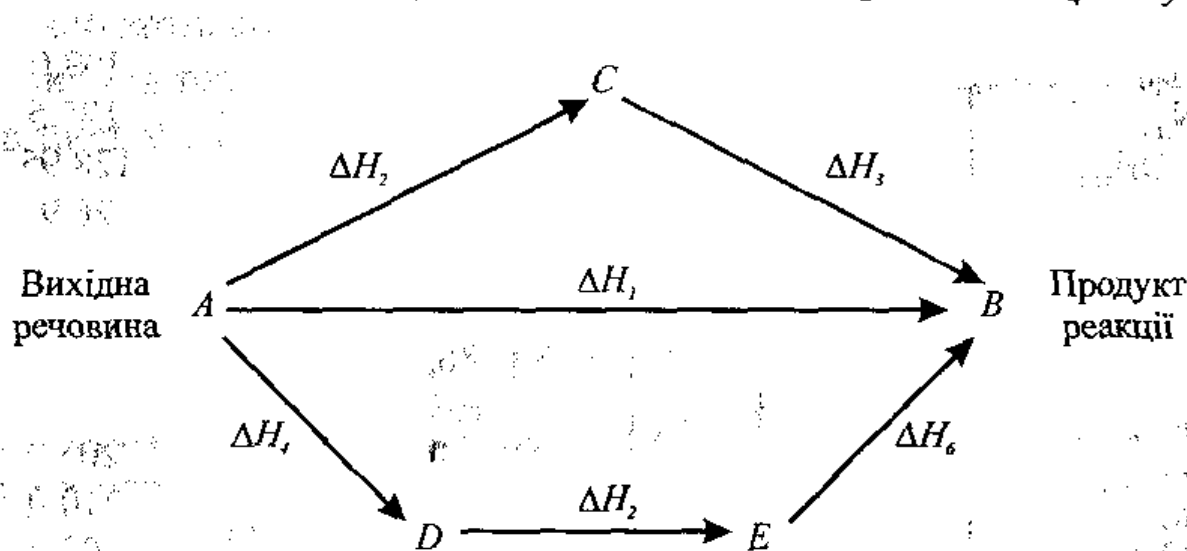


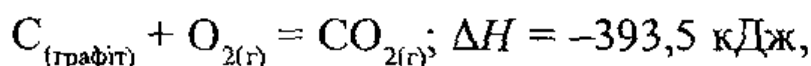
Рис. 9.3. Схема, що ілюструє закон Гесса

Закон Гесса стверджує, що зазначені теплові ефекти пов'язані між собою співвідношенням

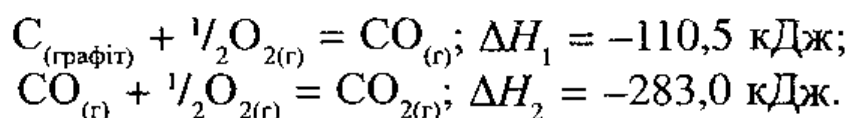
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6,$$

тобто, незалежно від шляху одержання продуктів, сумарний тепловий ефект буде однаковим.

Наприклад, спалюючи графіт у кисні, можна одержати оксид Карбону(IV) безпосередньо:



або по стадіях:



Загальний тепловий ефект в обох випадках буде однаковий:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -393,5 \text{ кДж}.$$

Отже, для експериментального визначення теплового ефекту якогось складного хімічного процесу немає потреби визначати теплові ефекти кожної стадії. Це має винятково велике значення для біологічних процесів, які є складними. Так, глюкоза, основний енергетичний матеріал організму людини й тварин, зазнає у м'язах складних перетворень, утворюючи кінцеві продукти окиснення – вуглекислий газ та воду. У термохімічних обчисленнях, зокрема для визначення калорійності харчових продуктів, достатньо знати тепловий ефект сумарної реакції:

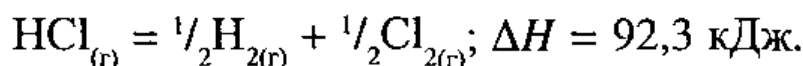


не визначаючи теплові ефекти багатьох проміжних реакцій.

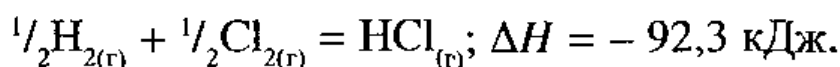
Велике значення у термохімічних обчисленнях мають наслідки, які випливають із закону Гесса.

Перший наслідок. Ентальпія розкладання будь-якої хімічної сполуки дорівнює ентальпії її утворення за абсолютною величиною і протилежна за знаком (цей наслідок інакше називають законом Лавуазьє – Лапласа). Це твердження безпосередньо впливає з того, що тепловий ефект кругового процесу повинен дорівнювати нулю ($\Delta H_f = -\Delta H_c$).

Наприклад, при розкладанні одного моля HCl на прості речовини H₂ і Cl₂ витрачається 92,3 кДж теплоти:



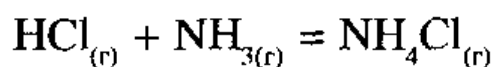
Така сама кількість теплоти виділяється при утворенні одного моля HCl з простих речовин:



Другий наслідок. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці алгебричних сум ентальпій утворення продуктів реакції і вихідних речовин.

$$\Delta H_r = \sum v_i \Delta H_{f(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f(\text{вих})}^0 \quad (9.15)$$

Наприклад, обчислимо ентальпію реакції



за ентальпіями утворення речовин. Згідно з (9.15) запишемо:

$$\Delta H_r = \Delta H_f^0(\text{NH}_4\text{Cl}) - (\Delta H_f^0(\text{HCl}) + \Delta H_f^0(\text{NH}_3)).$$

Використавши табличні дані стандартних ентальпій утворення речовин, одержуємо

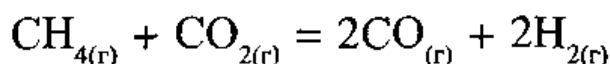
$$\Delta H_r = -315,4 - (-92,3 - 46,2) = -176,9 \text{ кДж/моль},$$

$\Delta H < 0$, отже, реакція екзотермічна.

Третій наслідок. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці алгебричних сум ентальпій згоряння вихідних речовин і продуктів реакції:

$$\Delta H_r = \sum v_i \Delta H_{c(\text{вих})}^0 - \sum v_i \Delta H_{c(\text{прод})}^0 \quad (9.16)$$

Обчислимо тепловий ефект реакції



за стандартними ентальпіями згоряння.

За рівнянням (9.16), враховуючи, що ентальпія згоряння CO_2 дорівнює нулю, запишемо:

$$\Delta H_r = \Delta H_c^0(\text{CH}_4) - (2\Delta H_c^0(\text{CO}) + 2\Delta H_c^0(\text{H}_2)),$$

і, використавши табличні дані стандартних ентальпій згоряння, одержуємо:

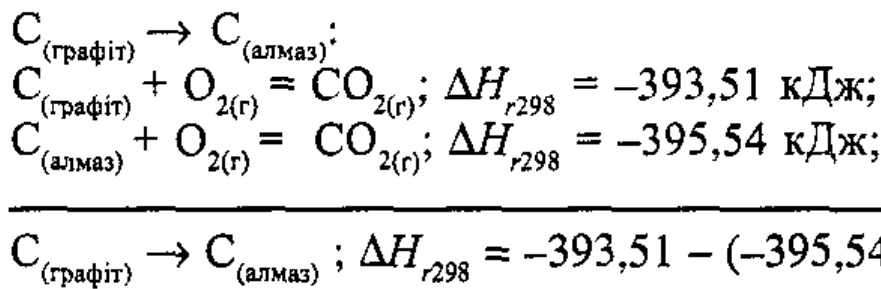
$$\Delta H_r = -890,3 - (-2 \cdot 283,0 - 2 \cdot 241,8) = 159,3 \text{ кДж/моль},$$

$\Delta H > 0$, отже, реакція ендотермічна.

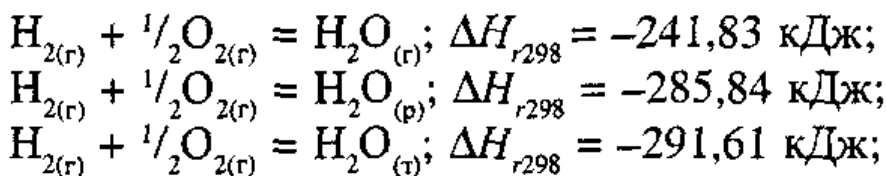
Крім наведених вище наслідків із закону Гесса, у термохімічних обчисленнях використовують ще й такі:

а) якщо дві реакції мають однакові продукти, але різні вихідні речовини, то різниця між тепловими ефектами цих реакцій є тепловим ефектом переходу однієї вихідної речовини в іншу.

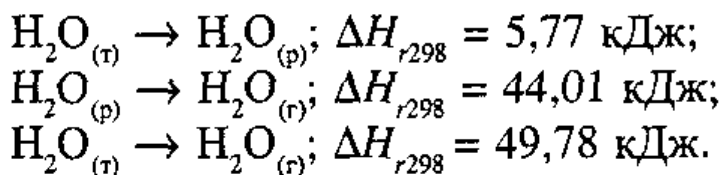
Розглянемо це на прикладі визначення теплового ефекту процесу перетворення графіту в алмаз, який запишемо схематично:



б) якщо відбуваються два процеси, в яких вихідні речовини однакові, а продукти різні, то різниця ентальпій цих процесів є тепловим ефектом переходу одного кінцевого стану в інший. Так, утворення одного моля води при згорянні водню в кисні, залежно від її кінцевого фазового стану, супроводжується такими тепловими ефектами:



Відповідно, теплові ефекти фазових переходів становлять:



Таким чином, застосовуючи закон Гесса, можна обчислити теплові ефекти окремих реакцій, особливо проміжних стадій, які експериментальним шляхом визначити неможливо.

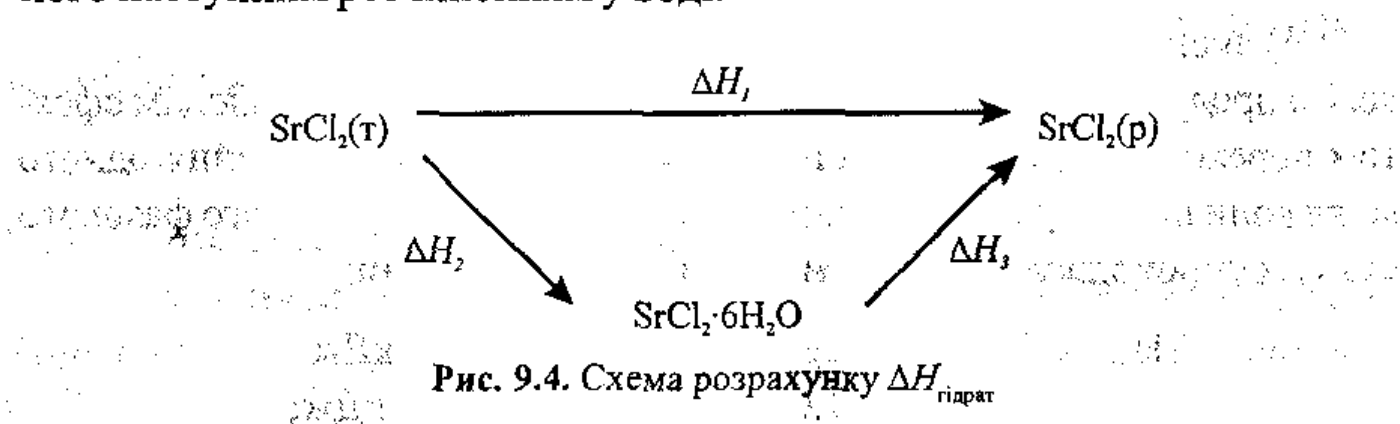
Крім того, закон Гесса дає можливість визначити теплові ефекти інших хімічних процесів, наприклад, гідратації $\Delta H_{\text{гідрат}}$, нейтралізації $\Delta H_{\text{нейтр}}$ тощо.

Визначення теплоти гідратації. Кількість теплоти, яка виділяється при приєднанні до одного моля твердої безводної солі відповідної кількості кристалізаційної води до утворення стійкого кристалогідрату, називають **теплотою гідратації**. Її обчислюють за різницею ентальпій розчинення безводної солі та відповідного кристалогідрату.

Ентальпією розчинення називають кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні одного моля речовини у великій кількості розчинника (200–500 моль).

Ентальпія розчинення твердої речовини є алгебричною сумою ентальпій руйнування кристалічної решітки ($\Delta H_{\text{руйн}} > 0$) та гідратації її йонів ($\Delta H_{\text{гідрат}} < 0$). Знак сумарного теплового ефекту залежатиме від того, який із цих доданків більший за абсолютною величиною.

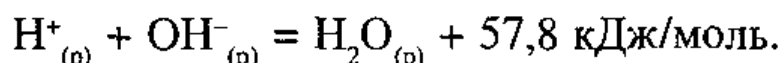
Наприклад, гідратовані йони Стронцію Sr^{2+} і Хлору Cl^- у розчині можна одержати двома способами (рис. 9.4): безпосереднім розчиненням SrCl_2 у воді або шляхом утворення кристалогідрату $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і його наступним розчиненням у воді.



Позначимо ентальпії розчинення безводної солі SrCl_2 – ΔH_1 , гідратації SrCl_2 – ΔH_2 і розчинення кристалогідрату $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ΔH_3 . Тоді теплоту гідратації SrCl_2 можна визначити так:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

Визначення ентальпії реакції нейтралізації. Ентальпія нейтралізації дуже розбавлених розчинів сильних кислот і основ майже однакова і наближається до граничного значення, яке дорівнює – 57,8 кДж/моль за температури 298 К, тобто наближається до теплового ефекту реакції утворення води з гідратованих йонів H^+ і OH^- :



Ентальпія реакції нейтралізації – це тепловий ефект реакції нейтралізації молярної маси еквівалента кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти).

Абсолютна величина ентальпії нейтралізації слабких кислот і основ є меншою від цього граничного значення, тому що вона складається з ентальпій дисоціації і утворення одного моля води з йонів, величина яких протилежна за знаком:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{дис}} - 57,8 \text{ кДж/моль.}$$

Наприклад, ентальпія нейтралізації ціанідної кислоти HCN розчином лугу дорівнює $-10,29 \text{ кДж/моль}$.

9.3.5. Теплоємність. Залежність теплових ефектів хімічних реакцій від температури

Для кількісної оцінки теплоти, яку одержує тіло під час нагрівання, використовують поняття теплоємності.

Теплоємність – це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання одиниці кількості речовини на 1 К. Відповідно розрізняють молярну теплоємність, якщо нагрівають один моль ($C_{\text{мол}}$) і питому теплоємність, коли нагрівають 1 г речовини ($C_{\text{пит}}$). Молярну теплоємність вимірюють у Дж/(моль·К), питому – у Дж/(г·К).

Найчастіше користуються теплоємністю за сталого тиску – *ізобарною теплоємністю*:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (9.17)$$

та теплоємністю за сталого об'єму – *ізохорною теплоємністю*:

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad (9.18)$$

Ізобарна та ізохорна теплоємності, так само як ентальпія і внутрішня енергія, відрізняються одна від одної на величину роботи, необхідної для зміни об'єму системи. Оскільки в процесі за сталого тиску виконується робота, то для підвищення температури системи на одиницю необхідно витратити більшу кількість теплоти, тому $C_p > C_v$:

$$C_p = C_v + R, \quad (9.19)$$

де R – універсальна газова стала. Різниця $C_p - C_v = R$ є робота ізобарного розширення одного моля ідеального газу при підвищенні температури.

ри на 1 К. Для рідин і твердих тіл $C_p \approx C_v$ внаслідок малої зміни об'єму при нагріванні.

Тепловий ефект хімічних реакцій залежить від температури. Ця залежність описується рівнянням К. Кірхгофа:

– для ізобарного процесу:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (9.20)$$

– для ізохорного процесу:

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v. \quad (9.21)$$

Обидва вирази є математичним записом **закону Кірхгофа**: температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює різниці між теплоємностями вихідних речовин і продуктів реакції.

Обчислення теплових ефектів хімічних реакцій за рівнянням Кірхгофа виконують при складанні теплових балансів процесів на хімічних і фармацевтичних виробництвах.

9.4. ДРУГИЙ ТА ТРЕТІЙ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ.

9.4.1. ЕНТРОПІЯ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

9.4.1. Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки дає змогу скласти енергетичний баланс процесу, що відбувається в системі, проте не вказує, в якому напрямку буде відбуватися перетворення енергії, тобто в якому напрямку розвиватиметься той чи інший процес. Так, передача теплової енергії від холодного до теплого тіла не суперечить першому закону термодинаміки, оскільки всі процеси, що відбуваються без порушення закону

збереження енергії, можливі. Проте досвід свідчить, що всі фізичні й хімічні перетворення здійснюються у певному напрямку і до певної межі: вода тече донизу, газ самочинно заповнює весь даний об'єм, тепло переходить від теплішого тіла до холоднішого тощо. Всі ці перетворення є самочинними, інакше кажучи, спонтанними.

Другий закон термодинаміки дає можливість з'ясувати напрямок перебігу самочинних процесів, а разом із першим законом – співвідношення між різними макроскопічними параметрами систем у стані термодинамічної рівноваги. Велике значення для розвитку другого закону термодинаміки мали праці С. Карно, Р. Клаузіуса і У. Кельвіна.

У 1824 році С. Карно, досліджуючи умови перетворення теплоти у роботу, зробив висновок: *у теплових машинах теплота, одержана від нагрівника, не може повністю перейти у роботу, частина її передається холодильнику*. Якщо позначити Q_1 теплоту, одержану від нагрівника, а Q_2 – теплоту, віддану холодильнику, то різниця $Q_1 - Q_2$ є теплотою, яка перетворилася в роботу (A). Звідси коефіцієнт корисної дії визначають за рівнянням

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} \quad (9.22)$$

Коефіцієнт корисної дії не залежить від властивостей робочого тіла теплової машини або від її конструкції й визначається тільки інтервалом температур:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (9.23)$$

де T_1 – температура нагрівника; T_2 – температура холодильника.

Формула (9.23) є математичним записом другого закону термодинаміки, який можна сформулювати так: *періодично діюча машина, яка перетворювала б усе тепло в роботу, неможлива*. З ним узгоджується формулювання другого закону, запропоноване Р. Клаузіусом: *тепло не може самочинно переходити від холодного тіла до теплого*.

9.4.2. Ентропія

Аналіз формулювань другого закону термодинаміки показує, що всі вони характеризують напрямок та межі перебігу самочинних процесів, які відбуваються без витрати енергії, наприклад: розширення газу, охолодження гарячого тіла до температури навколишнього середовища тощо.

Другий закон термодинаміки стверджує, що у *круговому процесі неможливо повністю перетворити теплоту в роботу*, ймовірність того, що хаотичний тепловий рух молекул повністю перейде у спрямований рух, дуже мала. Навпаки, спрямований рух молекул може повністю перейти у хаотичний (робота може повністю перейти у теплоту). Це є причиною того, що різні види енергії прагнуть перейти у теплоту, а теплота передається холоднішим тілам. Такі процеси є *самочинними*, вони характеризуються необоротністю і відбуваються з розсіюванням теплової енергії. Для кількісної оцінки цього явища німецьким фізиком Р. Клаузіусом у 1865 р. була введена нова термодинамічна функція, яку він назвав *ентропією* і позначив літерою S .

Математичний вираз цієї функції Р. Клаузіус одержав із циклу Карно, на якому ґрунтується робота теплової машини. У загальному вигляді його записують так:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad \text{для необоротних процесів} \quad (9.24)$$

а для оборотних процесів

$$\Delta S = \Delta Q/T, \quad \text{для оборотних процесів} \quad (9.25)$$

де відношення $\Delta Q/T$ називають *зведеною теплотою*, а добуток $T\Delta S = \Delta Q$ – *зв'язаною енергією*. Одиницею вимірювання ентропії є ентропійна одиниця (е.о.), її розмірність – Дж/(моль·К).

Як і для інших термодинамічних функцій (U , H , Q_p , Q_v), зміна ентропії ΔS не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим та кінцевим станами системи:

$$\Delta S = S_{\text{кінц}} - S_{\text{поч}} = \int_{\text{поч}}^{\text{кінц}} \frac{dQ}{T}. \quad (9.26)$$

Ентропія є мірою розсіяної (знеціненої) енергії. Чим більша величина ентропії, тим менша частка енергії може перетворитися в роботу, тобто *ентропія виступає як міра необоротності процесу*. Самочинно можуть відбуватися лише ті процеси, в яких ентропія зростає:

$$dS > 0. \quad (9.27)$$

Р. Клаузіус, що з'ясував цей факт, зробив неправильний висновок про "теплову смерть" Всесвіту. Помилковим у його твердженні було те, що Всесвіт не є ізольованою системою. Крім того, другий закон термодинаміки має статистичний характер і тому свідчить лише про ймовірність перебігу процесу.

Ентропія є також *мірою невпорядкованості або термодинамічної ймовірності стану системи*. *Термодинамічною ймовірністю називають число мікростанів, які відповідають даному макростану системи*. Щоб знайти термодинамічну ймовірність стану системи, треба обчислити число комбінацій, за допомогою яких можна здійснити у ній даний просторовий розподіл частинок. Кожному стану термодинамічної системи відповідає певне значення ентропії S , яке тим більше, чим більша *ймовірність* W даного стану системи.

Австрійський фізик Л. Больцман встановив зв'язок між ентропією та ймовірністю стану системи (статистичне формулювання другого закону термодинаміки):

$$S = k \ln W, \quad (9.28)$$

де k – стала Больцмана, яка дорівнює відношенню газової сталої R до сталої Авогадро N_A , W – термодинамічна ймовірність.

Отже, ентропія пропорційна термодинамічній ймовірності системи, чим більшою кількістю мікрочастинок представлена дана система, тим більше варіантів їх розподілу, за яких може бути досягнутий даний макростан і тим більше значення ентропії.

Таким чином, ентропія характеризує ту частину енергії, яка не перетворюється в роботу.

9.4.3. Третій закон термодинаміки. Абсолютні та стандартні ентропії речовин

Третій закон термодинаміки стверджує, що *ентропія індивідуальної кристалічної речовини за температури абсолютного нуля дорівнює нулю*. Це означає, що за цієї умови досягається повна впорядкованість і макростан кристала чистої речовини може бути реалізований лише одним способом. Отже, термодинамічна ймовірність W дорівнює одиниці, і тоді, згідно з рівнянням (9.28), одержимо

$$S = k \ln 1 = 0. \quad (9.29)$$

Третій закон термодинаміки дає змогу визначити ентропію S_T усіх індивідуальних речовин за будь-якої температури. Вона чисельно дорівнює зміні ентропії у процесі переходу одного моля кристалічної речовини від абсолютного нуля до даної температури:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_{\text{мол}} dT}{T}, \quad (9.30)$$

де $C_{\text{мол}}$ – молярна теплоємність.

Ентропію речовин за стандартних умов називають *стандартною ентропією* і позначають S_{298}^0 . Значення стандартних ентропій використовують для обчислення константи хімічної рівноваги та для визначення напрямку перебігу хімічних реакцій. Якщо відома стандартна ентропія, можна обчислити значення абсолютної ентропії даної речовини за будь-якої температури:

$$S_T = S_{298}^0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^T C_p d \ln T. \quad (9.31)$$

Слід зазначити, що третій закон термодинаміки дає можливість вирахувати абсолютні значення ентропій різних речовин у певному стані, тоді як для інших термодинамічних функцій (внутрішньої енергії, ентальпії тощо) можна визначити тільки їх зміну при переході даної системи з одного стану в інший.

9.4.4. Зміна ентропії в деяких фізичних і хімічних процесах

Напрямок перебігу самочинних процесів в ізольованих системах можна визначити за зміною ентропії. Із підвищенням температури ентропія завжди зростає, тобто якщо $T_2 > T_1$, то $S_2 > S_1$. Вона стрибкоподібно збільшується при переході речовини із твердого кристалічного стану в аморфний і значно зростає при переході твердої речовини (кристалічної або аморфної) у рідину, тобто в процесі топлення $S_{\text{к}} < S_{\text{(аморфн)}} < S_{\text{р}}$. Збільшення ентропії спостерігається при переході речовини з рідкого стану в газоподібний (випаровування) або з твердого стану безпосередньо у газоподібний (сублімація).

Типова крива зміни ентропії речовини у широкому діапазоні температур показана на рис. 9.5.

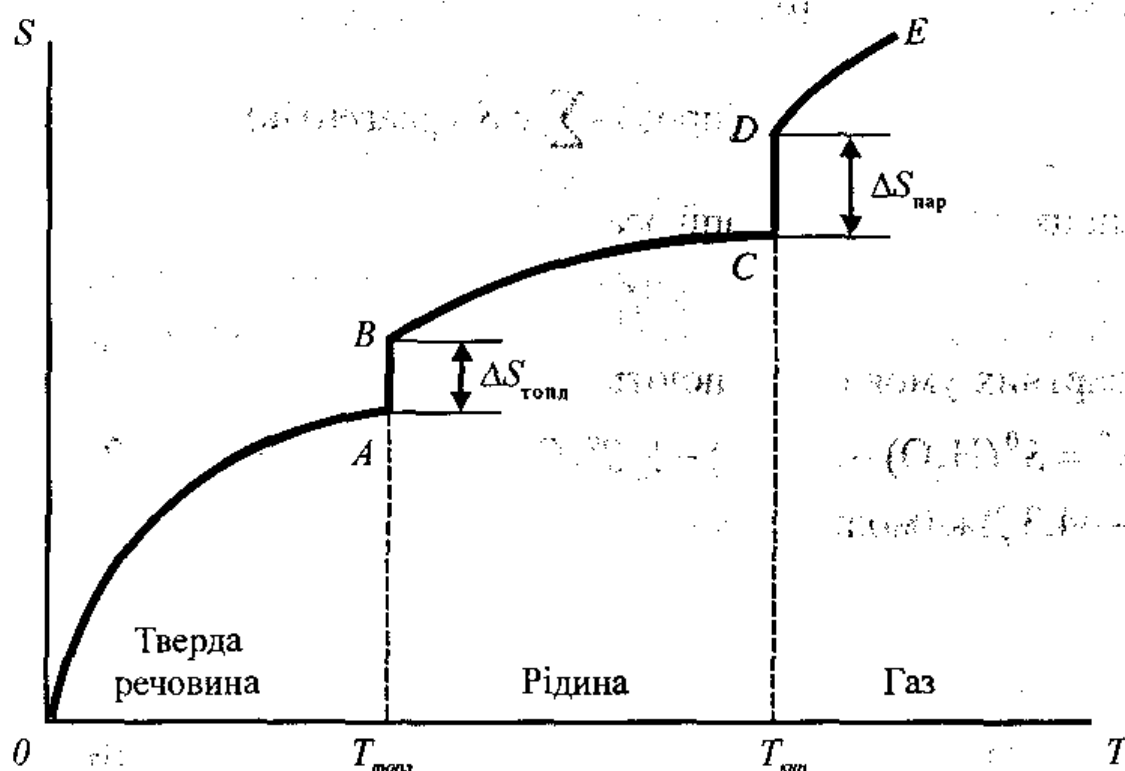


Рис. 9.5. Залежність ентропії від температури

Як видно з рисунка 9.5, підвищення температури призводить до збільшення ентропії, яка плавно змінюється до досягнення температури топлення кристалічної речовини $T_{\text{топл}}$ (крива OA). У точці топлення ентропія стрибкоподібно зростає на величину $\Delta S_{\text{топл}}$ (відрізок AB). Підви-

щення температури вище точки топлення речовини спричинює поступове збільшення ентропії рідини (крива BC). При досягненні температури кипіння $T_{\text{кип}}$ рідина перетворюється у пару, і при цьому знову відбувається стрибкоподібне збільшення ентропії на величину $\Delta S_{\text{пар}}$, після чого ентропія газу продовжує плавно збільшуватись (крива DE).

Підвищення тиску над речовиною призводить до зміни ентропії системи у тому самому напрямку, що і зниження температури.

Зміна ентропії хімічного процесу дорівнює різниці абсолютних ентропій продуктів і реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Так, для хімічної реакції, яка відбувається за схемою:



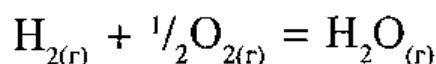
зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S = pS(C) + qS(D) - mS(A) - nS(B),$$

або у загальному вигляді:

$$\Delta S = \sum v_i S(\text{прод}) - \sum v_i S(\text{реагентів}).$$

Наприклад, зміну ентропії реакції



за стандартних умов обчислюють так:

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S^0(\text{O}_2) = 188,7 - 130,5 - \frac{1}{2} \cdot 205,0 = \\ &= -44,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

9.4.5. Об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки. Термодинамічні потенціали

За зміною ентропії можна зробити висновок про напрямок та межі перебігу процесів тільки в ізольованих системах. Для закритих систем використовують термодинамічні потенціали: енергію Гіббса G (ізобарно-ізотермічний потенціал), яку визначають за формулою:

$$G = H - TS, \tag{9.32}$$

і енергію Гельмгольца F (ізохорно-ізотермічний потенціал), яка виражається рівнянням:

$$F = U - TS. \tag{9.33}$$

Для з'ясування фізичного змісту енергії Гельмгольца підставимо у рівняння першого закону термодинаміки (9.4) вираз другого закону (9.25) і одержимо об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки:

$$A = T\Delta S - \Delta U;$$

$$A_{\max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1). \tag{9.34}$$

Перетворимо це рівняння

$$A_{\max} = TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1 = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

і позначимо

$$U - TS = F, \tag{9.35}$$

де F – термодинамічний потенціал, який за умови V і $T = \text{const}$, одержав назву *ізохорно-ізотермічного потенціалу*, або *вільної енергії Гельмгольца*.

Якщо

$$A_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F,$$

то

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \tag{9.36}$$

Отже, енергія Гельмгольца характеризує здатність системи виконувати роботу і визначає ту частину енергії, яка в ізохорно-ізотермічному процесі перетворюється в роботу.

Аналогічні перетворення можна зробити і для процесу, що відбувається за P і $T = \text{const}$. У цьому разі цей термодинамічний потенціал називають *ізобарно-ізотермічним*, або *вільною енергією Гіббса*:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (9.37)$$

Для оборотного ізобарно-ізотермічного процесу максимальна робота дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса:

$$A_{\max} = -\Delta G. \quad (9.38)$$

Якщо енергію Гіббса виразити через ізохорно-ізотермічний потенціал, підставивши у рівняння (9.32) значення ентальпії з рівняння (9.2), то одержимо:

$$G = U + pV - TS = U - TS + pV = F + pV.$$

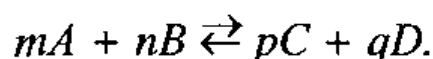
Звідки зміну енергії Гіббса виразимо рівнянням:

$$-\Delta G = -\Delta F - p\Delta V. \quad (9.39)$$

Ізохорний та ізобарний потенціали є функціями стану системи. Їх використовують для визначення напрямку перебігу процесу за умов термодинамічної рівноваги. Абсолютні величини термодинамічних параметрів невідомі, тому в обчисленнях використовують їх зміну (ΔF і ΔG).

Якщо ΔF і ΔG дорівнюють нулю, то система перебуває у стані рівноваги. Коли $\Delta F < 0$ і $\Delta G < 0$, то процес може відбуватися самочинно з перетворенням енергії в корисну роботу. У випадку, коли $\Delta F > 0$ і $\Delta G > 0$, зміна стану системи відбувається тільки при використанні зовнішньої роботи.

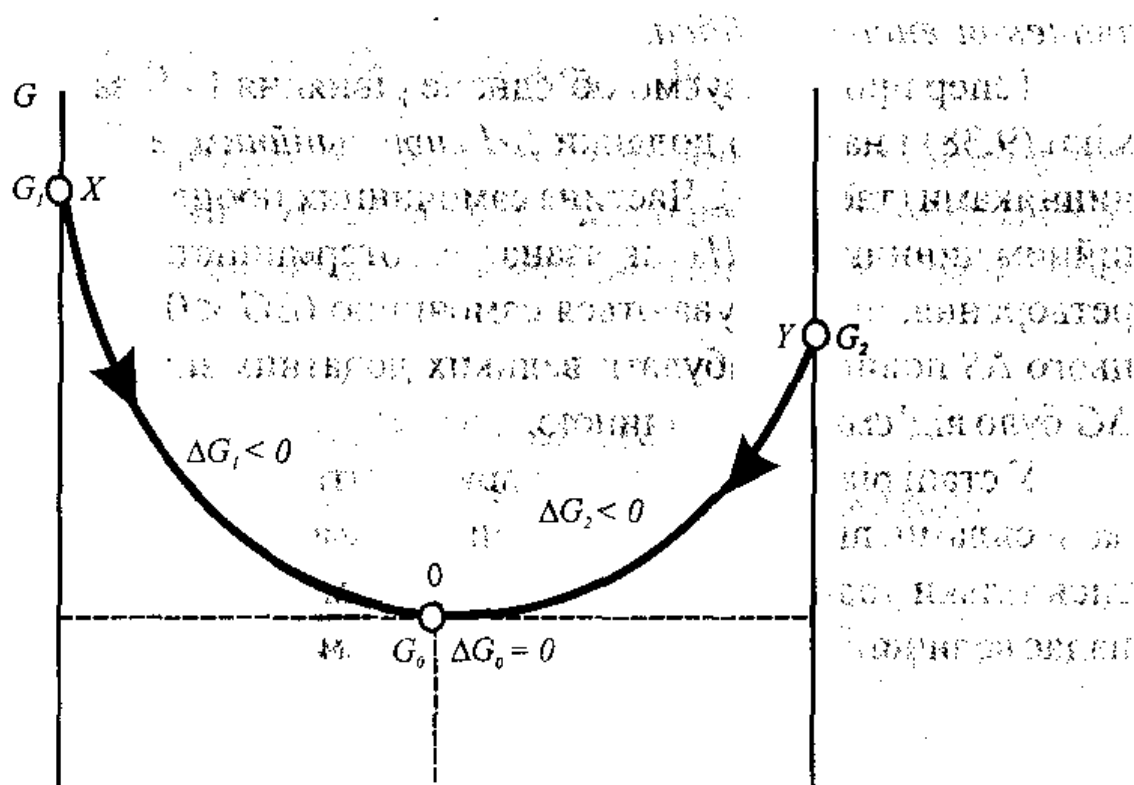
Розглянемо, як буде змінюватись енергія Гіббса хімічної системи під час перебігу в ній оборотної хімічної реакції:



Як видно з рис. 9.6, у початковий момент, коли в наявності тільки речовини A і B , система характеризується відносно високою величиною енергії Гіббса G_1 і низьким значенням ентропії S_1 , що свідчить про її високу реакційну здатність.

Самочинна реакція, що відбувається між реагентами, призводить до зменшення енергії Гіббса і збільшення ентропії. З часом концентрація реагентів A і B поступово зменшується, а продуктів реакції C і D збільшується. Коли швидкості прямої і зворотної реакцій зрівняються, в

системі встановиться стан рівноваги. У суміші, що утворилась, будуть одночасно присутні як продукти реакції, так і реагенти, що не вступили у взаємодію.



Вихідні речовини

Рівноважний стан реакційної суміші

Продукти реакції

Рис. 9.6. Зміна енергії Гіббса в процесі перебігу хімічної реакції

Такого самого рівноважного стану можна досягнути і тоді, коли в початковому стані є не речовини A і B , а продукти реакції C і D з енергією Гіббса G_2 . Якщо реакція відбувається із суттєвим зміщенням рівноваги у напрямку утворення речовин C і D , то $G_2 < G_1$, але G_2 більше енергії Гіббса для рівноважного складу суміші G_0 , то взаємодія речовин C і D теж призводить до поступового зменшення енергії Гіббса, яка набуває мінімально можливого за цих умов значення G_0 . Таким чином, система є реакційноздатною у всіх проміжних точках від X до O і від Y до O , оскільки всі хімічні процеси, що відбуваються в ній, зв'язані зі зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G_1 < 0$ і $\Delta G_2 < 0$). У точці O , що відповідає стану рівноваги, система вичерпала свою реакційну здатність, енергія Гіббса досягла мінімальної, а ентропія – максимальної величини і подальших змін вони вже не зазнають ($\Delta G_p = 0$ і $\Delta S_p = 0$).

Отже, умовою самочинного перебігу хімічних процесів є зростання ентропії та зменшення енергії Гіббса, а умовою термодинамічної рівноваги – максимальне значення ентропії і мінімальне значення енергії Гіббса.

Тепер проаналізуємо об'єднане рівняння I і II законів термодинаміки (9.38) і назвемо доданки ΔH ентальпійним, а $T\Delta S$ – ентропійним чинниками (табл. 9.3). Частина самочинних процесів зумовлена ентальпійним чинником (ΔH) і зв'язана з екзотермічністю реакції. Проте є перетворення, що відбуваються самочинно ($\Delta G < 0$) і за $\Delta H > 0$, але для цього ΔS повинна набувати великих додатних значень ($\Delta S \gg 0$), щоб ΔG було від'ємною величиною.

У стані рівноваги сили, що призводять до зміни ентальпії, врівноважені силами, що змінюють ентропію. Самочинно процес може відбуватися тільки тоді, коли сумарний ефект змін ентальпії ΔH і ентропії ΔS надає величині зміни енергії Гіббса від'ємного значення.

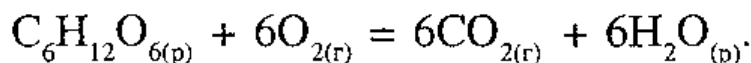
Таблиця 9.3

Критерії самочинного перебігу хімічних реакцій

Ентальпійний чинник	Ентропійний чинник	Зміна енергії Гіббса	Температура	Процес
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	для кожного значення ΔH і ΔS $\Delta G < 0$	довільна	самочинний – відбувається внаслідок зміни ентропії та ентальпії
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta H > T\Delta S$ $\Delta G < 0$	низька	самочинний – зумовлений виключно зміною ентальпії
		$\Delta G > 0$	висока	не самочинний
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ $\Delta H < T\Delta S$ $\Delta G < 0$	низька висока	не самочинний самочинний – зумовлений виключно зміною ентропії
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	довільна	не самочинний

Процеси, що відбуваються самочинно, супроводжуються зменшенням величини термодинамічних потенціалів. Коли ентальпійний чинник

від'ємний, а ентропійний – додатний, то ΔG матиме від'ємне значення і за будь-якої температури процес відбувається самочинно. Прикладом такого процесу може бути реакція окиснення глюкози:



Обчислимо для цієї реакції зміну енергії Гіббса $\Delta G_{\text{к}}$ за температури 310 К. Зміни ентальпії ΔH і ентропії ΔS знаходимо за формулами 9.3 і 9.27, користуючись табличними даними стандартних ентальпій утворення та ентропій:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= 6\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \\ &= 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1263,1) = -2812,7 \text{ (кДж/моль)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^0 &= 6S^0(\text{CO}_2) + 6S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6S^0(\text{O}_2) = \\ &= 6 \cdot 213,7 + 6 \cdot 70,1 - 264,0 - 6 \cdot 205,0 = 208,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Тоді за рівнянням 9.37 знаходимо зміну енергії Гіббса:

$$\Delta G_r = -2812,7 \text{ кДж/моль} - 310 \text{ К} \cdot 208,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 1000^{-3} = -2877,4 \text{ кДж/моль}.$$

Велика від'ємна величина ΔG_r свідчить про те, що окиснення глюкози – це самочинний процес.

Енергія Гіббса характеризує здатність системи виконувати роботу і визначає ту частину енергії, яка в ізобарно-ізотермічному процесі перетворюється у роботу. У хімії енергія Гіббса має ширше застосування, ніж енергія Гельмгольца, оскільки хімічні процеси найчастіше відбуваються за сталого тиску.

Підсумовуючи, зазначимо, що в ізольованій системі запас енергії є величиною сталою, у відкритій системі енергія може зростати, зменшуватися або залишатися без зміни. Енергія Гіббса для самочинних процесів, що відбуваються за сталих температури і тиску, завжди зменшується (рис. 9.7).

Ентропія системи, зв'язаної з навколишнім середовищем, під час перебігу процесу зростає, але ентропія самої системи може зростати, зменшуватись або не змінюватись. Це має важливе значення для біологічних систем. Організми під час свого росту зменшують ентропію,

але це зменшення завжди супроводжується зростанням ентропії навколишнього середовища.

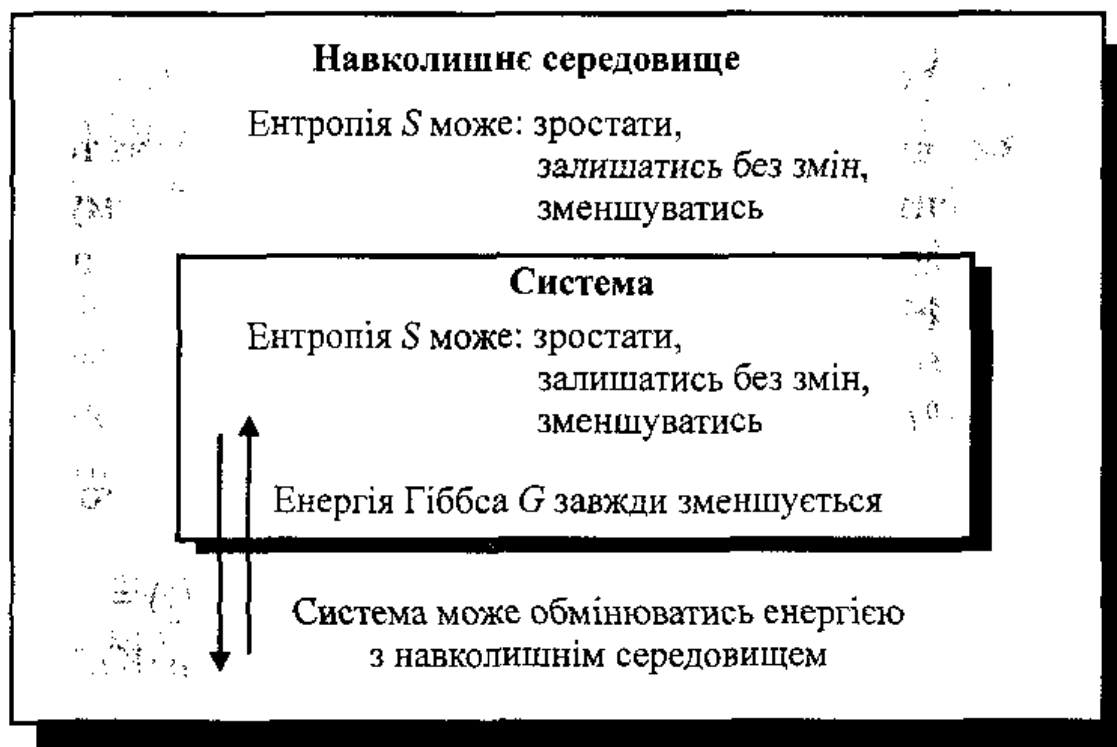


Рис. 9.7. Залежності між змінами ентропії і енергії Гіббса

9.4.6. Хімічний потенціал

Зміна внутрішньої енергії відкритої системи відбувається не тільки внаслідок віддавання або одержання теплоти чи виконання роботи, але й за рахунок зміни мас компонентів, що входять до її складу.

Зміна маси речовини системи зумовлює зміну внутрішньої енергії, про що свідчить рівняння

$$U = f(V, S, m_1, m_2, \dots, m_i), \quad (9.40)$$

де U – внутрішня енергія; V – об'єм, S – ентропія; m_i – маси компонентів системи.

Якщо будь-яка одиниця маси спричинює зміну внутрішньої енергії системи на величину μ , то зміна внутрішньої енергії, викликана зміною маси dm , дорівнюватиме μdm . Тоді сумарна зміна внутрішньої енергії dU становитиме:

$$dU = TdS - pdV - \mu dV. \quad (9.41)$$

За умови, що V і T – сталі величини, одержимо:

$$-(TdS - dU) = \mu dm \quad (9.42)$$

звідки $dF = dU - TdS$ і, відповідно,

$$\left(\frac{dF}{dm}\right)_{V,T} = \mu. \quad (9.43)$$

Отже, величина μ за сталого об'єму і температури дорівнює зміні енергії Гельмгольца, що відповідає зміні маси системи на одиницю.

Аналогічно за сталого тиску і температури одержимо

$$\left(\frac{dG}{dm}\right)_{p,T} = \mu, \quad (9.44)$$

де μ – зміна енергії Гіббса, що відповідає зміні маси системи на одиницю.

З рівняння (9.39) випливає, що

$$\mu = \left(\frac{dU}{dm}\right)_{S,p} \quad (9.45)$$

Цю величину, що визначає зміну внутрішньої енергії системи, пов'язану зі зміною маси компонентів, називають *хімічним потенціалом* μ . Хімічний потенціал віднесений до речовини масою 1 г називають *питомим хімічним потенціалом* $\mu_{\text{мг}}$, а до одного моля речовини – *молярним хімічним потенціалом* μ_m .

Хімічний потенціал є функцією стану і його величина залежить від температури, тиску (або об'єму) та концентрації. Він визначає напрямки і межі довольного переходу певного компонента з однієї фази в іншу при випаровуванні, розчиненні, кристалізації тощо.

Загальною умовою самочинного перебігу процесу є нерівність

$$\sum \mu_i dv_i < 0. \quad (9.46)$$

У стані рівноваги вираз має такий вигляд:

$$\sum \mu_i dv_i = 0, \quad (9.47)$$

де dv – зміна кількості молів речовини.

9.5. ОСНОВИ БІОЕНЕРГЕТИКИ

Біоенергетика – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає перетворення енергії у біологічних системах. Її засновником був Ю. Майєр, один з авторів першого закону термодинаміки. Біоенергетика ґрунтується на положенні, згідно з яким до всіх живих систем можна застосувати закони термодинаміки.

Біоенергетика вивчає три складові частини енергетичних процесів у живих системах:

- 1) шляхи перетворення біосубстратів в організмі, які є джерелом енергії для його життєдіяльності (фотосинтез, гліколіз, тканинне дихання тощо);
- 2) механізм трансформації енергії окиснення в енергію, нагромаджену в макросполуках (АТФ, креатинфосфат, ацетилфосфат та ін.);
- 3) механізм використання макроергічних (багатих енергією) сполук для здійснення в організмі різних видів роботи.

9.5.1. Особливості живих систем як об'єктів термодинамічного дослідження

Перетворення енергії в організмі відбувається відповідно до першого та другого законів термодинаміки. Проте живий організм як об'єкт термодинамічних досліджень відрізняється цілою низкою специфічних властивостей від систем, що є об'єктами дослідження у технічній та хімічній термодинаміці. Серед них найважливішими є такі:

1. Організм є відкритою системою, що безперервно обмінюється з навколишнім середовищем як речовинами, так і енергією. Він характеризується такими ознаками:

- чіткою межею поділу з навколишнім середовищем;
- високим ступенем складності на всіх рівнях організації – від молекул до цілого організму;
- здатністю до росту, розмноження та адаптації у навколишньому середовищі;
- здатністю до перетворення матерії і енергії та можливістю контролювати перебіг різних складних процесів, у тому числі й оборотних;
- здатністю реагувати на зовнішні подразники.

2. Застосування другого закону термодинаміки до живих систем неможливе без урахування впливу біологічних закономірностей, притаманних вищим формам руху матерії. Характер зміни ентропії, що є важливим у процесі оцінювання реакцій у неживих системах, є другорядним у випадку біологічних систем.

3. Усі біохімічні процеси в клітинах відбуваються за умов значних перепадів концентрацій, різких змін об'єму тощо.

Сталість внутрішнього середовища, незважаючи на зміну зовнішніх умов, називають *гомеостазом*. Концентрація окремих компонентів клітини взагалі є постійною, проте клітина не перебуває в стані справжньої термодинамічної рівноваги, а лише в стаціонарному стані. Таким чином, *гомеостаз є динамічним, точно контрольованим стаціонарним станом, що є необхідною умовою функціонування організму.*

У стаціонарному стані до системи безперервно надходять субстрати і одночасно виводяться продукти обміну, а термодинамічні функції системи (S , H , G) не змінюються. Але термодинамічні функції є постійними і в ізольованій системі, яка перебуває у стані рівноваги. Проте між стаціонарним станом відкритої і рівновагою ізольованої систем є суттєва різниця. Відкрита система може досягти стану рівноваги і тоді, коли зміна вільної енергії Гіббса не дорівнює нулю ($\Delta G \neq 0$). Крім того, у стані рівноваги ентропія досягає максимального значення, а в стаціонарному стані вона є постійною. Постійне значення ентропії відкритої системи підтримується через зростання ентропії середовища. Організм "одержує" ентропію із поживних речовин і "віддає" її разом з продуктами обміну речовин.

Стаціонарний стан можна охарактеризувати за допомогою гідравлічної моделі (рис. 9.8).

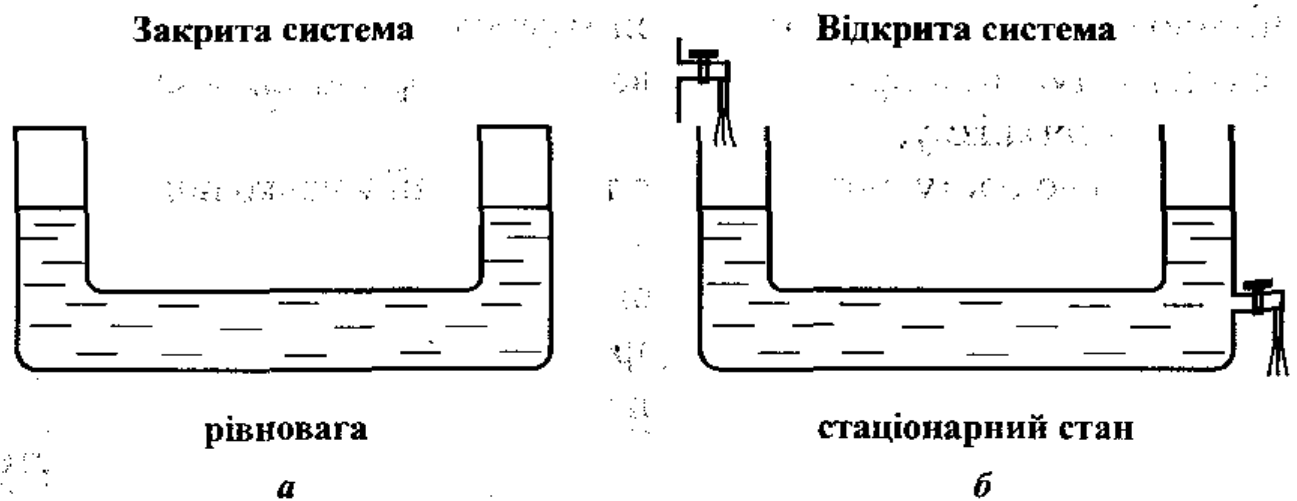


Рис. 9.8. Моделювання рівноваги в закритій (а) і відкритій (б) системах

Як видно з рис. 9.8, в закритій системі не відбувається обмін речовиною з навколишнім середовищем і вона знаходиться в стані рівноваги. Для збереження стаціонарного стану у відкритій системі речовини повинні надходити рівномірно. Одночасно з системи відходять продукти взаємодії і тому концентрація компонентів системи підтримується на сталому рівні. Доки речовини надходять до системи, відбуваються процеси, що призводять до зростання ентропії; виведення в навколишнє середовище продуктів обміну компенсує зростання ентропії. У результаті *ентропія відкритої системи є величиною сталою*.

Порушення стаціонарного стану внаслідок зміни подразника призводить до зростання ентропії та надходження субстратів, останнє зменшує подразнення, поки знову не настане стаціонарний стан. Якщо подразнення тривале, то настає новий стаціонарний стан.

Організми як відкриті системи одержують поживні речовини та кисень і натомість виділяють вуглекислий газ та продукти обміну. Сукупність кінцевих змін у житті клітини і відповідну їм зміну енергії називають *метаболізмом*.

Процеси, в яких високомолекулярні сполуки (білки, полісахариди) та ліпіди окиснюються і розкладаються на складові частини, називають *катаболізмом*. Головним наслідком цих процесів є одержання енергії, яка нагромаджена в упорядкованій структурі макромолекул. Процеси

синтезу, що призводять до утворення складних біополімерів з простих речовин, називають *анаболізмом*.

Утворення великої і впорядкованої макромолекули з менших та випадково розміщених молекул потребує значних витрат енергії. Наприклад, для утворення однієї молекули білка повинні з'єднатися у певній послідовності сотні молекул амінокислот. Такі реакції синтезу є *ендергонічними*.

Енергетичні зміни у клітині можна розглядати як потік енергії від макроергічних поживних речовин до ендергонічних процесів синтезу, що використовують цю енергію. У клітинах постійно відбуваються як анаболічні, так і катаболічні процеси, продукти яких весь час обмінюються. Припинення надходження (припливу) маси та енергії до клітини, як і тривале порушення метаболізму, призводить до загибелі клітини. Тому *живий організм є відкритою термодинамічною системою*.

Головним джерелом енергії для організму є хімічна енергія харчових продуктів, частина якої витрачається на:

- 1) виконання роботи всередині організму, пов'язаної з диханням, кровообігом, переміщенням метаболітів, секрецією соків тощо;
- 2) нагрівання повітря, що вдихається, та їжі, що споживається;
- 3) компенсацію втрат теплоти, пов'язаної з випаровуванням вологи з поверхні тіла, з повітрям, що видихається, та з виділенням продуктів життєдіяльності;
- 4) виконання зовнішньої роботи, пов'язаної з руховою та трудовою діяльністю.

Решта енергії виводиться з організму з продуктами життєдіяльності.

Відкрита система в стаціонарному стані багато в чому подібна до системи, що знаходиться у термодинамічній рівновазі – в обох спостерігається незмінність їх властивостей з часом. До стаціонарних відкритих систем, як і до рівноважних термодинамічних систем, застосовується принцип Ле Шательє – Брауна. Однак між ними є і суттєві відмінності (табл. 9.4).

Таблиця 9.4.

Відмінність між системами, що знаходяться у термодинамічній рівновазі та в стаціонарному стані

Система в термодинамічній рівновазі	Система в стаціонарному стані
1. Відсутність обміну речовин та енергії з навколишнім середовищем	1. Безперервний обмін речовин та енергії з навколишнім середовищем
2. Повна відсутність у системі будь-яких градієнтів	2. Наявність сталих за величиною градієнтів
3. Ентропія системи не змінюється і відповідає максимально можливому за даних умов значенню	3. Ентропія системи не змінюється, проте не дорівнює максимально можливому за даних умов значенню
4. Для підтримання рівноваги не потрібні будь-які витрати енергії Гіббса	4. Для підтримання стаціонарного стану необхідні постійні витрати енергії Гіббса
5. Система не здатна виконати роботу проти зовнішніх сил. Швидкість процесу в одному напрямку дорівнює швидкості у зворотному	5. Реакційна здатність системи постійна. Швидкість процесу в одному із напрямків більша, ніж в іншому

Загальну зміну ентропії ΔS організму як відкритої системи за проміжок часу $\Delta \tau$ можна розглядати як суму двох складових: а) вироблення ентропії всередині організму $\Delta S_{\text{орг}} / \Delta \tau$, що зумовлене перебігом у ній необоротних процесів (розкладання складних молекул поживних речовин і утворення з них більшої кількості простих молекул – CO_2 , H_2O , NH_3 з міцнішими зв'язками між атомами); б) зміни ентропії $\Delta S_{\text{серед}} / \Delta \tau$, зумовленої взаємодією відкритої системи з навколишнім середовищем. Тому математично можна записати:

$$\frac{\Delta S}{\Delta \tau} = \frac{\Delta S_{\text{орг}}}{\Delta \tau} + \frac{\Delta S_{\text{серед}}}{\Delta \tau} \quad (9.48)$$

Зміні ентропії системи відповідатиме протилежна за знаком зміна енергії Гіббса, яка також дорівнює сумі двох доданків:

$$\frac{\Delta G}{\Delta \tau} = \frac{\Delta G_{\text{орг}}}{\Delta \tau} + \frac{\Delta G_{\text{серед}}}{\Delta \tau} \quad (9.49)$$

Рівняння (9.48) і (9.49) є математичними виразами другого закону термодинаміки для відкритих систем. Для організму, що розглядається в сукупності з навколишнім середовищем, можливе або збільшення ентропії $\Delta S/\Delta\tau > 0$ і зменшення енергії Гіббса $\Delta G/\Delta\tau < 0$ (якщо система не досягла стаціонарного стану), або незмінність цих величин $\Delta S/\Delta\tau = 0$ і $\Delta G/\Delta\tau = 0$ (якщо система перебуває в стаціонарному стані). В останньому випадку з рівнянь (9.48) і (9.49) одержимо, що

$$\frac{\Delta S_{\text{орг}}}{\Delta\tau} = -\frac{\Delta S_{\text{серед}}}{\Delta\tau} \text{ або } \frac{\Delta G_{\text{орг}}}{\Delta\tau} = -\frac{\Delta G_{\text{серед}}}{\Delta\tau} \quad (9.50)$$

Отже, стаціонарний стан організму характеризується тим, що вироблення ентропії, пов'язане з процесами засвоєння їжі, компенсується вбиранням енергії навколишнім середовищем, а зменшення енергії Гіббса – надходженням енергії з навколишнього середовища, головним чином з продуктами харчування.

Бельгійський фізико-хімік І. Пригожин, виходячи з загальної теорії необоротних процесів, довів **теорему термодинаміки відкритих систем**:

у відкритій системі, що знаходиться в стаціонарному стані, швидкість продукування ентропії, зумовленої перебігом в ній необоротних процесів, має додатне і мінімальне з можливих за даних умов значень $\Delta S_{\text{орг}}/\Delta\tau \rightarrow 0$.

Оскільки ентропія є мірою розсіяної енергії, то теорема Пригожина приводить до важливого висновку: *у стаціонарному стані розсіювання енергії Гіббса відкритою системою є мінімальним.* Таким чином, організм як відкрита система, що перебуває у стаціонарному стані, для підтримання гомеостазу потребує мінімальної витрати енергії Гіббса.

Зазначимо, що ця теорема може бути застосована до живого організму лише в першому наближенні, оскільки вона припускає незмінність кінетичних параметрів, що в організмі, особливо на початковому етапі його розвитку, не справджується повною мірою.

9.5.2. Шляхи вивільнення енергії з поживних речовин

В організмі людини безперервно відбуваються процеси, які потребують енергетичних витрат. Це – транспортування йонів крізь мембрану клітин, підтримання тиску та кровообігу, робота серця і скорочення м'язів, передавання нервових імпульсів, хімічна робота, пов'язана з синтезом різних біологічно активних речовин та біополімерів. Єдиною рушійною силою фізіологічних процесів є хімічна енергія, що сконцентрована в молекулах біосубстратів, яка залежить від виду, кількості та характеру сполучення атомів у молекулах цих сполук.

У процесі вивільнення енергії з різних субстратів умовно виділяють три фази.

Перша фаза – підготовча. Вона необхідна для переведення біоречовин, що надходять з їжею, у зручну для вивільнення енергії форму, тобто у мономері. Ця фаза відбувається за допомогою реакції гідролізу за участю ферментів у кишках або клітинах. Енергетична цінність цієї фази незначна і становить близько 1 % енергії субстратів; вона не використовується організмом, а розсіюється у вигляді теплоти.

Друга фаза – часткове розкладання мономерів до ключових проміжних сполук. У цій фазі велике число біосубстратів скорочується до трьох (ацетил-КоА, оксалоацетат, 2-оксоглутарат). На цьому етапі відбувається часткове (до 20 %) вивільнення енергії субстратів в анаеробних умовах. Частина цієї енергії акумулюється у фосфатних зв'язках АТФ, а решта розсіюється у вигляді теплоти.

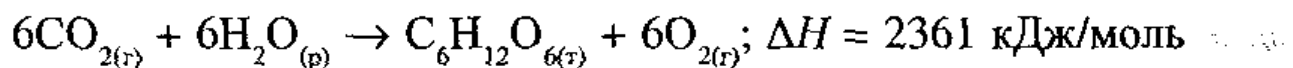
Третя фаза – розкладання речовин до кінцевих продуктів обміну за участю кисню. Це аеробне біологічне окиснення речовин, під час якого відбувається повне вивільнення енергії з біосубстратів. Особливістю перетворення речовин на цьому етапі є те, що з трьох метаболітів попередньої фази залишаються тільки атоми Гідрогену, зв'язані з носіями – НАД або ФАД. Тому атоми Гідрогену – це універсальне “енергетичне паливо”, що використовується у дихальному ланцюзі для утворення АТФ і води. На цій стадії вивільняється близько 80 % усієї енергії хімічних зв'язків. Причому вивільнення енергії у клітинах відбувається

поступово, внаслідок чого вона на різних етапах процесу акумулюється у зручній для клітини формі – АТФ та інших сполуках, багатих на енергію.

Шлях надходження енергії, необхідної організму для побудови і збереження структури та виконання фізіологічних функцій, розпочинається у біосфері процесом фотосинтезу.

Фотосинтез – це процес перетворення автотрофами сонячної енергії на хімічну з подальшим використанням її у синтезі вуглеводів із вуглекислого газу і води.

Процес фотосинтезу можна описати сумарним термохімічним рівнянням:



Отже, він є ендотермічним і потребує значної витрати енергії.

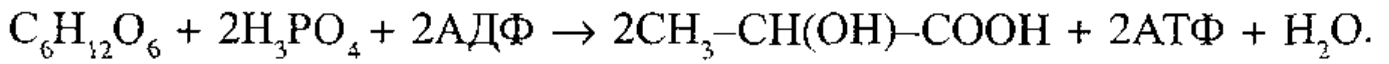
Процес фотосинтезу складається з двох стадій – енергетичної (світлової) та метаболічної (темнової). Перша відбувається під дією світла і призводить до перетворення сонячної енергії в хімічну енергію АТФ та НАД·Н₂. Ці багаті енергією продукти використовуються у наступній – метаболічній стадії, під час якої й відбувається синтез глюкози (див. розд. 10.4).

У процесі фотосинтезу одержуються не тільки вуглеводи. Із фосфогліцеринової кислоти шляхом замінування утворюються амінокислоти, а вуглеводи і фосфогліцеринові кислоти використовуються для синтезу жирів.

Розщеплення і окиснення вуглеводів – головне джерело енергії в організмі, що на 60 % забезпечує енергетичні потреби людини. Розрізняють два основні процеси обміну вуглеводів: анаеробне розкладання (гліколіз) і аеробний розпад (окиснення).

Анаеробний шлях вивільнення енергії менш раціональний, проте він зберігся у всіх вищих рослинах, тваринах та людини і виконує подвійну функцію: гліколіз є обов'язковою початковою стадією аеробного окиснення і допоміжним способом вироблення енергії.

Головним джерелом енергопостачання організму є D-глюкоза. У клітинах відбувається її молочнокисле бродіння, яке називають гліколізом. *Гліколіз – це анаеробне розщеплення глюкози до двох молекул молочної кислоти за схемою:*



Енергія, що вивільняється внаслідок цього екзергонічного процесу, акумулюється у фосфатних зв'язках АТФ. Незважаючи на те, що гліколіз дає малий вихід енергії, це єдиний процес у клітинах, що продукує енергію за відсутності кисню. Цим і зумовлена його важлива біологічна роль. Інші вуглеводи у процесі розкладання приєднуються до одного з етапів гліколізу і далі перетворюються до лактату.

Гліколіз є лише необхідною початковою ланкою аеробного перетворення вуглеводів, оскільки за фізіологічних умов тканини організму постачаються киснем. Вихід енергії у цьому процесі становить 38 моль АТФ на один моль розщепленої глюкози. Гліколіз же дає лише 2 моль АТФ, що доводить цінність аеробного розпаду для енергетики клітини. Ефективність аеробного окиснення глюкози досить висока і становить $\approx 60\%$.

Другим за значенням джерелом енергії в організмі є окиснювальне розщеплення жирних кислот, які утворюються з жирів при дії тканинних ферментів ліпаз. Як і у випадку аеробного розщеплення вуглеводів, окиснення жирних кислот призводить до утворення макроергічних сполук (ацетилкоензиму А). Енергетична цінність жирних кислот вища, ніж, наприклад, глюкози. Так, повне окиснення одного моля капронової кислоти, що має те саме число атомів Карбону, що і глюкоза, дає 45 моль АТФ, а моль пальмітинової кислоти з 16 атомами Карбону в молекулі – 130 моль АТФ.

Отже, біологічне окиснення є головним джерелом енергії у всіх організмах. Порушення цього біохімічного процесу переважно призводить до загибелі організму. Окиснювальне перетворення охоплює всі види поживних речовин – вуглеводи, амінокислоти, жирні кислоти; при цьому одночасно з виділенням енергії утворюється велика кількість проміжних сполук, що беруть участь у різних реакціях біосинтезу. Процеси біологічного окиснення мають багатоступінчастий характер, що сприяє найбільш ефективному використанню енергії.

Утворення води шляхом перенесення електронів і протонів від субстрату до кисню є центральною реакцією біологічного окиснення і її називають *тканинним диханням*, або *окиснювальним фосфорилуванням*. Енергія біологічного окиснення на 50–60 % використовується для утворення макроергічних зв'язків, решта виділяється у вигляді теп-

лоти. Окрім дихання, пов'язаного з фосфорилуванням, що відбувається в мітохондріях, є дихання, не пов'язане з утворенням макроергічних сполук. Це так зване "вільне" або нефосфорилуюче окиснення, вивільнена при цьому енергія розсіюється у вигляді теплоти.

У процесі життєдіяльності відбувається безперервний перерозподіл енергії хімічних речовин, що надходять у клітину. Вивільнена під час катаболічних реакцій енергія не одразу використовується у біологічних процесах, а акумулюється в багатих на енергію (макроергічних) сполуках.

Зміну енергії Гіббса у біохімії визначають за стандартної концентрації йонів Гідрогену (10^{-7} моль/дм³) і позначають $\Delta G^{0'}$. Співвідношення між ΔG^0 і $\Delta G^{0'}$ таке:

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + RT \ln [H_3O^+]^n$$

Для реакцій, в яких йони H_3O^+ не беруть участі, $\Delta G^{0'}$ дорівнює ΔG^0 .

У табл. 9.5 наведена енергетична характеристика деяких макроергічних речовин:

Таблиця 9.5
Стандартна енергія гідролізу ($\Delta G^{0'}$)
деяких макроергічних сполук

Сполука	$\Delta G^{0'}$, кДж/моль	Сполука	$\Delta G^{0'}$, кДж/моль
Фосфоенолпіруват	-61,7	АТФ	-30,5
Ацетилфосфат	-43,1	Ацетил-КоА	-30,5
Креатинфосфат	-42,5	АДФ	-28,3
Пірофосфат	-33,5	Глюкозо-1-фосфат	-20,9

Наведені в табл. 9.5 речовини відзначаються складною структурою багатоатомних молекул, низьким значенням ентропії і значним запасом енергії Гіббса, яку можна використати для виконання роботи.

Слід зазначити, що АТФ – ключовий енергетичний посередник в обміні речовин – не є сполукою з найбільшим запасом енергії. Як видно з табл. 9.5, вона знаходиться у середині наведеної енергетичної шкали. Унікальна роль АТФ у біологічних реакціях якраз і полягає у тому, що

зміна її вільної енергії гідролізу ΔG^0 має проміжне значення. Підвищення величини ΔG^0 призвело б до більших витрат енергії в процесі синтезу АТФ, що є небажаним, а якби ця величина була малою, то АТФ не змогла б відігравати своєї головної ролі в енергетиці біохімічних реакцій. Нагромадження енергії у специфічних фосфатних зв'язках АТФ лежить в основі механізму перенесення енергії у клітині, де відбуваються три основні типи переходу енергії АТФ – в енергію хімічних зв'язків, теплову та енергію, що витрачається на виконання роботи.

Енергія, акумульована в організмі у вигляді макроергічних речовин, легко вивільняється і засвоюється клітинами організму. Цієї енергії їм потрібно багато, бо щодоби, за даними лауреата Нобелівської премії 1997 року Пола Д. Боєра, доросла людина у стані спокою споживає близько половини своєї ваги (40 кг) у формі АТФ.

Механізм вивільнення енергії на прикладі гідролізу АТФ розглянуто в розділі 4. Гідролітичне відщеплення першого залишку фосфатної кислоти призводить до утворення аденозиндифосфатної кислоти (АДФ) і вивільнення 29,3 кДж/моль енергії Гіббса, розрив обох макроергічних зв'язків – до утворення аденозинмонофосфатної кислоти (АМФ) і сумарного теплового ефекту в 56 кДж/моль.

Взаємозв'язок між АТФ і АДФ є надзвичайно важливим для постійного забезпечення клітин енергією. Клітини зворотно конвертують АДФ у АТФ шляхом відновлення фосфатного зв'язку за допомогою ферменту АТФ-синтази.

Отже, макроергічні сполуки, серед яких головна роль належить АТФ, є формою нагромадження корисної енергії.

Теплова енергія, що виникає під час біологічного окиснення, не може бути використана для усіх видів фізіологічної діяльності, бо жива клітина є ізотермічною системою. Більша частина теплової енергії випромінюється і розсіюється в середовищі (рис. 9.9).

Це є кінцевим етапом шляху надходження енергії, який розпочинається у біосфері засвоєнням сонячного випромінювання в процесі фотосинтезу.

... в процесі фотосинтезу енергія сонячного випромінювання перетворюється в енергію зв'язку в молекулах органічних сполук. Ця енергія використовується клітинами організму для виконання роботи. У процесі життєдіяльності організму енергія АТФ витрачається на виконання роботи, а АДФ повертається в АТФ за допомогою ферменту АТФ-синтази.

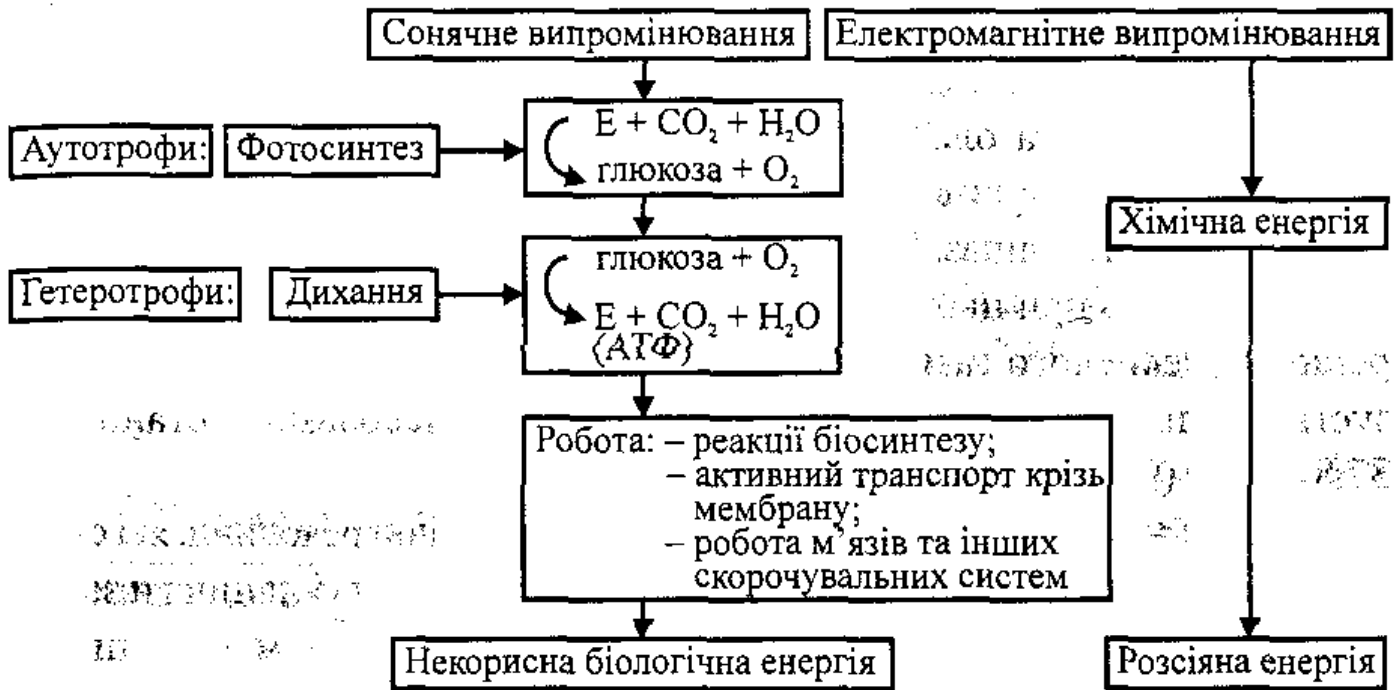


Рис. 9.9. Схема нециклічної трансформації енергії в біосфері

9.5.3. Енергетична цінність поживних речовин

Як було зазначено вище, всім організмам для росту та функціонування необхідна енергія. Рослини та деякі бактерії одержують її від Сонця у процесі фотосинтезу. Людина, що належить до гетеротрофних організмів, існує за рахунок їжі, що складається головним чином з вуглеводів, білків та жирів.

Вуглеводи – це група органічних оксигеновмісних сполук, склад найпростіших з яких відповідає загальній формулі $C_n H_{2n} O_n$. До вуглеводів належать: *моносахариди*, молекули яких містять 4–10, переважно 5–6 атомів Карбону, альдегідну або кетонну групу (глюкоза, фруктоза, галактоза тощо); *олігосахариди*, молекули яких побудовані з порівняно невеликої кількості (від 2 до 10) залишків моносахаридів (сахароза, мальтоза, лактоза тощо) та *полісахариди* – високомолекулярні вуглеводи (крохмаль, глікоген, целюлоза тощо).

У процесі засвоєння (дисиміляції) вуглеводів в організмі оліго- і полісахариди під дією ферментів (амілази, сахарази, лактази тощо) гідролітично розщеплюються на моносахариди, які далі окиснюються до CO₂ та H₂O. Калорійність вуглеводів, тобто енергія, що виділяється в процесі їх окиснення, становить у середньому 19,8 кДж/г (4,7 ккал/г).

Жири – це повні естери гліцерину $C_3H_8O_3$ та вищих жирних монокарбонних кислот, переважно стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$, пальмітинової $C_{15}H_{31}COOH$ та олеїнової $C_{17}H_{33}COOH$.

Засвоєння жирів в організмі також починається з їх гідролізу за участю ферментів ліпаз. Наступне окиснення жирних кислот і гліцерину, що утворились при цьому, призводить у кінцевому результаті до утворення вуглекислого газу та води. Процес окиснення жирів характеризується більшою калорійністю, порівняно з вуглеводами, і становить 37,8 кДж/г (9,0 ккал/г).

Білки – це природні високомолекулярні органічні речовини, які складаються із залишків α -амінокислот, сполучених у довгі ланцюги за допомогою пептидного зв'язку. Засвоєння білків організмом людини теж починається з їх гідролітичного розщеплення за допомогою протеолітичних ферментів. Внаслідок цього утворюються амінокислоти і пептиди з коротшими, ніж у вихідних білків, ланцюгами. Кінцевими продуктами окиснення вуглеводневої частини є вуглекислий газ та вода, а азотистого обміну – сечовина, солі амонію, сечова кислота, які виводяться із сечею і потом. Калорійність білків прирівнюють до теплоти їх повного окиснення до CO_2 , H_2O і N_2 і вважають, що вона становить у середньому 16,8 кДж/г або 4,0 ккал/г.

Хімічний склад і калорійність деяких харчових продуктів, яка ототожнюється із теплотою згоряння відповідних речовин, наведені у табл. 9.6.

За умов нормальної трудової діяльності енергетичні витрати організму людини покриваються за рахунок вуглеводів на 55–60 %, жирів – на 20–25% і білків – на 15–20%. Середня добова потреба дорослої людини у вуглеводах становить 385 г, у жирах – 100 г і білках – 80 г. Вона залежить від різних чинників:

- маси та поверхні тіла;
- стану нервової системи, статі та віку;
- ступеня активності окремих органів тіла;
- темпу росту і будови тканин, стану здоров'я;
- клімату, пори року;
- виду харчування та способу життя;
- витрат енергії, які визначаються характером виконуваної роботи.

Добова потреба людини в енергії у середньому становить:

- при легкій роботі у сидячому положенні: 8400–11700 кДж (2000–2800 ккал);
- при помірній і напруженій м'язовій роботі: 12500–15100 кДж (3000–3600 ккал);
- при важкій фізичній праці: 16700 – 20900 кДж (4000–5000 ккал);
- при особливо важкій праці – до 30100 кДж (7200 ккал).

Таблиця 9.6

Хімічний склад і калорійність харчових продуктів

Назва продукту	Вміст, %			Калорійність	
	білки	жири	вуглеводи	кДж/кг	ккал/кг
Картопля	2,0	–	21,0	3930	940
Крупа гречана	12,5	2,5	67,2	14690	3510
манна	11,2	0,2	73,3	14810	3540
Макаронні вироби	11,0	0,9	74,2	14980	3580
Масло вершкове	0,5	83,0	0,5	32470	7760
Молоко	3,3	3,7	4,7	2800	670
Яловичина	18,0	10,5	–	7150	1710
Олія соняшникова	–	99,8	–	38830	9280
Риба	26,0	1,2	–	4940	1180
Сир нежирний	16,1	0,5	2,8	3600	860
Хліб житній	6,3	1,3	46,1	9500	2270
пшеничний	7,9	0,8	52,6	10670	2550
Цукор	–	–	99,9	17150	4100
Яблука	0,4	–	11,3	2130	510
Яйця курячі	12,5	12,0	0,5	6900	1650

У процесі засвоєння їжі відбувається гідроліз високомолекулярних речовин та їх перетворення у низькомолекулярні, що призводить до зростання ентропії і порушення стаціонарного стану системи. Цей стан (у напрямку збільшення ентропії) порушують чинники, які викликають у системі перебіг процесів, спрямованих на зменшення ентропії, зокрема синтез в організмі макроергічних сполук (табл. 9.5). Частка енергії, акумульованої організмом у цих сполуках, досягає 60 % від калорійності спожитої їжі.

Таким чином, синтез в організмі макроергічних речовин з лабільними зв'язками і великим вмістом хімічної енергії, що легко вивільняється, є універсальною формою акумулювання енергії Гіббса в живому світі.

9.6. ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

9.6.1. Стан рівноваги. Закон дії мас

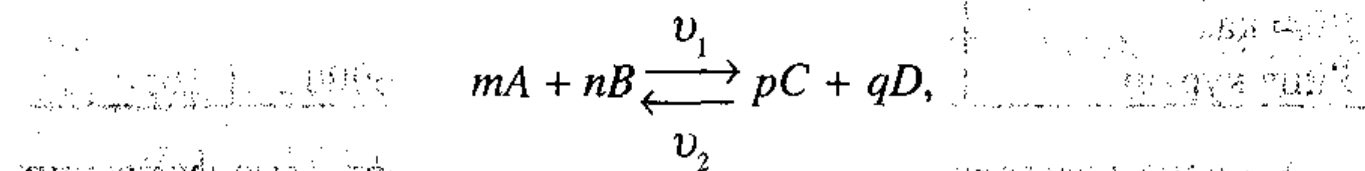
Другий закон термодинаміки дає змогу вирішити питання не тільки про напрямок хімічних реакцій, але й про умови хімічної рівноваги.

У стані термодинамічної рівноваги параметри системи і термодинамічні потенціали є незмінними ($\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$).

Хімічні реакції можуть одночасно проходити у двох напрямках: утворення продуктів реакції (вправо – пряма реакція) і перетворення продуктів у вихідні речовини (вліво – зворотна реакція). Такі реакції називають *хімічно оборотними* (див. розд. 10.3). З плином часу швидкість прямої реакції зменшується, а зворотної – збільшується. Коли їх швидкість зрівняється, настає стан *хімічної рівноваги*.

Хімічна рівновага, на відміну від механічної, є динамічною – скільки продуктів реакції утворюється, стільки само одночасно перетворюється у вихідні. Зрозуміло, що цей стан рівноваги є граничним, якого система практично ніколи не досягає, а тільки асимптотично* наближається до нього.

Для оборотної одностадійної реакції



що відбувається у гомогенній системі за сталої температури у стані хімічної рівноваги, одержимо:

* від слова "асимптота" – мат. термін. Асимптотою до кривої називають таку пряму, якщо відстань між ними прямує до нуля при віддаленні у нескінченність вздовж гілки кривої.

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = \text{const}, \quad (9.51)$$

де K_c – константа хімічної рівноваги за сталого об'єму.

Із рівняння константи хімічної рівноваги випливає, що за умов рівноваги, концентрації усіх реагентів пов'язані між собою і зміна однієї з них викликає зміну іншої, внаслідок чого константа рівноваги залишається сталою за даної температури.

Рівняння (9.51) є математичним записом закону дії мас К. Гульдберга і П. Вааге для оборотних реакцій (див. розд. 10.2.1).

Якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини, то у вираз константи рівноваги (9.51) замість концентрацій можна ввести парціальні тиски:

$$K_p = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n}, \quad (9.52)$$

де K_p – константа хімічної рівноваги за сталого тиску.

Величина константи рівноваги K_c відрізняється від константи K_p . Між ними існує співвідношення, виведене з рівняння стану ідеального газу:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad (9.53)$$

де $\Delta\nu$ – зміна числа молів речовини при переході від реагентів до продуктів реакції.

Якщо $\Delta\nu = 0$, то $K_p = K_c$.

9.6.2. Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу

Стан хімічної рівноваги залежить від таких параметрів процесу, як температура, тиск та концентрація реагуючих речовин. Вплив цих чинників на хімічну рівновагу підпорядковується закономірності, встановленій у 1884 р. французьким фізико-хіміком Ле Шательє і відомої як *принцип Ле Шательє*. Його сучасне формулювання таке:

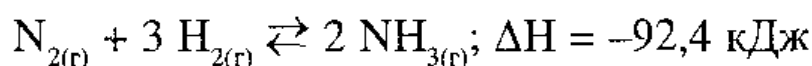
Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то вона переходить до такого стану рівноваги, який зменшує ефект зовнішньої дії.

Таким чином, рівноважна хімічна система здатна нівелювати вплив зміни зовнішніх умов.

Розглянемо детальніше, як впливає кожний з цих чинників на стан хімічної рівноваги.

Вплив температури. Усі хімічні реакції відбуваються зі зміною ентальпії, і в кожній оборотній реакції один із її напрямків відповідає екзотермічному процесу, а інший – ендотермічному.

Наприклад, у реакції синтезу амоніаку



пряма реакція є екзотермічною, а зворотна – ендотермічною.

Вплив температури на стан хімічної рівноваги підпорядковується таким закономірностям:

- підвищення температури зміщує хімічну рівновагу у напрямку ендотермічної реакції;
- зниження температури зміщує хімічну рівновагу у напрямку екзотермічної реакції.

У даному прикладі, за відносно низьких температур ($\sim 300^\circ\text{C}$), рівновага зміщена у напрямку утворення амоніаку, а за відносно високих температур ($\sim 700^\circ\text{C}$) – у напрямку утворення вихідних речовин.

Зазначимо, що константа рівноваги конкретної реакції для кожної температури має своє певне значення, тобто $K_c = f(T)$. При підвищенні температури константа рівноваги екзотермічних реакцій зменшується, а ендотермічних – збільшується.

Вплив тиску. У реакціях за участю газоподібних речовин, що супроводжуються зміною об'єму, на стан рівноваги впливає величина тиску в системі, що підпорядковується таким закономірностям:

- підвищення тиску зміщує рівновагу в напрямку утворення речовин (реактантів або продуктів) з меншим об'ємом;
- зниження тиску зміщує рівновагу у напрямку утворення речовин (реактантів або продуктів) з більшим об'ємом.

Так, у процесі хімічної реакції з 1 моль азоту і 3 моль водню утворюється 2 моль амоніаку, тобто об'єм газів зменшується у два рази. Отже, при підвищенні тиску рівновага повинна зміститись у напрямку утворення амоніаку.

У випадку оборотних реакцій, що відбуваються без зміни моль загального об'єму суміші, зміна тиску не впливає на стан рівноваги.

Вплив концентрації реагуючих речовин на стан рівноваги підпорядковується таким закономірностям:

– підвищення концентрації одного з реагентів зміщує рівновагу у напрямку утворення продуктів реакції;

– підвищення концентрації одного з продуктів реакції зміщує рівновагу у напрямку утворення реагентів.

Такий вплив виявляється при додаванні до реакційної суміші лише одного реагенту або продукту; інші реагенти або продукти в момент додавання лишаються незмінними і витрачаються під час наступного перебігу прямої або зворотної реакції до встановлення нового стану рівноваги. При цьому значення константи рівноваги залишається сталим, якщо не змінюється температура.

9.6.3. Зв'язок константи хімічної рівноваги зі зміною енергії Гіббса

Константа рівноваги є кількісною характеристикою зміщення рівноваги в системі. Якщо $K_p > 1$, то швидше відбувається пряма реакція і рівновага зміщена вправо; якщо $K_p < 1$, то більшою є швидкість зворотної реакції і рівновага зміщена вліво; якщо $K_p = 0$, то процес характеризується станом рівноваги.

З точки зору термодинаміки позицій стан рівноваги характеризується зміною термодинамічних потенціалів (G, F) або величиною максимальної роботи хімічної реакції (A_{\max}).

Максимальна робота хімічної реакції за постійної температури дорівнює алгебричній сумі всіх робіт, що виконують компоненти системи при переході від вихідних парціальних тисків або концентрацій до рівноважних:

$$A_{\text{max}} = -\Delta G = RT \ln K_p. \quad (9.54)$$

За постійних значень V і T рівняння (9.54) набуває такого вигляду:

$$A_{\text{max}} = -\Delta F = RT \ln K_c. \quad (9.55)$$

Рівняння (9.54) і (9.55) називають *рівняннями ізотерми хімічної реакції*, або *рівняннями Вант-Гоффа*. Вони встановлюють взаємозв'язок між зміною термодинамічного потенціалу (ΔG або ΔF), константою хімічної рівноваги (K_p або K_c) і величиною парціальних тисків або концентрацій компонентів реакції у вихідному стані.

За рівнянням ізотерми хімічної реакції можна обчислити зміну енергій Гіббса або Гельмгольца і відповідно з'ясувати можливість, напрямок і межу перебігу самочинного процесу.

Знаючи значення стандартної енергії Гіббса, можна обчислити величину константи рівноваги реакції K_p і зробити висновок про стан хімічної рівноваги. Для цього використовують рівняння

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -2,303 RT \lg K_p, \quad (9.56)$$

де R – молярна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)).

Контрольні запитання

1. Назвіть типи термодинамічних систем.
2. Чи можна визначити абсолютний запас внутрішньої енергії?
3. Які є формулювання першого закону термодинаміки?
4. Що таке функція стану?
5. Яку функцію називають ентальпією?
6. Яке формулювання закону Гесса і де він застосовується?
7. Робота якого процесу (оборотного чи необоротного) більша і чому?
8. Наведіть усі можливі співвідношення між термодинамічними функціями H , U , G , F , S .
9. У чому полягає суть другого закону термодинаміки?
10. Яке значення має третій закон термодинаміки?

Розділ 10

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КІНЕТИКИ І КАТАЛІЗУ.

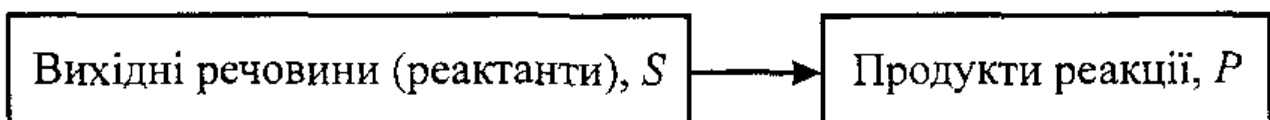
КІНЕТИКА ФЕРМЕНТНИХ РЕАКЦІЙ

10.1. ПРЕДМЕТ І ЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Усі хімічні реакції відбуваються з різними швидкостями: одні миттєво (вибух тротилу, нейтралізація кислот основами), інші повільно, впродовж годин і років (омилення жирів, ржавіння заліза), а деякі – дуже повільно, впродовж століть (вивітрювання гірських порід, утворення мінералів, розпад деяких радіонуклідів).

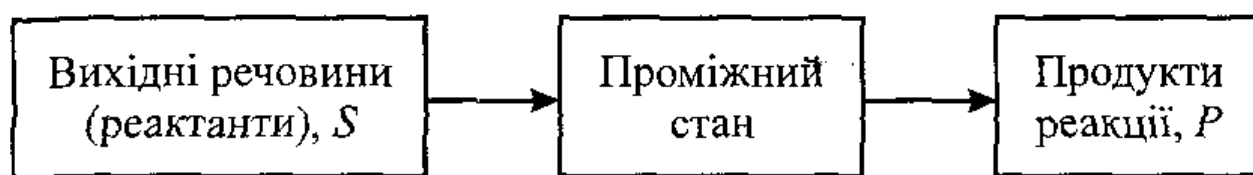
Розділ фізичної хімії, в якому вивчають швидкість та механізм перебігу хімічних реакцій, називають *хімічною кінетикою**. Під механізмом реакції розуміють опис шляху, що пролягає від вихідних речовин (реактантів) до кінцевих продуктів реакції. Перебіг більшості хімічних та біохімічних реакцій відбувається через ряд проміжних елементарних стадій, які називають *елементарними реакціями*.

Із попереднього розділу відомо, що за зміною термодинамічних функцій ΔH , ΔS , ΔG можна передбачити принципову можливість перебігу хімічного процесу, вирішити питання про його повноту, умови рівноваги, проте на основі цих даних не можна встановити швидкість досягнення стану рівноваги. Виходячи з термодинаміки, будь-який процес можна представити таким умовним записом:



* від грецького – “кінетікос” – той, що рухає.

Проте часто необхідно враховувати і проміжний стан, через який відбувається хімічний процес, тобто розглядати реакції в такому аспекті:



Знання законів хімічної кінетики має теоретичне і практичне значення. Від швидкості перебігу реакцій, що лежать в основі різних технологічних процесів, залежить їх продуктивність, тобто вихід продукту, наприклад при виплавлянні металів із руд, одержанні полімерних матеріалів, синтезі лікарських засобів, барвників тощо. Вчення про швидкість реакцій є базою для вивчення біохімічних процесів, фармакокінетики ліків, клінічної діагностики. Для розуміння процесів обміну речовин та енергії в організмі на клітинному рівні важливими є дослідження кінетичних закономірностей перебігу ферментних реакцій, які характеризуються певною послідовністю, напрямком та значною швидкістю перебігу. Велика швидкість перебігу реакцій у живому організмі пов'язана з активністю ферментів як біологічних каталізаторів. Крім того, користуючись положеннями хімічної кінетики, визначають швидкість надходження лікарських речовин у кров та період напіввиведення їх з організму.

Хімічна кінетика дає змогу вибрати оптимальні умови проведення нейтралізації та захоронення шкідливих викидів промислових підприємств, контролювати забруднення водосховищ нафтопродуктами та поверхнево-активними речовинами, ґрунтів – пестицидами, а повітря – токсичними газами.

Отже, швидкість реакцій є важливою характеристикою будь-якого хімічного процесу, і її знання дозволяє правильно ним керувати.

Систематичне вивчення кінетики розпочалось ще наприкінці ХІХ ст. науковими працями С. Арреніуса, Я. Вант-Гоффа, М. Меншуткіна. Пізніше було вивчено кінетику деяких окисно-відновних реакцій в клітинах (О. Бах), опрацьовано теорії поєднаних (М. Шілов), ланцюгових (М. Семенов, С. Хінцелвуд, Р. Кучер) та ферментних реакцій (Н. Анрі, Л. Міхаеліс, М. Ментен).

10.2. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Розглядаючи основні питання кінетики хімічних реакцій, маємо розрізняти процеси, що відбуваються в однорідних (гомогенних) і неоднорідних (гетерогенних) системах. *Гомогенна система* складається лише з однієї фази, наприклад, суміш двох і більше газів або рідин, а *гетерогенна* – з речовин, які перебувають у різних агрегатних станах (газ і рідина, кристали й рідина).

Швидкість хімічних реакцій характеризує кількість елементарних актів взаємодії або розкладання за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій), або на одиницю площі поверхні поділу фаз (для гетерогенних реакцій). Оскільки число взаємодій між молекулами підрахувати неможливо, то використовують пропорційну до них величину – концентрацію, яку виражають у кмоль/м³ або моль/дм³ (моль/л). Для гомогенних процесів, що відбуваються без зміни об'єму, *швидкість хімічної реакції дорівнює зміні концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу*.

Зміна концентрації ΔC дорівнює різниці між концентрацією C_2 в момент часу τ_2 і концентрацією C_1 в момент часу τ_1 (рис. 10.1).

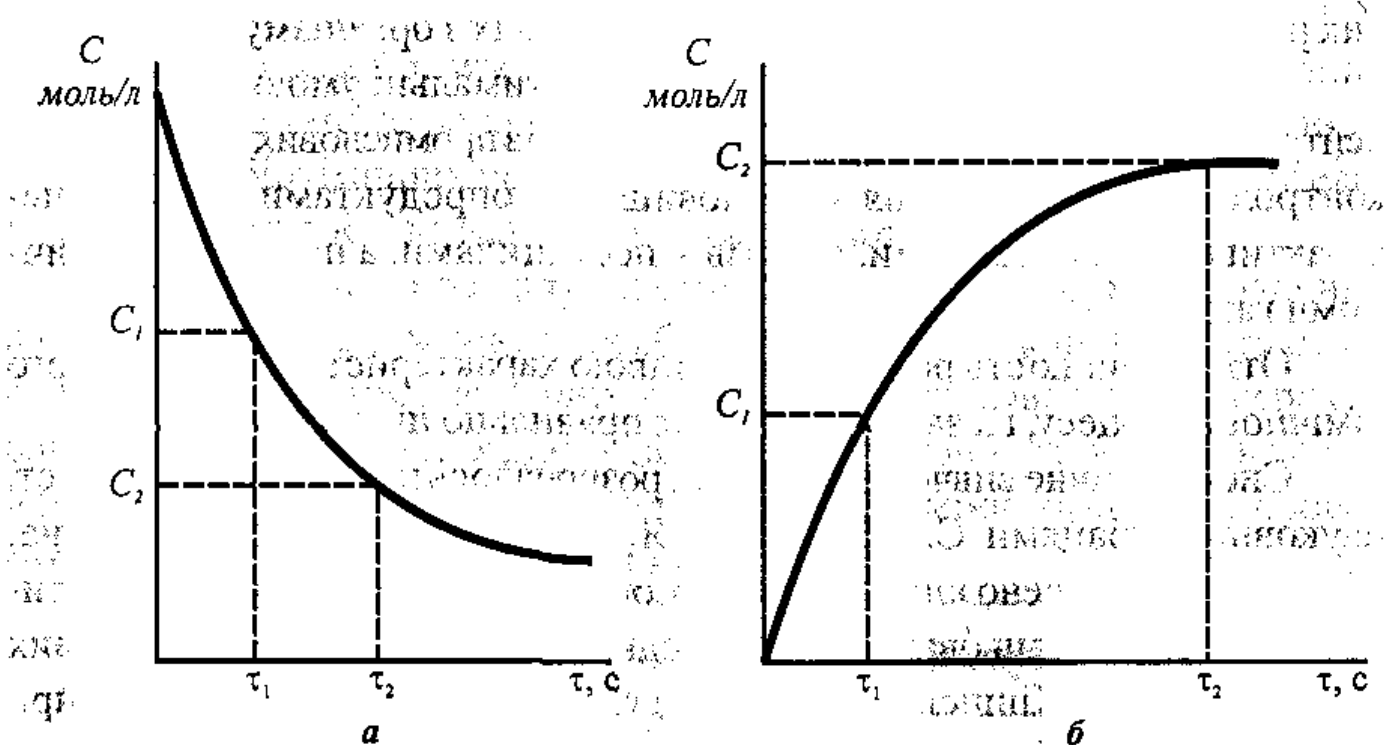


Рис. 10.1. Зміна концентрації реагуючих речовин (а) і продуктів реакції (б) у хімічному процесі

Швидкість реакції в такому випадку називають *середньою швидкістю реакції* і визначають за рівнянням

$$\bar{v} = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (10.1)$$

Справжня, або миттєва швидкість характеризує процес у певний момент часу τ і є першою похідною від концентрації за часом:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (10.2)$$

Її визначають за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу (рис. 10.2).

$$v = \operatorname{tg} \alpha \quad (10.3)$$

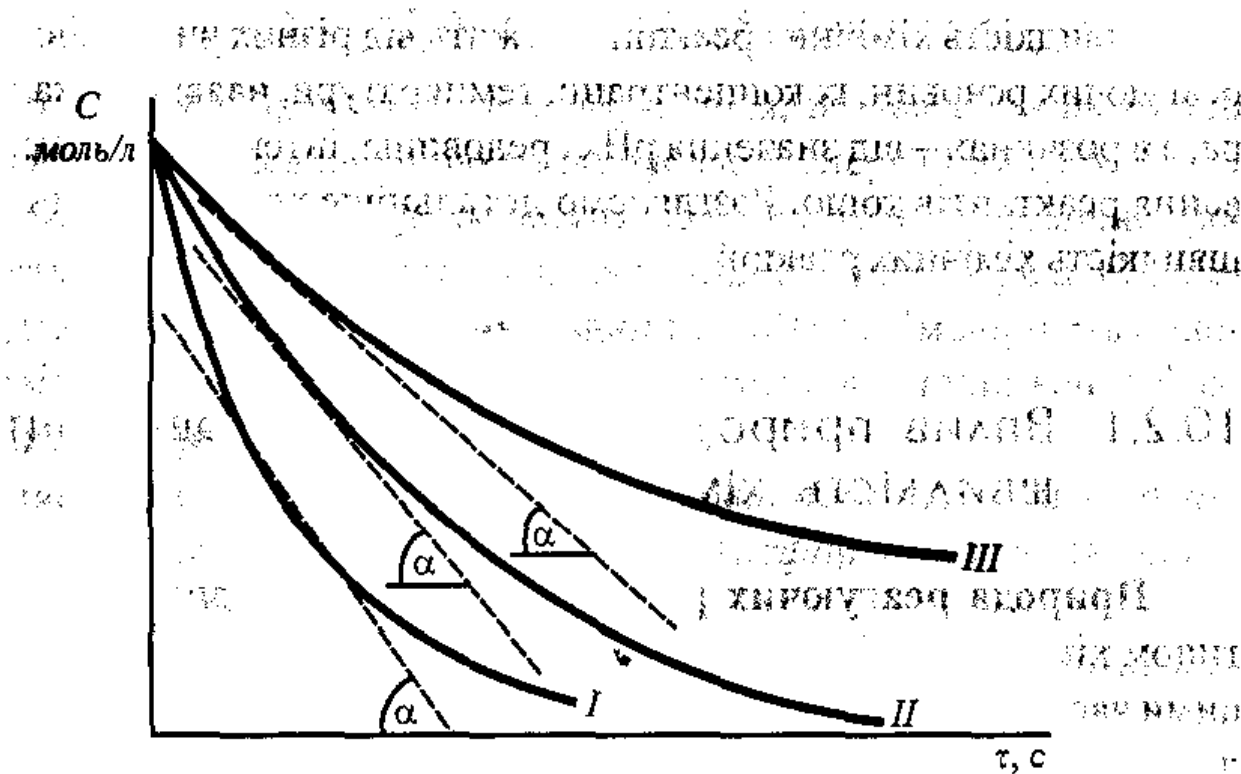


Рис.10.2. Зміна концентрації вихідних речовин з часом для прямої реакції, що відбувається швидко (I), з середньою швидкістю (II) і повільно (III).

Оскільки швидкість хімічних реакцій є величиною додатною, то при визначенні її за зміною концентрації вихідних речовин, які в результаті реакції зменшуються (рис.10.1, а), у правій частині рівняння 10.1

потрібно ставити знак “мінус”, оскільки $C_2 < C_1$. Якщо ж швидкість визначають за зміною концентрації продуктів реакції (рис. 10.1, б), то у формулі 10.2 слід ставити знак “плюс”, тому що їх концентрація під час реакції зростає.

Значення швидкості, обчислені за зміною концентрації вихідних речовин або продуктів реакції, будуть відрізнятись, якщо в хімічному рівнянні біля них стоять різні стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, швидкість реакції



визначена за зміною концентрації HBr , буде в два рази більшою за швидкість, визначену за зміною концентрацій водню або броду.

Одиницями вимірювання швидкості реакції є $\text{кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$ або $\text{моль/дм}^3 \cdot \text{с}$, а у разі використання інших одиниць часу (хвилини, години тощо) – $\text{кмоль/м}^3 \cdot \text{год}$ або $\text{моль/дм}^3 \cdot \text{хв}$.

Швидкість хімічних реакцій залежить від різних чинників: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, наявності каталізатора, а в розчинах – від значення рН середовища, інтенсивності перемішування реактантів тощо. Розглянемо детальніше вплив цих чинників на швидкість хімічних реакцій.

10.2.1. Вплив природи і концентрації реактантів на швидкість хімічних реакцій

Природа реагуючих речовин. Природа речовини визначається типом хімічного зв'язку між атомами або йонами. Енергія зв'язку між цими частинками, а також сили міжмолекулярних взаємодій (сили Ван-дер-Ваальса) характеризують здатність речовин до хімічних перетворень. Проте нині ще не існує таких теоретичних узагальнень, які давали б змогу передбачити швидкість процесу на основі хімічної формули реактантів чи належності їх до того чи іншого класу сполук. Відомості про швидкість більшості хімічних реакцій ґрунтуються в основному на експериментальних даних. Загальні тенденції, що стосуються впливу природи речовин на швидкість хімічних реакцій, такі:

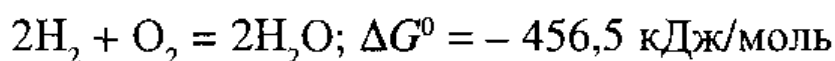
1) взаємодія органічних сполук з ковалентними малополярними зв'язками, як правило, відбувається повільніше, ніж з йонними або ковалентними полярними зв'язками;

2) гомогенні реакції переважно відбуваються швидше, ніж гетерогенні, оскільки швидкість перебігу гетерогенних реакцій лімітується поверхнею поділу фаз реагентів та ступенем їх дисперсності.

При оцінюванні хімічної реакції слід брати до уваги не тільки термодинамічні, але й кінетичні параметри, тому що зміна термодинамічних функцій у хімічному процесі вказує тільки на можливість його перебігу. Так, взаємодія нітроген(II) оксиду з киснем



відбувається дуже швидко навіть за кімнатної температури. У той же час реакція між воднем і киснем з утворенням води



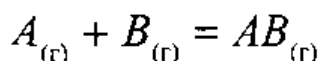
за звичайних умов практично не відбувається, незважаючи на те, що вона характеризується більшою зміною вільної енергії Гіббса ΔG^0 .

Вплив концентрації реагентів. Умовою перебігу хімічної реакції є зіткнення молекул реагуючих речовин. Швидкість реакції залежить від числа активних зіткнень в одиниці об'єму. Ймовірність одночасного зіткнення молекул у гомогенній системі пропорційна концентраціям реагуючих речовин.

Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у степенях, що дорівнюють коефіцієнтам у хімічному рівнянні цієї реакції.

Це один з основних законів хімічної кінетики, який називають **законом дії мас**. Він був сформульований норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге у 1867 році.

У разі взаємодії двох молекул за схемою



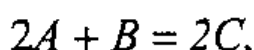
швидкість реакції виражають таким кінетичним рівнянням:

$$v = k C_A C_B = k [A][B]. \quad (10.4)$$

де v – швидкість реакції, k – константа швидкості, C_A і C_B – молярна концентрація реагентів A і B .

Величина k у рівнянні 10.4, яку називають *константою швидкості реакції* є коефіцієнтом пропорційності між швидкістю і концентрацією. Її фізичний зміст випливає з цього ж рівняння, тобто *константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції, якщо молярні концентрації реагентів дорівнюють одиниці*.

Для гомогенної реакції типу



в елементарному акті якої беруть участь три молекули, кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$v = k C_A^2 C_B = k[A]^2[B]. \quad (10.5)$$

Константа швидкості різних хімічних реакцій змінюється у широких межах – від 10 моль/(дм³·с) у реакціях органічного синтезу до 10¹¹ моль/(дм³·с) у процесі нейтралізації. Це означає, що реакції, які характеризуються великими значеннями констант, відбуваються дуже швидко.

Зазначимо, що закону дії мас підлягають тільки прості (одностадійні) реакції, перебіг яких точно описується стехіометричним рівнянням. Здебільшого сумарне стехіометричне рівняння не відображає справжнього механізму процесу, тому що вони здійснюються у кілька проміжних стадій. У такому разі показники степенів у кінетичному рівнянні не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам і є формальними.

10.2.2. Порядок і молекулярність реакцій

Для характеристики механізму хімічних реакцій в кінетиці застосовують такі поняття, як *порядок і молекулярність реакції*.

Порядком хімічної реакції називають суму показників степенів у рівнянні швидкості реакції. Розрізняють реакції нульового, першого, другого, третього та дробового порядків.

Нульовий порядок відповідає деяким реакціям на твердій поверхні, оскільки їх швидкість не залежить від концентрації реагентів. Наприк-

лад, при розкладанні амоніаку за високих температур і тиску на поверхні вольфраму швидкість не залежить від концентрації і парціального тиску амоніаку в системі. Аналогічну закономірність спостерігають і в процесі розкладання гідроген йодиду HI на поверхні металічного золота.

Приклади реакцій різного порядку та їх кінетичні рівняння наведено в таблиці 10.1.

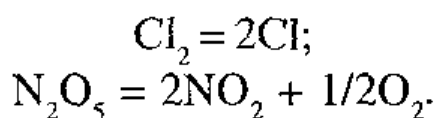
Порядок деяких хімічних реакцій

Таблиця 10.1.

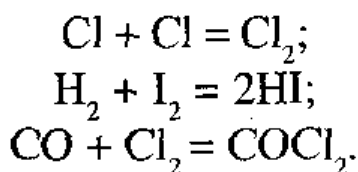
Порядок реакції	Кінетичне рівняння	Приклад
Першого порядку	$v = kC$	$N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2O_2$
Другого порядку	$v = kC^2$ або $v = kC_1C_2$	$H_2 + I_2 = 2HI$
Третього порядку	$v = kC^3$ або $v = kC_1^2C_2$	$2NO + O_2 = 2NO_2$

Дробовий порядок характерний для складних реакцій, які відбуваються через ряд проміжних стадій.

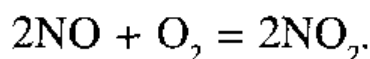
Під молекулярністю реакції розуміють число частинок (атомів, молекул, йонів), які беруть участь в елементарному акті взаємодії. Якщо в процесах розкладання або ізомеризації речовин в елементарному акті взаємодії бере участь одна молекула, то такі реакції називають мономолекулярними, наприклад:



В елементарному акті взаємодії бімолекулярних реакцій беруть участь дві частинки (атоми, йони чи молекули):

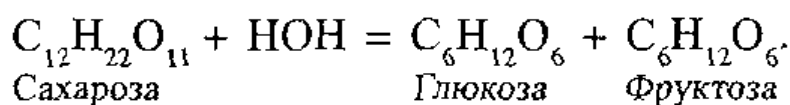


Якщо в елементарному акті взаємодії беруть участь одночасно три частинки, то таку реакцію називають тримолекулярною. Статистично такий процес є малоімовірним і тому в хімії зустрічається рідко. Як приклад можна навести реакцію окиснення нітроген(II) оксиду киснем:



Реакції з молекулярністю більше трьох не описані, оскільки одночасне зіткнення чотирьох і більше молекул надзвичайно мало ймовірне.

Здебільшого для простих реакцій значення величин, що визначають порядок і молекулярність реакції, чисельно збігаються. Але для багатостадійних процесів порядок реакції нижчий за молекулярність. Тому хімічне рівняння виражає тільки підсумок перетворень, які включають в себе ланцюжок послідовних або паралельних реакцій. Загальна швидкість реакції в такому разі визначається швидкістю найповільнішої, так званої *лімітуючої стадії*. Незбіг кількісних величин, що визначають порядок і молекулярність реакції, буває, наприклад, у процесах гідролізу. Це пояснюють тим, що кількість одного з реагентів (переважно середовища) в процесі реакції практично не змінюється. Так, реакція гідролізу сахарози в розведеному розчині є реакцією бімолекулярною, але першого порядку:

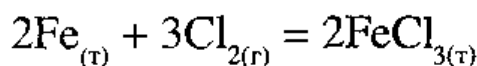


Її швидкість описують кінетичним рівнянням, що має такий вигляд:

$$v = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

Порядок реакції, занижений відносно суми коефіцієнтів стехіометричного рівняння, називають *псевдо-*, або *недійсним порядком*, а реакції такого типу – *псевдомолекулярними*.

Зазначимо також, що в рівняння швидкості гетерогенних реакцій не входить концентрація твердої фази, а тільки концентрація або парціальний тиск газу, що взаємодіє на її поверхні. Наприклад, для процесу взаємодії заліза з хлором



вираз рівняння швидкості записують так:

$$v = k [\text{Cl}_2]^3$$

Отже, і в гетерогенних реакціях порядок і молекулярність реакції чисельно не збігаються.

10.2.3. Константи швидкості хімічних реакцій різного порядку

Як зазначалось вище, швидкість хімічних реакцій залежить від концентрації реагуючих речовин. У початковий момент за максимальної концентрації вихідних речовин умови для їх взаємодії є сприятливішими, ніж за певний час, коли концентрація поступово зменшується. Оскільки швидкість хімічної реакції впродовж її перебігу не є сталою, то її практично не використовують для кінстичної характеристики реакцій. Частіше використовують поняття *константи швидкості реакції* k , яка не залежить від концентрації реагентів, характеризує природу реагуючих речовин і за незмінних умов (температура, тиск, рН середовища, каталізатор) є незмінною величиною. За відомими значеннями констант швидкості можна порівняти швидкості різноманітних реакцій, визначати їх у будь-який момент часу, знайти період напівперетворення речовин $\tau_{1/2}$ та час закінчення реакції.

Розглянемо кількісну залежність швидкості реакцій від концентрації реагентів, виведемо рівняння констант швидкості і покажемо на конкретних прикладах їх використання в хімії та біології.

Реакції нульового порядку. Швидкість реакцій нульового порядку не залежить від концентрації реагенту і визначається рівнянням

$$v = k_0 C^0 = k_0,$$

де k_0 – константа швидкості реакції нульового порядку.

Але швидкість реакції можна визначити і за рівнянням (10.2):

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} = k_0.$$

Помноживши обидві частини цього рівняння на $d\tau$, одержимо вираз

$$-dC = k_0 d\tau,$$

після інтегрування якого отримуємо:

$$\int_{c_0}^c -dC = k_0 \int_0^{\tau} d\tau;$$

$$C_0 - C_\tau = k_0 \tau.$$

Звідти визначимо k_0 – константу швидкості реакції нульового порядку:

$$k_0 = \frac{1}{\tau} (C_0 - C_\tau). \quad (10.6)$$

Цю константу можна визначити, користуючись графіком залежності $C_0 - C_\tau$ від часу τ (рис. 10.3, а). Тангенс кута нахилу прямої лінії до осі абсцис дорівнює константі швидкості k_0 .

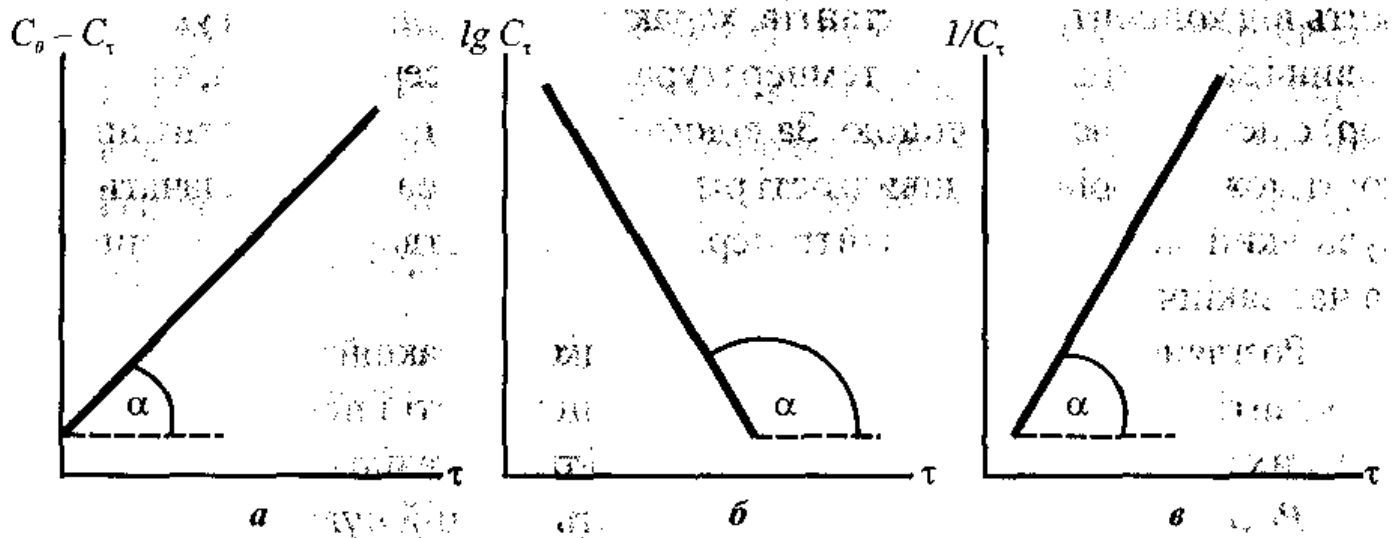


Рис. 10.3. Визначення константи швидкості реакцій: нульового (а), першого (б) і другого (в) порядків

До реакцій нульового порядку ми ще повернемося у розд. 10.6.3 при розгляді каталітичних процесів, що відбуваються під дією ферментів.

Реакції першого порядку. Запишемо рівняння швидкості для реакцій першого порядку двома способами: за законом дії мас та з визначення швидкості реакції (10.2):

$$v = k_1 C \quad \text{і} \quad v = -\frac{dC}{d\tau}.$$

Оскільки в лівій частині наведених рівнянь є однакова величина v , то можна прирівняти й праві частини цих рівнянь, тобто:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 C;$$

$$-dC = k_1 C d\tau.$$

Поділивши обидві частини рівняння на концентрацію C і проінтегрувавши одержаний вираз, дістанемо:

Поділивши обидві частини рівняння на концентрацію C і проінтегрувавши одержаний вираз, дістанемо:

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C} = k_1 \int_0^{\tau} d\tau;$$

$$\ln C = -k_1 \tau + C,$$

де C – постійна інтегрування.

Цю постійну визначимо з умови, що концентрація $C = C_0$ і, якщо $\tau = 0$, то $\ln C_0 = \text{const}$.

Підставивши це значення у попередній вираз, одержимо:

$$\ln C - \ln C_0 = -k_1 \tau$$

або

$$\ln C_0 / C = k_1 \tau,$$

звідки

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \tag{10.7}$$

Якщо натуральний логарифм перетворити на десятковий, то для константи швидкості реакції першого порядку одержимо такий вираз:

$$k_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C}. \tag{10.8}$$

Чисельне значення константи швидкості реакції першого порядку можна визначити графічним способом, побудувавши графік у координатах $\lg C_{\tau} - \tau$ (рис. 10.3, б). Тангенс кута нахилу α одержаної прямої до

осі абсцис дорівнює константі швидкості, розмірність якої не залежить від способу вираження концентрації; оскільки

$$k_1 = \Delta C / C \cdot 1/\tau = [1/\tau] = \tau^{-1},$$

то її виражають у с^{-1} або хв^{-1} .

Важливою характеристикою речовин, що розкладаються самочинно (наприклад, радіонукліди) або в процесі нагрівання, є період напіврозпаду $\tau_{1/2}$. **Період напіврозпаду** – це час, за який концентрація речовини зменшиться рівно наполовину (рис. 10.4).

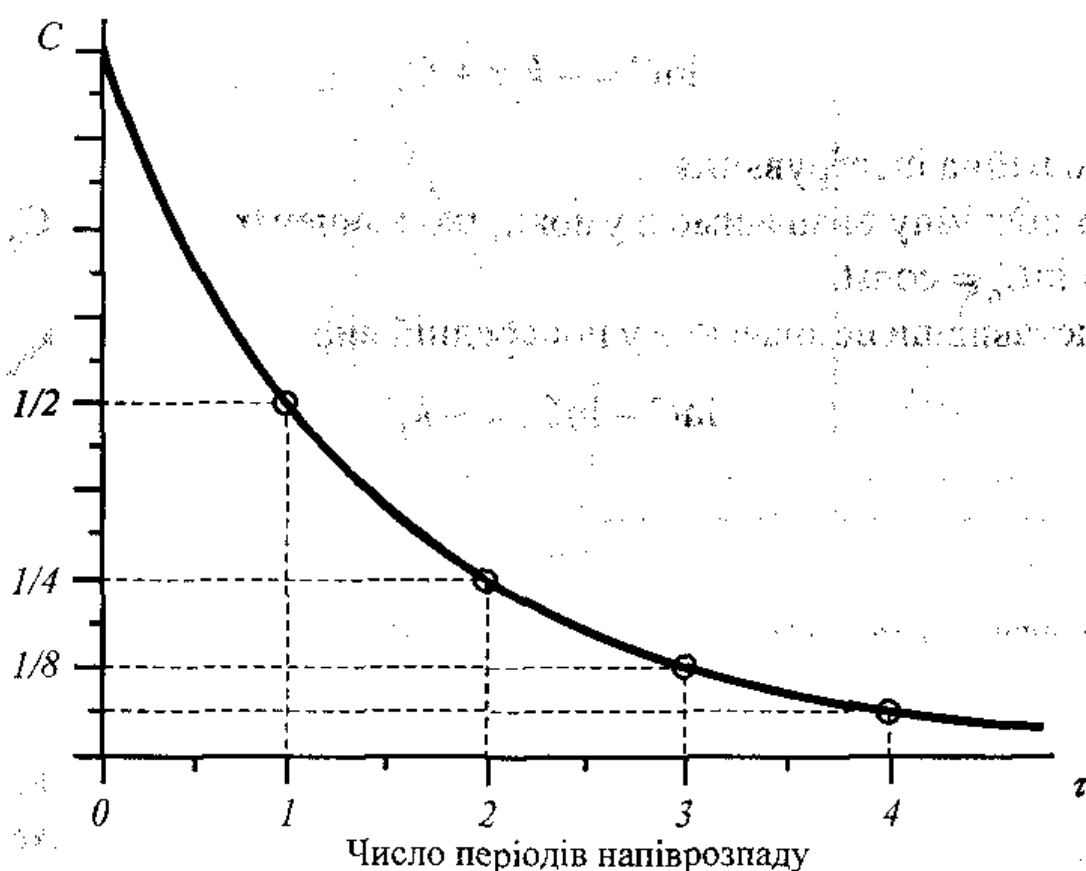


Рис. 10.4. Залежність концентрації радіонукліду від числа періодів напіврозпаду в реакціях першого порядку

Ця величина є кількісною характеристикою зміни у довіллі концентрації радіонуклідів, пестицидів тощо, а в медицині її використовують для визначення терміну придатності лікарських препаратів.

Реакції радіоактивного розпаду описують кінетичним рівнянням першого порядку. Щоб встановити взаємозв'язок між константою швидкості і періодом напіврозпаду, визначимо спочатку час τ з рівняння (10.7):

$$\tau = 1/k_1 \ln C_0/C_\tau$$

Якщо в момент часу τ концентрація речовини зменшиться рівно наполовину, то

$$C_\tau = C_0/2, \text{ а } \tau = \tau_{1/2}.$$

Підставивши ці величини у попередній вираз, маємо

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{C_0/2},$$

звідки

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2 = \frac{0,693}{k_1} \quad (10.9)$$

Період напіврозпаду в реакціях першого порядку не залежить від початкової концентрації реагентів. Це означає, що половина взятої кількості речовини прореагує за той самий проміжок часу.

Реакції другого порядку. Виведемо константу швидкості для реакцій другого порядку за умови, що концентрації вихідних речовин однакові, тобто $C_A = C_B$. У такому разі швидкість реакції виражають рівнянням

або $v = k_2 C^2,$

або

$$-dC/d\tau = k_2 C^2.$$

Після інтегрування цього виразу одержимо:

$$\int_{C_0}^{C_\tau} -\frac{dC}{C^2} = \int_0^\tau k_2 d\tau;$$

$$\frac{1}{C} = k_2 \tau + \frac{1}{C_0};$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \tau,$$

звідки знаходимо k_2 :

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C} \quad (10.10)$$

Розмірність константи швидкості знайдемо із співвідношення

$$k_2 = \left[\frac{1}{C \tau} \right] = [c^{-1} \tau^{-1}] = \text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Щоб визначити константу швидкості іншим способом, будують графік у координатах $1/C_\tau$ від τ (рис. 10.3, в). Лінійна залежність свідчить про те, що реакція підпорядковується рівнянню другого порядку, а тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює константі швидкості реакцій другого порядку k_2 .

Якщо у вираз (10.10) замість C підставимо $C_0/2$, то одержимо рівняння для визначення періоду напіврозпаду речовини:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2} \frac{C_0 - \frac{1}{2}C_0}{C_0 \frac{1}{2}C_0} = \frac{1}{k_2 C_0} \quad (10.11)$$

Період напіврозпаду в реакціях другого порядку обернено пропорційний початковій концентрації реагентів C_0 , тобто чим більша їх вихідна концентрація, тим за короткий час буде витрачена половина цієї кількості.

Реакції третього порядку, як зазначалось вище, в хімічній практиці зустрічаються рідко. У біохімії вони теж не мають практичного значення і тому їх не розглядаємо.

10.2.4. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації

Підвищення температури призводить до значного зростання швидкості переважної більшості хімічних реакцій (див. рис. 10.5).

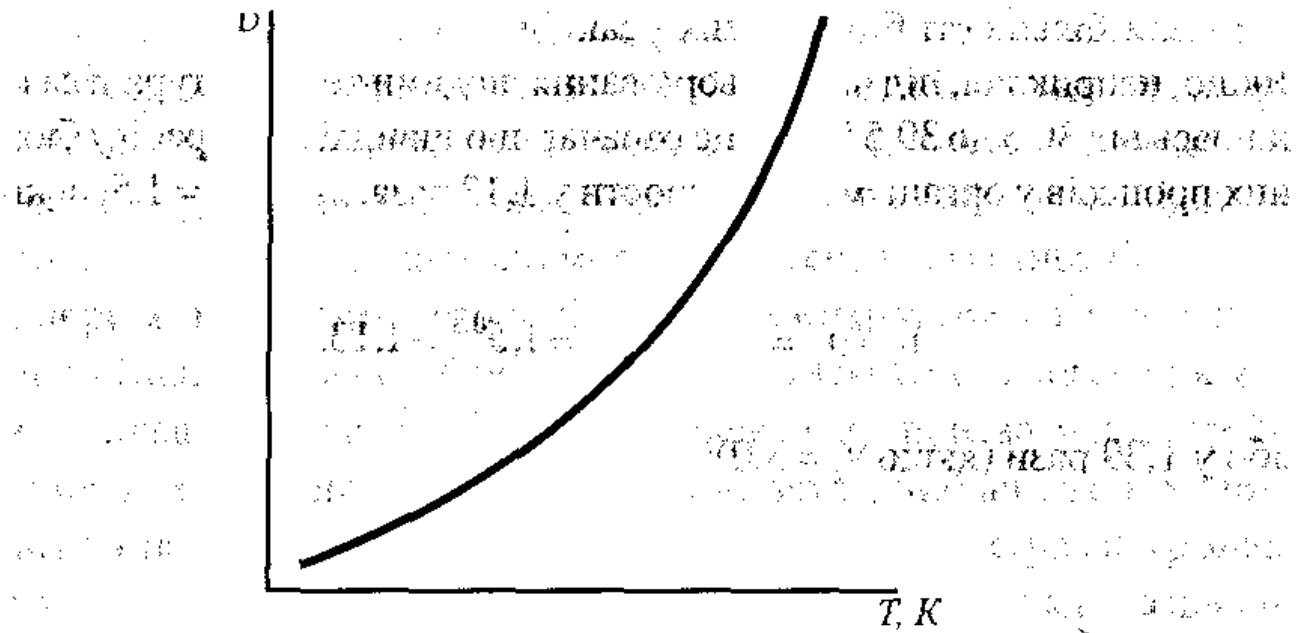


Рис. 10.5. Залежність швидкості реакції від температури

Наприклад, при підвищенні температури на 100 °С швидкість взаємодії водню з йодом зростає приблизно в тисячу разів. Якщо реакція сполучення водню з киснем за звичайних умов практично не відбувається, то за температури 700 °С – відбувається миттєво. Залежність швидкості реакції від температури виражається правилом Вант-Гоффа та рівнянням Арреніуса.

Правило Вант-Гоффа. У 1884 р. голландський хімік Я. Вант-Гофф встановив, що при підвищенні температури у системі на 10 градусів швидкість хімічних реакцій збільшується у 2–4 рази. Це правило можна виразити таким математичним рівнянням:

$$v_{t_1} = v_{t_0} \gamma^{10}, \tag{10.12}$$

де v_{t_0} і v_{t_1} – швидкості реакцій відповідно за початкової t_0 і кінцевої t_1 температур, γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції γ показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на 10 °С. Він визначається за співвідношенням:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \tag{10.13}$$

Для більшості біохімічних реакцій γ змінюється в межах 1,5–3,0. Якщо, наприклад, під час захворювання людини температура тіла підвищилась від 36,5 до 39,5 °С, то це означає, що швидкість перебігу біохімічних процесів у організмі може зрости у 1,13 раза, якщо $\gamma_1 = 1,5$, оскільки:

$$v_1/v_{t_0} = 1,5^{\frac{39,5-36,5}{10}} = 1,5^{0,3} = 1,13,$$

або у 1,39 рази (якщо $\gamma_2 = 3,0$):

$$v_1/v_{t_0} = 3,0^{0,3} = 1,39.$$

Підвищення температури до 40–42 °С може спричинити денатурацію білків та дезактивацію ферментів.

На підставі правила Вант-Гоффа розроблений метод визначення терміну придатності лікарських засобів, який називають “методом прискореного старіння лікарської форми”. Його суть полягає в тому, що лікарську форму (таблетки, розчини, мазі, емульсії тощо) витримують певний час τ за підвищеної температури, потім визначають масу діючої речовини m , що розклалась, і перераховують на стандартну температуру зберігання 298 К (25 °С). Припустивши, що процес розкладання даного препарату підпорядковується реакції першого порядку, знаходять швидкість реакції за цих температур:

$$v_T = k_T C_0 \text{ і } v_{298} = k_{298} C_0,$$

звідки:

$$\frac{v_T}{v_{298}} = \frac{k_T}{k_{298}} \quad (10.14)$$

Взявши до уваги, що $\gamma = 2$, а $T = 298 + 10n$, де $n = 1, 2, 3$ і т. д., одержуємо рівняння для визначення терміну придатності лікарської форми:

$$\tau_{298} = 2^n \tau_T. \quad (10.15)$$

Зауважимо, що правило Вант-Гоффа справджується лише у невеликому інтервалі температур (273–373 К) і має емпіричний характер. Залежність швидкості реакції від температури точніше виражається рівнянням Арреніуса (10.16), яке було виведене в 1889 р. на підставі теоретичних уявлень про активні молекули та енергію активації.

Енергія активації. Істотний вплив температури на швидкість хімічних реакцій на перший погляд пояснюється просто, адже при нагріванні збільшується швидкість руху молекул, що призводить до зростання числа їх зіткнень і взаємодій. Проте детальний аналіз цих чинників вказує на деяку невідповідність між ними. Так, при нагріванні різних речовин швидкість руху молекул збільшується майже однаково, а швидкості реакцій зростають по-різному. Підрахунок числа зіткнень молекул газів показує, що при нагріванні, наприклад, на 10 °С, воно зростає в 1,2 рази, тоді швидкість реакцій згідно з правилом Вант-Гоффа повинна зрости у 2–4 рази.

Цю невідповідність вперше пояснив шведський вчений С. Арреніус. Він довів, що до елементарного акту взаємодії призводить зіткнення не всіх, а лише активних молекул. У хімічну взаємодію вступають тільки молекули з достатньо високим рівнем кінетичної енергії, які називають **активними, або реакційноздатними**. Щоб молекули змогли провзаємодіяти між собою, вони повинні володіти певним надлишком енергії порівняно з її середнім значенням.

Мінімальну енергію, яку повинні мати молекули, щоб їх зіткнення призвело до елементарного акту взаємодії, називають енергією активації.

Величина енергії активації E_a залежить від природи реагуючих речовин. У перебігу будь-якої хімічної реакції є певний *енергетичний бар'єр*, який мають подолати молекули на шляху утворення продукту їхньої взаємодії. Так, у процесі прямої реакції між речовинами A і B енергія системи спочатку підвищується до рівня енергетичного бар'єру, що відповідає точці K на рис. 10.6, а потім зменшується до якогось рівня II .

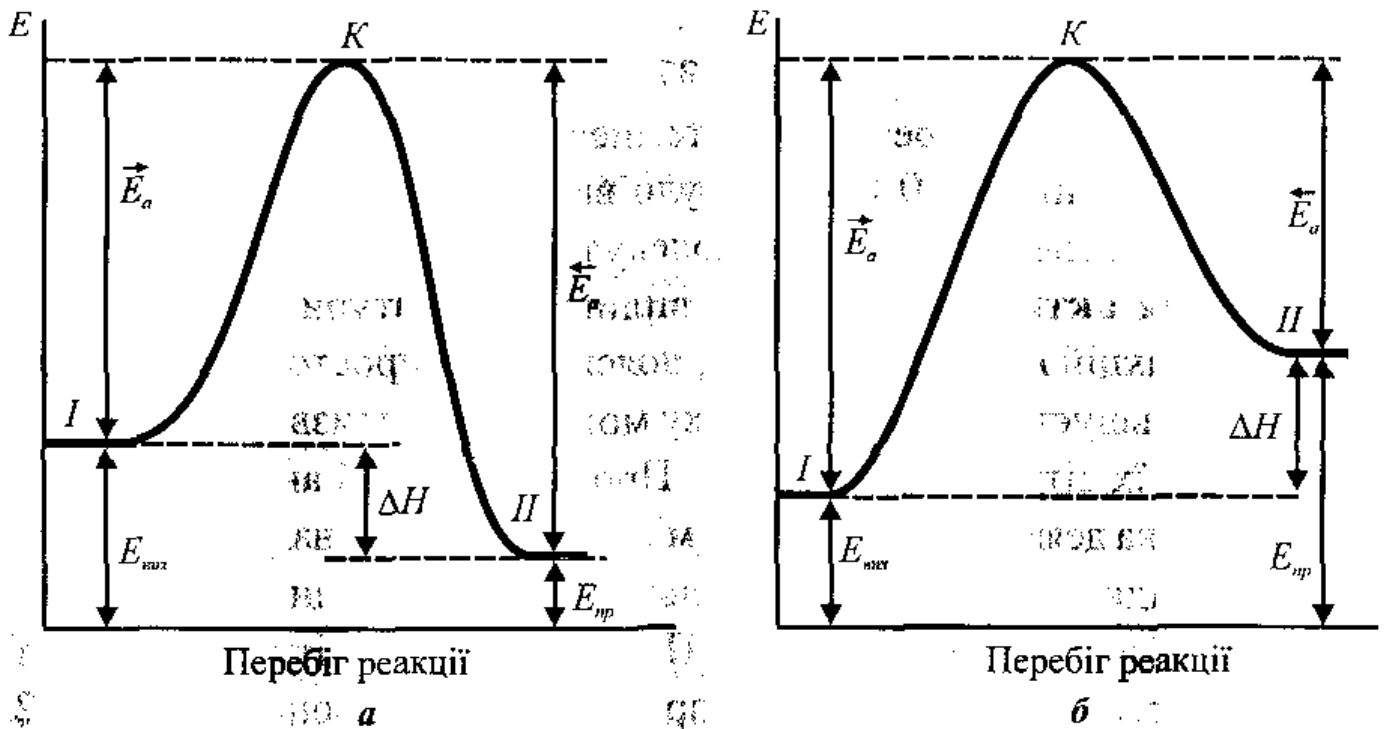


Рис. 10.6. Зміна енергії у процесі перебігу екзо- (а) та ендотермічної (б) реакцій.

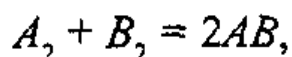
З наведеного рисунка видно, що *енергія активації* – це енергетичний бар'єр між вихідними речовинами та продуктами реакції. Рівень *I* відповідає середній енергії вихідних речовин $E_{\text{вих}}$, рівень *II* – середній енергії продуктів реакції $E_{\text{пр}}$. Різниця між рівнями *K* і *I* дорівнює енергії активації прямої реакції \bar{E}_a , а між рівнями *K* і *II* – енергії активації зворотної реакції \bar{E}_a' .

Різниця між середньою енергією молекул продуктів реакції і вихідних речовин визначає зміну ентальпії реакції ΔH :

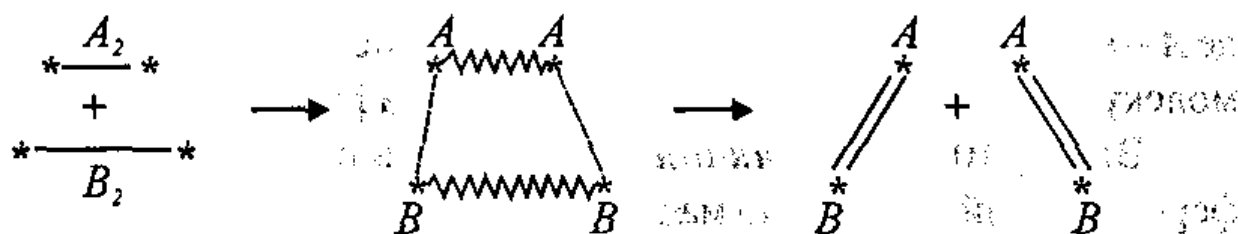
$$\Delta H = \bar{E}_{\text{пр}} - \bar{E}_{\text{вих}}.$$

Якщо $\bar{E}_{\text{пр}} < \bar{E}_{\text{вих}}$, то енергія системи зменшується шляхом виділення теплоти – процес екзотермічний ($\Delta H < 0$), а якщо $\bar{E}_{\text{пр}} > \bar{E}_{\text{вих}}$, то за рахунок вбирання теплоти енергія в системі збільшується. Такий процес називають ендотермічним ($\Delta H > 0$) (див. розд. 9).

Розглянемо тепер стан системи на вершині енергетичного бар'єру, в точці *K*, який називають *перехідним станом* (активованим комплексом). Під час взаємодії молекул A_2 і B_2 з утворенням продукту AB за рівнянням



активні молекули A_2 і B_2 в разі зіткнення спочатку об'єднуються в проміжний активований комплекс $A_2 \dots B_2$ за схемою:



У перехідному стані хімічні зв'язки між атомами $A-A$ і $B-B$ розриваються і утворюються нові зв'язки $A-B$. У результаті енергія активації виявляється меншою, ніж та, що необхідна для повного розривання зв'язків у молекулах A_2 і B_2 .

Отже, перебіг реакції через перехідний стан, або активований комплекс, є енергетично вигідним. Тому хімічні реакції завжди відбуваються через стадію утворення різних активованих комплексів, енергія утворення яких і дорівнює енергії активації реакції.

Енергія активації – важлива характеристика хімічних та біохімічних перетворень. Для переважної більшості хімічних реакцій її значення знаходиться в межах від 40 до 250 кДж/моль, що є важливим критерієм для оцінки швидкості перебігу реакцій. Якщо $E_a < 40$ кДж/моль, то реакція відбувається миттєво, якщо E_a знаходиться в межах $40 < E_a < 120$ кДж/моль – з великою швидкістю, а якщо $E_a > 120$ кДж/моль – з дуже малою швидкістю.

З іншого боку, енергія активації затримує або робить неможливим перебіг багатьох реакцій, які згідно з термодинамічними даними можуть відбуватися за стандартних умов самочинно. Наприклад, кам'яне вугілля або нафта при контакті з повітрям могли б загорітися, а компоненти живих клітин – зруйнуватися внаслідок реакції гідролізу. Отже, процеси перетворення і руйнування сполук, які за звичайних умов не відбуваються, пов'язані з подоланням енергетичного бар'єру, відповідно з певною енергією активації цих реакцій.

Рівняння Арреніуса. Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій вивчав С. Арреніус, який, виходячи з теорії активних зіткнень, вивів математичне рівняння, що встановлює зв'я-

зок між константою швидкості реакції k , енергією активації E_a і температурою T :

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (10.16)$$

де A – множник Арреніуса, пропорційний числу активних зіткнень між молекулами, e – основа натуральних логарифмів, R – газова стала.

Вираз (10.16) є *рівнянням Арреніуса* в інтегральній формі; в диференціальній формі воно має такий вигляд:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (10.17)$$

Після відповідних перетворень рівняння (10.16) одержуємо вираз для визначення константи швидкості реакції:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT}. \quad (10.18)$$

Якщо $\lg A$ позначити b , а $(-E_a/2,303R)$ позначимо a , то отримаємо лінійне математичне рівняння типу $y = ax + b$, яке встановлює зв'язок між логарифмом константи швидкості і оберненою величиною абсолютної температури:

$$\lg k = a \frac{1}{T} + b,$$

Значення величин a і b можна визначити за графіком $\lg k - f(1/T)$ (рис. 10.7).

Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат при $1/T = 0$, відповідає величині b , а тангенс кута α нахилу прямої до осі абсцис дорівнює a , тобто

$$a = \operatorname{tg} \alpha.$$

Таким чином, енергію активації хімічних реакцій можна визначити на підставі експериментальних даних про константи швидкості реакції за двох температур графічним методом або обчислити за рівнянням Арреніуса (10.19):

$$E_a = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (10.19)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості реакції за температур T_1 і T_2 , R – газова стала ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

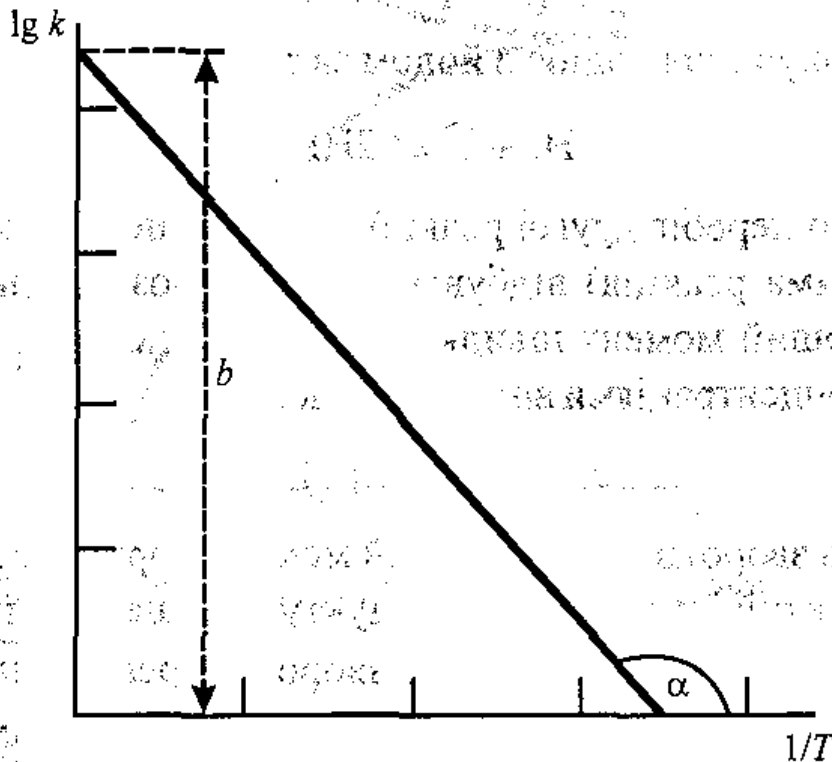


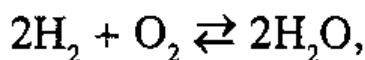
Рис. 10.7. Залежність логарифма константи швидкості реакції від оберненої температури

10.3. СКЛАДНІ РЕАКЦІЇ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

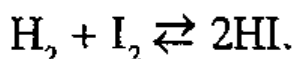
За механізмом перебігу всі хімічні реакції поділяють на прості, або елементарні та складні. *Прості реакції* відбуваються в одну елементарну стадію у повній відповідності зі стехіометричним рівнянням. Порядок і молекулярність простих реакцій у числовому вираженні збігаються.

Проте переважна більшість хімічних та біохімічних реакцій відбувається в кілька елементарних стадій і тому їх відносять до *складних*. Викладені вище кінетичні закономірності можна застосовувати тільки до окремих стадій складних реакцій. Загальна швидкість таких процесів визначається швидкістю найповільнішої, або лімітуючої, стадії. Складні реакції поділяють на оборотні, послідовні, паралельні, поєднані (спряжені) і ланцюгові.

Оборотні реакції. Хімічні реакції, які відбуваються одночасно у прямому і зворотному напрямках, називають **оборотними**. Доведено, що більшість хімічних реакцій є оборотними. До них, зокрема, належить реакція водню з киснем за високих температур (2000–3000 °С)



або реакція сполучення водню з йодом за температури 300–400 °С



Розглянемо перебіг другої реакції докладніше. Одночасно з утворенням HI (пряма реакція) відбувається його розкладання (зворотна реакція). У перший момент швидкість прямої реакції v_1 визначається початковими концентраціями вихідних речовин:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2].$$

Швидкість зворотної реакції у цей момент дорівнює нулю. З перебігом прямої реакції і утворенням продукту HI її швидкість зменшується, а зворотної – зростає. Швидкість зворотної реакції v_2 , яка визначається за зміною концентрації HI, виражається рівнянням

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2.$$

Через деякий час швидкості обох реакцій зрівнюються, тобто $v_1 = v_2$ (див. рис. 10.8).

Такий стан реакційної системи називають **хімічною рівновагою**. З цього часу склад системи не змінюється, оскільки число молекул HI, що утворюється, дорівнює кількості молекул HI, які розклалися на водень і йод. У стані рівноваги, коли $v_1 = v_2$, а швидкість сумарного процесу дорівнює нулю, отримаємо:

$$k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2,$$

або

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c, \quad (10.20)$$

де K_c – константа рівноваги хімічної реакції.

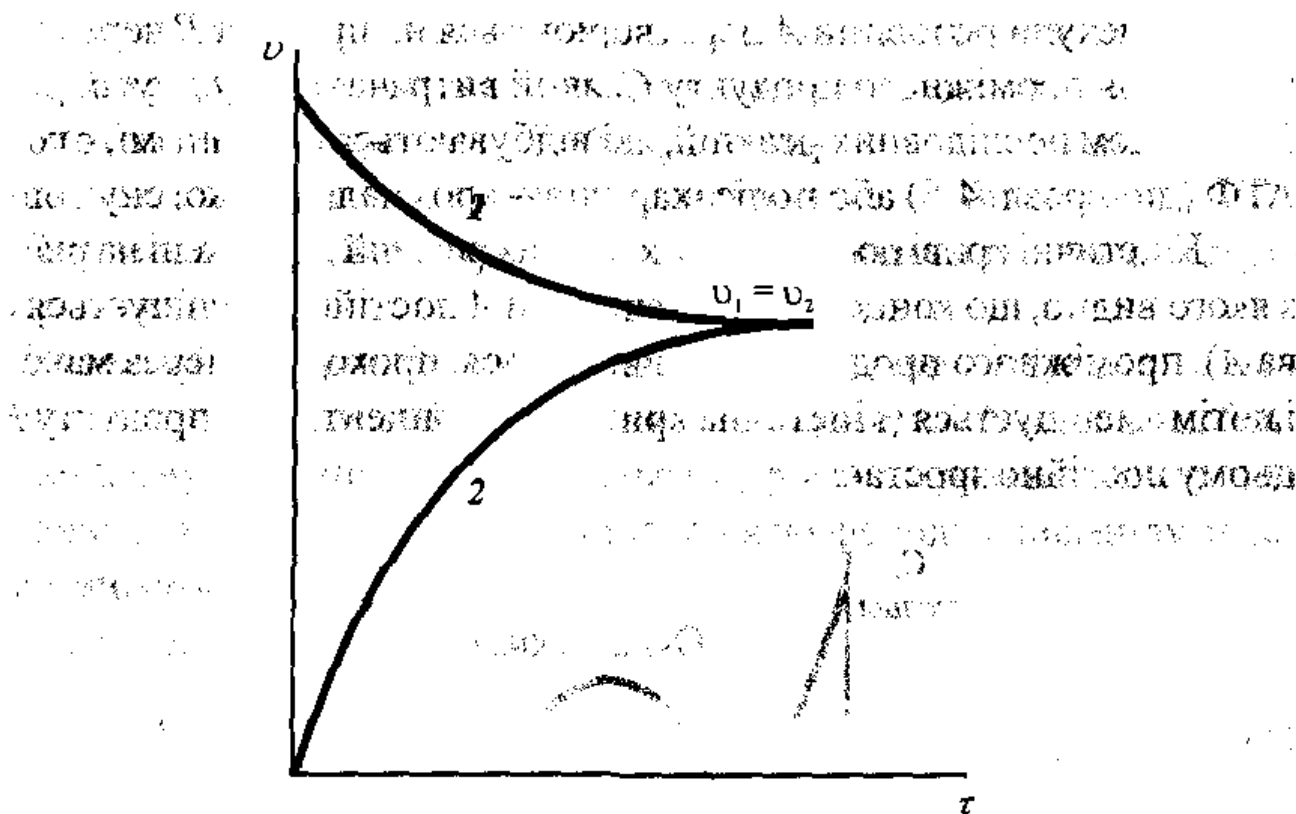


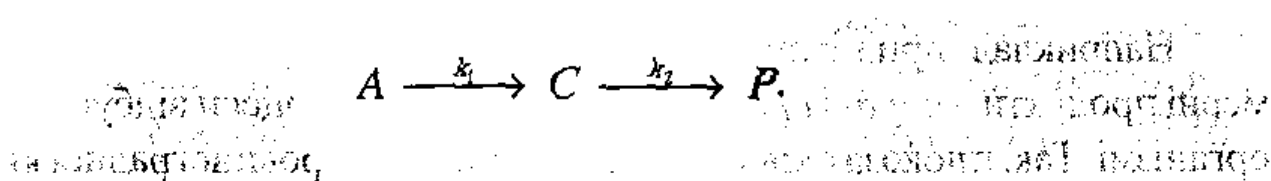
Рис. 10.8. Кінетичні криві оборотної реакції: 1 – прямої, 2 – зворотної

Рівняння (10.20) є одним із виразів закону дії мас для оборотних реакцій. Рівноважні концентрації речовин входять у нього в степенях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам у хімічному рівнянні і тому константу рівноваги позначають K_c ; якщо ж використовують парціальні тиски реагуючих речовин p , то її позначають K_p .

У будь-який момент часу до встановлення хімічної рівноваги, швидкість оборотної реакції дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної хімічних реакцій:

$$v = \bar{v}_1 - \bar{v}_2 \quad (10.21)$$

Послідовні реакції. Хімічні реакції, внаслідок яких утворення кінцевого продукту відбувається через одну або кілька проміжних стадій, називають *послідовними*. Схематично їх зображують так:



Молекули речовини A перетворюються на продукт P через стадію утворення проміжного продукту C , який витрачається у другій реакції. Прикладом послідовних реакцій, які відбуваються в організмі, є гідроліз АТФ (див. розд. 4.5) або полісахаридів – крохмалю, глікогену тощо.

Кінетичні криві послідовних хімічних реакцій зображені на рис. 10.9, з якого видно, що концентрація речовини A постійно зменшується (крива A), проміжного продукту – збільшується, проходить через максимум і потім зменшується (кінетична крива C), а концентрація продукту P при цьому постійно зростає.

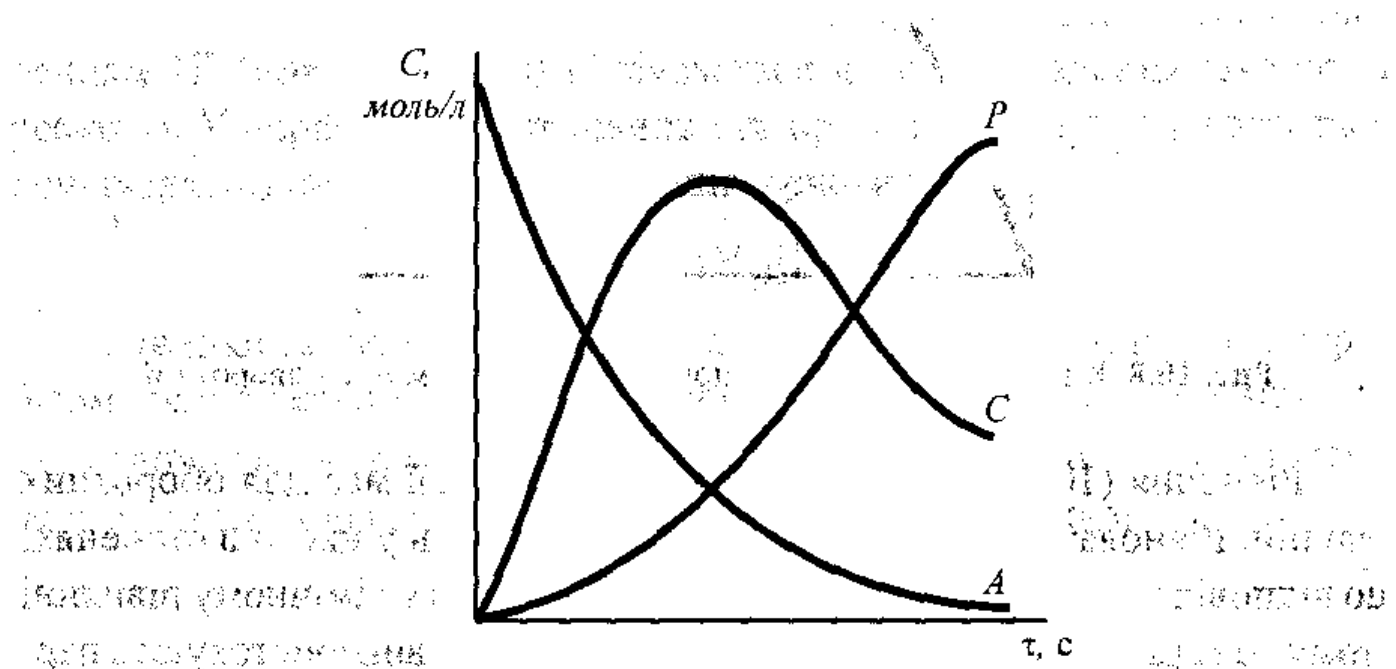
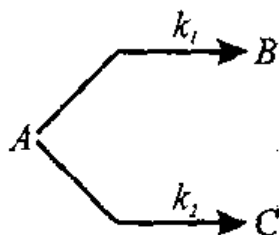


Рис. 10.9. Кінетичні криві послідовних реакцій

Паралельні реакції. Реакції, в яких одна вихідна речовина A одночасно реагує з утворенням кількох різних продуктів B і C , називають паралельними.

Схематично ці реакції можна зобразити так:



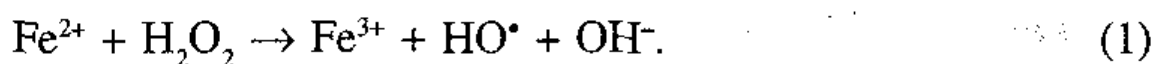
Наприклад, при нітруванні фенолу одночасно утворюються два ізомерні продукти – пара- і орто-нітрофеноли. Такі процеси відбуваються і в організмі. Так, глюкоза окиснюється спочатку до піровиноградної кислоти

гліколітичним шляхом, а потім окиснення може відбуватися двома паралельними шляхами – за циклом трикарбонових кислот (цикл Креббса) або за циклом гексозомонофосфату. Та з паралельних реакцій, яка відбувається з більшою швидкістю, є основною, а інші реакції – побічними.

Поєднані реакції. Важливу роль у хімії і біології відіграють *спряжені реакції*.

Поєднані називають реакції, одна з яких, що відбувається самочинно, спричинює перебіг в системі іншої реакції. Наприклад, бензен у водному розчині не окиснюється гідроген пероксидом, але при додаванні солі Феруму(II) він окиснюється до фенолу і дифенілу за таким механізмом:

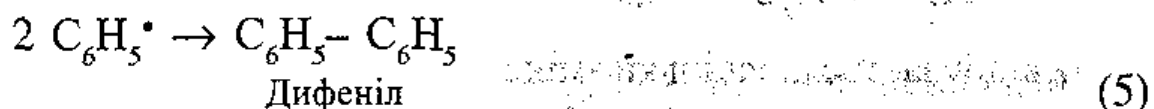
1. Утворення вільних радикалів HO^\bullet



2. Взаємодія утворених радикалів з йонами Fe^{2+} і бенzenом:



3. Рекомбінація утворених радикалів:



Поєднані реакції відіграють важливу роль у процесах енергообміну. Так, реакція фосфорилування АДФ, що призводить до утворення АТФ, відбувається при спряженні її з окисно-відновними процесами.

Особливості біохімічних реакцій полягають у тому, що одночасно з самочинним процесом, який характеризується зменшенням вільної енергії Гіббса ($\Delta G < 0$), здійснюються реакції, які є термодинамічно неможливими ($\Delta G > 0$). Їх перебіг у клітинах організму стає можливим за рахунок поєднання термодинамічно неможливої реакції з термодинамічно можливою (ведучою), що схематично зображено на рис. 10.10.

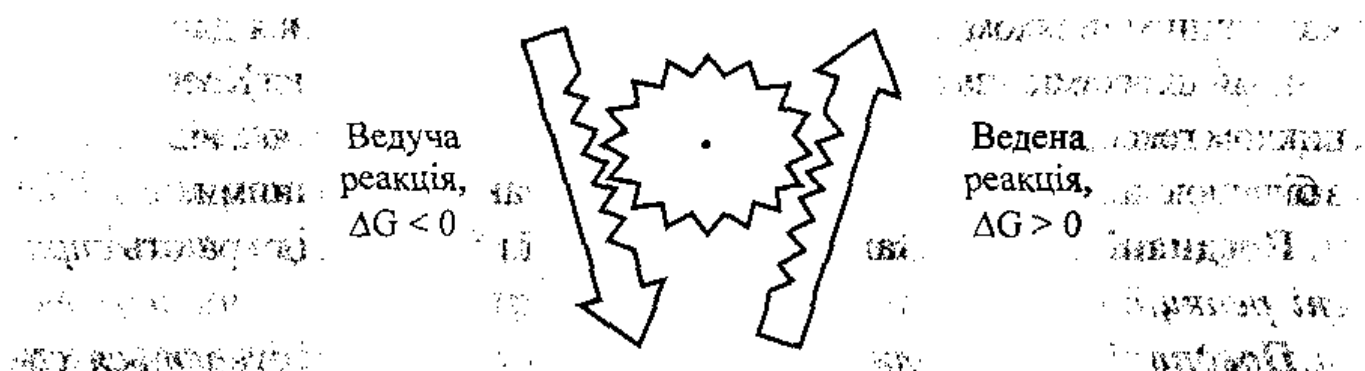
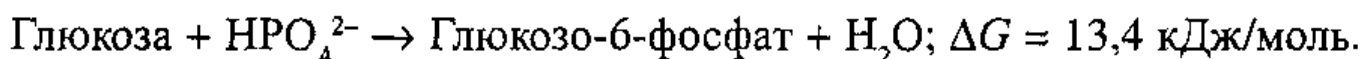


Рис. 10.10. Схематичне пояснення поєднаних реакцій

При цьому від'ємне значення зміни енергії Гіббса (ведучої реакції) повинно бути чисельно більшим за додатну величину ΔG термодинамічно неможливої (веденої) реакції, тобто:

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0.$$

Наприклад, реакція гліколізу (розщеплення глюкози у клітинах організму до молочної кислоти) відбувається за участю ферментів у кілька стадій. Перша стадія, фосфорилування *D*-глюкози, є ендергонічним процесом ($\Delta G^{0'} > 0$):



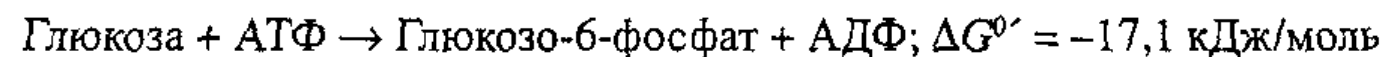
Така реакція за звичайних умов є термодинамічно неможливою, але при поєднанні її з екзергонічною реакцією гідролізу АТФ



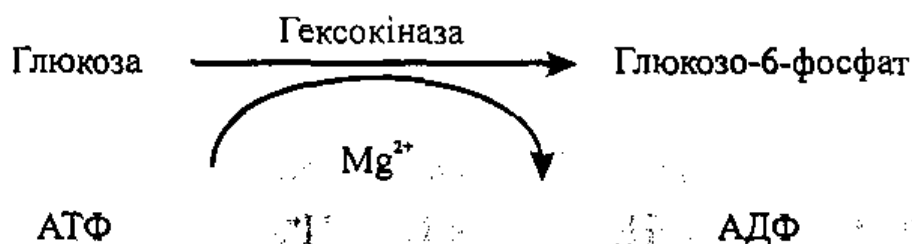
вона відбувається, оскільки зміна енергії Гіббса сумарного процесу стає від'ємною величиною ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G^{0'} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -30,5 + 13,4 = -17,1 \text{ кДж/моль.}$$

Тому реакція



за умов фізіологічного середовища відбувається самочинно. У біохімії цю реакцію, що каталізується гексокіназою і відбувається за участю іонів Mg^{2+} , схематично записують так:



Вона належить до групи реакцій, що регулюються термодинамічними чинниками, оскільки сама не є самочинною і для її здійснення потрібне зовнішнє джерело енергії.

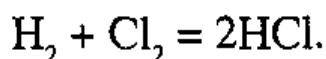
Отже, поєднані реакції відбуваються в системі одночасно, містять один спільний реагент (актор, або інтермедіат), причому одна реакція зумовлює (індукує) іншу.

Ланцюгові реакції. *Ланцюговими називають хімічні реакції, які відбуваються через ряд елементарних реакцій, що регулярно повторюються.*

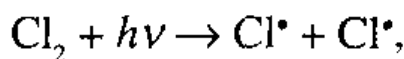
До ланцюгових належать реакції окиснення і горіння, полімеризації, крекінгу нафтопродуктів, розпаду ядер радіонуклідів, деякі фотохімічні перетворення тощо. Вони відбуваються за участю частинок, що мають неспарений електрон, тобто *вільних радикалів*.

Механізм ланцюгових реакцій полягає в тому, що реакційноздатні атоми або вільні радикали вступають у взаємодію зі стійкими молекулами і переводять їх в активний стан. Далі ці молекули утворюють продукт реакції і нові активні частинки. Тоді цикл повторюється знову, тобто виникає ланцюг подальших стадій.

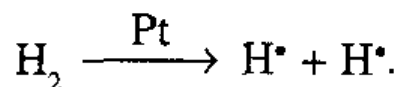
Для ланцюгових реакцій характерні три етапи: зародження ланцюга, розвиток і обрив ланцюга. Розглянемо типову ланцюгову реакцію – взаємодію хлору з воднем



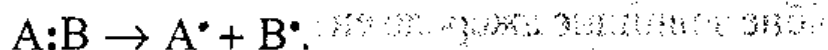
1. **Зародження ланцюга** – це виникнення в системі активних частинок (атомів, радикалів, йонів) внаслідок нагрівання, дії випромінювання або радіоактивних частинок, а також при додаванні у реакційне середовище спеціальних речовин, які називають *ініціаторами*. У наведеній реакції молекула хлору дисоціює на атоми (вільні радикали) при вбиранні кванта енергії УФ-променів



а атомарний Гідроген можна одержати на поверхні тонкоподрібненої платини:

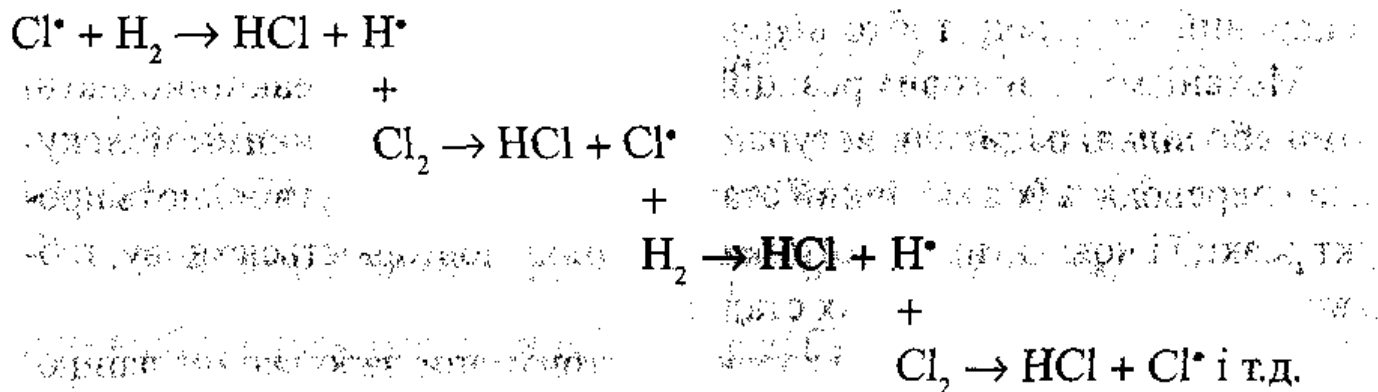


В обох реакціях утворення радикалів відбувається шляхом розділення електронної пари за схемою:



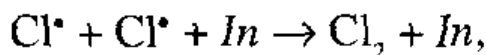
Такий механізм розриву хімічного зв'язку називають *радикальним*, або *гомолітичним*.

2. Розвиток ланцюга. Валентноненасичені атоми Хлору, що утворились при дії УФ-променів, є хімічно активними частинками, які реагують з молекулою водню з утворенням HCl і радикала H[•]. Останній, взаємодіючи з молекулою Cl₂, утворює HCl і новий радикал Cl[•]. Отже, перетворення здійснюється шляхом послідовних елементарних актів, що схематично можна зобразити так:



Довжина ланцюга таких елементарних хімічних актів досягає сотень тисяч ланок. Реакція триває доти, поки не прореагує вся вихідна речовина, або поки в системі не зникнуть активні частинки.

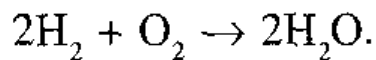
3. Обрив ланцюга пов'язаний із зникненням у системі активних частинок. Процес може відбуватися при одночасному зіткненні двох вільних радикалів з третьою частинкою, наприклад молекулою-інгібітором *In*, що міститься в системі як домішка:



а також при захопленні активних частинок стінками реакційної посудини.

Тому швидкість ланцюгових реакцій залежить від розмірів, форми і матеріалу реакційної посудини, тиску або концентрації реагуючих речовин, температури, наявності домішок. Вона визначається швидкістю лімітуючої стадії, якою є процес зародження ланцюга.

Залежно від механізму розвитку ланцюга, ланцюгові реакції поділяють на *нерозгалужені*, якщо в процесі розвитку ланцюга число активних частинок залишається незмінним, і *розгалужені* – коли втрата активності однієї частинки призводить до утворення більшого числа нових активних частинок. Прикладом першого типу ланцюгових реакцій є розглянута вище реакція хлору з воднем, а другого – реакція водню з киснем:



Перебіг розгалужених ланцюгових реакцій має свої особливості тільки на стадії розвитку ланцюга; перша і третя стадії відбуваються подібно, як і в попередньому прикладі:

1. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}\cdot$ або
 $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot$ (зародження ланцюга)
2. $\text{H}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$
 $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \cdot\text{O}\cdot$ (розвиток ланцюга)
 $\text{H}_2 + \cdot\text{O}\cdot \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$
3. $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$, $\cdot\text{O}\cdot + \cdot\text{O}\cdot \rightarrow \text{O}_2$ (обрив ланцюга)

Як видно зі схеми, в реакції (2) утворюються по два вільних радикали $\text{HO}\cdot$ і $\cdot\text{O}\cdot$ або $\text{HO}\cdot$ і $\text{H}\cdot$. Схематично розгалужену ланцюгову реакцію зображено на рис. 10.11.

Число активних частинок зростає лавиноподібно, що у разі некерованих ланцюгових процесів призводить до різкого зростання швидкості реакції і може спричинити вибух.

Існують і повільні розгалужені ланцюгові реакції, в яких активними частинками є не атоми чи вільні радикали, а проміжні молекулярні продукти.

Реакції окиснення, що відбуваються в організмі під дією ферментів, а також деякі патологічні процеси – променева хвороба, ріст злоякісних пухлин, дія токсинів на організм – мають ланцюговий характер. Тому всебічне вивчення таких реакцій має теоретичне і практичне значення.

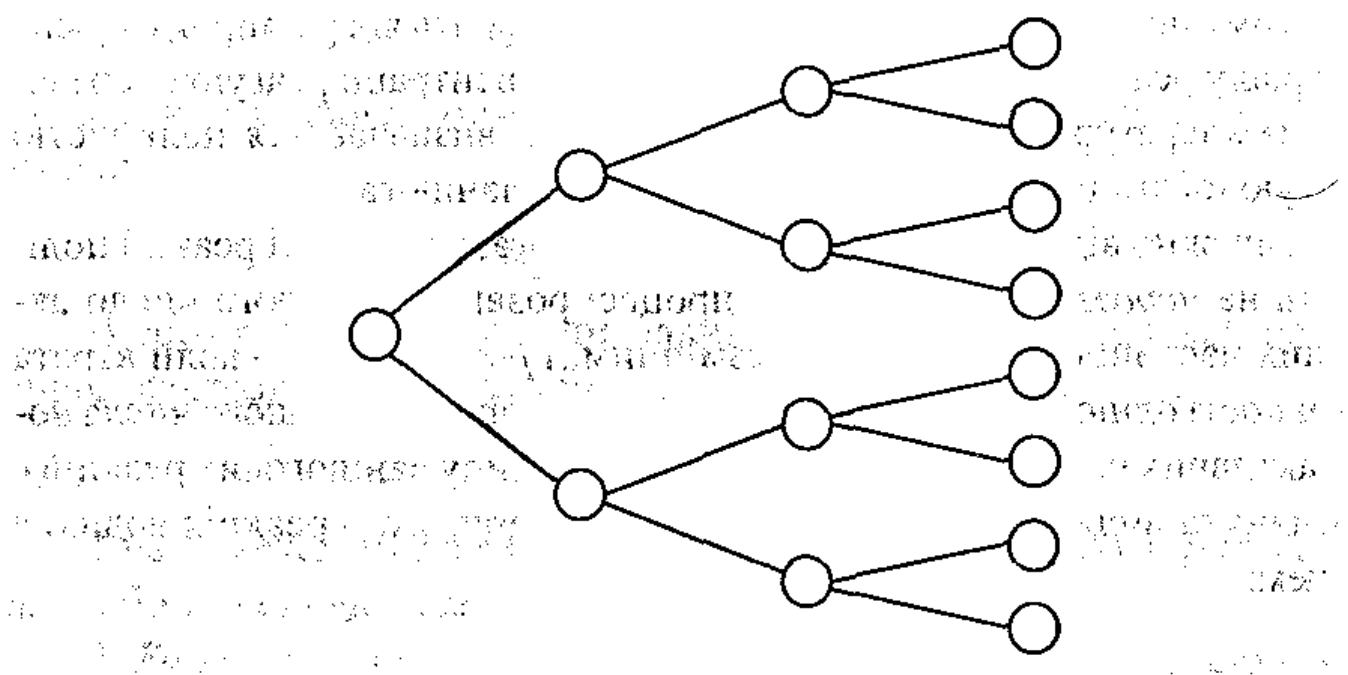


Рис. 10.11. Схема розгалуженої ланцюгової реакції

Теорію ланцюгових реакцій створили вчені М. Семенов і С. Хіншелвуд, за що були удостоєні Нобелівської премії 1956 року. Значний внесок в її розвиток зробили академіки М. Емануель, В. Каргін, Р. Кучер, В. Кондратьєв та інші.

10.4. МЕХАНІЗМ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Відомо, що перебіг хімічних реакцій відбувається різними шляхами і його опис та вивчення є одним з основних завдань хімічної кінетики.

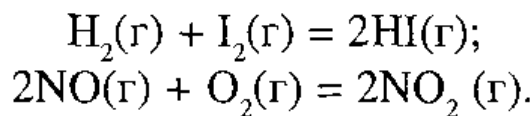
Під механізмом реакції розуміють детальний опис шляху, що пролягає від реагентів до продуктів реакції, включаючи характеристики проміжного стану. Механізм реакції має узгоджуватись зі стехіометрією та кінетичними закономірностями.

За механізмом перебігу реакції поділяють на *молекулярні, йонні та радикальні*. Він визначається природою частинок (атомів, молекул, йонів, радикалів), що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

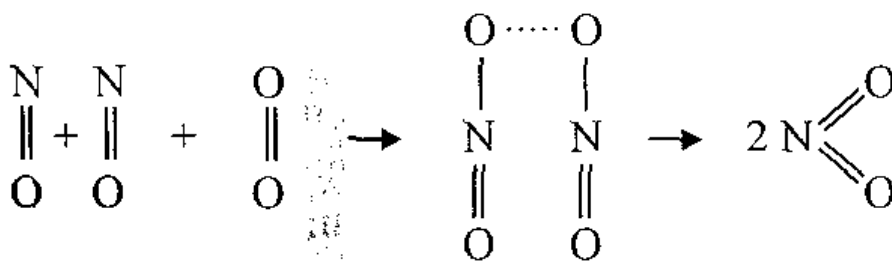
Елементарним актом хімічної реакції називають одиничний акт взаємодії або перетворення частинок, у результаті якого утво-

рюються нові продукти реакції або проміжні сполуки. У цьому процесі, який триває пікочастки секунди (10^{-12} – 10^{-13} с), відбувається зміна електронної густини атомів, розривання одних хімічних зв'язків і утворення інших. Кожний елементарний акт здійснюється через певний проміжний стан або активований комплекс.

Молекулярні реакції відбуваються у гомогенній системі безпосередньо між валентнонасиченими електронейтральними молекулами, наприклад:



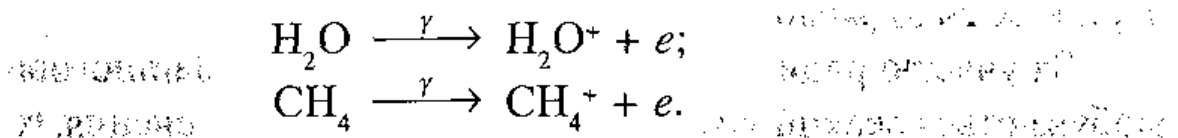
Усі молекулярні реакції відбуваються через стадію утворення проміжних комплексів (див. розд. 10.2.4). Схему утворення активованого комплексу для реакції окиснення нітроген(II) оксиду можна зобразити так:



Важливим чинником є просторове розміщення атомів у перехідному стані. Енергія активації молекулярних реакцій є досить великою (250–450 кДж/моль) і тому вони відбуваються повільно.

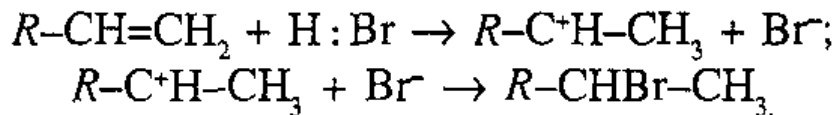
Йонний механізм. У реакціях цього типу беруть участь позитивно або негативно заряджені частинки (катіони або аніони). Реакції між ними переважно відбуваються в розчинах, характеризуються малою величиною енергії активації і тому відбуваються дуже швидко.

Проміжними сполуками йонних реакцій у газовій фазі часто є молекулярні йони, які утворюються під дією сильного нагрівання, електророзряду, освітлення або ядерного випромінювання на електронейтральні молекули. Наприклад, молекули води або метану перетворюються на молекулярні йони внаслідок дії γ -випромінювання:



Утворені молекулярні йони дуже реакційноздатні і за звичайних умов існують мільйонні частки секунди. Вони відіграють важливу роль у йонних реакціях приєднання полярних реактантів (HCl, HBr, H₂O) до алкенів, алкінів та дієнових вуглеводнів.

Спочатку під дією протона H⁺ утворюється проміжний комплекс (карбокатион), який на завершальній стадії реагує з аніоном:



Як видно з наведеної схеми, розрив хімічного зв'язку в молекулі HBr відбувся таким чином, що електронна пара залишилась біля атома Бромю. Такий процес називають *гетеролітичним* і схематично зображують так:

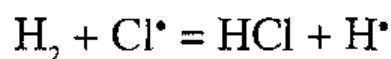


У живих системах мають місце як гомолітичні, так і гетеролітичні процеси, проте дві третини метаболічних перетворень, що відбуваються в організмі, припадають на гетеролітичний механізм.

Радикальні реакції. При вивченні ланцюгових реакцій відзначалось, що активними частинками цих процесів є вільні атоми або радикали.

Реакції, де проміжними продуктами є вільні атоми або радикали, називають радикальними.

Радикали – це нестійкі активні частинки з неспареним електроном на зовнішній атомній або молекулярній орбіталі. Їх позначають крапкою, що символізує неспарений електрон, наприклад: H[•], HO[•], Cl[•], HS[•], H₃C[•] тощо. Вони утворюються в процесі термічного розкладання речовин, при освітленні, дії електророзряду або радіоактивного випромінювання. У зв'язку з високою реакційною здатністю цих частинок, реакції, що відбуваються за радикальним механізмом, мають малу величину енергії активації. Наприклад, енергія активації реакції



дорівнює 24 кДж/моль.

За участю радикалів, крім уже розглянутих ланцюгових процесів, відбуваються реакції заміщення, полімеризації, окиснення, горіння, суль-

фоокиснення тощо. Ці активні частинки є проміжними продуктами таких важливих біохімічних процесів, як дихання і фотосинтез.

В основі дихання лежать окисно-відновні реакції, що відбуваються за участю кисню та субстратів окиснення, зокрема пірувату – аніона піровиноградної кислоти $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{COO}^-$, що є проміжним продуктом розпаду білків, вуглеводів, амінокислот та гліцерину.

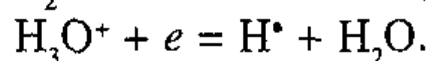
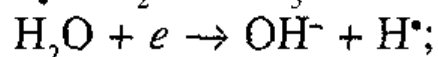
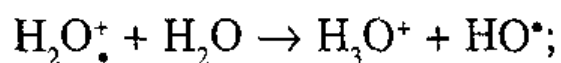
Проте в реакціях клітинного дихання можливе утворення надмірної кількості вільних радикалів, які згубно діють на живі клітини. Щоб запобігти цьому і не допустити порушення функцій клітинних мембран, у процес дихання автоматично включаються природні антиоксиданти (вітаміни групи Е, аскорбінова кислота, токоферол, Селен), які, взаємодіючи з вільними радикалами, дезактивують їх. У разі потреби призначають лікарські препарати, які зв'язують вільні радикали і нормалізують процес дихання клітин.

Вільні радикали відіграють головну роль у виникненні променевої хвороби. При дії на живий організм γ -променів, рентгенівських променів або α -частинок виникають патологічні зміни стану клітин і порушення функцій організму. Причиною є вільні радикали, які виникають внаслідок дії радіації на воду, що міститься в клітинах. Розкладання води під дією радіоактивного випромінювання називають *радіолізом води*.

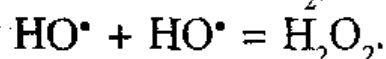
Цей процес відбувається таким чином. Спочатку від молекули води відривається електрон і утворюється молекулярний йон (йон-радикал):



Далі спостерігається утворення вільних радикалів HO^\bullet , H^\bullet за схемою:



Вони вступають у ланцюгову реакцію з ферментами, гормонами, білками клітин, порушуючи їхні функції. Крім того, за рахунок рекомбінації радикалів



у плазмі і тканинах нагромаджується водень (активний відновник) і гідроген пероксид (сильний окисник). Вони також взаємодіють з молекулами біосубстратів, порушуючи сумарну окисно-відновну рівновагу в організмі.

10.4.1. Фотохімічні реакції. Процес фотосинтезу

*Хімічні реакції, які відбуваються під дією видимого або ультрафіолетового світла, називаються **фотохімічними****.

В основі цих реакцій лежить явище вбирання атомами або молекулами кванта світлової енергії $h\nu$, що призводить до утворення реакційноздатних частинок. Наприклад, при вбиранні світла атомами A чи молекулами AB відбувається їх збудження і дисоціація з утворенням вільних радикалів або йонів:



Ці проміжні продукти первинної фотохімічної реакції швидко вступають у вторинні реакції (переважно ланцюгові), внаслідок яких утворюються кінцеві продукти взаємодії. Вторинні реакції вже не потребують освітлення і тому їх називають *темновими*.

У 1904 р. Я. Вант-Гофф установив, що між швидкістю фотохімічних реакцій і кількістю поглинутої світлової енергії існує залежність, яку формулюють так: *кількість речовини, що підлягає хімічній зміні у фотохімічному процесі, пропорційна кількості поглинутої світлової енергії*.

Кількісною характеристикою фотохімічних реакцій є величина *квантового виходу* реакції γ_{ϕ} , яку виражають відношенням числа молекул $n_{\text{пр}}$, що прореагували, до числа поглинутих квантів світла $n_{\text{заг}}$:

$$\gamma_{\phi} = \frac{n_{\text{пр}}}{n_{\text{заг}}} \quad (10.21)$$

* від грец. "фото" – світло

Наприклад, у ланцюговій реакції водню з хлором квантовий вихід становить 10^5 , тобто кожний квант світлової енергії викликає появу 100 тис. молекул гідроген хлориду HCl.

Швидкість фотохімічних реакцій пропорційна інтенсивності світла, концентрації речовини, довжині шляху світлового променя в розчині і обернено пропорційна частоті коливань променів світла. Температурний коефіцієнт швидкості цих реакцій дорівнює 1,2–1,5, отже, температура менше впливає на швидкість фотохімічних реакцій, ніж на звичайні хімічні реакції.

Фотохімічні процеси досить поширені в природі і відомі людині здавна. До них належать реакції галогенування, розкладання фотоматеріалів тощо. Ще у 1887 р. російський біолог К. Тимірязев, вивчаючи реакцію фотосинтезу вуглеводів з вуглекислого газу і води, встановив роль хлорофілу в цьому процесі. Він довів, що за відсутності хлорофілу (зеленого пігменту рослин (див. с. 221) ця фотохімічна реакція не відбувається, тому що вуглекислий газ і вода безпосередньо не можуть вбирати світлову енергію. Її вбирає хлорофіл і передає реактантам, виконуючи функцію *сенсibilізатора**, тому такі реакції називають *фотосенсibilізованими*.

Внаслідок фотосинтезу утворюється величезна кількість органічних речовин і вільного кисню, необхідних для життєдіяльності людини і тварин на Землі. Щорічно у цьому процесі утворюється більше 100 млрд тонн органічних речовин, які акумулюють до $4 \cdot 10^{18}$ кДж енергії.

Крім фотосинтезу, відомі й інші біохімічні процеси, зумовлені дією на організм світла і пов'язані з його впливом на активність ферментів. До них належить зір, в основі якого лежить реакція фотоізомеризації хімічної сполуки ретиналю.

Відомі й інші біохімічні процеси, зумовлені дією на організм світла і пов'язані з його впливом на активність ферментів. До них належить зір, в основі якого лежить реакція фотоізомеризації хімічної сполуки ретиналю.

* від лат. *sensibilis* – чутливий

Контрольні запитання

1. Що вивчає хімічна кінетика і яке вона має теоретичне та практичне значення?
2. Від яких чинників залежить швидкість реакцій у гомогенних і гетерогенних системах?
3. Як впливає концентрація реагентів на швидкість хімічних реакцій і як називають основний закон хімічної кінетики?
4. Що таке кінетичне рівняння? Напишіть кінетичні рівняння реакцій:
а) окиснення сульфур(IV) оксиду; б) синтезу амоніаку; в) взаємодії заліза з хлором; г) розкладання нітроген(V) оксиду;
5. Що таке порядок і молекулярність хімічних реакцій? Наведіть приклади реакцій, в яких порядок і молекулярність чисельно збігаються і в яких – не збігаються.
6. Який фізичний зміст константи швидкості реакції? Запишіть рівняння для визначення констант швидкості реакцій нульового і першого порядку.
7. Яка розмірність константи швидкості реакцій першого та другого порядку? Чи збігається вона з розмірністю швидкості?
8. Який порядок реакції розпаду радіонуклідів і які фізико-хімічні параметри можна визначити за значенням константи швидкості цих процесів?
9. Чому температура істотно впливає на швидкість хімічних реакцій і якими рівняннями описують цю залежність?
10. Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції і яке його значення для хімічних і біохімічних реакцій?
11. Як практично визначають термін придатності лікарських форм?
12. Що таке активні молекули, енергія активації реакції, перехідний стан? Як змінюється енергія активації в процесі перебігу екзо- та ендотермічних реакцій? Проілюструйте це за допомогою графіка.
13. Як визначити енергію активації хімічних реакцій і яке значення цієї величини для реакцій, що відбуваються з різними швидкостями?
14. Як поділяють хімічні реакції за ознакою оборотності? Наведіть конкретні приклади.

15. Які реакції називають послідовними, паралельними, поєднаними, ланцюговими і які з них відбуваються в організмі?
16. Що розуміють під механізмом хімічних реакцій і за яким механізмом переважно відбуваються біохімічні реакції? Наведіть приклади таких процесів.
17. Яке явище лежить в основі фотохімічних реакцій і яким закономірностям підпорядковуються ці реакції?
18. Що таке фотосинтез? Напишіть сумарне рівняння реакції фотосинтезу. Яка роль цього процесу у життєдіяльності людини і тварин?

10.5. КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ

10.5.1. Основні поняття

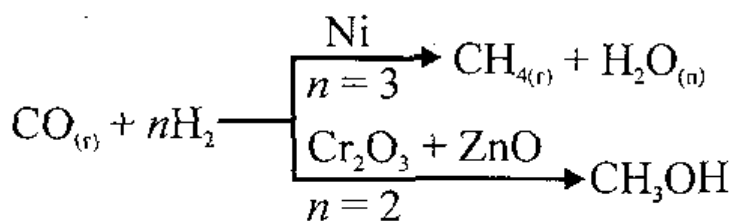
Швидкість хімічних реакцій може істотно зростати під дією речовин, які називають *каталізаторами**

Явище зміни швидкості реакції за наявності каталізаторів називають *каталізом*, а реакції за їх участю – *каталітичними*.

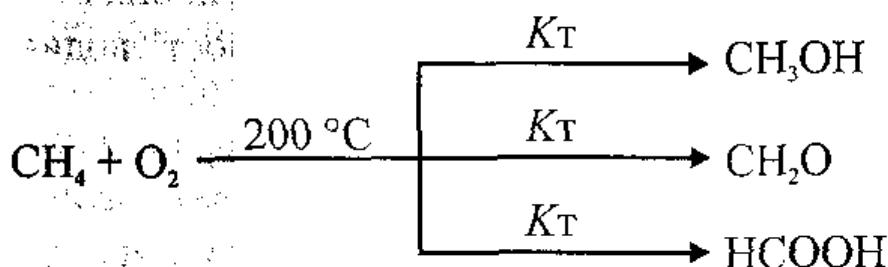
Каталізатор – це проста або складна речовина, що бере участь у хімічній реакції і змінює її швидкість, але в кінці реакції залишається в хімічно незмінному стані. Якщо швидкість хімічної реакції під дією каталізатора зростає, то такий каталіз називають *позитивним*, а якщо зменшується – то *негативним*.

Каталітичні властивості виявляють перехідні метали та їх сполуки – оксиди, гідроксиди, сульфідні тощо (див. розд. 6.2). У багатьох реакціях каталізаторами є йони гідроксонію H_3O^+ , гідроксид-іони OH^- , аміни, амінокислоти та ін. Вони здатні не тільки значно прискорювати реакції, але й змінювати їх механізм. Наприклад, при взаємодії карбон(II) оксиду і водню, залежно від природи каталізатора, утворюються різні продукти – метан або метанол:

* від грец. *ката* – посилення і *ліз* – розпад



У процесі окиснення метану киснем повітря за наявності різних каталізаторів (K_T) можна одержати метанол, формальдегід або мурашину кислоту:



Каталізатори широко використовують у виробництві амоніаку, сульфатної, нітратної, ацетатної кислот, каучуку, в процесах крекінгу нафти, синтезу деяких лікарських препаратів тощо. Реакції полімеризації, гідрування і дегідрування, одержання спиртів, альдегідів, карбонових кислот з достатньою для технічних потреб швидкістю відбуваються тільки за наявності каталізаторів.

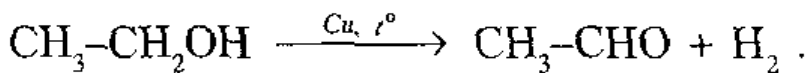
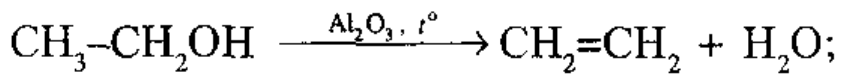
Речовини, які сповільнюють швидкість хімічних реакцій, називають інгібіторами.

Інгібітори також широко використовують у техніці. Їх назва пов'язана з тим хімічним або біохімічним процесом, який вони сповільнюють. Зокрема, речовини, які зменшують швидкість корозії металів, називають *інгібіторами корозії*, а речовини, які гальмують будь-які процеси окиснення різних субстратів молекулярним киснем, – *антиокисниками*.

Каталізатори оцінюють за певними критеріями, серед яких до найважливіших належать: *активність, специфічність, стійкість до старіння та отруєнь*.

Активність каталізатора відносять до певної хімічної реакції і визначають за відношенням швидкостей каталітичної та некаталітичної реакцій. Каталізатор тим активніший, чим більше він знижує величину енергії активації реакції.

Специфічність (вибірковість) полягає в здатності каталізатора збільшувати швидкість тільки однієї реакції з-поміж інших термодинамічно можливих. Наприклад, при дії на одну й ту саму речовину двох різних каталізаторів за однакової температури можуть утворюватися різні продукти взаємодії, наприклад:



На активність каталізаторів значно впливають домішки. Одні з них можуть підсилювати, а інші – сповільнювати дію каталізаторів. Речовини, що самі не мають каталітичних властивостей, проте посилюють дію каталізаторів, називають **проторами**, або **активаторами**. Наприклад, домішки калій або натрій сульфатів значно підвищують активність каталізатора V_2O_5 , який використовують в реакції окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду.

Відома також негативна дія деяких хімічних речовин на активність каталізаторів, так званих *каталітичних отрут*. Ці сполуки, навіть у незначній кількості, частково або повністю знижують активність каталізаторів, що пов'язують з хімічним руйнуванням проміжних (активованих) комплексів. Так, деякі сполуки, що містять Сульфур, є сильними отрутами платинових каталізаторів.

Явище старіння каталізаторів пов'язане зі зміною їх кристалічної структури і зменшенням числа активних центрів. Деякі каталізатори, що втратили свою активність, вдається регенерувати.

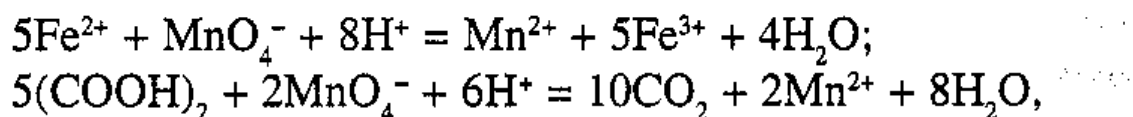
Слід розрізняти *гомогенний* і *гетерогенний* каталіз. У гомогенному каталізі реактанти і каталізатор утворюють однорідну систему. Наприклад, гідроліз естерів проводять у присутності кислоти, а окиснення SO_2 до SO_3 відбувається під дією каталізатора нітроген(IV) оксиду.

У гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор перебувають у різних фазах. Переважно каталізатором є тверда речовина, а реактанти перебувають у рідкій або газовій фазі. Так, реакція синтезу амоніаку відбувається під дією заліза як каталізатора, а окиснення NH_3 до NO – під дією ванадієвого каталізатора.

Мікрогетерогенний каталіз – це один з видів гетерогенного каталізу, коли твердий каталізатор має мікроскопічні або ультрамікроскопічні розміри (1–200 нм).

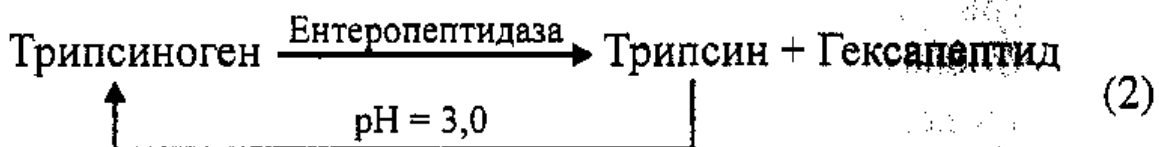
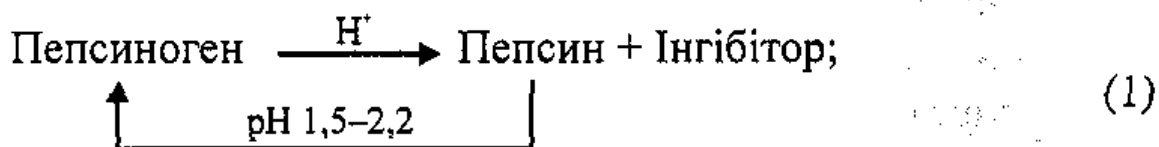
Одним з важливих видів каталітичних процесів є *ферментний каталіз*, що відбувається під дією каталізаторів білкової природи: так званих ферментів, або ензимів.

Якщо каталізатор є одним з продуктів реакції, то її називають *автокаталітичною*, а таке явище – *автокаталізом**. Наприклад, у реакціях окиснення оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або йонів $\text{Fe}(\text{II})$ розчином калій перманганату KMnO_4 у кислотному середовищі, що відбуваються за схемами:



йони $\text{Mn}(\text{II})$, які утворюються у процесі реакцій, прискорюють їх перебіг.

Виявлена група протеолітичних ферментів – пепсин, трипсин, хімотрипсин, які каталізують в організмі процеси розкладання білків до амінокислот. Вони утворюються в неактивній формі, у вигляді *проферментів* – пепсиногену, трипсиногену, хімотрипсиногену – і активуються різними способами, в тому числі й за допомогою реакції автокаталізу:



У наведених прикладах біохімічні перетворення відбуваються як під дією йонів Гідрогену або ферменту, вказаних у схемах над стрілкою, так і під дією утворених продуктів – пепсину в реакції (1) або трипсину в реакції (2).

* від грец. “авто” – сам, викликаний самим собою – і каталіз

10.5.2. Механізм дії каталізаторів

Незалежно від виду каталізу, дія каталізаторів на хімічні і біохімічні реакції має деякі спільні ознаки. Прискорюючи той чи інший хімічний процес, каталізатори сприяють наближенню системи до стану рівноваги. Вони скеровують перебіг реакції в напрямку зменшення вільної енергії системи, знижуючи енергію активації реакції (рис. 10.12).

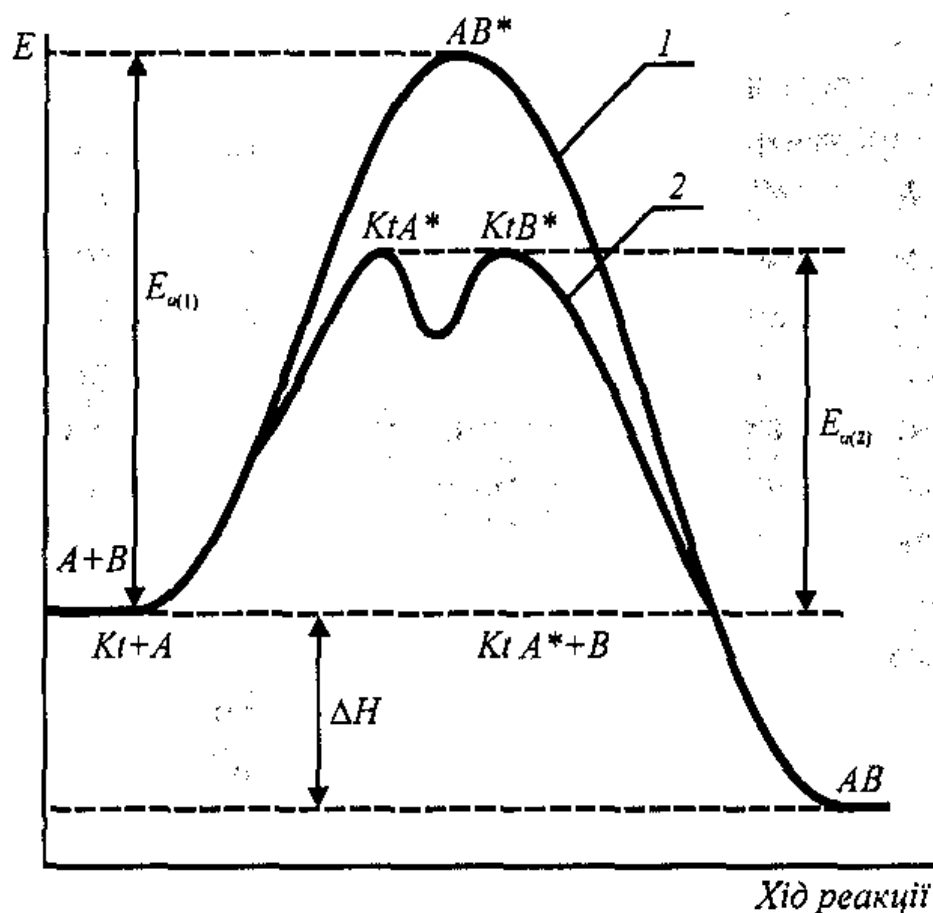
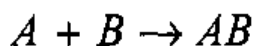


Рис. 10.12. Зміна енергії під час перебігу хімічних реакцій: без каталізатора (1), за наявності каталізатора (2)

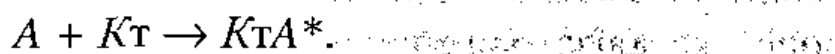
З рисунка видно, що енергія активації реакції без каталізатора $E_{a(1)}$ більша, ніж за наявності каталізатора $E_{a(2)}$. Це пояснюють тим, що за наявності в реакційній системі каталізатора змінюється механізм реакції. Якщо реакція



без каталізатора відбувається в два етапи:



то під впливом каталізатора спочатку утворюється проміжний комплекс речовини A з каталізатором Kt :



Потім, під дією речовини B відбувається руйнування комплексу KtA^* , утворення продукту AB і виділення каталізатора в незмінному вигляді:



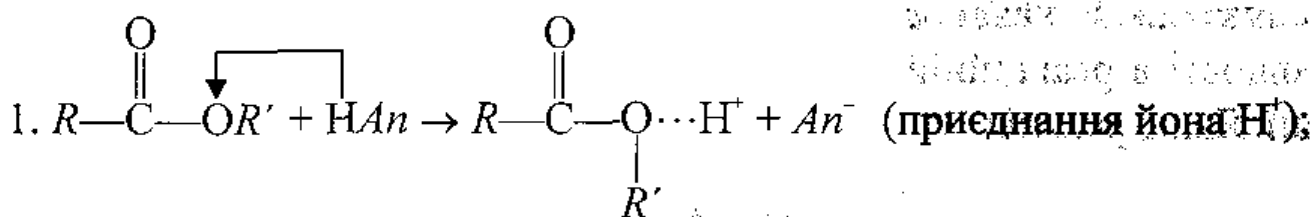
Причому проміжні комплекси речовини з каталізатором KtA^* і $KtAB^*$ характеризуються меншою енергією активації, ніж комплекс AB^* , тобто $E_{a(1)} + E_{a(2)} < E_a$.

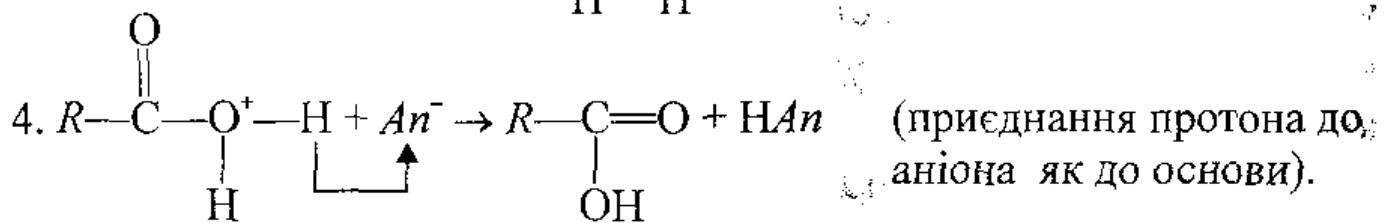
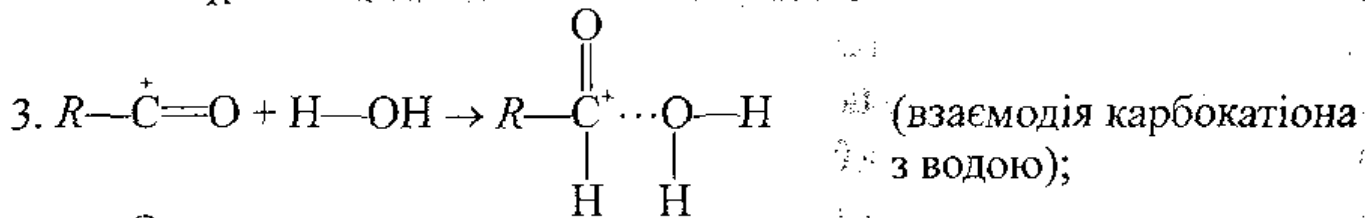
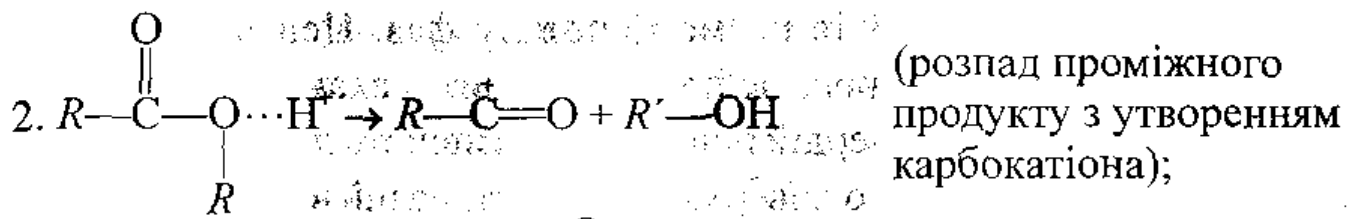
Різниця між каталітичним і некаталітичним перебігом реакції полягає в способі подолання енергетичного бар'єру реакції. Швидкість сумарного каталітичного процесу пропорційна концентрації каталізатора.

Гомогенний каталіз. Пояснення механізму гомогенного каталізу ґрунтується на *теорії проміжних сполук, або проміжних комплексів*. У деяких випадках каталізатори зумовлюють появу активних частинок – вільних радикалів або атомів, завдяки яким відбуваються ланцюгові реакції.

Прикладом гомогенного каталітичного процесу є кислотно-основний каталіз, який відбувається в розчинах під дією йонів H^+ (H_3O^+) кислот або йонів OH^- основ. Вони каталізують реакції омилення естерів, гідроліз жирів, пептидів, крохмалю, інверсію сахарози та ін.

Розглянемо на прикладі реакції гідролізу естерів суть каталітичного процесу під дією кислот. Він полягає в тому, що реактант утворює нестійкі проміжні сполуки з йонами Гідрогену H^+ , які поетапно перетворюються на продукт реакції за такою схемою:

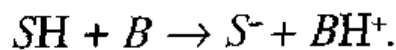




Отже, каталізатор у першій стадії реакції віддає протон субстрату (естеру) і утворює з ним нестійкий проміжний комплекс. Після розпаду цього комплексу утворюється карбокатион, який на третій стадії гідролізу приєднується до води, і далі протон вже приєднується до аніона, утворюючи знову кислоту HAn.

Лімітуючою стадією цього каталітичного процесу є перетворення активної проміжної форми на продукт реакції. Константу швидкості цієї стадії називають *істинною константою швидкості кислотно-основного перетворення*.

У процесі, що каталізується основами, швидкість реакції визначається швидкістю передачі протона від молекули субстрату SH до каталізатора



Прикладом реакції, що прискорюються основами, є процес інверсії сахарози.

Зазначимо, що для гомогенного каталізу характерна вибірковість дії каталізаторів, тобто їх вплив тільки на певні хімічні реакції. Більшість біохімічних процесів, які здійснюються в організмі під дією ферментів, належать до гомогенного каталізу.

Гетерогенний каталіз. Значне число каталітичних процесів відбувається під дією ферментів на межі поділу фаз. Цей вид каталізу відрізняється від гомогенного дещо складнішим механізмом, оскільки реакції відбуваються на твердій поверхні. Активність каталізатора буде залежати від характеру його поверхні, наявності на ній виступів, впадин, пор, тріщин, дефектів кристалічної ґратки. Для максимального збільшення поверхні тверду речовину подрібнюють до потрібного ступеня дисперсності. Ефективна поверхня більшості каталізаторів, які використовують у промислових процесах, становить 50–200 м²/г. Каталізатор переважно наносять на поверхню будь-якого поруватого матеріалу, який називають носієм.

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу. За *адсорбційно-деформаційною теорією Менделєєва – Зелінського*, механізм гетерогенного каталізу пояснюють адсорбцією вихідних речовин на поверхні каталізатора, що призводить до збільшення на ній концентрації реагуючих речовин.

На активних центрах поверхні твердого каталізатора відбувається деформація хімічних зв'язків і утворення лабільних проміжних комплексів, які легко розкладаються на продукти реакції.

Мультиплетна теорія каталізаторів О. Баландіна (1929 р.) пояснює гетерогенний каталіз структурною близькістю реагентів і каталізатора. Між ними легко утворюється проміжна сполука, так званий мультиплетний комплекс, що складається з атомів реагуючих речовин і певної частини атомів з поверхні каталізатора. Активний центр каталізатора переважно складається з двох атомів (дуплет).

В утвореному проміжному комплексі полегшується процес перерозподілу електронів між атомами і відбувається розрив одних і утворення нових хімічних зв'язків.

Подібною за суттю є *теорія ансамблів Н. Кобозєва*, який довів, що активність окремих груп атомів (ансамблів), розміщених на поверхні каталізатора, залежить від числа частинок у цьому ансамблі.

На підставі двох останніх теорій пояснюється специфічність дії каталізаторів, яку пов'язують зі структурною і енергетичною подібністю проміжних комплексів з молекулами реагуючих речовин.

Розвиток теоретичних уявлень про механізм дії каталізаторів дає змогу сформулювати раціональні основи, якими керуються при виборі каталізаторів для промислових потреб, а також пояснити механізм дії біокаталізаторів.

10.6. РОЛЬ КАТАЛІЗУ В ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМУ. ФЕРМЕНТИ ЯК БІОЛОГІЧНІ КАТАЛІЗАТОРИ

Усі хімічні процеси в умовах фізіологічного середовища організму (гідроліз, протоліз, фосфорилування, комплексоутворення, окисно-відновні реакції) можуть відбуватися тільки за участю каталізаторів, які називають *ферментами**, або *ензимами*.

Ферменти – це речовини білкової природи, які виробляються клітинами живих організмів і значно збільшують швидкість біохімічних процесів.

Перші відомості про речовини, що прискорювали швидкість реакції спиртового бродіння цукрів, з'явилися ще на початку XVII ст. Голландський вчений В. Гельмонт запропонував називати їх ферментами. Нині відомо більше 1800 таких речовин, з яких багато виділено у чистому кристалічному вигляді. Вважають, що в клітині міститься близько 10 тис. молекул різних ферментів, які прискорюють понад 2 тис. реакцій. Четверта частина вивчених нині ферментів містять йони різних металів і тому їх називають *металоферментами*.

Дія ферментів колись вважалась загадковою; віталісти** пояснювали її проявом особливої життєвої сили, яка, на їх погляд, відрізняє живу речовину від неживої. Нині відомо, що *ферменти* – це біокаталізатори, дія яких не відрізняється від штучно добутих колоїдних систем. І

* від лат. *fermentum* – закваска;

** від лат. *vitalis* – життєвий

ферменти, і неорганічні каталізатори підлягають загальним законам каталізу і характеризуються рядом подібних ознак, тобто вони:

- каталізують тільки ті реакції, які є енергетично можливими;
- не змінюють напрямку перебігу реакцій;
- зменшують енергію активації реакцій, тим самим прискорюючи їх;
- не витрачаються в процесі реакції.

Проте ферменти характеризуються й особливими ознаками, які дають можливість відрізнити їх від звичайних неорганічних каталізаторів. Ці відмінності пов'язані з особливостями будови ферментів, які є складними макромолекулами білкової природи.

10.6.1. Будова, номенклатура і класифікація ферментів

Будова ферментів. Ферменти, як і білки, складаються з амінокислот, сполучених між собою пептидними зв'язками (первинна структура). Макромолекули містять гідрофобні ланцюги (вуглеводневі залишки) пептидні угруповання і полярні групи: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$. Між окремими ділянками поліпептидного ланцюга за участю полярних груп виникають водневі зв'язки, і тому макромолекули ферментів по-різному згинаються, утворюючи пухкі клубки. Виникає чітко визначена й індивідуальна для кожного взятого ферменту вторинна структура. На певній ділянці такої структури утворюється *активний каталітичний центр*, який складається з полярних функціональних груп, а в металоферментах – ще й з йонів металу, які надають молекулі субстрату відповідне просторове положення. Тому ферменти характеризуються *високою специфічністю*, вибірково прискорюючи тільки певні біохімічні реакції. Наприклад, є ферменти, що діють тільки на один із стереоізомерів речовини. Висока організованість процесів ферментного каталізу визначається особливостями хімічних взаємодій в організмі, тобто особливим поєднанням будови ферменту і субстрату.

Другою характерною особливістю ферментів, порівняно зі звичайними каталізаторами, є їх *висока каталітична активність* за досить

м'яких умов (температура, тиск і кислотність середовища). Збільшення швидкості біохімічних перетворень, що досягається під дією ферментів, дуже велике. Так, реакція гідролізу сечовини в присутності ферменту уреазы прискорюється у 1 млрд (10^9) разів, а реакція гідратації вуглекислого газу під дією карбоангідрازی – у 10 млн разів. Каталаза, що діє на реакцію розкладання гідроген пероксиду H_2O_2 , знижує енергію активації процесу в 4 рази, прискорюючи її в 1 млрд разів. Одна молекула цього ферменту за 1 хв. розкладає $5 \cdot 10^6$ молекул H_2O_2 . Така швидкість реакцій за участю звичайних каталізаторів є недосяжною.

Крім того, швидкість ферментних реакцій прямо пропорційна концентрації ферменту, тоді як для звичайного каталізу такої строгої залежності не існує. Тому, якщо в організмі не вистачає якогось ферменту, то це призводить до зменшення швидкості перетворення тієї чи іншої речовини, що негативно впливає на стан здоров'я людини.

Для кількісної оцінки активності ферментів використовують різні одиниці. Міжнародна Спілка біохіміків рекомендує для цього *стандартну міжнародну одиницю активності ферментів U*, тобто таку кількість ферменту, що каталізує перетворення одного мікромоль (мкмоль) субстрату за 1 хв. за температури $30^\circ C$. Число одиниць активності визначає швидкість, з якою дана кількість ензиму перетворює 1 мкмоль субстрату на продукт. У СІ одиницею активності є *катал* – така кількість ферменту, що каталізує перетворення 1 моль субстрату впродовж однієї секунди.

Номенклатура ферментів. Назву ферментів за тривіальною номенклатурою утворюють так: спочатку називають *субстрат*, на який діє фермент, потім *тип реакції*, яку він каталізує, і додають закінчення *-аза*. Наприклад, назва ферменту, що каталізує окиснення спиртів, утворюється так:

Алкоголь + дегідрогенізація + -аза = Алкогольдегідрогеназа.

Для деяких давно відомих ферментів залишають раніше вживані традиційні назви, наприклад: пепсин (відкритий у шлунковому соку в 1836 р.), трипсин, каталаза, амілаза тощо.

Назви ферментів за систематичною номенклатурою дещо складніші і розглядаються в курсі біохімії.

Класифікація ферментів. Віднесення ферменту до певного класу залежить від того, який тип хімічної реакції він каталізує. Усі ферменти поділяють на шість основних класів, які в свою чергу ще поділяють на певні підкласи. Деякі найважливіші класи ферментів та їх окремі представники наведено в табл. 10.2.

Таблиця 10.2.

Класифікація ферментів

№	Клас	К-сть	Тип хімічного перетворення	Приклади ферментів і їх дія
1	Гідролази	460	Розрив зв'язків у субстратах з приєднанням води (гідроліз)	АТФ-ази – гідроліз АТФ Амілаза – гідроліз вуглеводів Пепсин – гідроліз білків
2	Оксидо-редуктази	480	Окисно-відновні реакції	Лактатдегідрогеназа – перетворення лактату на піруват Оксигенази – приєднання молекули кисню до субстрату Пероксидази – перетворення пероксидних продуктів на окиснений субстрат
3	Ліази	230	Розрив зв'язків у субстратах без приєднання води або окиснення	Піруватдекарбоксилаза – перетворення піруватної (піровиноградної) кислоти на ацетальдегід і вуглекислий газ
4	Ізомерази	80	Перетворення субстрату на його ізомер	Глюкозофосфат ізомераза – перетворення глюкозо-6-фосфату на фруктозо-6-фосфат
5	Лігази (синтетази)	80	Реакції сполучення двох молекул (синтез) з використанням енергії АТФ	Аспарагінсинтетаза – утворення аспарагіну з аспартату і амоніаку
6	Трансферази	~480	Перенесення функціональних груп від одного субстрату до іншого та йонів крізь біологічні мембрани	Амінотрансфераза – перенесення аміногруп Піруваткіназа – перенесення фосфатної групи Na ⁺ , K ⁺ – АТФ-ази – транспорт йонів Na ⁺ , K ⁺ крізь мембрану

Для речовин, що беруть участь у ферментних реакціях, прийняті такі терміни та їх позначення:

S, субстрат – хімічна речовина або тип речовин, на яку діє фермент;

E, фермент (ензим) – каталітично активна речовина, що прискорює реакцію;

P – продукт реакції;

I – інгібітор каталітичної реакції.

10.6.2. Механізм дії ферментів

Як зазначалось, ферментні реакції відбуваються зі швидкостями, більшими у 10^8 – 10^{20} разів, ніж без каталізатора. Таке зростання швидкості пов'язане зі зміною енергії активації біохімічних реакцій (табл. 10.3).

З цієї таблиці видно, що за наявності каталізатора енергія активації першої реакції зменшується у 23,7 рази, а другої – майже у 9 разів. Суттєве зменшення енергії активації каталітичних реакцій пов'язане зі зміною механізму їх перебігу, який включає утворення однієї або кількох проміжних сполук. На уявленнях про утворення проміжних комплексів ґрунтується й сучасна теорія ферментного каталізу.

Значний внесок у розвиток вчення про механізм дії ферментів зробили вчені Л. Міхаеліс, М. Ментен, Е. Фішер, Д. Кошланд.

Таблиця 10.3.

Зміна енергії активації під дією каталізаторів

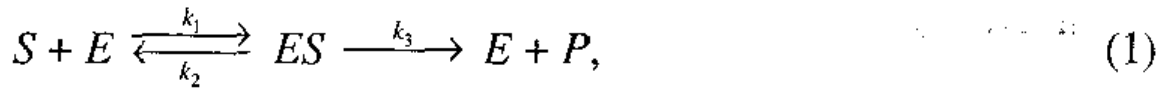
Реакція	Схема реакції	Каталізатор	Енергія активації, кДж/моль
Гідроліз сахарози	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + \underset{\text{фруктоза}}{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$	Йони H_3O^+ Фермент амілаза	1090 46
Розкладання гідроген пероксиду	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Без каталізатора Фермент каталаза	75 8,4

За теорією Міхаеліса – Ментен, процес ферментного каталізу складається з ряду стадій:

- 1) взаємодія активних центрів ферменту *E* з субстратом *S*, що призводить до утворення фермент-субстратного комплексу *ES*;

- 2) розпад проміжного комплексу на вихідний субстрат S і фермент E ;
- 3) розпад проміжного комплексу з утворенням кінцевих продуктів реакції P і вивільненням ферменту E ;

У загальному вигляді ферментна реакція відбувається за такою схемою:



де k_1, k_2, k_3 – константи швидкості відповідних реакцій.

Інакше цей процес можна зобразити таким рисунком (рис. 10.13).

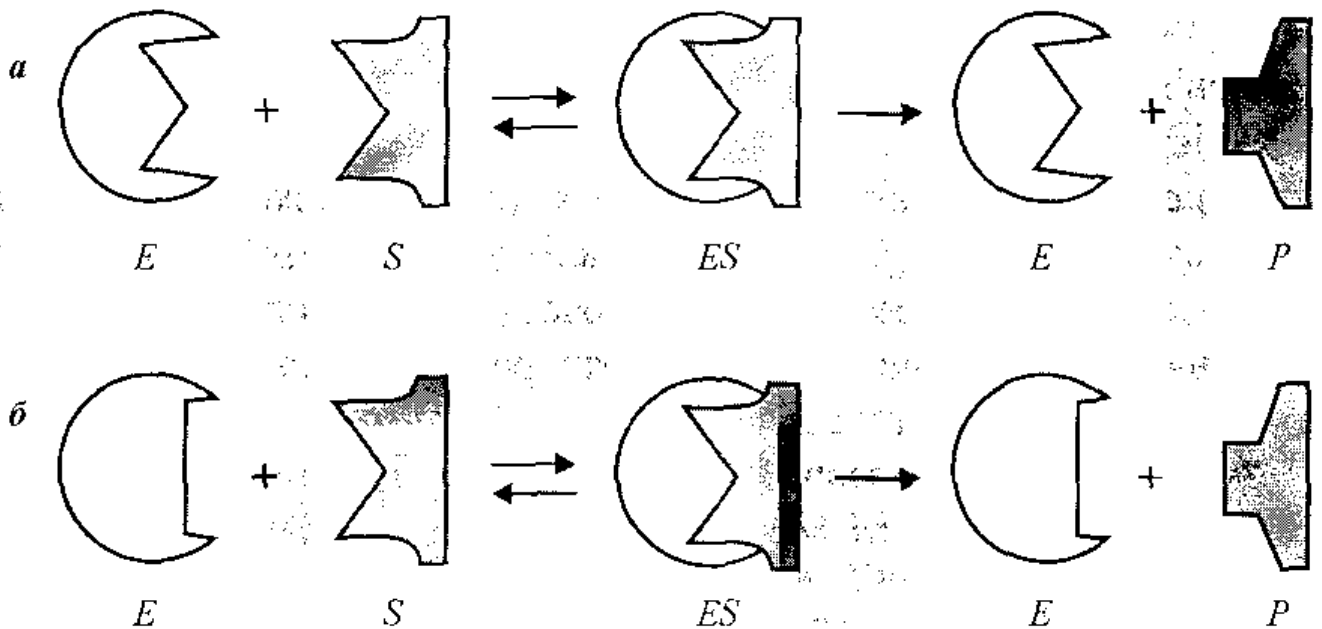


Рис. 10.13. Схема взаємодії субстрату (S) з ферментом (E) за теорією: а – Фішера, б – Кошланда

Отже, проміжною стадією практично всіх ферментних реакцій є утворення фермент-субстратного комплексу ES . Як і для простих каталітичних процесів (рис. 10.12), ця стадія характеризується меншою енергією активації реакції, що сприяє її швидкому перебігу і є причиною високої каталітичної активності ферментів.

За теорією Фішера утворення проміжного комплексу може наступити тільки в тому разі, якщо просторова будова молекули субстрату точно відповідає структурі активного центру ферменту. Коли субстрат підходить до активного центру ферменту як “ключ до замка”, то реакція відбувається (рис. 10.13, а); якщо ж субстрат (“ключ”) дещо інший і не відпо-

відає активному центру (“замку”), то реакція не відбудеться. Таким чином, теорія Фішера просто і наочно пояснює специфічність дії ферментів.

Проте подальші дослідження Кошланда показали, що молекула ферменту не жорстка, а досить гнучка й еластична. Субстрат часто сам спонукає фермент до утворення відповідного активного центру, тобто конформація ферменту та його активного центру змінюються в процесі приєднання субстрату (рис. 10.13, б). Це дає можливість пояснити групову субстратну специфічність ферментів, тобто явище, коли дещо різні за будовою “ключі” (субстрати) підходять до одного “замка” (активного центру ферменту).

10.6.3. Рівняння швидкості ферментних реакцій Міхаеліса - Ментен

Розглянемо детальніше ланцюг послідовних перетворень, про які йшлося вище (схема 1)



Лімітуючою стадією наведених перетворень є розпад фермент-субстратного комплексу на продукт реакції P і фермент E . Тому загальна швидкість ферментної реакції v безпосередньо залежить від концентрації фермент-субстратного комплексу:

$$v = v_3 = k_3 [ES].$$

Але концентрація комплексу $[ES]$ визначається, з одного боку, швидкістю його утворення v_1 , а з іншого – швидкістю його розпаду на вихідні речовини, тобто v_2 :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [E][S]; \\ v_2 &= k_2 [ES]. \end{aligned}$$

Враховуючи те, що концентрація субстрату $[S]$ набагато більша за концентрацію ферменту $[E]$, тобто $[S] \gg [E]$, можна вважати її прак-

тично незмінною. Тому швидкість реакції утворення фермент-субстратного комплексу записують так:

$$v_1 = k_1 [E].$$

У зв'язку з тим, що фермент перетворюється на проміжний комплекс $[ES]$ швидко, а від цього й залежить швидкість утворення продукту P , сумарна швидкість ферментної реакції зростає прямо пропорційно концентрації ферменту, що видно з рис. 10.14, *a*. Прямолінійна залежність швидкості реакції від концентрації ферменту вказує на те, що на цій стадії процес описується кінетичним рівнянням першого порядку.

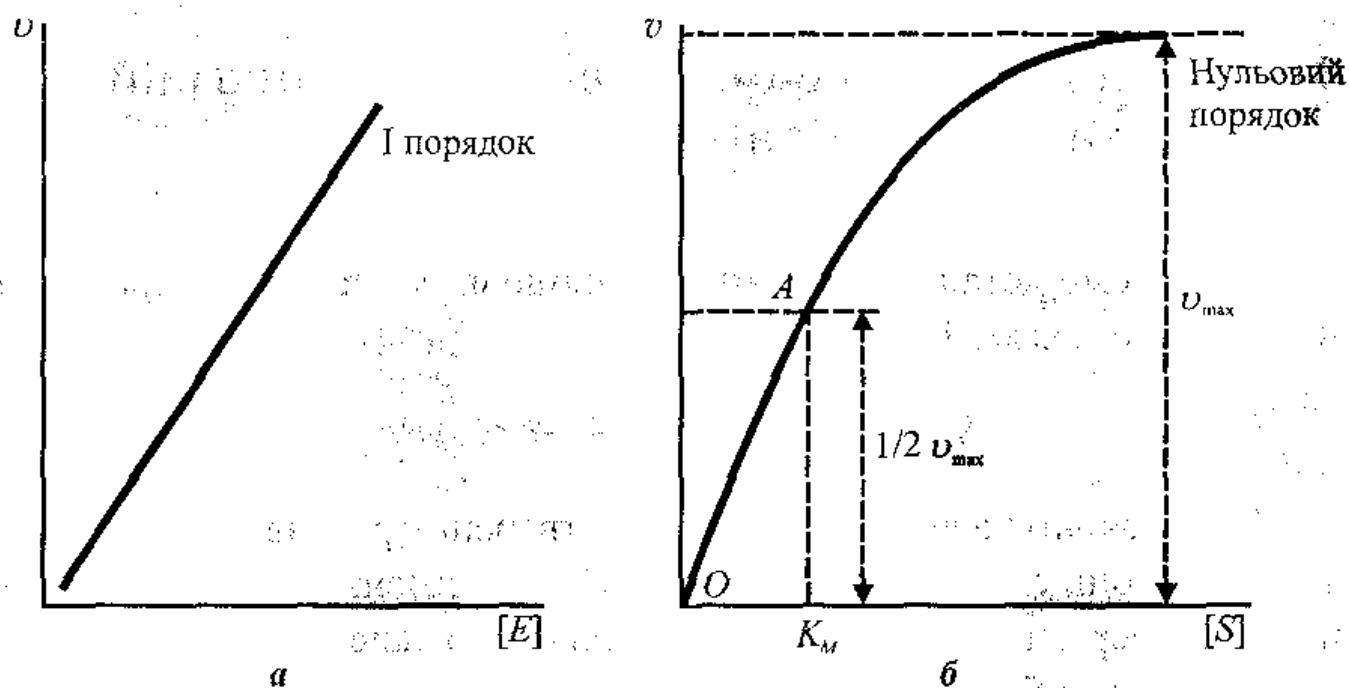


Рис. 10.14. Залежність швидкості ферментної реакції від концентрації:
a – ферменту, *б* – субстрату

Інший вигляд має залежність швидкості ферментної реакції від концентрації субстрату (рис. 10.14, *б*). Спочатку залежність v_3 від $[S]$ відповідає реакції першого порядку (ділянка OA на кривій), оскільки всі молекули субстрату можуть розміститися на активних центрах ферменту, отже, концентрація $[ES]$ і швидкість ферментного процесу прямо пропорційні. Після того, як усі активні центри ферменту будуть зайняті (стан насичення ферменту), подальше збільшення кількості субстрату вже не впливатиме на концентрацію проміжного комплексу ES і швидкість фер-

ментної реакції досягне максимального значення v_{\max} . У цей момент її перебіг описується рівнянням нульового порядку (див. с. 429).

Швидкість ферментної реакції досягає максимальної величини за умови, що вся наявна кількість ферменту $[E_0]$ сполучиться у проміжний комплекс ES , тобто

$$v_{\max} = k_3 [E_0].$$

У стаціонарному стані (стані рівноваги) швидкість утворення v_1 проміжного комплексу дорівнює сумарній швидкості його розкладання у напрямку утворення вихідних речовин v_2 та в напрямку утворення продукту реакції v_3 :

$$k_1 [E][S] = k_2 [ES] + k_3 [ES] = (k_2 + k_3) [ES].$$

Рівноважна концентрація ферменту $[E]$ дорівнює різниці між його вихідною концентрацією та концентрацією ферменту, зв'язаною в комплекс, тобто

$$[E]_{\text{зв}} = [ES], \text{ а } [E] = [E]_0 - [ES].$$

Підставивши ці величини у попереднє рівняння і провівши відповідні перетворення, одержимо:

$$k_1([E_0] - [ES])[S] = (k_2 + k_3)[ES];$$

$$[E_0][S] - [ES][S] = \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1} \right) [ES].$$

Якщо з цього рівняння визначити величину $[ES]$, а відношення констант швидкостей $(k_2 + k_3)/k_1$ замінити на K_m , то, підставивши ці величини в рівняння швидкості ферментної реакції v_3 , одержимо такий вираз:

$$v_3 = \frac{k_3 [E_0][S]}{K_m + [S]}, \quad (10.22)$$

де K_m – константа Міхаеліса.

Це рівняння називають *рівнянням швидкості ферментної реакції Міхаеліса – Ментен*.

Враховуючи, що $k_3[E_0] = v_{\max}$, одержимо інший вираз цього рівняння:

$$v_3 = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (10.23)$$

Тепер розглянемо фізичний зміст констант K_m і k_3 , які входять у рівняння (10.22) і (10.23).

Якщо швидкість ферментної реакції $v_3 = 1/2 v_{\max}$, то $K_m = [S]$ (рис. 10.14, б), тобто *константа Міхаеліса чисельно дорівнює концентрації субстрату, за якої швидкість ферментної реакції дорівнює половині свого максимального значення.*

Ця константа є важливою характеристикою кожного ферменту за певної величини рН і температури. Чим менше числове значення K_m , тим за меншої концентрації субстрату настає насичення половини його активних центрів, і тим більшою є швидкість каталітичного перетворення субстрату цим ферментом.

За величиною K_m усі ферменти умовно поділяють на “швидкі” (з малою величиною K_m) і повільні (з великим значенням K_m). Для біокаталітичних реакцій значення константи Міхаеліса знаходиться у межах 10^{-1} – 10^{-5} моль/л. Знаючи K_m , можна підбирати таку концентрацію субстрату, за якої досягається стан максимального насичення субстрату ферментом, що є необхідним чинником для визначення активності ферментів.

Рівняння Міхаеліса – Ментен застосовують у таких межах концентрацій субстрату:

$$0,1K_m < [S] < 10K_m$$

Якщо $[S] \ll K_m$, то концентрацією $[S]$ у знаменнику рівняння (10.23) можна знехтувати, тоді цей вираз матиме такий вигляд:

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{K_m} \quad (10.24)$$

У разі великих концентрацій субстрату $v = v_{\max}$, тобто ферментна реакція описується кінетичним рівнянням нульового порядку. Це означає, що вона відбувається з постійною швидкістю.

Константу Міхаеліса визначають графічним методом (рис. 10.15). Якщо рівняння (10.23) перетворити в лінійну форму, то одержимо:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad (10.25)$$

Відклавши на осі ординат значення $1/v$, а на осі абсцис – $1/[S]$, отримаємо пряму лінію, перетин якої з віссю абсцис дає величину $1/K_M$.

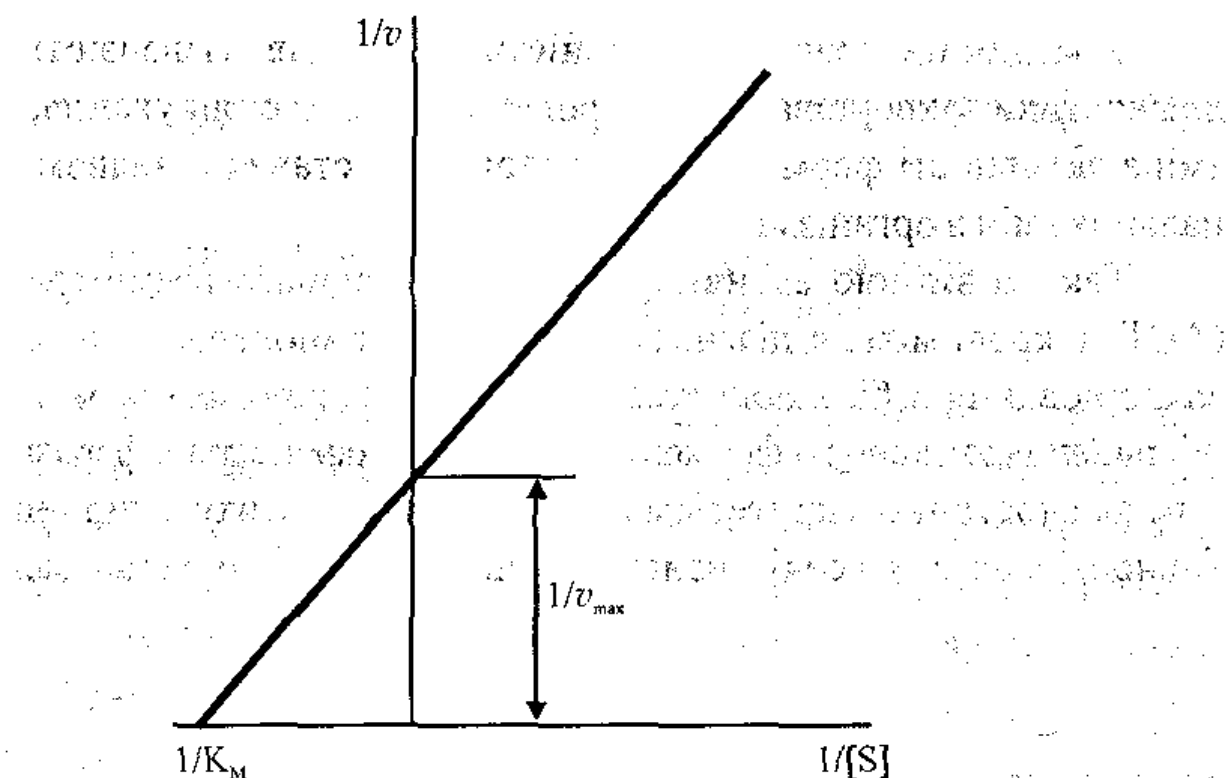


Рис. 10.15. Визначення константи Міхаеліса

Зазначимо, що константа k_3 , яка входить у рівняння (10.22), характеризує відносну активність ферменту. Її називають *молекулярною активністю*, або *числом перетворень (обертів) ферменту** (позначають A). З рівняння максимальної швидкості реакції одержимо вираз:

$$k_3 = \frac{v_{\max}}{[S_0]}$$

*Для правильної оцінки роботи ферментів у клітинах необхідно знати реальну концентрацію субстрату, на який діє даний фермент. За фізіологічних умов ферменти не працюють з повною віддачею, оскільки концентрації субстрату в клітинах далекі від стану насичення.

Тому під молекулярною активністю ферменту розуміють число молекул субстрату, які перетворюються за стандартних умов впродовж 1 хв. на одному активному центрі ферменту, повністю насиченого субстратом.

Молекулярна активність більшості відомих ферментів знаходиться у межах $1 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^6$ хв⁻¹. Велике число обертів ферменту означає, що реакція відбувається дуже швидко. Так, для каталази це число дорівнює $5 \cdot 10^6$ хв⁻¹, а для амілази – $1,9 \cdot 10^4$ хв⁻¹.

У медичній практиці активність ферментів визначають з метою діагностики захворювань і контролю за процесом лікування, оскільки зміна активності ферментів у патологічних станах є виявом функціональних змін в організмі.

Так, за зміною активності ферменту аспартатамінотрансферази (АСТ) в крові можна діагностувати інфаркт міокарда в перші години захворювання з більшою точністю, ніж за допомогою методу ЕКГ. Збільшення активності ферменту АЛТ (аланінамінотрансферази) є надійним діагностичним критерієм гострої стадії гепатиту, а підвищення активності діастази в сечі – ознакою запалення підшлункової залози.

10.6.4. Вплив температури і рН середовища на швидкість ферментних реакцій

Залежність швидкості ферментних реакцій від температури виглядає дещо інакше, ніж для звичайних хімічних реакцій (рис. 10.16, а і для порівняння див. рис. 10.5).

Каталітична активність більшості ферментів виявляється у вузькому інтервалі температур – від 10 до 56 °С. За вищих температур руйнується білкова основа ферменту, тобто відбувається процес денатурації білків, а за нижчих – перебіг ферментних процесів сповільнюється, що пов'язане зі зростанням в'язкості внутрішньо- та міжклітинних рідин.

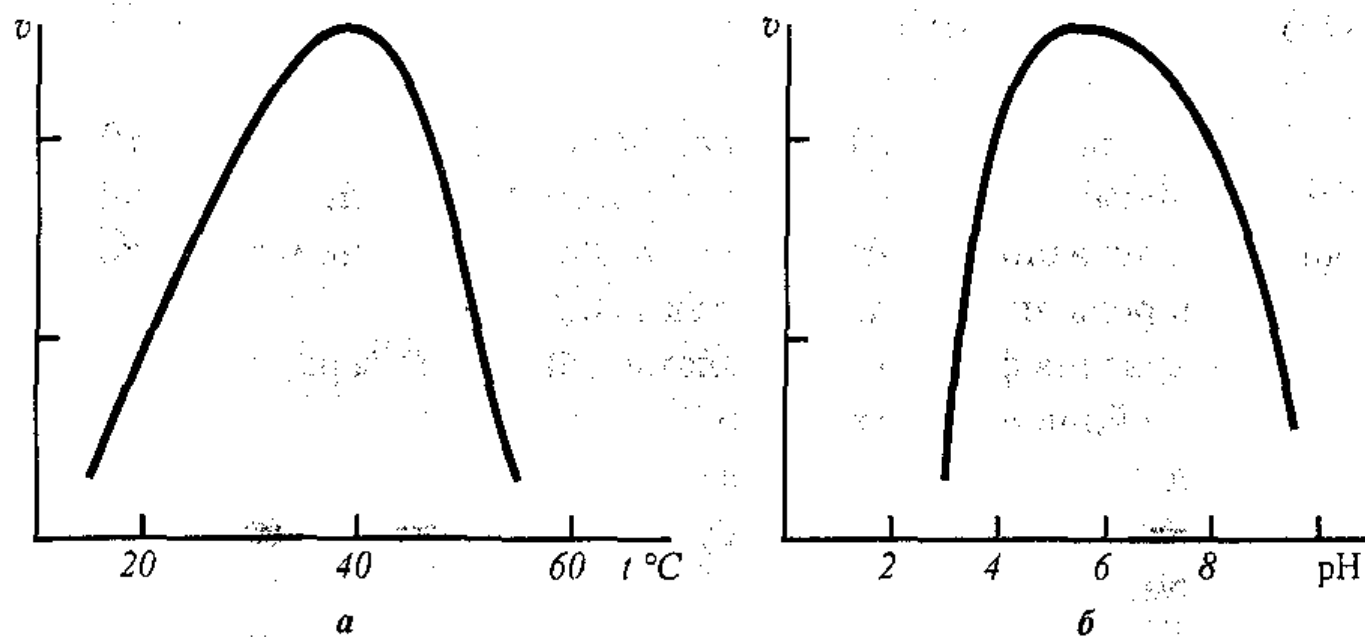


Рис. 10.16. Залежність швидкості ферментних реакцій:
 а – від температури, б – від рН середовища

На каталітичну активність ферментів істотно впливає величина рН. Як видно з рис. 10.16, б, швидкість ферментних реакцій при збільшенні рН різко зростає і, досягнувши певного максимуму, знову різко спадає. Концентрація йонів гідроксонію H_3O^+ , за якої швидкість ферментної реакції максимальна, є *оптимальною* для функціонування даного ферменту. Для більшості ферментів таке значення рН знаходиться в межах 4–10.

Зазначимо, що каталітична дія деяких ферментів не підлягає наведеним вище закономірностям. Так, рибонуклеаза виявляє активність як вище $60\text{ }^\circ\text{C}$ (практично до $100\text{ }^\circ\text{C}$), так і нижче $0\text{ }^\circ\text{C}$. Фермент пепсин є найактивнішим у кислотному середовищі при рН 1,0–2,2, а аргіназа, що бере участь у виділенні амоніаку з організму у вигляді сечовини, – при рН 10,0–10,2.

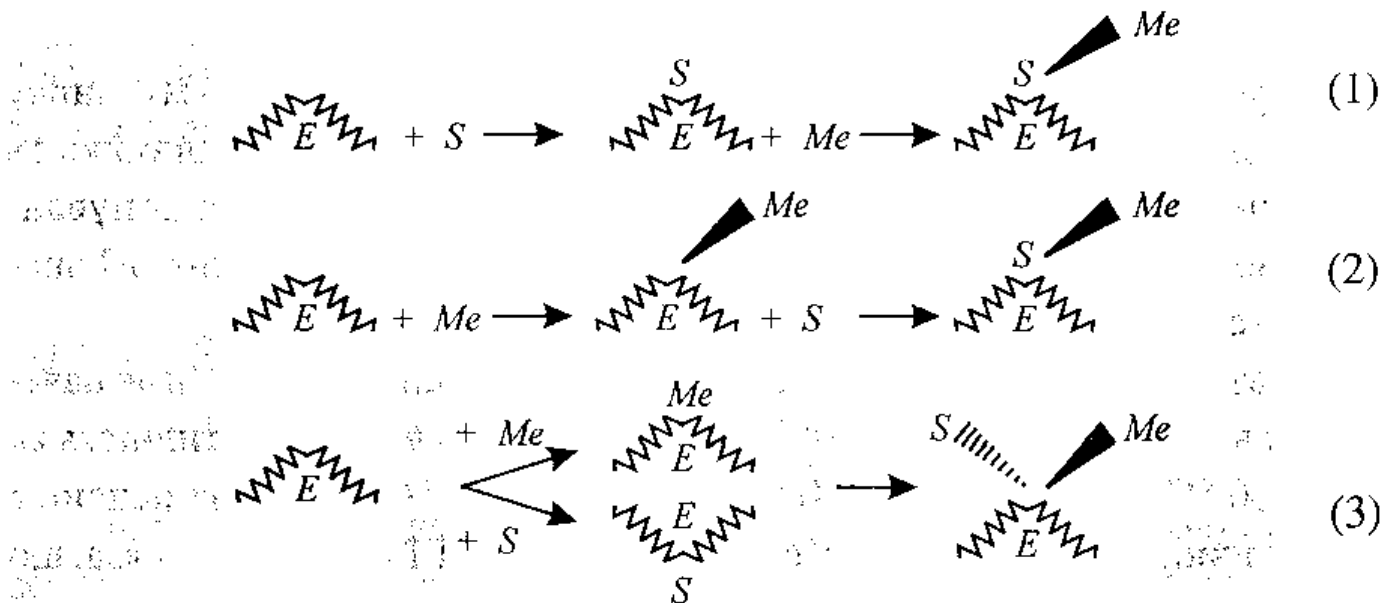
10.6.5. Металоферменти

Ферменти, що містять у своєму складі йони металу або які ними активуються, називають **металоферментами**. Це досить поширена група біологічних каталізаторів, в яких йони металів можуть виконувати роль як *активатора*, так і *кофактора*.

Активування ферментів металами здійснюється різними способами, оскільки йони металів можуть:

- входити до складу активного центру;
- полегшувати зв'язування субстрату з активним центром, утворюючи проміжний місток;
- сполучатись із субстратом, утворюючи метало-субстратний комплекс, на який діє фермент.

Утворення проміжного метало-субстратного комплексу $E\text{Me}$ також може відбуватися різними шляхами, як показано на схемах 1–3:



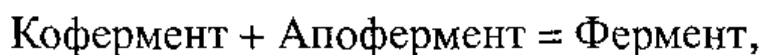
Зі схем видно, що за наявності йонів металу істотно зростає число можливих способів зв'язування ферменту з субстратом, тобто створюються умови для утворення комплексу з меншою енергією активації. Причому метали переважно діють на активний центр, тому вони є *специфічними активаторами ферментів*. Для функціонування деяких біокаталізаторів необхідно навіть декілька йонів металу, наприклад, фермент ацетил-КоА-синтетаза потребує трьох різних йонів металу.

Йони металів можуть активувати ферменти не тільки шляхом комплексоутворення, під яким розуміють утворення активних центрів для ферментного процесу, але й шляхом створення відповідної конформації білкового ланцюга. Причому для структури металоферментів характерне існування трьох рівнів організації системи, що пов'язано:

- з будовою поліпептидного ланцюга;
- з будовою молекули в активному центрі;
- з оточенням металу в активному центрі.

Це суттєво підвищує селективність ферменту до субстрату і тому металоферменти характеризуються високою специфічністю.

Крім того, йони металу можуть входити до складу великої групи металоферментів як *кофактори*, тобто без них ці ферменти стають неактивними. Вони утворюються таким чином:



де апофермент – це неактивна частина ферменту, наприклад, фермент, з якого видалено йон металу.

Кофактором ферментів, або коферментом, можуть бути нуклеотиди, похідні вітамінів та деякі низькомолекулярні сполуки, що виробляються в клітині.

Роль коферментів у каталітичних процесах полягає в перенесенні електронів від донора до відповідного акцептора. Саме йони перехідних металів, які характеризуються змінною валентністю, виконують цю функцію, наприклад, у складі великої групи ферментів класу оксидаз.

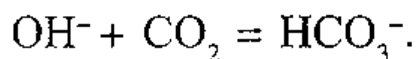
Біокаталітичні реакції, що відбуваються в організмі за участю металоферментів, поділяють на окисно-відновні та гідролітичні. У ролі кофакторів окисно-відновних реакцій виступають йони перехідних металів (див. розд. 6.2), а в реакціях гідролізу – йони металів з постійною валентністю – Цинку, Магнію або Кальцію. Як виняток, до складу ферментів із групи гідролаз входить Манган, який має різні валентні стани.

Розглянемо роль і значення йонів металу в каталітичній дії ферментів на прикладі кількох важливих ферментів – карбоангідрази та карбоксипептидази.

Карбоангідраза – це білок з молекулярною масою 30 000, що містить йони Цинку, масова частка якого становить 0,33 %. Макромо-

лекула, що складається з 260 залишків амінокислот, має еліптичну форму, всередині якої міститься йон Цинку.

Це один з найактивніших ферментів, оскільки константа швидкості реакції гідратації вуглекислого газу дорівнює $4 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, що на сім порядків перевищує константу швидкості неферментної реакції



Як зазначалось у розділі 4.6, процес гідратації карбон(IV) оксиду до гідрокарбонат-іонів, що відбувається в організмі, забезпечує фізіологічне значення рН плазми крові в межах 7,25–7,44.

Механізм дії карбоангідрози пояснюють так. Йон Цинку (координаційне число 4) приєднаний трьома зв'язками до залишків гістидину Hys поліпептидного ланцюга, а четверте координаційне місце займає гідроксильна група OH^- . До цієї групи, координованої і активованої йоном Цинку, приєднується нейтральна молекула CO_2 . У результаті утворюється проміжний комплекс, який під дією води розпадається на гідрокарбонат-іон HCO_3^- , йон H^+ і вихідний фермент за схемою:

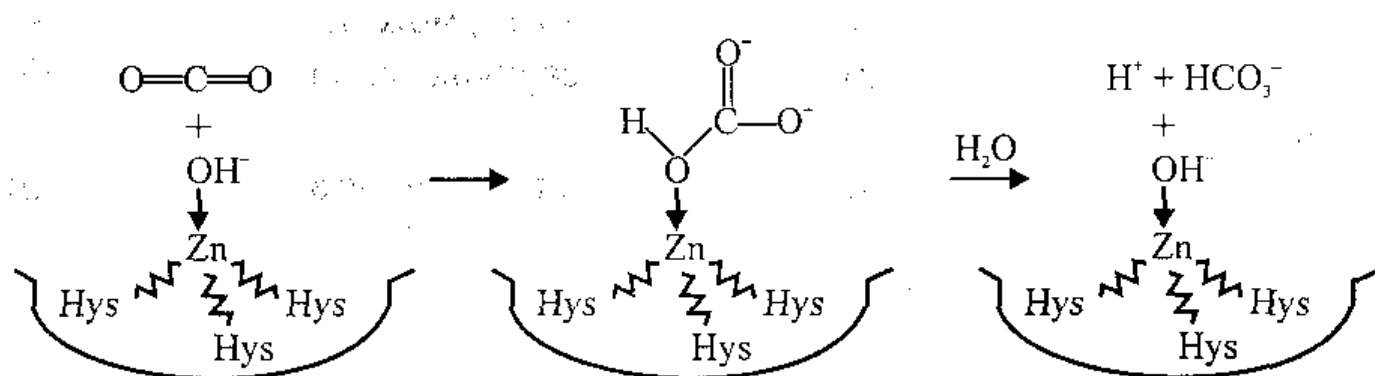


Рис. 10.17. Механізм дії ферменту карбоангідрози

Карбоксипептидаза – це один з найважливіших ферментів підшлункової залози, що містить йон Цинку і бере участь у відщепленні кінцевої аміногрупи в реакціях гідролізу білків. Механізм його дії подібний до описаного вище.

Йон Цинку трьома координаційними зв'язками приєднаний до залишків амінокислот поліпептидного ланцюга. Четверте координаційне місце займає молекула води, яка в процесі реакції легко відщеплюється. Йон Цинку приєднує електронну пару від донора – атома Оксигену пептидного зв'язку, утворюючи проміжний комплекс:

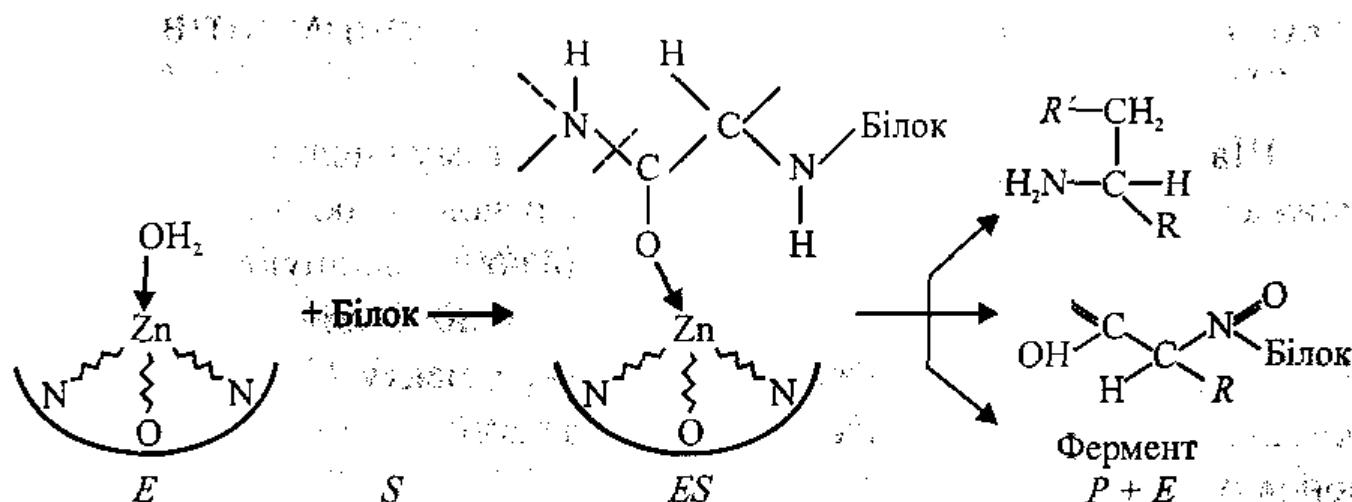


Рис. 10.18. Механізм дії ферменту карбоксипептидази

У комплексі *ES* відбувається перерозподіл електронної густини, розрив зв'язку між атомами $N-C$, утворення продуктів гідролізу і виділення ферменту.

Оксидази. Перебіг в організмі окисно-відновних реакцій прискорюється оксидоредуктазами – ферментами, до складу яких входять йони перехідних металів. Вони або віддають електрони, виконуючи роль відновника, або переносять електрони від субстрату до проміжного комплексу. Якщо донором атомів Гідрогену є субстрат, а акцептором – Оксиген, то ферменти, які каталізують ці процеси, називають *оксидазами*. Наприклад, різні оксидази, що містять атоми Купруму, функціонують циклічно. У біохімічному процесі по чергово відбувається окиснення білка йонами Cu^{+2} , утворення йонів Cu^{+} і подальше їх окиснення молекулярним киснем (див. с. 239). Йони Cu^{+2} знову беруть участь у хімічному процесі.

Фермент цитохромоксидаза, що містить у складі молекули два різних йони перехідних металів – Феруму і Купруму, є важливим ферментом у ланцюзі дихання, оскільки теж зв'язує кисень.

Розглянуті приклади показують роль катіонів біометалів у процесах ферментного каталізу. Детальніше їх вивчають у курсі біохімії, проте зазначимо, що механізм дії деяких ферментів ще остаточно не з'ясований.

10.6.6. Інгібування каталітичної дії ферментів

Швидкість деяких хімічних реакцій, у тому числі й ферментних, можна сповільнити за допомогою певних речовин, які одержали назву *інгібіторів*. У випадку ферментних реакцій вони зменшують активність ферментів. Наприклад, каталітичну дію гемових білків гальмують такі інгібітори, як ціаніди або карбон(II) оксид, ферменту АТФ-ази – станум-органічні сполуки та деякі антибіотики, а карбоангідрази – аніони карбонових кислот.

Активність ферментів, крім інгібіторів, знижують і деякі денатуруючі чинники – температура, радіоактивне випромінювання, сильні кислоти або основи, які спричинюють необоротні зміни в активних центрах ферментів.

Вивчення впливу інгібіторів на швидкість біохімічних реакцій має значний теоретичний інтерес для розуміння суті ферментного каталізу. Крім того, процеси інгібування мають і практичне значення для медицини.

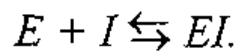
Так, фармакологічна дія антибіотиків групи сульфаніламідів ґрунтується на реакції гальмування дії ферментів бактерій. Інгібітори аденозинперетворюючих ферментів (АПФ) використовують для лікування артеріальної гіпертонії, застійної серцевої недостатності, важких станів після інфаркту міокарда, а також з метою профілактики деяких захворювань нирок. Такі препарати, як каптоприл, лізиноприл, еналаприл тощо, пригнічуючи дію АПФ, нормалізують артеріальний тиск. Тому коротко ознайомимося з механізмом дії деяких інгібіторів ферментів.

За характером зв'язування з ферментом інгібітори поділяють на *оборотні* і *необоротні*. Перші утворюють з ними нестійкі комплекси, які легко дисоціюють і тому активність ферменту після дисоціації відновлюється. Необоротні інгібітори міцно зв'язуються з ферментом, утворений комплекс не дисоціює і активність таких ферментів практично не відновлюється.

За механізмом дії інгібітори поділяють на п'ять груп, з яких ми розглянемо найважливіші – *конкурентні* і *неконкурентні*.

Конкурентні інгібітори (I) мають хімічну будову, дуже подібну до будови субстрату. Інгібітор і субстрат конкурують за активний центр ферменту, причому з ферментом зв'язується та сполука, якої у клітині

більше. Якщо вміст інгібітора більший, то замість проміжного комплексу ES утворюється комплекс ферменту з інгібітором EI за схемою:



Інгібування каталітичного процесу відбувається внаслідок зменшення концентрації ферменту, частина якого, зв'язавшись з інгібітором, не може утворити проміжний комплекс ES . Оскільки процес утворення комплексу EI є оборотним, то при збільшенні концентрації субстрату він буде витіснити інгібітор з активних центрів ферменту (рис. 10.19). У результаті цього каталітична активність ферменту відновлюється, проміжний комплекс ES і продукт P утворюються.

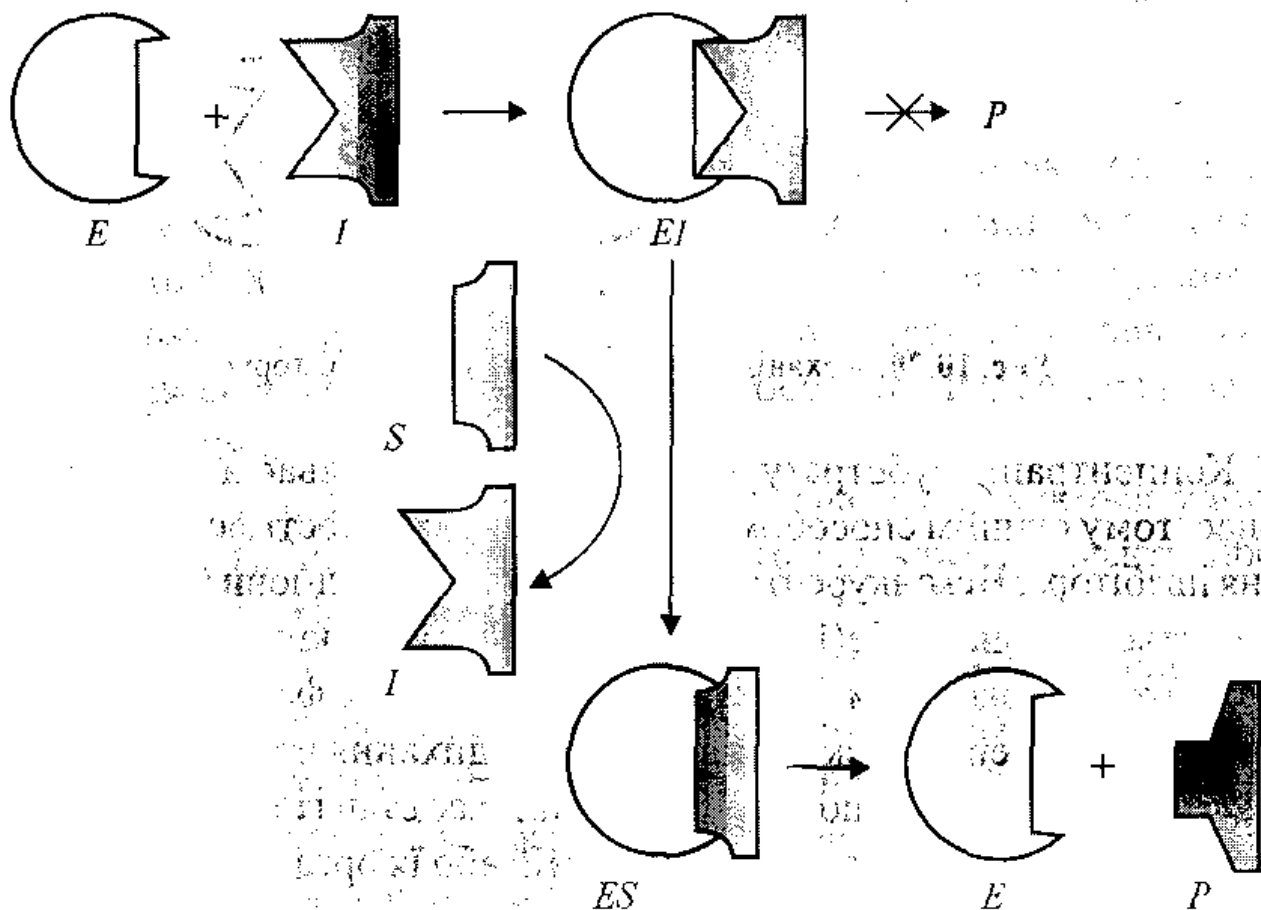


Рис. 10.19. Механізм дії конкурентних інгібіторів

Неконкурентні інгібітори (NI) безпосередньо приєднуються до каталітичних груп активного центру ферменту або, зв'язуючись з ферментом поза межами центру його активності, змінюють конфор-

мацію активного центру. Фермент зі зміненою структурою каталітичного центру не може утворювати комплекс ES (рис. 10.20), отже, стає неактивним.

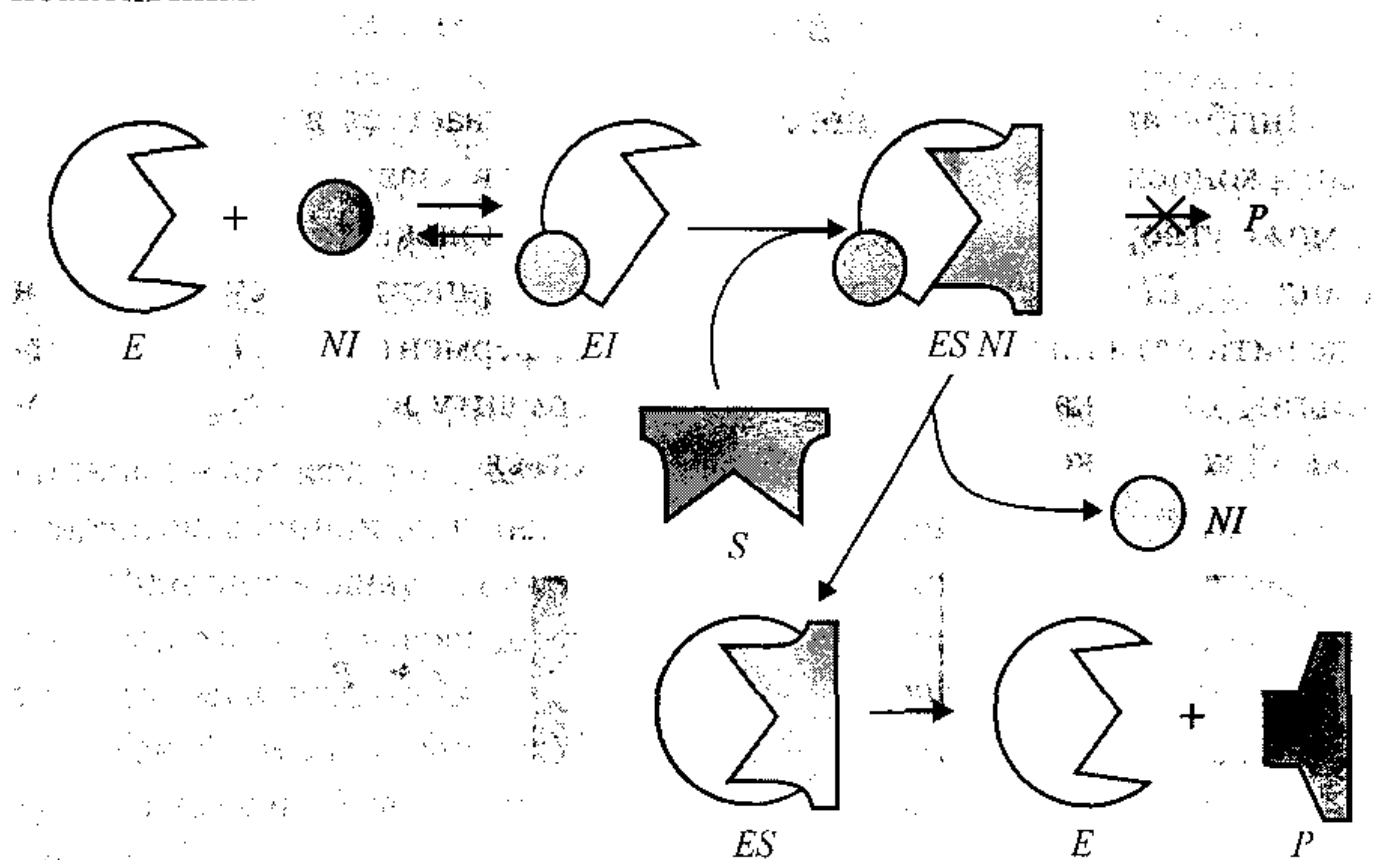


Рис. 10.20. Механізм дії неконкурентних інгібіторів

Концентрація субстрату в даному разі не впливає на ферментний процес, тому єдиним способом відновлення активності ферменту є усунення інгібітора. Неконкурентним інгібітором є ціанід-іони CN^- , які міцно зв'язуються з йонами $Fe(III)$ активного центру деяких ферментів, зокрема, цитохромоксидази. У результаті блокування фермент стає неактивним, перенесення електронів у ланцюзі дихання припиняється, процес клітинного дихання порушується і виникає стан гіпоксії.

Важкі метали (ртуть, свинець, кадмій або їх органічні сполуки, наприклад тетраетилсвинець) теж належать до неконкурентних інгібіторів. Їхні сполуки є токсичними для організму людини, що пояснюється блокуванням SH -груп, які входять до складу активних центрів ферментів, як показано на рис. 10.21.

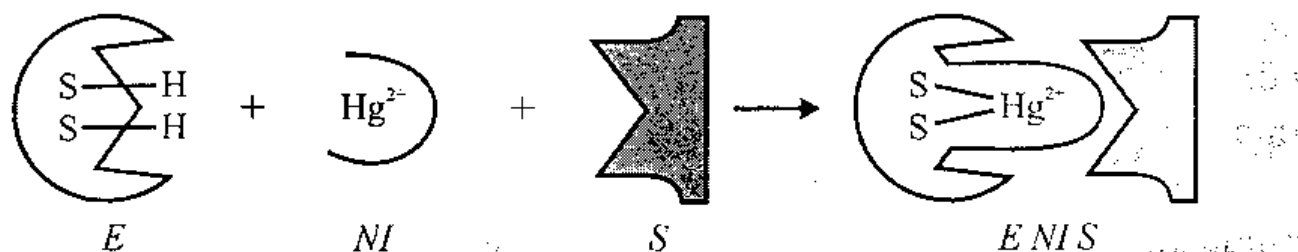


Рис. 10.21. Схема дії йонів Hg^{2+} як неконкурентного інгібітора

У малих дозах йони важких металів виконують роль неконкурентних інгібіторів, а у більших – виступають сильними дезактиваторами ферментів.

10.6.7. Застосування ферментних препаратів у медицині

Біокаталіз відіграє дуже важливу роль у всіх проявах життя. Тому для підвищення відірності організму, поліпшення обміну речовин використовують ферментні препарати, які виділяють з певних органів тварин. Наприклад, при порушенні функцій органів травлення, пов'язаних з недостатнім виробленням ферментів, застосовують пепсин, панкреатин, фестал, дегістал, мезим та ін.

Для руйнування білкових утворень, що нагромаджуються у місцях опіків або при гнійних інфекціях, використовують такі ферментні препарати, як трипсин, хімотрипсин, лідазу.

Плазмін, який одержують із плазми крові людини, застосовують для лікування інфаркту міокарда, тромбозів судин головного мозку. При тромбозах судин використовують також стрептокіназу, стрептазу, а такі ферменти, як рибонуклеаза і дезоксирибонуклеаза, виявляють протизапальну дію, затримують розвиток вірусів і аденовірусів і тому їх використовують для лікування вірусних інфекцій. Для комплексного розкладання білків, вуглеводів та ліпідів застосовують препарати, до складу яких входить по декілька ферментів, наприклад: ензистал, лізим, солізим, фестал тощо.

Розділ медицини, що займається застосуванням ферментів як лікарських препаратів, називають *ензимотерапією*.

У наш час виробництво ферментних препаратів – це важлива і необхідна галузь промисловості, наприклад, для виробництва харчових продуктів – кефіру, різних видів сиру, пивних дріжджів, йогуртів тощо.

Ферментні реакції мають велике значення у виробництві антибіотиків, біохімічному аналізі, для визначення деяких мікроелементів і біоорганічних сполук. Створена спеціальна галузь біохімії, яка займається дослідженням ферментних реакцій.

Контрольні запитання

1. Що таке каталіз? Яка роль каталізу в хімічній технології та у виробництві лікарських засобів?
2. Які речовини називають каталізаторами, інгібіторами та промоторами? Наведіть приклади таких речовин.
3. Чому перехідні метали та їх сполуки мають каталітичні властивості?
4. Що називають автокаталізом? Яка роль автокаталізу в біохімічних процесах?
5. Чим відрізняються між собою гомо- і гетерогенний каталіз? Який механізм гомогенного каталізу?
6. У чому суть кислотно-основного каталізу і яка його роль у процесах засвоєння організмом харчових продуктів?
7. На яких теоретичних засадах ґрунтується механізм гетерогенного каталізу?
8. Що таке ферменти і як їх класифікують?
9. Чим відрізняються ферменти від звичайних хімічних каталізаторів і які у них спільні ознаки?
10. Які одиниці використовують для кількісної оцінки активності ферментів?
11. Як пояснюють механізм дії ферментів за теоріями Фішера і Кошланда?
12. Напишіть рівняння швидкості ферментних реакцій Міхаеліса – Ментен.
13. Який фізичний зміст константи Міхаеліса і як її визначають експериментально?

- 14. Як залежить швидкість ферментних реакцій від температури та рН біологічного середовища?
- 15. Що таке металоферменти і яка роль йонів металів у їх функціонуванні?
- 16. Вкажіть, які метали входять до складу ферментів з групи гідролаз, а які – до складу оксидаз.
- 17. Як діють на ферменти конкурентні і неконкурентні інгібітори?
- 18. Поясніть токсичну дію йонів важких металів з точки зору їх дії на ферменти. Що таке антидоти?
- 19. Назвіть ферментні препарати і вкажіть, з якою метою їх застосовують.

Розділ 11

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ У МЕДИЦИНІ

11.1. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. КОНДУКТОМЕТРІЯ

Під проходженням електричного струму крізь речовину розуміють рух або перенесення електричних зарядів від одного полюса до іншого під дією зовнішнього електричного поля.

Здатність речовини проводити електричний струм називають *електричною провідністю*. Електрична провідність L – це величина, обернена до опору R провідника струму:

$$L = \frac{1}{R}, \quad (11.1)$$

вона має розмірність См (сименс), або Ом^{-1} .

11.1.1. Типи провідників електричного струму. Вимірювання опору провідників другого роду

Розрізняють два основні види електричної провідності: електронну та йонну. Відповідно до цього провідники поділяють на дві групи: першого та другого роду. До провідників першого роду належать усі мета-

ли, їх карбіди та нітриди, графіт, йод і деякі оксиди. Характерною особливістю провідників першого роду є те, що їх електрична провідність зв'язана з переміщенням електронів і при проходженні струму в них не відбувається помітних змін.

У провідниках другого роду (електролітах) проходження струму відбувається завдяки переміщенню йонів, які утворюються внаслідок йонізації молекул електролітів. Найбільш типовими провідниками другого роду є розчини і розплави солей, кислот та основ.

Електрична провідність провідників другого роду значно менша, ніж провідників першого роду. Це пов'язано з тим, що швидкість руху йонів у розчинах менша порівняно зі швидкістю руху електронів у металах.

Визначення електричної провідності провідників другого роду (кондуктометрія) практично зводиться до вимірювання опору певного шару розчину електроліту, що знаходиться між двома електродами. При цьому використовують змінний струм, тому що вимірювання за допомогою постійного струму неможливе внаслідок поляризації електродів, зміни концентрації йонів електроліту, а також виділення продуктів електролізу на електродах.

Опір розчинів електролітів визначають приладами, в основі яких лежить місток Кольрауша, схема якого наведена на рис. 11.1.

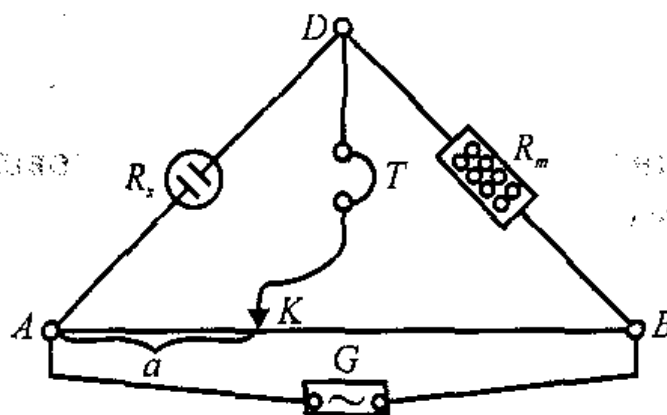


Рис. 11.1. Схема містка Кольрауша: AB – реохорд; AK (a) – відрізок реохорда; K – рухомий контакт; R_x – опір досліджуваного розчину; R_m – магазин опорів; T – телефон; G – генератор звукової частоти.

Вимірювання проводять у спеціальних електродних посудинах (кондуктометричних комірках), які мають найрізноманітнішу форму. Одна з них зображена на рис. 11.2.

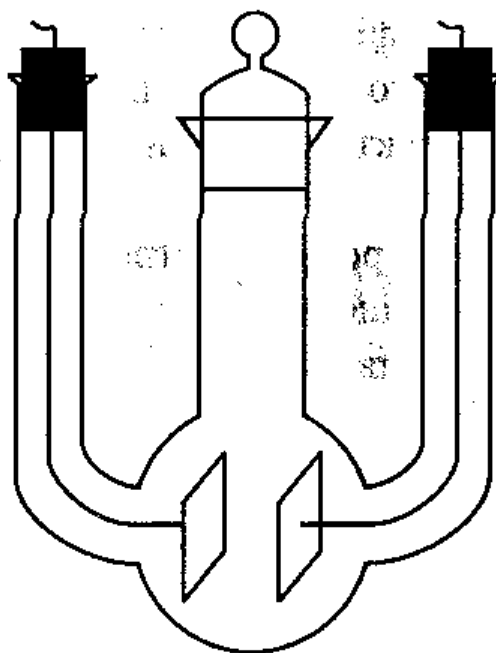


Рис. 11.2. Кондуктометрична комірка

Електроди комірки найчастіше виготовляють з платини, їх покривають шаром високодисперсної платини, що збільшує поверхню електродів і зменшує їх поляризацію. Відстань між електродами l та їх площа S – це сталі величини для кожної комірки, і їх відношення можна замінити новою сталою K , яку називають *ємністю*, або *константою кондуктометричної комірки*:

$$K = \frac{l}{S} [\text{м}^{-1}] \quad (11.2)$$

Для вимірювання опору використовують відповідні прилади – кондуктометри або реохордні містки.

11.1.2. Види електричної провідності

Як було зазначено вище, електрична провідність електролітів зумовлена наявністю в них заряджених частинок – йонів. Чим більша концентрація йонів та їх швидкість руху, тим більша електрична провідність. Здатність розчинів проводити електричний струм кількісно оцінюють за величинами питомої та молярної електричної провідності.

Питома електрична провідність κ – це провідність 1 м^3 розчину електроліту, розміщеного між двома електродами, що мають площу 1 м^2 і віддалені один від одного на відстань 1 м .

Питома електрична провідність обернено пропорційна питомому опору ρ шару розчину електроліту:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (11.3)$$

і її розмірність $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Опір розчину визначають за формулою:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (11.4)$$

де l – відстань між електродами кондуктометричної комірки, м; S – їх площа, м^2 ; ρ – питомий опір розчину, Ом.

Оскільки питомий опір – це величина, обернена до питомої електричної провідності, а відношення $\frac{l}{S}$ – константа кондуктометричної комірки K , то рівняння (11.4) можна записати так:

$$R = \frac{1}{\kappa} K = \frac{K}{\kappa}, \quad (11.5)$$

звідки

$$\kappa = \frac{K}{R}. \quad (11.6)$$

Для обчислення питомої електричної провідності за рівнянням (11.6) необхідно знати значення константи кондуктометричної комірки – K . Її знаходять за формулою:

$$K = \kappa R, \quad (11.7)$$

попередньо вимірювши опір розчину електроліту з відомим значенням питомої електричної провідності. Для цього переважно використовують стандартні розчини калій хлориду з відомою концентрацією (табл. 11.1).

Питома електрична провідність розчинів залежить від концентрації електроліту. Графічно ця залежність (рис. 11.3) виражається кривою з максимумом. Як видно з цього рисунку, зі збільшенням концентрації електроліту питома електрична провідність розчину зростає внаслідок збільшення ступеня йонізації і досягає певного максимального значення. При подальшому збільшенні концентрації електрична провідність починає зменшуватись.

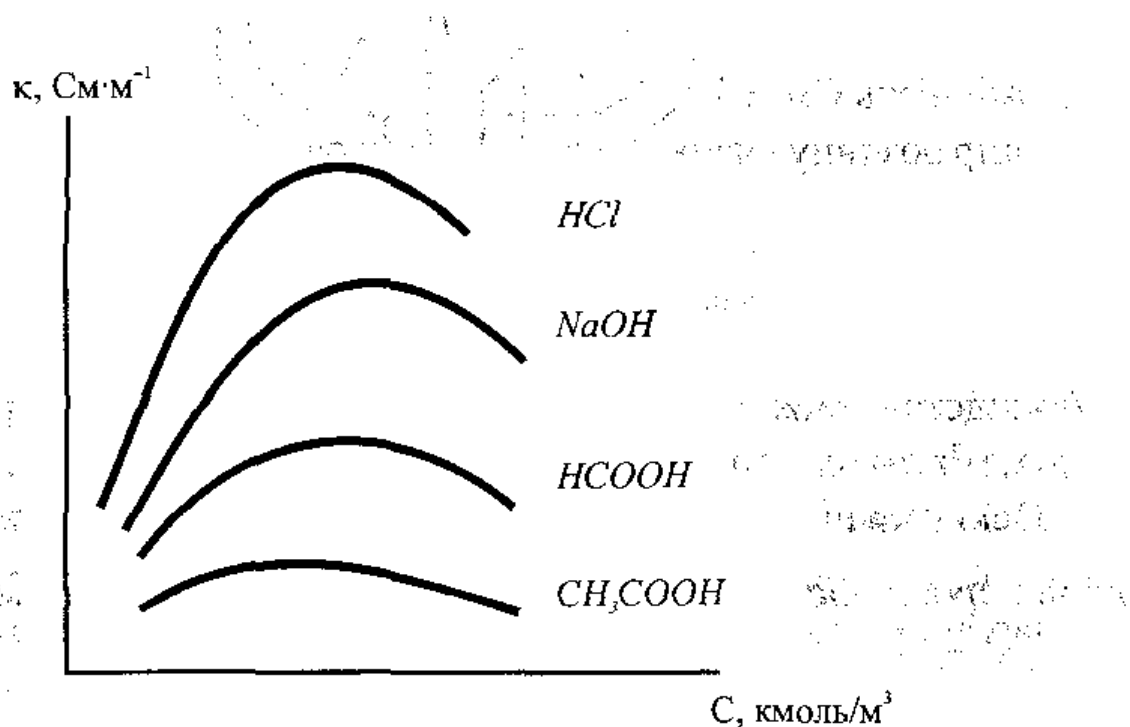


Рис. 11.3. Залежність питомої електричної провідності від концентрації електролітів

Наявність максимуму на кривих пояснюється тим, що в розчинах слабких електролітів при досягненні певної концентрації починає зменшуватися ступінь йонізації. Внаслідок цього кількість йонів у розчині зростає у меншій кількості, ніж аналітична концентрація розчину, що призводить до зменшення питомої електричної провідності.

На величину питомої електричної провідності впливає температура. Ця залежність є досить складною, оскільки температура одночасно впливає на кілька характеристик розчину електроліту (в'язкість, ступінь йонізації, гідратацію йонів, швидкість їх руху тощо). У більшості випадків κ розчинів при підвищенні температури збільшується (табл. 11.1). Підвищення температури на один градус призводить до зростання питомої електричної провідності в середньому на 2 %.

Таблиця 11.1

Питома електрична провідність розчинів КСІ

Температура, °С	к розчину КСІ, См·м ⁻¹		
	0,01 кмоль/м ³	0,02 кмоль/м ³	0,1 кмоль/м ³
15	0,1147	0,2243	1,0480
20	0,1178	0,2501	1,1670
25	0,1413	0,2762	1,2880

Таким чином, питома електрична провідність розчинів електролітів залежить від багатьох чинників. Тому виникла необхідність виразити електричну провідність так, щоб вона відносилась до певного значення концентрації. Це зробив Е. Ленц, увівши поняття про молярну електричну провідність провідників другого роду.

Молярною електричною провідністю λ_c називають електричну провідність об'єму розчину в 1 м³, в якому розчинено 1 моль електроліту, розміщеного між електродами, відстань між якими дорівнює 1 м.

Отже, поняття молярної електричної провідності пов'язане зі змінним об'ємом, який залежить від концентрації електроліту.

Нехай концентрація розчину електроліту становить C (моль/дм³), тоді молярну електричну провідність λ_c обчислюють за формулою:

$$\lambda_c = \frac{\kappa}{1000C}, \quad (11.8)$$

коефіцієнт 1000 потрібний для перерахунку молярної концентрації в моль/м³. Розмірність молярної електричної провідності См·моль⁻¹·м².

Якщо замість молярної концентрації C використовувати розбавлення V – об'єм, в якому міститься 1 моль електроліту, тобто $1/C$ (дм³), то можна записати:

$$\lambda_c = \frac{\kappa V}{1000}, \quad (11.9)$$

Молярна електрична провідність характеризує електричну провідність 1 моля електроліту і її використовують для порівнювання величин електричної провідності різних електролітів та з'ясування впливу

концентрації на електричну провідність одного і того самого електроліту різної концентрації.

Молярна електрична провідність як сильних, так і слабких електролітів зростає зі зменшенням концентрації або зі збільшенням розбавлення. Це пояснюється тим, що кількість молекул розчиненого електроліту за будь-якого розбавлення залишається незмінною. Вона у даному разі дорівнює 1 моль, а число йонів у міру розбавлення збільшується за законом Оствальда. Однак це зростання має природну межу. Молярна електрична провідність досягає максимуму, коли ступінь йонізації, дорівнюватиме одиниці і всі молекули розпадуться на йони. Подальше розбавлення розчину не змінює величини молярної електричної провідності, бо кількість йонів та їх швидкості залишаються сталими. Оскільки, відстань між електродами є величиною сталою, то й електрична провідність не змінюється (рис. 11.4). Таке максимальне граничне значення молярної електричної провідності називають *граничною молярною електричною провідністю* і позначають символом λ_{\max} . Це електрична провідність гіпотетичного розчину, в якому електроліт повністю йонізований і відсутня міжйонна взаємодія. Експериментально одержати такий розчин неможливо, тому λ_{\max} знаходять графічним способом (рис. 11.5).

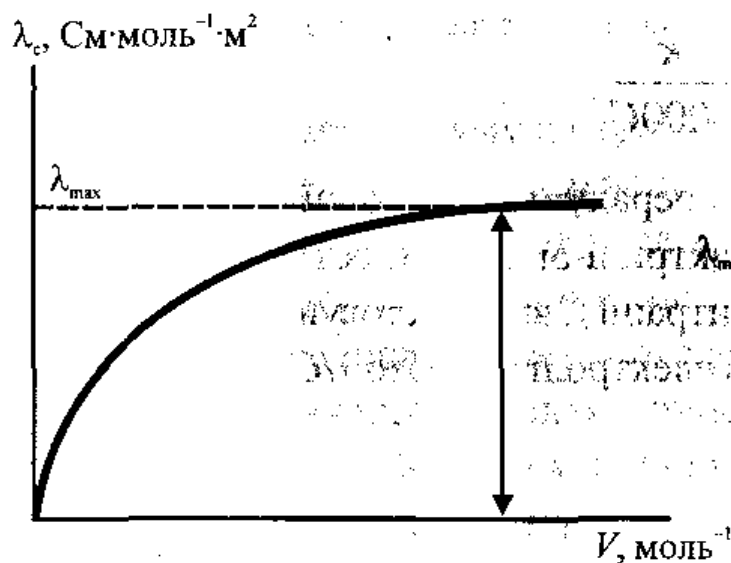


Рис. 11.4. Залежність молярної електричної провідності від розбавлення

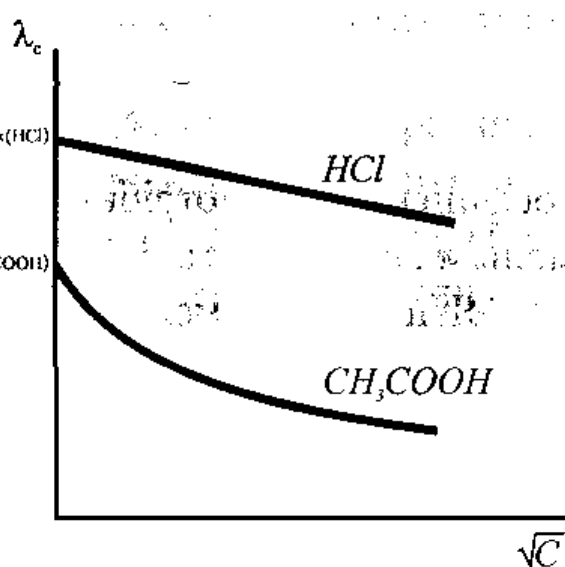


Рис. 11.5. Залежність молярної електричної провідності від квадратного кореня з концентрації розчинів електролітів

У табл. 11.2 наведені значення граничної молярної електричної провідності λ_{\max} деяких електролітів.

Таблиця 11.2

Гранична молярна електрична провідність водних розчинів деяких електролітів у воді за температури 298 К

Електроліт	$\lambda_{\max} \cdot 10^4,$ См · м ² · моль ⁻¹	Електроліт	$\lambda_{\max} \cdot 10^4,$ См · м ² · моль ⁻¹
HCl	426,16	KCl	149,85
CH ₃ COOH	380,71	NaNO ₃	111,56
NaCl	116,45	KNO ₃	144,96

Порівнюючи значення λ_{\max} двох електролітів, які мають спільний аніон або катіон, німецький фізик-хімік Ф. Кольрауш зробив висновок, що гранична молярна електрична провідність складається з незалежних одна від одної граничних молярних електропровідностей, або, інакше кажучи, граничних рухливостей катіона λ^+ і аніона λ^- :

$$\lambda_{\max} = \lambda^+ + \lambda^- \quad (11.10)$$

Рівняння (11.10) є математичним виразом *закону Кольрауша*, який називають *законом адитивності граничної молярної електричної провідності йонів*, або *законом незалежності руху йонів*.

Гранична молярна електрична провідність йона є величиною сталою. Вона залежить від абсолютної його швидкості, температури та природи розчинника і дорівнює добутку абсолютної швидкості йона U на сталу Фарадея F :

$$\lambda^+ = F U^+; \quad (11.11)$$

$$\lambda^- = F U^-; \quad (11.12)$$

Тому рівняння (11.10) можна записати таким чином:

$$\lambda_{\max} = F U^+ + F U^- = F (U^+ + U^-). \quad (11.13)$$

Дані про електролітичну рухливість деяких йонів наведені у табл. 11.3.

Таблиця 11.3

Гранична молярна електрична провідність деяких йонів у водних розчинах за температури 298 К, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Катіон	$\lambda^+ \cdot 10^3$	Аніон	$\lambda^- \cdot 10^3$
H_3O^+	34,981	OH^-	19,830
Li^+	3,868	F^-	5,540
Na^+	5,010	Cl^-	7,635
K^+	7,350	Br^-	7,814
Ag^+	6,190	I^-	7,688
NH_4^+	7,350	NO_3^-	7,146
Mg^{2+}	5,305	HCO_3^-	4,450
Ca^{2+}	5,950	CH_3COO^-	4,090
Ba^{2+}	6,363	SO_4^{2-}	8,002
Cu^{2+}	5,660	HCOO^-	5,460
Zn^{2+}	5,280	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,230
Al^{3+}	6,300	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7,410

Як видно з наведених даних, найбільшу рухливість у воді мають йони гідроксонію H_3O^+ і гідроксид-іони OH^- .

Таку високу рухливість цих йонів у воді та розчинах спиртів можна пояснити тим, що рух йона гідроксонію під впливом електричного поля відбувається двома шляхами: рухом разом зі своєю гідратною оболонкою у напрямку поля та перестрибуванням протона по водневому зв'язку від однієї молекули до іншої у тому самому напрямку (рис. 11.6).



Рис. 11.6. Схема руху йона гідроксонію

ступінь мінералізації та йонний добуток води. Велике практичне значення має *кондуктометричне титрування* – метод визначення точки еквівалентності за зміною електричної провідності розчину.

Визначення ступеня та константи йонізації слабких електродитів. Молярна електрична провідність, як видно з рис. 11.4, залежить від концентрації електроліту. Оскільки його кількість залишається незмінною, то величина електричної провідності буде пропорційна ступеню йонізації:

$$\lambda_c = k\alpha. \quad (11.14)$$

При нескінченному розведенні можна вважати, що слабкі електроліти повністю йонізовані, отже, коли $\alpha = 1$, то $\lambda_{\max} = k$. Звідси одержимо, що

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\max}}. \quad (11.15)$$

Цю формулу для визначення ступеня йонізації слабких електродитів у 1887 р. запропонував С. Арреніус.

Ступінь йонізації різних електродитів за постійної температури та концентрації змінюється в широких межах: від 0 до 1. Тому порівнювати силу різних електродитів за ступенем йонізації можна лише за однакових концентрацій.

Рівняння (11.15) В. Оствальд використав для визначення константи йонізації:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (11.16)$$

Якщо відношення (11.15) ввести у формулу закону розбавлення Оствальда, одержимо таке рівняння:

$$K = \frac{\lambda_c^2 C}{\lambda_{\max} (\lambda_{\max} - \lambda_c)}. \quad (11.17)$$

Рівняння (11.16 і 11.17) справедливі лише для розбавлених розчинів слабких бінарних електродитів.

Константа йонізації для кожного електроліту за даної температури є стала величина і є мірою його сили. На стор. 148 наведені значення констант йонізації деяких слабких електролітів.

Визначення розчинності малорозчинних сполук розглянемо на прикладі аргентум хлориду AgCl . Ступінь йонізації цієї солі у насиченому водному розчині наближається до одиниці $\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\max}} \approx 1$, оскільки

молярна електрична провідність насиченого розчину цієї солі практично не відрізняється від граничної електричної провідності і дорівнює $\lambda_c = \lambda_{\max}$. З рівняння (11.8) маємо:

$$\lambda_c = \frac{K}{1000 S}, \quad (11.18)$$

де S – розчинність аргентум хлориду (моль/дм³), звідки

$$S = \frac{K}{1000 \lambda_{\max}}. \quad (11.19)$$

Експериментально встановлено, що питома електрична провідність насиченого розчину AgCl дорівнює $3,4 \cdot 10^{-4}$, а води – $1,6 \cdot 10^{-4}$ См·м⁻¹. Таким чином,

$$K(\text{AgCl}) = 3,4 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ (См·м}^{-1}\text{)}.$$

Користуючись таблицею 11.3, знаходимо величину граничної молярної електричної провідності насиченого розчину AgCl :

$$\begin{aligned} \lambda_{\max}(\text{AgCl}) &= \lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) = 61,90 \cdot 10^{-4} + 76,35 \cdot 10^{-4} = \\ &= 138,25 \cdot 10^{-4} \text{ (См·моль}^{-1}\text{·м}^2\text{)}, \end{aligned}$$

тоді його розчинність буде дорівнювати

$$S = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{1000 \cdot 138,25 \cdot 10^{-4}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Знаючи концентрацію йонів даного бінарного електроліту у насиченому розчині, можна визначити добуток розчинності AgCl :

$$DР_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,69 \cdot 10^{-10}.$$

Аналогічно визначають розчинність та добуток розчинності інших малорозчинних сполук.

Визначення йонного добутку води. Для визначення цієї величини також використовують рівняння (11.19). Так, за температури 291 К питома електрична провідність дистильованої води дорівнює $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. За даними табл. 11.3 знаходимо граничну електричну провідність води:

$$\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) = 3,15 \cdot 10^{-2} + 1,71 \cdot 10^{-2} = 4,86 \cdot 10^{-2} \text{ (См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2\text{)}.$$

Розраховуємо розчинність (концентрацію йонів H^+ та OH^-):

$$S = \frac{4,41 \cdot 10^{-6}}{1000 \cdot 4,86 \cdot 10^{-2}} = 9,07 \cdot 10^{-8},$$

і визначаємо йонний добуток води за температури 291 К:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 9,07 \cdot 10^{-8} \cdot 9,07 \cdot 10^{-8} = 8,23 \cdot 10^{-15}.$$

Кондуктометричне титрування. У цьому електрохімічному методі аналізу точку еквівалентності знаходять графічно за зміною електричної провідності розчину в процесі титрування. За одержаними даними будують графік залежності питомої електричної провідності від об'єму доданого титранту, який називають *кривою кондуктометричного титрування* (рис. 11.8).

Для кондуктометричного визначення концентрації речовини, як правило, придатні такі реакції, на кривих титрування яких спостерігається чіткий злам у точці еквівалентності (т. е.).

Найчастіше це реакції: а) кислотно-основної взаємодії; б) осадження; в) комплексоутворення; г) окиснення – відновлення.

Методи кондуктометричного титрування набули найбільшого поширення для визначення концентрації кислот і основ, оскільки при кислотно-основних взаємодіях у розчинах змінюється концентрація високо-рухливих йонів гідроксонію та гідроксид-іонів і криві титрування мають чітко виражені злами.

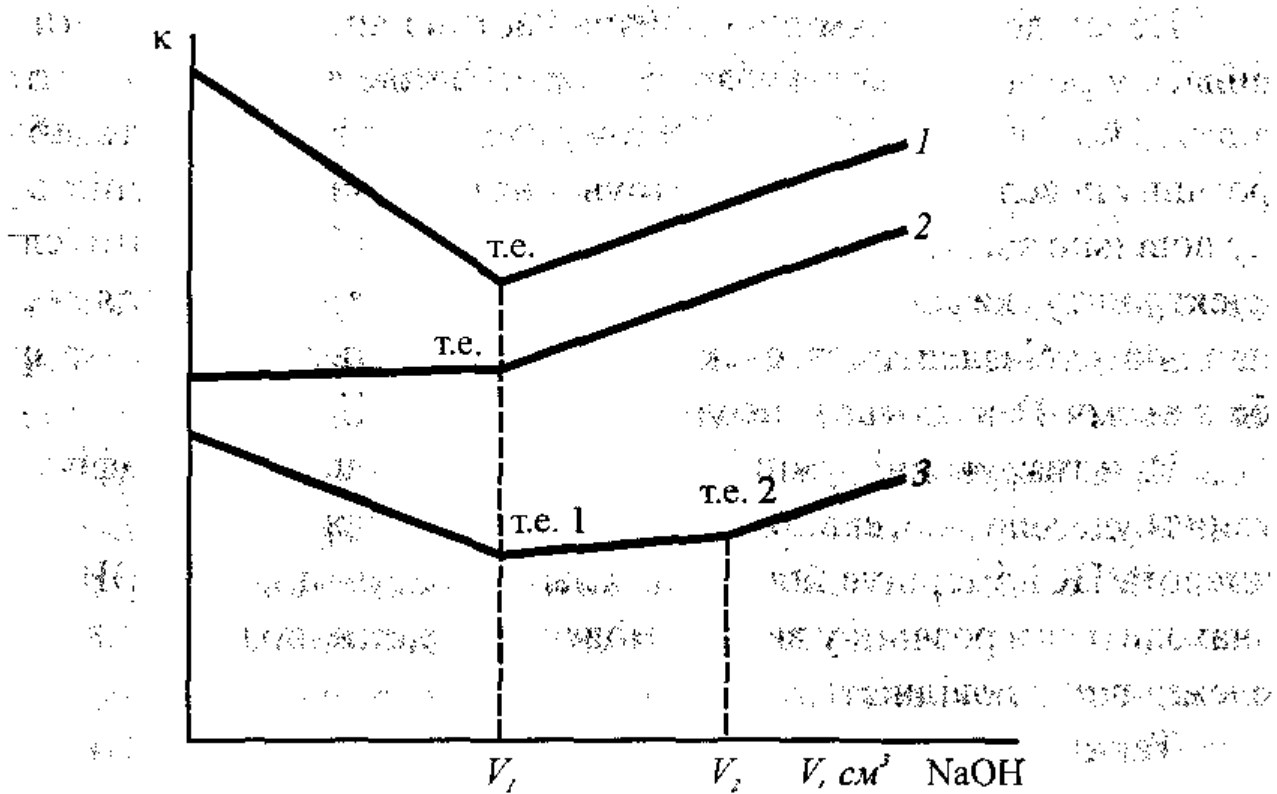
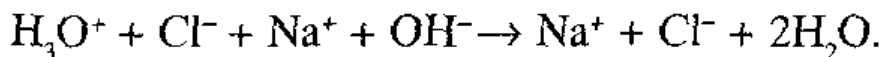


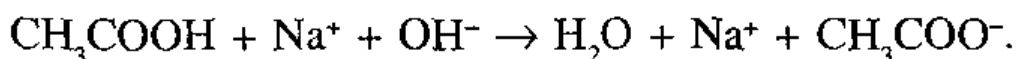
Рис. 11.8. Криві кондуктометричного титрування: 1 – сильної кислоти, 2 – слабкої кислоти; 3 – суміші сильної і слабкої кислот (т.е. т.е.1 і т.е.2 – точки еквівалентності).

Розглянемо для прикладу криві титрування сильних та слабких кислот сильною основою. Якщо сильну кислоту, наприклад HCl , титруємо лугом NaOH , то внаслідок реакції нейтралізації високорухливі йони H_3O^+ та OH^- утворюють малодисоційовані молекули води, а в розчині нагромаджуються менш рухливі йони Na^+ :



Тому електрична провідність зменшується і досягає мінімуму в точці еквівалентності, коли в розчині будуть знаходитись тільки йони Na^+ і Cl^- . При подальшому додаванні лугу електрична провідність знову зростає, оскільки в розчині збільшується концентрація високорухливих іонів OH^- (рис. 11.8, крива 1).

При титруванні слабкої кислоти розчином лугу зміна електричної провідності розчину відбуватиметься по-іншому. На рис. 11.8, крива 2, показано графік титрування ацетатної кислоти натрій гідроксидом:



Перед додаванням лугу значна частина ацетатної кислоти знаходилась у розчині в молекулярній формі і лише незначна її частина – у вигляді йонів H_3O^+ та CH_3COO^- , тому електрична провідність вихідного розчину невелика. У процесі титрування електрична провідність розчину повільно збільшується внаслідок заміни ацетатної кислоти (слабкого електроліту) на ацетат натрію (сильніший електроліт). Після досягнення точки еквівалентності електрична провідність розчину різко зростає, бо в ньому з'являються високорухливі йони OH^- .

При титруванні суміші сильної і слабкої кислот на графіку титрування буде дві точки еквівалентності (рис. 11.8, крива 3). Оскільки сильна кислота HCl зменшує йонізацію слабкої кислоти CH_3COOH , остання знаходиться в розчині у вигляді молекул і практично не впливає на його електричну провідність.

Таким чином, до першої точки еквівалентності титрується сильна кислота і електрична провідність розчину зменшується. Після першої точки еквівалентності починає титруватись слабка кислота, при цьому електрична провідність розчину повільно збільшується до другої точки еквівалентності. Після неї спостерігається різке збільшення електричної провідності, що відбувається за рахунок введення надлишку високорухливих гідроксид-іонів. Аналогічні криві одержують при титруваннях сильної або слабкої основи та їх суміші сильною кислотою.

Визначивши графічно точку еквівалентності та об'єм витраченого розчину лугу, із співвідношення

$$C_{\text{к}} V_{\text{к}} = C_{\text{л}} V_{\text{л}}$$

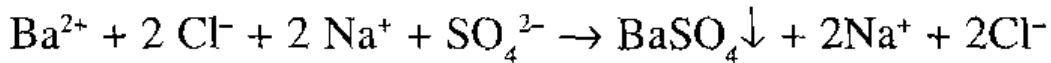
знаходимо молярну концентрацію еквівалента кислоти:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{л}} V_{\text{л}}}{V_{\text{к}}},$$

де $V_{\text{к}}$ – об'єм розчину кислоти; $C_{\text{к}}$ – молярна концентрація еквівалента кислоти; $V_{\text{л}}$ – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування; $C_{\text{л}}$ – молярна концентрація еквівалента лугу.

У випадку титрування суміші сильної та слабкої кислот об'єм лугу, витраченого на титрування слабкої кислоти – $V_{\text{л}}$, дорівнює різниці об'ємів V_2 і V_1 (рис. 11.8, крива 3).

У кондуктометричному титруванні широко застосовують також і реакції осадження. Так, при взаємодії розчинів барій хлориду і натрій сульфату утворюється малорозчинний осад барій сульфату:



Під час титрування, більш рухливі йони Барію, переходячи в осад, замінюються менш рухливими йонами Натрію (див. табл. 11.3). Внаслідок цього електрична провідність розчину зменшується. Після того як усі йони Барію перейдуть в осад BaSO_4 , то при подальшому додаванні розчину Na_2SO_4 електрична провідність знову починає збільшуватися за рахунок зростання концентрації йонів Na^+ і SO_4^{2-} у розчині. Мінімум на кривій титрування відповідає точці еквівалентності.

Методи кондуктометричного аналізу, які ґрунтуються на використанні реакцій комплексоутворення та окиснення – відновлення, менш поширені.

Кондуктометричне титрування особливо зручно застосовувати для визначення концентрації речовин у забарвлених та каламутних розчинах, коли неможливе застосування кольорових індикаторів, або при аналізі сумішей електролітів. Цей метод часто використовують для титрування багатьох лікарських речовин у неводних розчинниках.

11.1.4. Застосування кондуктометрії в медицині

Електрична провідність тканин людського організму має велике фізіологічне значення і її вимірювання широко застосовують у медицині.

Електрична провідність біологічних об'єктів неоднакова. Найбільшу електричну провідність мають спинномозкова рідина, лімфа, жовч, кров; добре проводять струм м'язи, підшкірна клітковина, сіра речовина головного мозку. Значно нижчою є електрична провідність легенів, серця, печінки, і найменша вона у жирової, нервової та кісткової тканин. Значення питомої електричної провідності деяких біологічних систем наведені в табл. 11.4.

Вивчення електричних властивостей клітин та тканин має велике значення для розуміння їх структури та фізико-хімічних властивостей.

Таблиця 11.4.

Питома електрична провідність біологічних систем

Система	Питома електрична провідність, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	Система	Питома електрична провідність, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$
Спинномозкова рідина	1,8	Нервова тканина	$4,0\cdot 10^{-2}$
Сироватка крові	1,4	Жирова тканина	$2,0\cdot 10^{-2}$
М'язова тканина	0,66	Суха шкіра	$3,0\cdot 10^{-4}$
Кров	0,54	Кістка	$5,0\cdot 10^{-7}$

Біологічні об'єкти є гетерогенними системами. Цитоплазма клітин і міжклітинна рідина мають високу електричну провідність через наявність у них великої кількості йонів. Мембрани, або оболонки клітин, відрізняються відносно малою електричною провідністю, бо вони побудовані з ліпідів та білків. Внаслідок цього тканини проводять постійний та змінний електричний струм низької частоти виключно по міжклітинних проміжках, але проходженню змінного струму високої частоти оболонки клітин не перешкоджають. При руйнуванні клітинних мембран різниця у величині електричної провідності тканин для постійного та змінного струмів зникає.

У медичних та біологічних дослідженнях електричну провідність клітин і тканин вимірюють за різних частот струму. Частотний характер залежності провідності дає змогу зробити висновки про розмір і форму клітин, проникність мембран, порівняти об'єми клітин і міжклітинного простору, визначити вміст йонів та води у клітинах.

Кондуктометрія зручна тим, що вона не вносить суттєвих змін у фізико-хімічні процеси клітин і таким чином належить до неруйнівних методів дослідження. Цей метод застосовують при вивченні чинників ушкодження (травми, опіки, опромінення різного виду) на перебіг фізіологічних процесів.

Методи кондуктометрії широко застосовують для швидкого визначення клінічного стану організму. Так, у нормі питома електрична провідність сечі людини знаходиться у межах $165\text{--}229 \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. При захворюваннях нирок (нефрит, нефросклероз) електрична провідність сечі знижується до $86\text{--}138 \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. У хворих на діабет електрична провідність сечі також знижена ($90\text{--}144 \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$) внаслідок збільшення

вмісту цукру. Дослідження електричної провідності шлункового соку дає можливість визначити його кислотність. Коли $\kappa < 80\text{--}100 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ – спостерігають гіпокислотність, якщо $\kappa = 100\text{--}115 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ – нормальну кислотність, та гіперкислотність, коли $\kappa > 115 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Зниження електричної провідності крові спостерігається у хворих пневмонією, діабетом, кетонурією та жовтяницею.

На підставі вимірювання електричного опору крові визначають кровонаповнення органів і судин. Оскільки кров порівнянно з іншими клітинними рідинами має меншу електричну провідність, опір серця і судин при їх наповненні кров'ю збільшується. Метод реєстрації кровонаповнення органів на основі вимірювання електричного опору називають *реографією*. Вона дає можливість дослідити кровообіг у печінці, нирках, серці, магістральних та дрібних судинах у нормі та за наявності патології.

Метод дослідження мозкового кровообігу, який базується на реєстрації пульсових коливань електричного опору мозку під час проходження крізь нього струму високої частоти, але малого за силою та напругою, називають *реоенцефалографією*. Ним визначають стан гемодинаміки та пульсове кровонаповнення окремих ділянок мозку, судин та венозний кровообіг.

Таким чином, кондуктометр має широке застосування у біології та медицині для вирішення діагностичних та дослідницьких завдань.

11.2. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ТА ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ

Вивчення механізму виникнення електродного, дифузійного, мембранного та окисно-відновного потенціалів та їх залежності від різних чинників дає змогу зрозуміти закономірності перебігу більшості біохімічних реакцій. Вимірювання біопотенціалів покладене в основу таких важливих діагностичних методів, як електрокардіографія, електроенцефалографія тощо, а за величиною ЕРС визначають вміст фізіологічно-активних йонів (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- тощо) у біологічних рідинах та тканинах організму.

Електрохімічні методи аналізу (полярографія, потенціометричне та амперометричне титрування) знайшли широке застосування у медико-біологічних дослідженнях. Тому знання основ електрохімії необхідне лікарю для повноцінної практичної діяльності.

11.2.1. Електродний потенціал. Рівняння Нернста

Якщо занурити металеву пластинку у чисту воду, то йони, які містяться у вузлах кристалічної решітки металу, будуть гідратуватись полярними молекулами води, відокремлюватись від поверхні металу і переходити в розчин. На металевій пластинці залишається надлишок електронів, які надають її поверхні негативного заряду. Позитивно заряджені гідратовані йони, які перейшли у розчин під дією сил електростатичного притягання, залишаються безпосередньо біля поверхні металевієї пластинки і утворюють так званий *подвійний електричний шар*, схема якого наведена на рис. 11.9.

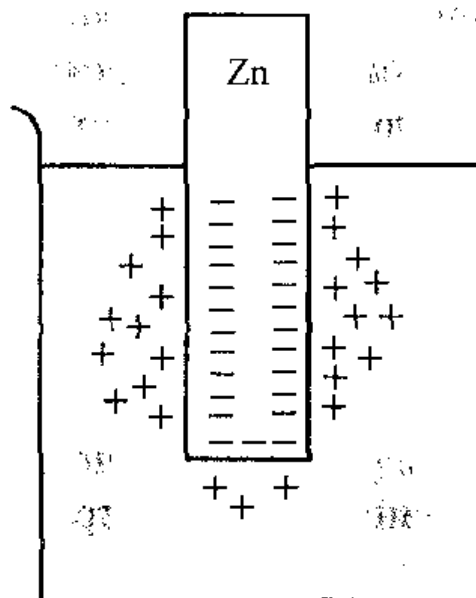


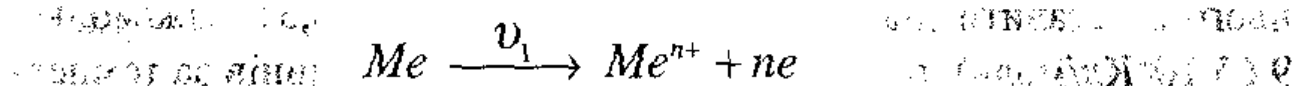
Рис. 11.9. Схема виникнення подвійного електричного шару

Між металевією пластинкою і розчином виникає стрибок потенціалу, який називають *електродним потенціалом*, а систему, що складається з металевієї пластинки і розчину електроліту, – *електродом*.

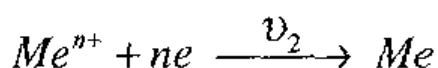
Зазначимо, що одночасно з переходом йонів з металеві пластинки в розчин відбувається і зворотний процес – перехід дегідратованих йонів з розчину на металеву пластинку.

Розглянемо детальніше більш складну схему виникнення електродного потенціалу. Якщо занурити металеву пластинку в розчин власної солі, то можливі такі випадки:

1. У розбавлених розчинах швидкість переходу йонів з металу в розчин v_1 :



може бути більшою за швидкість v_2 зворотного процесу:



Це призведе до зменшення кількості позитивних йонів на поверхні металу і їх збільшення у розчині. Таким чином, поверхня металеві пластинки набуде негативного, а прилеглий до неї шар розчину – позитивного заряду. Чим більшою буде різниця $v_1 - v_2$, тим більш негативним буде заряд металеві електрода. Величина v_2 залежить від вмісту йонів металу в розчині: більшим концентраціям відповідає більша швидкість v_2 . Отже, зі збільшенням їх концентрації у розчині зменшується негативний заряд металеві електрода.

2. У концентрованих розчинах швидкість переходу йонів металу у розчин v_1 є меншою за швидкість зворотного процесу v_2 , тобто $v_1 < v_2$. У цьому випадку на металевому електроді буде надлишок позитивних йонів, а в розчині, навпаки, їх не вистачатиме. Це призведе до того, що електрод набуде позитивного заряду, а розчин – негативного.

Рівноважний стан різниці потенціалів на межі поділу фаз метал – розчин називають електродним потенціалом. Він обмежує процес подальшого переміщення йонів з металу або на метал, у зв'язку з чим кожному металу і певній концентрації його солі відповідає той чи інший потенціал. Величина електродного потенціалу залежить від природи металу та активності його йонів у розчині, її обчислюють за формулою:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+}), \quad (11.20)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура, за якої відбувається реакція; n – кількість електронів, що втрачає атом металу; F – стала Фарадея; $a(\text{Me}^{n+})$ – активність йонів металу в розчині, φ^0 – стандартний електродний потенціал.

Рівняння (11.20) називають *рівнянням Нернста* (1890). Якщо в нього підставити значення сталих величин ($R = 8,314$ Дж/моль·К; $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль), то для досить розбавлених розчинів за температури 298 К матимемо:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Me}^{n+}). \quad (11.21)$$

Для розрахунків електродного потенціалу за інших температур використовують таке рівняння:

$$\varphi = \varphi^0 + 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{n} \lg a(\text{Me}^{n+}), \quad (11.22)$$

оскільки

$$\frac{2,303R}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,314}{9,65 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Тепер з'ясуємо фізичну суть величини φ^0 у рівнянні електродного потенціалу Нернста. Якщо за стандартних умов активність йонів металу в розчині дорівнює 1 кмоль/м³, то $\lg a_{\text{Me}^{n+}} = \lg 1 = 0$, тоді $\varphi = \varphi^0$. Отже, φ^0 – це електродний потенціал, який виникає при зануренні металевої пластинки в розчин, в якому активність йонів металу дорівнює 1 кмоль/м³. Ця величина одержала назву *стандартного електродного потенціалу*. Значення стандартних електродних потенціалів наведені в табл. 11.5.

Таблиця 11.5.

Стандартні електродні потенціали φ_{298}^0 деяких електродів

Електрод	Електродна реакція	φ_{298}^0 , В
Електроди першого роду		
$K^+ K$	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,92
$Na^+ Na$	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,24
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$2H_3O^+ H_2, Pt$	$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + H_2O$	0,00
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,34
$OH^- O_2, Pt$	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,40
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,80
$2Cl^- Cl_2, Pt$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Au^{3+} Au$	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,50
Електроди другого роду		
$Ag AgCl, KCl_{(нас)}$	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,22
$Hg Hg_2Cl_2, KCl_{(нас)}$	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0,25

Таким чином, величина електродного потенціалу залежить від температури, природи металу, активності йонів у розчині та природи розчинника.

11.2.2. Електрохімічні елементи та електрорушійні сили. Вимірювання ЕРС

Електрохімічним (гальванічним) елементом називають пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновного процесу перетворюється в електричну. При цьому процеси окиснення та відновлення просторово розділені. Найпростіший електрохімічний елемент складається з двох напівелементів (електродів), сполучених між собою. Наприклад, елемент Якобі – Даніеля, схема якого зображена на рис. 11.10, складається з цинкового електрода (цинкової пластинки у розчині $ZnSO_4$), який схематично записують $Zn | ZnSO_4$, і мідного електрода (мідної пластинки у розчині $CuSO_4$) – $Cu | CuSO_4$.

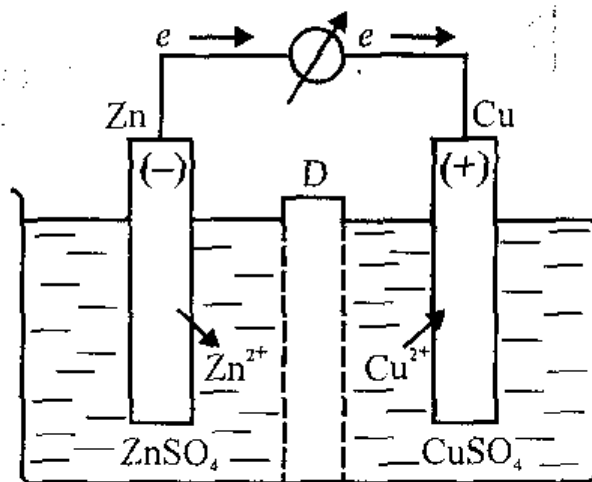
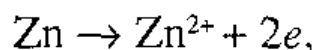


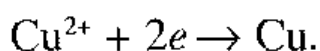
Рис. 11.10. Схема елемента Якобі – Даніеля

Діафрагма D , що розділяє обидва розчини, пропускає йони, але не дає можливості змішуватися електродним рідинам. Якщо електричне коло розімкнене, то у подвійному шарі на електродах швидко настає рівновага. Цинкова пластинка елемента Якобі – Даніеля порівняно легко віддає свої катіони у розчин, тому що згідно з положенням у ряді стандартних електродних потенціалів цинк має здатність до окиснення: $\varphi = -0,74$ В. Кожний йон Цинку, переходячи у розчин, залишає на пластинці два електрони, внаслідок чого вона набуває негативного заряду. На мідному електроді відбувається процес відновлення йонів Купруму, внаслідок чого електрод заряджається позитивно, а прилеглий шар розчину – негативно.

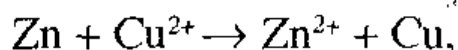
Якщо замкнути коло, тобто сполучити мідний та цинковий електроди дротом (рис. 11.10), у ньому виникне електричний струм. Електрони з місця, де густина негативного заряду вища (з цинкової пластинки), будуть переміщуватися до місця з меншою густиною негативного заряду або до місця з позитивним зарядом (тобто до мідної пластинки). При цьому на цинковому електроді відбуватиметься процес окиснення:



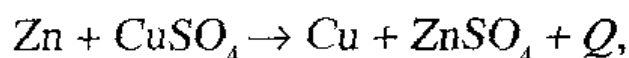
а на мідному – процес відновлення:



Загальну хімічну реакцію, яка відбувається у мідно-цинковому елементі, можна записати в йонній формі:

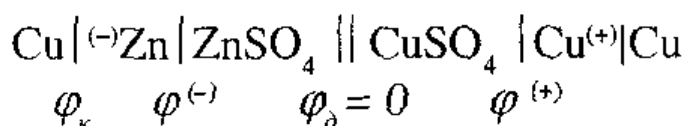


або в молекулярній формі:



де $Q = 230$ кДж – величина хімічної енергії, яка перетворюється в електричну.

Усі електрохімічні елементи записують за правилом “правого плоса”, тобто зліва знаходиться негативний електрод, справа – позитивний, іноді полярність електрода додатково записують у дужках. Електроди позначають символами хімічних елементів, межу поділу між електродом і розчином – вертикальною рисою, межу поділу між двома розчинами – двома вертикальними рисками, або, якщо дифузійний потенціал не усунутий, штрихом. Наприклад, елемент Якобі – Даніеля записують так:



де φ_k – контактний потенціал; $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ – електродні потенціали; φ_δ – дифузійний потенціал.

Важливою кількісною характеристикою електрохімічного елемента є електрорушійна сила (ЕРС, або E), яка у першому наближенні дорівнює різниці електродних потенціалів:

$$E = \varphi^{(+)} - \varphi^{(-)} \quad (11.23)$$

Електрорушійна сила гальванічного елемента – величина завжди позитивна, оскільки вона відповідає процесу, що відбувається самочинно, і характеризує позитивну роботу.

Скориставшись формулою (11.21), за рівнянням (11.23) можна знайти величину електрорушійної сили мідно-цинкового елемента за температури 298 К:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{+} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{-} = \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}) - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+}) = \\ &= \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 \right) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}. \end{aligned}$$

Оскільки різницю стандартних електродних потенціалів називають стандартною електрорушійною силою і позначають E^0 , то наведене вище рівняння можна записати так:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

Для елемента Якобі – Даніеля $E^0 = +0,34 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 1,10 \text{ В}$. Таким чином, ЕРС будь-якого електрохімічного елемента можна обчислити, користуючись рівнянням (11.23).

Для експериментального визначення електрорушійної сили користуються компенсаційним методом, схема якого зображена на рис. 11.11.

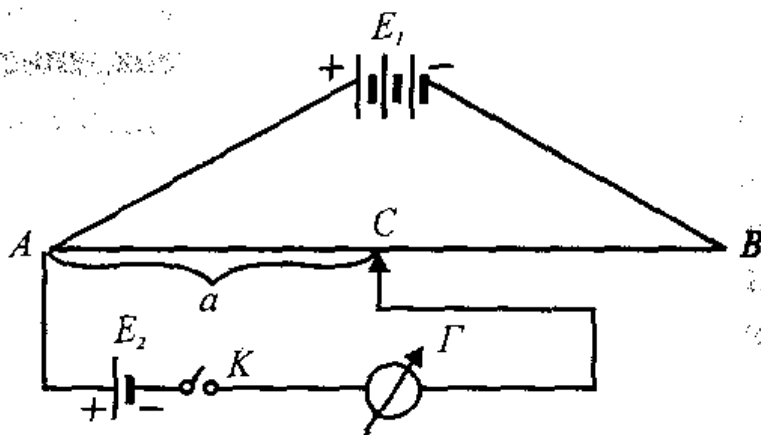


Рис. 11.11. Схема установки для вимірювання ЕРС методом компенсації: AB – реохорд, E_1 – (досліджуваний елемент) акумулятор; E_2 – елемент Вестона; K – вимикач; C – повзунок; Γ – гальванометр

Його суть полягає у тому, що спад напруги акумулятора E_1 , з невідомою ЕРС, на всій довжині реохорда AB компенсують протилежним за напрямом спадом напруги еталонного елемента E_2 на певній ділянці реохорда (відстань a). В момент компенсації виконується таке співвідношення:

$$\frac{E_1}{AB} = \frac{E_2}{a}, \quad (11.24)$$

з якого розраховують ЕРС акумулятора:

$$E_1 = \frac{E_2 AB}{a}. \quad (11.25)$$

Еталонним джерелом електрики є нормальний елемент Вестона (рис. 11.12).

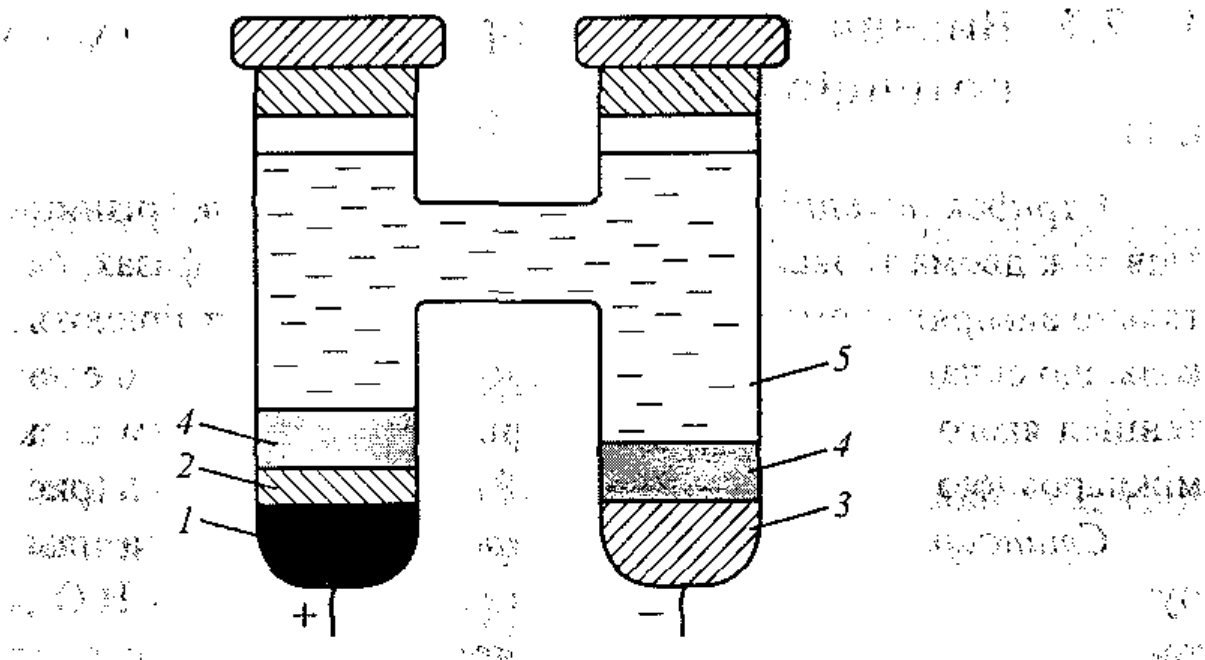
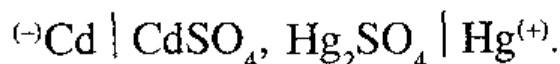


Рис. 11.12. Елемент Вестона: 1 – шар ртуті; 2 – паста з Hg_2SO_4 та $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$; 3 – амальгама кадмію; 4 – шар кристалів $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$; 5 – насичений розчин CdSO_4

Він складається з ртуть-сульфатного та кадмієвого електродів і його схематично записують так:



На електродах елемента відбуваються окисно-відновні реакції:

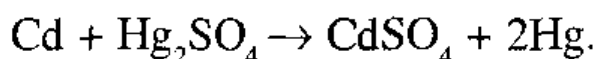
на катоді – окиснення:



на аноді – відновлення:



а сумарна реакція має такий вигляд:



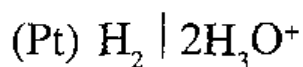
Оскільки на ртуть-сульфатному електроді концентрація йонів Hg^{2+} майже не змінюється, то при сталому значенні одного з електродних потенціалів залишається сталою і ЕРС елемента.

Електрорушійна сила елемента Вестона – величина стала, за температури 293 К вона дорівнює 1,0183 В.

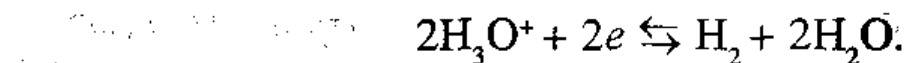
11.2.3. Визначення стандартних електродних потенціалів

Стрибок потенціалу на межі метал – розчин, як і різницю потенціалів між двома точками, які перебувають у різних фазах, експериментально виміряти неможливо. Дослідним шляхом вимірюють лише ЕРС кола, що складається з досліджуваного та стандартного електрода, потенціал якого умовно приймають рівним нулю. Таким електродом за міжнародною угодою є стандартний водневий електрод (рис. 11.13).

Стандартний водневий електрод – це платинова пластинка, занурена в розчин сульфатної кислоти з активністю йонів H_3O^+ , рівною, за температури 298 К, 1 моль/л. Платинову пластинку, покриту губчастою платиною, насичують воднем під тиском 101,3 кПа. Схематично стандартний водневий електрод записують так:



На його електроді відбувається реакція:



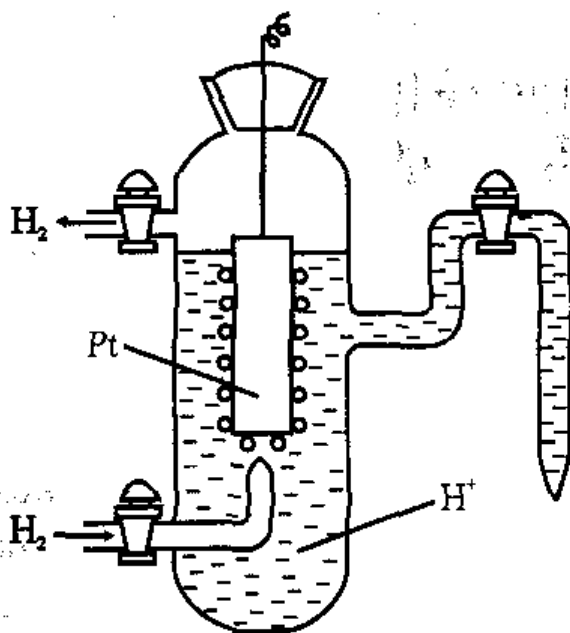


Рис. 11.13. Водневий електрод

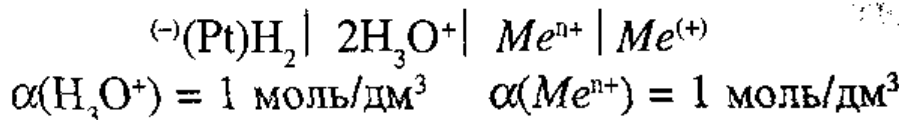
Рівняння Нернста для водневого електрода за стандартних умов має такий вигляд:

$$\varphi_{\text{водн}} = \varphi^0 + 0,059 \lg a(\text{H}_3\text{O}^+). \quad (11.26)$$

Враховуючи, що $\varphi^0_{\text{водн}}$ дорівнює нулю (табл. 11.5), остаточно одержуємо

$$\varphi_{\text{водн}} = 0,059 \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ рН}. \quad (11.27)$$

Для визначення стандартних електродних потенціалів складають таке гальванічне коло:

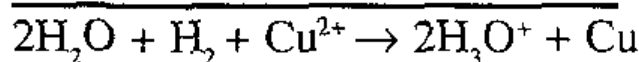
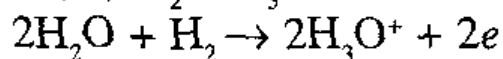
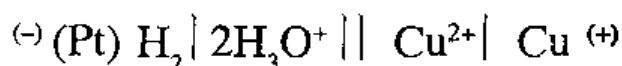


ЕРС цього кола дорівнює:

$$E = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} - \varphi^0_{\text{водн}}$$

оскільки $\varphi^0_{\text{водн}} = 0$, то $E = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}$.

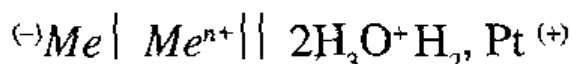
Наприклад,



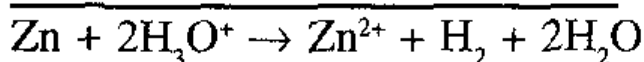
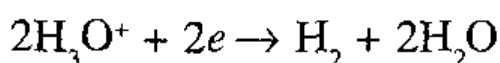
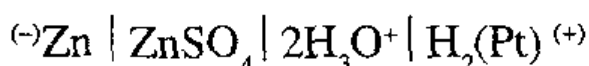
$$E = \varphi^+ - \varphi^- = 0,34 \text{ В} - 0,00 \text{ В}$$

$$E = 0,34 \text{ В} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0$$

Для більш електронегативних електродів, ніж водневий, φ^0 матиме від'ємне значення, і гальванічне коло для визначення стандартного потенціалу складають, наприклад, таке:



$$\alpha(\text{Me}^{n+}) = 1 \text{ моль/дм}^3 \quad \alpha(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$$



$$E = \varphi^+ - \varphi^- = 0,00 \text{ В} - 0,76 \text{ В};$$

Таким чином, *стандартний електродний потенціал є ЕРС електрохімічного елемента, який складається з даного електрода ($\alpha(\text{Me}^{n+}) = 1 \text{ кмоль/м}^3$) і стандартного водневого електрода.*

Величини стандартних електродних потенціалів наведені в табл. 11.5.

Електродні потенціали усіх електродів, виміряні відносно нормального водневого електрода, складають ряд стандартних електродних потенціалів. Слід пам'ятати, що табличні дані φ^0 належать до розчинів з $\alpha(\text{Me}^{n+}) = 1 \text{ кмоль/м}^3$.

За величиною електродного потенціалу можна встановити напрямок перебігу електродної реакції. Будь-який електрод, розміщений нижче в ряді стандартних електродних потенціалів, знаходиться в більш окисненому стані, ніж розміщений вище. Якщо з двох таких електродів зібрати гальванічний елемент, то на першому буде відбуватися реакція відновлення, на другому – окиснення.

11.2.4. Класифікація електродів

Електроди, які застосовують в електрохімії залежно від типу оборотності та числа фаз, поділяють на кілька груп.

Електроди першого роду. Електроди цього типу складаються з металевої пластинки, зануреної в розчин однойменних катіонів. Вони оборотні відносно катіона або аніона і є двофазними. Схематично їх можна записати так:

$Me | Me^{n+}$,

наприклад, $Zn | Zn^{2+}$, $Cu | Cu^{2+}$.

Електродні реакції в таких напівелементах відповідають реакціям окиснення, якщо електрод негативний:



або реакціям відновлення, якщо електрод позитивний:



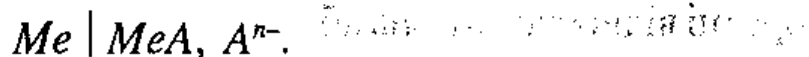
Таким чином, на електродах першого роду відбувається процес переходу катіонів з металу в розчин або навпаки, тобто ці електроди оборотні відносно катіона. Рівняння Нернста для обчислення потенціалу електрода першого роду має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg a(Me^{n+}). \quad (11.28)$$

Зазначимо, що в ортопедичній стоматології для виготовлення зубних протезів використовують близько двадцяти металів. Якщо у ротовій порожнині знаходяться протези, виготовлені з різних металів, то при змочуванні їх ротовою рідиною утворюється гальванічний елемент. Електричний струм, який виникає під час його роботи, призводить до появи патологічних станів, які називають *гальванозом*. Для нього характерні такі симптоми, як металевий присмак, відчуття кислоти, зіпсуття смаку, зміна слиновиділення та ін. Тривале користування такими зубними протезами може призвести до появи алергічних захворювань, уражень печінки, шлунково-кишкового тракту, глосальгії, гінгівіту тощо, тому за-

стосування металів та сплавів з різною величиною електродних потенціалів для виготовлення зубних протезів недопустиме.

Електроди другого роду складаються з металу, покритого його малорозчинною сполукою (сіллю, оксидом, гідроксидом) і зануреного в розчин добре розчинної сполуки з тим самим аніоном. Схематично ці електроди зображають так:



Електроди другого роду оборотні відносно катіона і аніона, однак, змінюючи концентрацію аніона, можна впливати на величину їх потенціалів. Рівняння Нернста для визначення потенціалу цих електродів таке:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg a(A^{n-}). \quad (11.29)$$

Серед електродів другого роду найширшого застосування набули хлоросрібний та каломельний електроди.

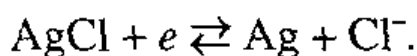
Хлоросрібний електрод складається зі срібної дротини з нанесеним на неї шаром аргентум хлориду, зануреної в розчин KCl:



Розглянемо електрохімічні процеси, що відбуваються у хлоросрібному електроді. Аргентум хлорид дисоціює з утворенням йонів Ag^+ та Cl^- :



Цей процес є потенціалвизначальним. У присутності калій хлориду розчинність $AgCl$ зменшується. Таким чином, при заданих концентрації KCl і температурі концентрація йонів Ag^+ є величиною сталою, чим власне й забезпечується необхідна постійність потенціалу хлоросрібного електрода. На електроді встановлюється рівновага:



Потенціал у хлоросрібному електроді виникає на поверхні стикання срібної пластинки з розчином йонів Аргентуму і може бути виражений таким рівнянням:

$$\varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хс}}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg a(\text{Ag}^+). \quad (11.30)$$

Активність йонів Ag^+ у розчині залежить від добутку розчинності AgCl (DP_{AgCl}) та активності йонів Cl^- :

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{DP}{\alpha(\text{Cl}^-)}.$$

Підставивши цей вираз у рівняння (11.30), після відповідних перетворень одержуємо:

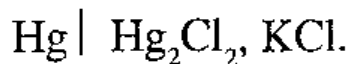
$$\varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хс}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg \alpha(\text{Cl}^-) \quad (11.31)$$

або за температури 298 К

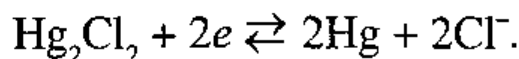
$$\varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хс}}^0 - 0,059 \lg \alpha(\text{Cl}^-).$$

У насиченому розчині KCl потенціал хлоросрібного електрода дорівнює +0,22 В і в електрохімічних дослідженнях його використовують як електрод порівняння.

Каломельний електрод складається з ртуті, покритої шаром каломелі Hg_2Cl_2 (малорозчинна сіль). Ця система знаходиться у контакті з розчином калій хлориду певної концентрації:



На електроді відбувається реакція



Потенціал каломельного електрода залежить тільки від активності хлорид-іонів у розчині:

$$\varphi_{\text{калом}} = \varphi_{\text{калом}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg \alpha(\text{Cl}^-). \quad (11.32)$$

Каломельний електрод при заданій концентрації йонів Хлору (тобто концентрації KCl) має постійний потенціал і його використовують як електрод порівняння. У насиченому розчині KCl за температури 298 К його потенціал дорівнює +0,25 В.

До електродів другого роду належать також металооксидні електроди, наприклад:

стибієвий – $\text{Sb} | \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{OH}^-$ та ртуть-оксидний – $\text{Hg} | \text{HgO}, \text{OH}^-$.

Потенціали цих електродів залежать від концентрації йонів Гідрогену і тому їх можна застосовувати для вимірювання рН розчинів.

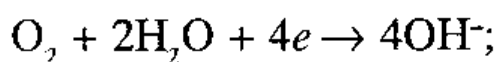
Газові електроди. Будь-який газовий електрод – це металевий провідник, який контактує одночасно з певним газом і розчином, що містить його йони. Металевий провідник (переважно платина) адсорбує газ, який бере безпосередню участь в електродному процесі, тому ці електроди відносять до електродів першого ряду.

Платину покривають шаром губчастої платини, щоб якнайбільше розвинути поверхню електрода, яка забезпечує краще проходження зворотного процесу – переходу газу в йонний стан.

З газових електродів найширшого застосування набув водневий електрод, конструкцію якого ми розглядали вище. До газових електродів також належить *кисневий електрод*:

$(\text{Pt}) \text{O}_2 | \text{OH}^-$.

Реакцію, яка відбувається на цьому електроді, записують так:



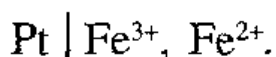
їй, за стандартних умов, відповідає наступне рівняння електродного потенціалу:

$$\varphi_{\text{O}_2 | \text{OH}^-} = \varphi^0 - 0,059 \lg a(\text{OH}^-). \quad (11.33)$$

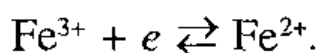
Слід зазначити, що на кисневому електроді основна реакція завжди супроводжується побічними реакціями окиснення. У цьому є недолік кисневого електрода. Крім згаданих вище електродів, практичне застосування має хлорний електрод:

$(\text{Pt}) \text{Cl}_2 | 2\text{Cl}^-$.

Окисно-відновні електроди. Оскільки кожна електродна реакція, по суті, є процесом окиснення – відновлення, то теоретично будь-який електрод можна назвати окисно-відновним. Проте окисно-відновними називають такі електроди, метал яких не бере участі в окисно-відновній реакції, а є тільки переносником електронів, процес же окиснення – відновлення відбувається між речовинами, що знаходяться у розчині, в який занурено цей електрод. Отже, окисно-відновні, або редокс-електроди – це напівелементи, які складаються з інертного провідника (платина, золото, графіт тощо), зануреного в розчин, де є окиснена та відновлена форми однієї і тієї самої речовини, наприклад,



Реакцію, що відбувається на цьому електроді, можна записати так:



Йони Fe^{3+} відновлюються до йонів Fe^{2+} за рахунок електронів, одержаних від платини. У результаті цього електрод набуває позитивного заряду. На межі поділу фаз утворюється подвійний електричний шар з певним значенням потенціалу, величина якого залежить від активності йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} і визначається за рівнянням Нернста – Петерса:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha(\text{Fe}^{3+})}{\alpha(\text{Fe}^{2+})}. \quad (11.34)$$

У загальному вигляді це рівняння записують так:

$$\varphi_{\text{ок|відн}} = \varphi_{\text{ок|відн}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha(\text{ок})}{\alpha(\text{відн})}, \quad (11.35)$$

де $\alpha(\text{ок})$ і $\alpha(\text{відн})$ – активності відповідно окисненої та відновленої форм; n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі,

Потенціал окисно-відновного електрода залежить від величини його стандартного потенціалу та співвідношення активностей окисненої та відновленої форм речовини. Він дорівнює стандартному потенціалу φ^0 тоді, коли це співвідношення дорівнює одиниці ($\alpha(\text{ок})/\alpha(\text{відн}) = 1$). Стандартні окисно-відновні потенціали визначають, по-

рівнюючи їх зі стандартним водневим електродом (табл. 11.6). Вони характеризують здатність системи функціонувати як окисник чи відновник.

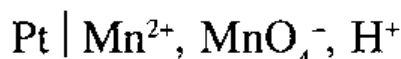
Таблиця 11.6.

Стандартні окисно-відновні потенціали деяких електродів

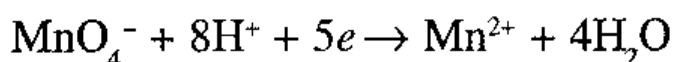
Електрод	Електродний процес	φ°, V
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Te}^{2+}, \text{Te}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Te}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Te}^{2+}$	-0,37
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{+}, \text{Cu}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+0,17
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84

Чим більш додатне значення окисно-відновного потенціалу, тим сильнішим окисником є система. Знак (-) означає, що електродний процес відбувається самочинно справа наліво, знак (+) – що реакція відбувається зліва направо.

Багато окисно-відновних реакцій відбувається за участю йонів Гідрогену. Наприклад, на електроді



процес відновлення йонів MnO_4^- відбувається за такою реакцією:



У таких системах потенціал окисно-відновного електрода залежить і від активності йонів Гідрогену:

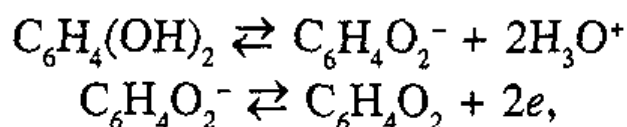
$$\varphi_{\text{ок|відн}} = \varphi_{\text{ок|відн}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) a^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}. \quad (11.36)$$

У загальному вигляді рівняння для визначення потенціалу окисно-відновного електрода за участю гідроген-іонів записують так:

$$\varphi_{\text{ок|відн}} = \varphi_{\text{ок|відн}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ок}) a^n(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{відн})}. \quad (11.37)$$

Напівелементами окисно-відновних електродів можуть бути не тільки неорганічні, але й органічні речовини. Наприклад, хінгідронний електрод складається з платинової дротинки, зануреної у розчин хінгідрону. Хінгідрон ($C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$) – це еквімолекулярна суміш хінону $C_6H_4O_2$ і гідрохінону $C_6H_4(OH)_2$.

У водному розчині хінгідрон частково розкладається на хінон та гідрохінон. Гідрохінон (відновлена форма), маючи слабкокислотні властивості, дисоціює у розчині на йон хінону та йони гідроксонію, далі йони хінону окиснюються з утворенням молекул хінону (окиснена форма). Схематично цей процес можна зобразити так:



або у сумарному вигляді:



Згідно з рівнянням (11.37) потенціал хінгідронного електрода визначають за рівнянням:

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{хін}) \cdot a^2(H_3O^+)}{a(\text{гідрох})} \quad (11.38)$$

Для розчинів з $pH < 8$ можна прийняти, що $a(\text{хін}) = a(\text{гідрох})$, тоді після їх скорочення одержимо

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a(H_3O^+), \quad (11.39)$$

або за температури 298 К

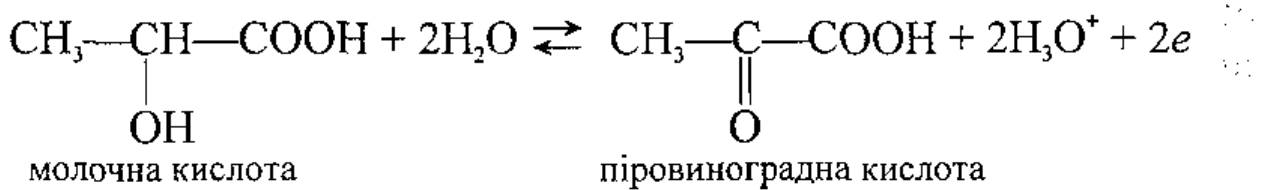
$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 + 0,059 \lg a(H_3O^+). \quad (11.40)$$

Застосування ОВП для характеристики деяких біологічних систем

Уявлення про окисно-відновні потенціали необхідні при вивченні окисно-відновних процесів в організмі.

Як уже зазначалось, *біологічне окиснення* є основним джерелом енергії в організмі. Цей процес має багатоступінчастий характер і може відбуватися шляхом перенесення електронів або протонів. У багатьох випадках точно не відомо, що саме переноситься: протон і електрон разом у вигляді атома Н, чи окремо – H^+ та e .

Проте більшість біохімічних окисно-відновних реакцій відбувається за участю йонів Гідрогену, наприклад, окиснення молочної кислоти до пірвіноградної:



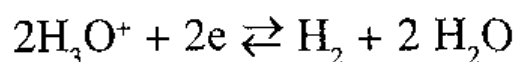
Окисно-відновний потенціал цієї системи залежить не тільки від співвідношення концентрацій пірвіноградної (окиснена форма) та молочної (відновлена форма) кислот, але й від активності йонів H_3O^+ :

$$\varphi_{\text{пір/мол}} = \varphi_{\text{пір/мол}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{пір})a^2(H_3O^+)^2}{a(\text{мол})}$$

Величину окисно-відновних потенціалів у біохімії завжди наводять за таких умов: $a = 1$ моль/дм³; $T = 298$ К, рН = 7. Їх позначають φ^0 і вимірюють у вольтах. Ця величина пов'язана зі стандартним електрохімічним потенціалом таким співвідношенням:

$$\varphi^0 = \varphi^0 - 0,059 \text{ рН} = \varphi^0 - 0,059 \cdot 7 = \varphi^0 - 0,42 \text{ В.}$$

Таким чином, стандартний редокс-потенціал системи $H_2 | 2H_3O^+$ у біохімічних системах дорівнює $-0,421$ В. Від'ємне значення потенціалу напівреакції



свідчить про відновні властивості системи, бо чим більше від'ємне значення редокс-потенціалу, тим сильнішою є здатність даної редокс-пари віддавати електрони, і навпаки. Наприклад, редокс-потенціал пари, яка складається з нікотинамідаденіндинуклеотиду – $НАД \cdot H | НАД^+$ дорів-

нює $-0,32$ В, що свідчить про її високу здатність віддавати електрони, а редокс-потенціал пари $1/2 \text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}$ має додатну величину $0,816$ В, тому кисень виявляє високу здатність до приєднання електронів.

Таблиця 11.7.

**Стандартні окисно-відновні потенціали
деяких біологічних систем**

Система	φ° , В	Система	φ° , В
$\text{H}_2 / \text{H}_3\text{O}^+$	$-0,421$	$\text{ФАДН}_2 / \text{ФАД}$	$-0,219$
Форміат / CO_2	$-0,42$	Лактат / Піруват	$-0,185$
$\text{НАДФН} / \text{НАДФ}^+$	$-0,0324$	Гемоглобін	$+0,17$
$\text{НАД}\cdot\text{H} / \text{НАД}^+$	$-0,32$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$+0,816$

Величина окисно-відновного біохімічного потенціалу дає змогу передбачити напрямок потоку електронів під час біологічного окиснення та розраховувати зміну енергії при перенесенні електронів від однієї редокс-пари до іншої.

Йонселективні електроди. Одним із сучасних фізико-хімічних методів аналізу, що дозволяє контролювати стан навколишнього середовища та слідкувати за зміною концентрації електролітів у біологічних рідинах, є *йонметрія* – потенціометричний метод дослідження складу розчинів за допомогою *йонселективних електродів*.

Йонселективні електроди (ЙСЕ) – це електрохімічні датчики, потенціали яких залежать від активності певного виду йонів у розчині. Ці йони називають *потенціалоутворюючими*, а електроди – *йонселективними* (“селективний” означає “вибірковий”).

Нині промисловість випускає понад 30 видів йонселективних електродів, за допомогою яких можна визначити більше 50 катіонів, аніонів та молекулярних сполук. Найбільшого застосування знайшли електроди, селективні до йонів F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а також для визначення газів (CO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , HCN , NO) та молекул (ацетилхоліну, сечовини, глюкози та ін.).

Йонселективний електрод (рис. 11.14) складається з корпусу 1, найчастіше пластмасового, внутрішнього допоміжного електрода 2, зануреного у внутрішній розчин 3, і найсуттєвішої його частини – мембрани 4.

Тому такі електроди часто називають мембранними і класифікують за типом мембрани: скляні, кристалічні, рідкі та плівкові. Суттєвим є те, що всі мембрани містять електродноактивні речовини, які й забезпечують процес селективного обміну йонами між мембраною та розчином.

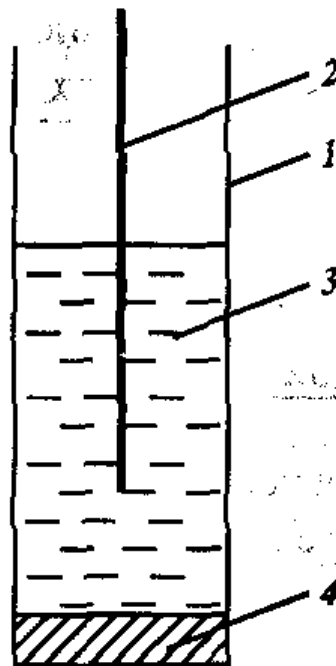
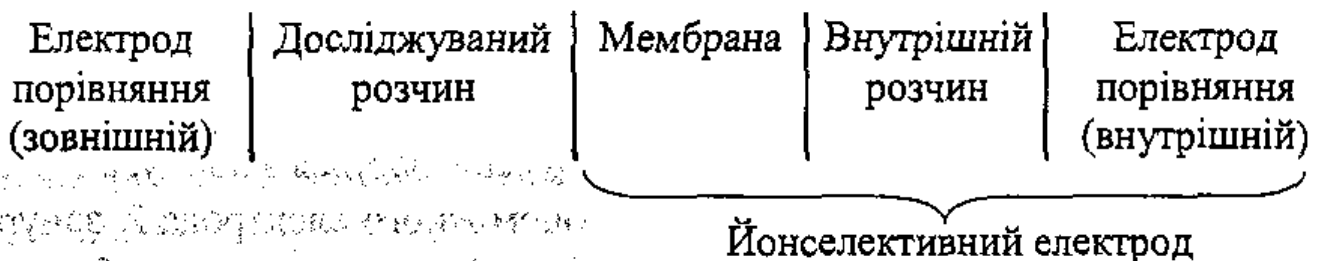


Рис. 11.14. Схема йонселективного електрода

При зануренні йонселективного електрода у досліджуваний розчин електродна мембрана відокремлює цей розчин від зовнішнього розчину. Між мембраною та обома розчинами починається процес обміну йонами, які рухаються в напрямку фази з меншою активністю йонів цього виду. Оскільки мембрана не пропускає частину йонів, то по обидва її боки через певний проміжок часу виникає стрибок потенціалу, який перешкоджає подальшому переходу йонів між фазами. Таким чином досягається рівноважний розподіл йонів між розчинами та мембраною. Гальванічний елемент з йонселективним електродом схематично можна зобразити так:



Електрорушійна сила такого гальванічного елемента залежить від активності потенціалоутворюючих йонів a_x :

$$E = E^0 + \frac{\nu}{Z_x} \lg a_x, \quad (11.41)$$

де ν – кутовий коефіцієнт залежності потенціалу електрода від логарифма активності потенціалоутворюючого йона. Чим ближче його значення до теоретичного ($\nu = 58$ мВ за температури 293 К), тим кращий електрод.

Основною характеристикою йонселективних електродів є їх селективність. В ідеальному випадку потенціал електрода повинен реагувати на зміну активності тільки одного виду йонів. Насправді цього досягнути неможливо, тому що у кожного виду йонів є аналоги, близькі йому за фізико-хімічними властивостями. Чим більш подібні два йони (наприклад, основний A^+ і той, що йому заважає B^+), тим гірше розрізняє їх мембрана йонселективного електрода. Селективність кількісно виражають коефіцієнтом селективності $K_{A/B}$ електрода до йона A^+ в присутності йона B^+ . Чим менше значення цього коефіцієнта, тим менший вплив йона B^+ на потенціал електрода і тим більша селективність електрода до йонів A^+ .

У 30-х роках ХХ сторіччя Б. П. Нікольський розробив йонообмінну теорію дії скляних електродів. Його рівняння для ЕРС гальванічного елемента зі скляним електродом можна застосувати до всіх йонселективних електродів, занурених у розчин, в якому знаходяться йони A^+ і B^+ (з активністю a_{A^+} і a_{B^+}):

$$E = E^0 + \nu \lg (a_{A^+} + K_{A/B} \cdot a_{B^+}). \quad (11.42)$$

Йонселективні електроди класифікують за агрегатним станом електродноактивного матеріалу.

1. Йонселективні електроди зі скляною мембраною складаються (рис. 11.15) із скляної трубки (корпусу) 1, до якої припаяна куляста мембрана 3 із електродного скла: натрієвого ($\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$) або літійового ($\text{SiO}_2, \text{Li}_2\text{O}, \text{CaO}$). У корпусі електрода знаходиться розчин HCl з певною концентрацією йонів H_3O^+ 4, в який занурений допоміжний електрод 2, найчастіше хлоросрібний.

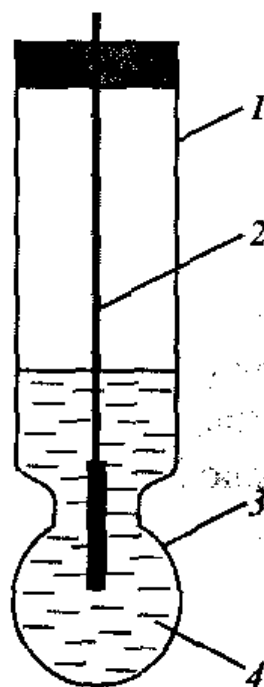


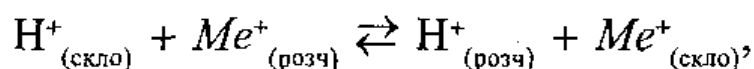
Рис. 11.15. Скляний електрод

Винятково висока селективність скляних електродів до йонів гідроксонію зумовлена хімічною природою скла. Рівняння для потенціалу скляного електрода має вигляд:

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{розч})}), \quad (11.43)$$

тобто потенціал залежить від активності йонів гідроксонію в розчині. Такі електроди називають *скляними електродами з водневою функцією* і використовують для потенціометричного визначення рН розчинів.

В йонному процесі, який відбувається на скляній мембрані, залежно від виду скла можуть брати участь йони лужних металів, і тоді між поверхнею скла і розчином встановлюється така рівновага:

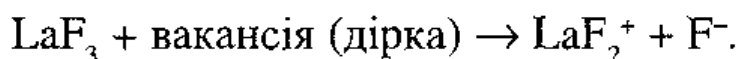


де Me^+ – йон лужного металу, який входить до складу скла. У цьому випадку рівняння для потенціалу скляного електрода набуває вигляду:

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Me}^+_{(\text{розч})}). \quad (11.44)$$

Електроди, потенціал яких залежить від активності катіонів лужного металу, називають скляними *електродами з металевою функцією*. В йонометрії їх використовують як індикаторні для визначення активності катіонів цих металів. Скляний електрод з водневою функцією перед застосуванням вимочують протягом доби у дистильованій воді або слабкому розчині хлоридної кислоти; скляні електроди з металевою функцією – у відповідному розчині солі лужного металу. Стандартний потенціал скляних електродів залежить від виду електродного скла і змінюється з часом, тому перед застосуванням їх калібрують за стандартними розчинами відповідних електролітів. На графіку залежності E від $\lg a$ (рис. 11.18), визначають ділянку лінійної концентраційної залежності величини електродного потенціалу від логарифму активності визначуваного йона (pX) і знаходять активність досліджуваного йона.

2. Йонселективні електроди з твердими мембранами. Перші спроби дослідити електроди з твердими полікристалічними мембранами були зроблені одночасно з вивченням скляних мембран. Спочатку був розроблений електрод з полікристалічною мембраною на основі аргентум йодиду, внесеного у полімерну матрицю, яка надала мембрані механічної міцності та еластичності. Його у 1961 р. сконструював угорський вчений Е. Пунгар. У 1966 р. американські вчені М. Франт і Дж. Росе застосували як гомогенну мембрану монокристал лантан трифлуориду. Селективність цієї мембрани забезпечується будовою кристалічної ґратки. Йони Флуору мають високу рухливість, тому вони під дією електричного поля легко переміщуються по дефектах кристалічної решітки згідно зі схемою:



Потенціал LaF_3 -електрода лінійно залежить від $\lg a(\text{F}^-)$ в інтервалі концентрації 10^{-1} – 10^{-6} моль/дм³. Селективність цього електрода до йонів F^- дуже висока і його використовують для їх визначення у питній воді, різних біологічних пробах, вітамінах, при контролі забруднення навколишнього середовища тощо.

В електродах на основі солей Аргентуму йонну провідність здійснюють йони Ag^+ . Якщо мембрана електрода виготовлена з аргентум сульфідом Ag_2S , то такий електрод у змозі “відчувати” до 10^{-20} моль/дм³, тобто

кілька йонів Аргентуму у 1 см^3 розчину. На основі цієї солі виготовляють полікристалічні електроди, які селективні до йонів S^{2-} і галогенів.

3. Йонселективні електроди з рідкими та плівковими мембранами. Рідкі та плівкові мембрани є розчином електродноактивної речовини – органічного йонообмінника або нейтрального комплексоутворювача в органічній рідині, яка не змішується з водою. Від електродів зі скляними та кристалічними мембранами ці електроди вигідно відрізняються простотою виготовлення, тому їх можна застосовувати практично в будь-якій хімічній лабораторії.

Електрод з рідкою мембраною містить у внутрішньому водному розчині, крім допоміжного електрода, ще й розчин електродноактивної речовини в органічному розчиннику. Селективність рідких мембран у першу чергу визначається екстракційними властивостями органічної фази. Різниця потенціалів на межі двох рідин, що не змішуються, виникає тільки у випадку неоднакової розчинності в них катіонів та аніонів. Вона досягається розчиненням в органічній фазі йонообмінників або застосуванням мембраноактивних комплексонів, наприклад, валіноміцину – макроциклічної сполуки, розмір внутрішньої порожнини якої відповідає розміру йона Калію (див. розд. 6.1). На межі з водним розчином утворюється комплекс валіноміцину з йоном Калію, який легко переходить від межі з водним розчином углиб органічної фази мембрани. Валіноміциновий електрод характеризується високою селективністю до йонів Калію порівняно з йонами Натрію. Він вибірково реагує на йон Калію у присутності більш як 1000-кратного надлишку йонів Na^+ та інших катіонів, зокрема Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ .

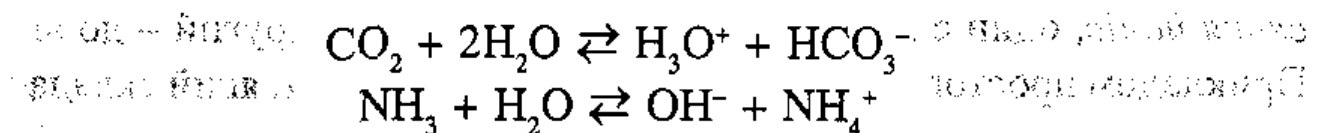
Асортимент рідинних йонселективних електродів постійно збільшується. Відомі електроди, селективні до катіонів (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ тощо), аніонів (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} тощо), а також до йоногенних органічних сполук. Серед них найбільш важливими для вирішення екологічних проблем є електроди, селективні до поверхнево-активних речовин (визначення забруднення мийними засобами) та до ацетилхоліну (визначення забруднень фосфорорганічними отрутохімікатами).

Свого часу найбільше утруднення у дослідженні кальцієвого метаболізму полягало у відсутності зручного методу визначення вільного катіона Кальцію. Тепер у медико-біологічних дослідженнях застосову-

ють рідинні Са-електроди як на основі нейтральних лігандів, так і катіонітів (діалкілфосфатів).

4. Газові, ферментні та бактеріальні йонселективні електроди. Особливе місце у потенціометричних методах аналізу займають газові, ферментні, бактеріальні та імуноелектроди (біологічні сенсори). Їх відмінність від звичайних йонселективних електродів полягає у використанні проміжної реакції, внаслідок якої з молекул певної речовини утворюються йони, на які реагує йонселективний електрод.

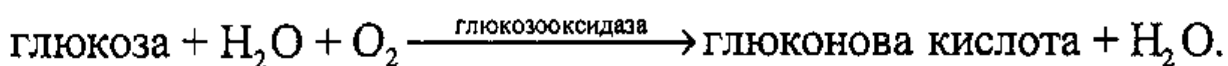
Газові електроди дозволяють визначити активну концентрацію таких сполук: CO , CO_2 , NH_3 , NO_2 , H_2S тощо. Дія деяких електродів ґрунтується на реакції гідролізу, внаслідок якої змінюється реакція середовища, наприклад:



Індикаторним електродом на відповідні йони (H_3O^+ і OH^-) є скляний електрод з водневою функцією.

Ферментний електрод складається з шару ферменту, нанесеного на чутливу мембрану йонселективного електрода, наприклад скляного. Фермент, що характеризується високою специфічністю, каталізує реакцію тільки з однією речовиною. Наприклад, уреаза каталізує розкладання сечовини, урикази – розкладання сечової кислоти, лактатдегідрогеназа – дегідрування молочної кислоти тощо.

Якщо, наприклад, на електрод нанести фермент глюкозооксидазу, то одержимо селективний електрод для визначення концентрації глюкози. При зануренні цього електрода в розчин глюкози у шарі ферменту відбувається така реакція:

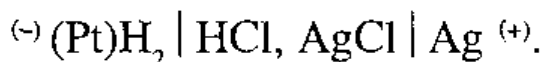


Поява глюконової кислоти спричинює зміну рН у приелектродному шарі ферменту, яку фіксує скляний електрод з водневою функцією. Ця реакція є специфічною: глюкозооксидаза каталізує тільки реакцію окиснення глюкози і ніякі інші вуглеводи в реакцію не вступають. Таким чином, ферментний електрод дає змогу потенціометричним методом визначити активність речовини, яка не має заряду.

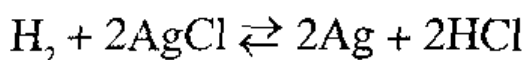
Особливо великого значення набули йонселективні електроди у медицині та біології. За їх допомогою стало можливим спостерігати за зміною йонного складу біологічних рідин у динаміці, одержувати інформацію про зміну концентрації йонів Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- тощо як у внутрішньо-, так і в позаклітинному просторі.

11.2.5. Класифікація гальванічних кіл

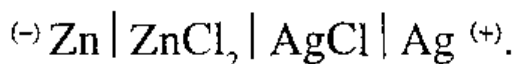
Хімічні кола. У хімічних колах енергія хімічної реакції перетворюється в електричну. Їх поділяють на прості та складні. У простих колах, які інакше називають колами, або елементами без перенесення йонів, один електрод оборотний до катіона, другий – до аніона. Прикладом простого кола є електрохімічний елемент, який складається з водневого та хлоросрібного електродів, занурених у розчин HCl :



Водневий електрод оборотний до йонів Гідрогену, тобто його потенціал залежить від активності катіонів, хлоросрібний – оборотний до йонів Хлору. Джерелом електричної енергії у цьому колі є енергія хімічної реакції:



Іншим прикладом кола без перенесення йонів є елемент, що складається з електрода першого роду $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2$ та електрода другого роду $\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{ZnCl}_2$ і не має рідинної межі поділу, крізь яку могли б проходити йони:



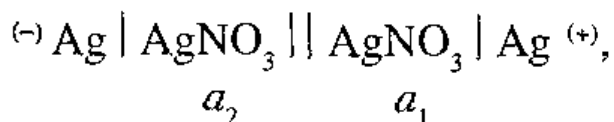
Складні хімічні кола (кола з перенесенням йонів) мають межу поділу між двома розчинами, наприклад, елемент Якобі – Даніеля:



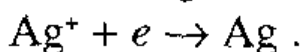
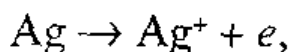
Джерелом електричної енергії у цьому елементі є реакція відновлення йонів Купруму цинком (див. розд. 11.6).

Таким чином, у хімічних колах електрорушійна сила виникає через різну хімічну природу електродів.

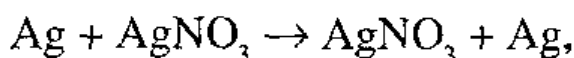
Концентраційні кола. В елементах цього типу електроди однієї природи занурені в розчини одного й того самого електроліту, але різної концентрації. Прикладом може бути такий елемент:



де $a_1 > a_2$. Електрод, занурений у менш концентрований розчин, розчиняється і у вигляді йонів Аргентуму переходить у розчин, заряджаючись при цьому негативно. На електроді, що знаходиться у більш концентрованому розчині, осаджуються йони Аргентуму і заряджають його позитивно:



Сумарна реакція, яка відбувається в елементі, має вигляд:



тобто на електродах відбуваються самочинні процеси у напрямку вирівнювання концентрацій і це по суті є джерелом електричного струму.

ЕРС концентраційного елемента обчислюють за формулою

$$E = \varphi_1^{(+)} - \varphi_2^{(-)}$$

використавши рівняння електродного потенціалу Нернста (11.20), для правого електрода:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_1(\text{Ag}^+),$$

і для лівого:

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_2(\text{Ag}^+).$$

Звідси ЕРС концентраційного елемента:

$$E = \varphi_1^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_1(\text{Ag}^+) - \varphi_2^0 - \frac{2,303RT}{F} \lg a_2(\text{Ag}^+).$$

Оскільки електроди виготовлені з одного і того самого металу, то $\varphi_1^0 = \varphi_2^0$. У результаті одержуємо:

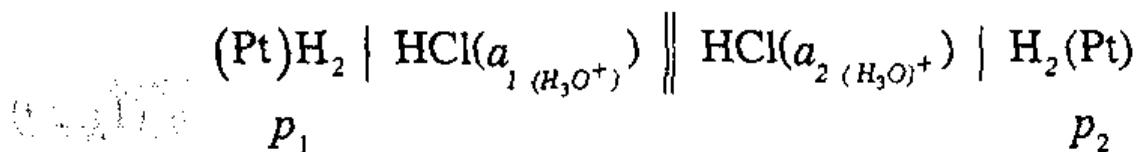
$$E = \frac{2,303RT}{F} \lg a_1(\text{Ag}^+) - \frac{2,303RT}{F} \lg a_2(\text{Ag}^+) = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_1(\text{Ag}^+)}{a_2(\text{Ag}^+)}.$$

А у загальному вигляді маємо такий вираз:

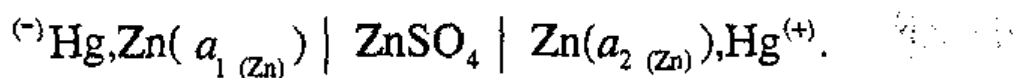
$$E = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_2}. \quad (11.45)$$

Оскільки концентраційний елемент працює за рахунок вирівнювання різниці активностей йонів в обох електродних розчинах, то звідси випливає, що як тільки активності йонів зрівняються, елемент перестає виробляти електричний струм і його ЕРС стає рівною нулю.

Прикладом концентраційного елемента іншого типу є елемент з двох водневих електродів, у яких активність йонів Гідрогену в розчині однакова ($a_1 = a_2$), але газоподібний водень подається під різним тиском ($p_1 > p_2$):

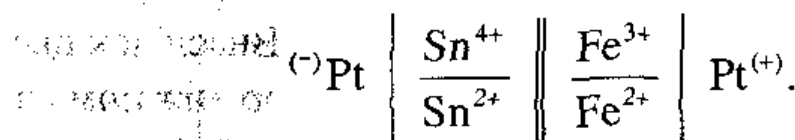


Концентраційний елемент також одержують, використовуючи замість електродів амальгами металу різної концентрації. Це так звані *амальгамні елементи*, наприклад,



Концентраційні елементи різного типу застосовують для визначення рН розчинів, добутку розчинності, активності та валентності йонів, констант стійкості тощо.

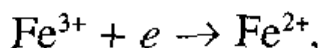
Окисно-відновні кола. Гальванічні елементи, які складаються з двох окисно-відновних електродів, називають окисно-відновними колами, наприклад,



На електроді з менш позитивним потенціалом відбувається процес окиснення:

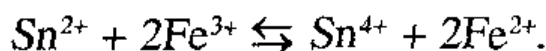


і він заряджається негативно; на електроді з більш позитивним потенціалом – процес відновлення:



внаслідок чого він набуває позитивного заряду.

Сумарну реакцію, яка є джерелом ЕРС у даному гальванічному елементі, записують так:



За рівнянням

$$E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} - \varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})}.$$

розраховують електрорушійну силу цього окисно-відновного кола.

11.2.6. Контактний потенціал

На поверхні кожного металу існує стрибок потенціалу, зумовлений тим, що електронний газ у металі виходить за межі кристалічної решітки і на його поверхні з'являється надлишковий від'ємний, а всередині – додатний заряд. Це призводить до утворення подвійного електричного шару і відповідного стрибка потенціалу. Його величина залежить від роботи вихо-

ду електрона з металу. Чим вона менша, тим більша кількість електронів може залишити метал і перейти у вакуум і тим більший надлишковий позитивний заряд з'явиться у металі. При контакті двох металів з різною величиною роботи виходу електронів останні будуть переходити від металу з меншою до металу з більшою роботою виходу. Внаслідок цього перший метал зарядиться позитивно, а другий – негативно, між ними виникне різниця потенціалів, яку називають *контактним потенціалом*.

Знаючи роботу виходу електронів із різних металів, можна розраховувати величину контактного потенціалу. Так, якщо величина роботи виходу електрона зі свинцю дорівнює 4,0 еВ, а з платини – 4,9 еВ, то для цієї пари металів контактний потенціал дорівнюватиме 0,9 В. Тепер зрозуміло, чому у стоматологічній практиці необхідно виготовляти протези зубів тільки з одного виду металу.

11.2.7. Дифузійний та мембранний потенціали, їх біологічне значення

У гальванічних колах, які складаються з двох напівелементів, що відрізняються складом розчинів (як в елементі Якобі – Даніеля) або концентрацією (концентраційні кола), крім потенціалів на межі електрод – розчин виникає додатковий потенціал на межі розчин – розчин. Цей потенціал називають *дифузійним*. Причиною його виникнення є різна швидкість руху катіонів та аніонів солі. Розглянемо причини виникнення дифузійного потенціалу на межі двох розчинів аргентум нітрату різної концентрації у срібному концентраційному елементі.

На рис. 11.16 зображені два контактуючі розчини AgNO_3 різної активності. Внаслідок дифузії позитивні і негативні йони переміщуються від розчину з більшою активністю до розчину з меншою активністю. Нітрат-іони NO_3^- характеризуються більшою швидкістю переміщення, ніж йони Аргентуму Ag^+ . Унаслідок цього в розчині з меншою активністю солі виникає надлишок аніонів, а в розчині з більшою – надлишок катіонів. Отже, у цьому випадку розчин з меншою концентрацією солі набуває негативного заряду, а з більшою – позитивного, і виникає різниця потенціалів, яку називають *дифузійним потенціалом*.

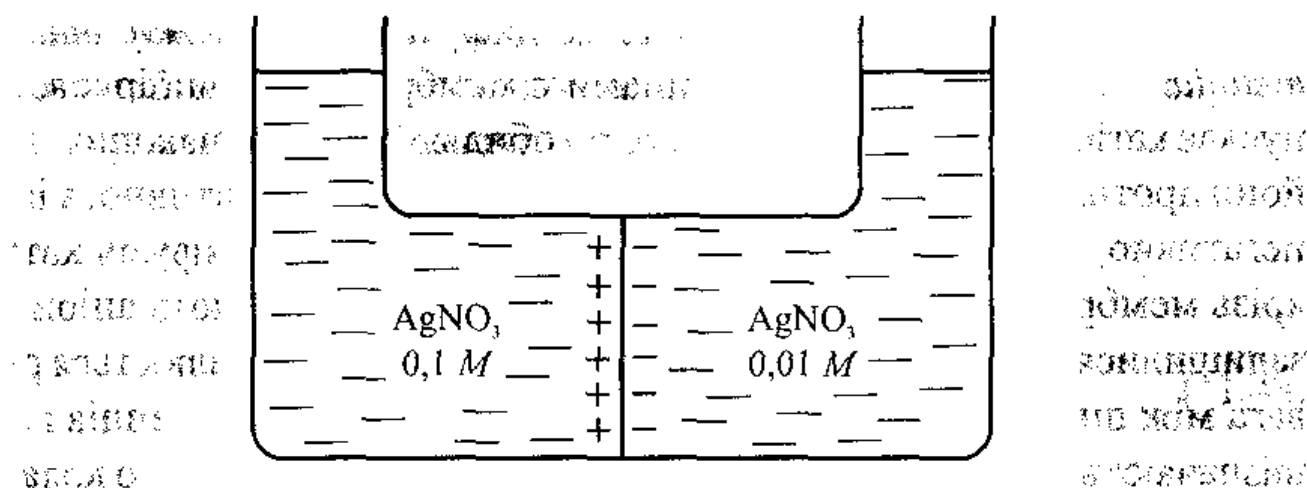


Рис. 11.16. Схема виникнення дифузійного потенціалу

Виникнення дифузійного потенціалу призводить до гальмування руху швидких та прискорення руху повільніших йонів. Величину дифузійного потенціалу обчислюють за рівнянням Гендерсона:

$$\varphi_d = \frac{U - V}{U + V} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (11.46)$$

де U – рухливість катіонів; V – рухливість аніонів.

Максимальну величину дифузійний потенціал має в розчинах кислот та лугів, оскільки у йонів H_3O^+ і OH^- найбільша рухливість. Значно менша величина φ_d в розчинах солей. Наприклад, на межі поділу 0,1 і 0,001 M розчинів HCl дифузійний потенціал досягає величини 75 мВ, а на межі розчинів NaCl тих самих концентрацій – 25 мВ.

Дифузійний потенціал виникає не тільки на межі поділу розчинів різної концентрації, а й у таких гальванічних колах, де контактують розчини з однаковою активністю йонів, але з різними за швидкістю руху катіонами чи аніонами.

Дифузійний потенціал суттєво ускладнює електрохімічні вимірювання, тому його зменшують. Для цього між розчинами різних концентрацій вміщують проміжний розчин будь-якої солі, швидкість руху обох йонів якої приблизно однакова, наприклад, розчини KCl , NH_4Cl , NH_4NO_3 тощо. З'єднання електродних розчинів здійснюють сифоном (сольовим містком), заповненим агар-агаром, настояним на концентрованому розчині однієї із вказаних солей.

Близьким за своєю природою до дифузійного є мембранний потенціал. Якщо між двома розчинами є мембрана, яка вибірково пропускає катіони і затримує аніони, то по обидві її сторони накопичуються йони протилежного знака і одна з них заряджається позитивно, а інша – негативно, тобто виникає мембранний потенціал φ_m . Дифузія катіонів крізь мембрану не є нескінченною, оскільки їх притягують аніони, що залишилися по інший бік мембрани. На мембрані встановлюється рівновага між швидкістю дифузії та її електричним полем, потенціал якого визначають за рівнянням Нернста для ЕРС концентраційного кола:

$$\varphi_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (11.47)$$

де a_1 та a_2 – активності катіонів по різні боки мембрани, причому $a_1 > a_2$. Якщо крізь мембрану проходять два або більше видів йонів, то потенціал вираховують за рівнянням Гольдмана (11.48).

Мембранні та дифузійні потенціали виникають у клітинах рослинних та тваринних організмів і призводять до утворення різних біопотенціалів та біострумів. Мембранний потенціал може існувати без змін тривалий час.

Як відомо, нервова клітина людини складається з тіла клітини та одного довгого відростка діаметром 10^{-5} – 10^{-7} м, який називають аксоном. Клітина та аксон, що відходить від неї, оточені мембраною, тому концентрація йонів усередині клітини відрізняється від концентрації тих самих йонів у зовнішньому середовищі. Йонний склад нервової клітини та середовища наведений у табл. 11.8.

Таблиця 11.8.

Йонний склад нервової клітини

Йони	Концентрація, ммоль/дм ³	
	у клітині	у зовнішньому середовищі
K ⁺	400	20
Na ⁺	50	440
Cl ⁻	110	550
Органічні йони	350	–

Різна концентрація йонів по обидві сторони мембрани нервової клітини призводить до встановлення мембранного потенціалу, який вираховують за рівнянням Гольдмана:

$$\varphi_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(K^+_{\text{зовн}})P_{K^+} + C(Na^+_{\text{зовн}})P_{Na^+}}{C(K^+_{\text{кліт}})P_{K^+} + C(Na^+_{\text{кліт}})P_{Na^+}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(K^+_{\text{зовн}})P_{K^+} / P_{Na^+} + C(Na^+_{\text{зовн}})}{C(K^+_{\text{кліт}})P_{K^+} / P_{Na^+} + C(Na^+_{\text{кліт}})} \quad (11.48)$$

де P – проникність мембрани для відповідних йонів.

Мембрани нервових клітин, що перебувають у спокої, приблизно у 100 разів більш проникні для йонів K^+ , ніж для йонів Na^+ . Виходячи з даних, наведених у табл. 11.8, за температури 310 К одержимо величину мембранного потенціалу

$$\varphi_m = \frac{8,314 \cdot 310}{96487} \ln \frac{20 \cdot 100 + 440}{400 \cdot 100 + 50} = -0,075 \text{ В} = -75 \text{ мВ.}$$

Це означає, що між внутрішньою та зовнішньою сторонами клітинної мембрани виникає різниця потенціалів, що дорівнює 75 мВ. Цю величину, виміряну у стані фізіологічного спокою клітини, називають *потенціалом спокою*. Потенціал спокою у різних клітин становить 50–100 мВ. Встановлено, що цитоплазма клітини в стані спокою завжди має від'ємний потенціал відносно потенціалу міжклітинної рідини.

Якщо нервову тканину збуджувати електрично, хімічно чи механічно, то мембрана клітини стає більш проникною для йонів Na^+ , ніж для йонів K^+ ($P_{Na^+}/P_{K^+} \approx 12$). Йони Na^+ починають проникати всередину клітини, що призводить до зміни мембранного потенціалу φ_m , який становитиме

$$\varphi_m = \frac{8,314 \cdot 310}{96487} \ln \frac{20 \cdot 1/12 + 440}{400 \cdot 1/12 + 50} = 0,05 \text{ В} = 50 \text{ мВ.}$$

Таким чином, упродовж короткого проміжку часу (приблизно 10^{-4} с) мембранний потенціал змінюється від -75 до $+50$ мВ. Таке раптове підвищення та падіння мембранного потенціалу називають *потенціалом дії*.

Залежно від довжини аксона та інших чинників швидкість, з якою відбувається передача потенціалу дії, становить 30–150 м/с. Як тільки потенціал дії віддаляється від точки збудження клітини, мембрана знову стає готовою до збудження. Це можливе тому, що за один потенціал дії аксон поглинає $3 \cdot 10^{-11} - 4 \cdot 10^{-11}$ моль йонів Na^+ на 1 cm^2 поверхні волокна і віддає таку ж саму кількість йонів K^+ , що не вносить суттєвих змін в йонне середовище аксона. Тому натрій-калієвий механізм здатний генерувати кілька сотень тисяч потенціалів дії.

Потенціали дії створюють струм (біопотенціали та біоструми), тому два електроди, прикладені до різних ділянок тіла, реєструють різницю потенціалів. Це покладено в основу електрокардіографічних, електроенцефалографічних, електроміографічних методів діагностики.

11.3. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ ТА АМПЕРОМЕТРІЯ

11.3.1. Потенціометричне визначення рН

Метод визначення рН, який ґрунтується на вимірюванні електро-рушійної сили певних гальванічних елементів, називають потенціометричним. Він, порівняно з індикаторним, має ряд переваг, а саме – високу точність, можливість вимірювання рН багатоконпонентних систем, забарвлених та каламутних розчинів. Із розвитком електродної техніки його все ширше використовують у біології, медицині та фармації. Оскільки даний метод є неруйнівним, то його застосовують для вимірювання рН різних біологічних середовищ та органів. Не менш важливе значення має метод рН-метрії для дослідження біохімічних, ферментних та фізіологічних процесів *in vitro*.

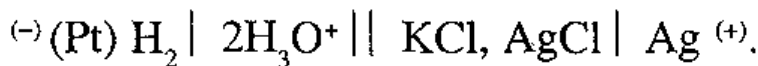
Контроль рН, а також можливий на основі рН-метричної техніки контроль вмісту газів у крові – необхідні елементи наукового дослідження та лікування деяких захворювань. Потенціометричне вимірювання рН застосовують також для безперервного контролю кислотності під час хірургічних втручань, при діагностиці деяких шкірних захворювань,

дослідженні нових лікарських препаратів тощо. У наш час розроблені електродні системи, які застосовують для контролю кислотності безпосередньо у травній системі людини. Для цього у шлунок хворого вводять капсулу, що містить скляний та хлоросрібний мікроелектроди або їх комбінацію. Скляні електроди різної конструкції дають можливість вимірювати рН біологічних рідин, тканин та окремих клітин.

Важливим є визначення рН середовища у процесі виробництва лікарських препаратів. Наприклад, його величину необхідно контролювати у процесі виготовлення розчинів натрій цитрату, натрій сульфацилу, натрій бензоату, при виділенні норсульфазолу, морфіну, амідопірину тощо.

Для визначення рН потенціометричним методом необхідно скласти гальванічний елемент з двох електродів: перший – *електрод порівняння* зі сталим значенням електродного потенціалу, другий – *електрод визначення*, потенціал якого залежить від концентрації (активності) іонів Гідрогену. Найчастіше для визначення рН застосовують такі гальванічні кола:

Воднево-хлоросрібне коло. У цьому колі водневий електрод є електродом визначення, хлоросрібний електрод – електродом порівняння. Схематично його зображують так:



За температури 298 К ЕРС цього гальванічного елемента, з урахуванням рівняння 11.27, дорівнює

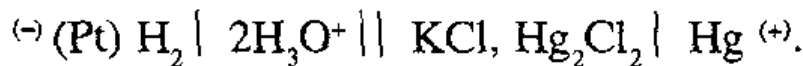
$$E = \varphi_{\text{хс}} - \varphi_{\text{водн}} = \varphi_{\text{хс}} + 0,059 \text{ рН},$$

тоді

$$\text{рН} = \frac{E - \varphi_{\text{хс}}}{0,059} = \frac{E - 0,22}{0,059}, \quad (11.49)$$

де $\varphi_{\text{хс}}$ – потенціал насиченого хлоросрібного електрода, який за температури 298 К дорівнює +0,22 В.

Якщо замість насиченого хлоросрібного електрода використовують насичений каломельний електрод, коло має такий вигляд:



У цьому випадку величину рН розраховують за формулою:

$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{калом}}}{0,059} = \frac{E - 0,25}{0,059} \quad (11.50)$$

Застосування водневого електрода для вимірювання рН обмежене внаслідок складності його виготовлення. Непридатний він також і для вимірювання рН біологічних рідин, тому що деякі органічні речовини, наприклад, білки, осаджуються на поверхні платинової пластинки, внаслідок чого одержані значення рН будуть помилковими.

Хінгідронно-хлоросрібне коло. Схематично це коло записують так:



ЕРС елемента дорівнює:

$$E = \varphi_{\text{хг}}^{(+)} - \varphi_{\text{хг}}^{(-)} \quad (11.51)$$

Підставивши у рівняння (11.51) значення потенціалу хінгідронного електрода за температури 298 К (11.40), одержимо

$$E = \varphi_{\text{хг}}^0 + 0,059 \lg [\text{H}_3\text{O}^+] - \varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хг}}^0 - 0,059 \text{pH} - \varphi_{\text{хс}}$$

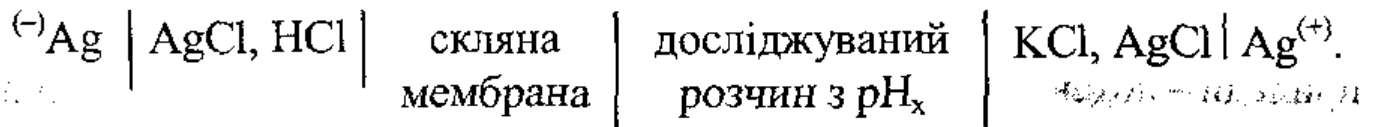
звідси

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{хс}} - E}{0,059} \quad (11.52)$$

Якщо замість стандартних електродних потенціалів та $\varphi_{\text{хс}}$ підставити в рівняння їх числові значення, то одержимо

$$\text{pH} = \frac{0,704 - 0,222 - E}{0,059} = \frac{0,482 - E}{0,059} \quad (11.53)$$

Хлоросрібно-скляне коло. У цьому елементі скляний електрод з водневою функцією є індикаторним, а хлоросрібний – електродом порівняння. Схему цього елемента умовно записують так:



Величина ЕРС кола дорівнює:

$$E = \varphi_{xc}^{(+)} - \varphi_{скл}^{(-)}$$

Підставивши у це рівняння значення $\varphi_{скл}^{(-)}$ (11.43), одержимо

$$E = \varphi_{xc}^{(+)} - \varphi_{скл}^0 - 0,059 \lg a_{H_3O^+}$$

Якщо $\varphi_{xc}^{(+)} - \varphi_{скл}^0 = \varphi^0$, то $E = \varphi^0 + 0,059 pH$, звідки

$$pH = \frac{E - \varphi^0}{0,059} \quad (11.54)$$

Стандартний потенціал скляного електрода $\varphi_{скл}^0$ залежить від сорту електродного скла. Він змінюється з часом, і тому рН розчинів зазвичай вираховують не за рівнянням (11.54), а визначають за допомогою калібрувального графіка. Для цього спочатку калібрують скляний електрод за серією буферних розчинів з точно відомими значеннями рН. За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах $E - pH$ (рис. 11.17). Потім, вимірявши E_x кола з досліджуваним розчином, за калібрувальним графіком знаходять величину водневого показника.

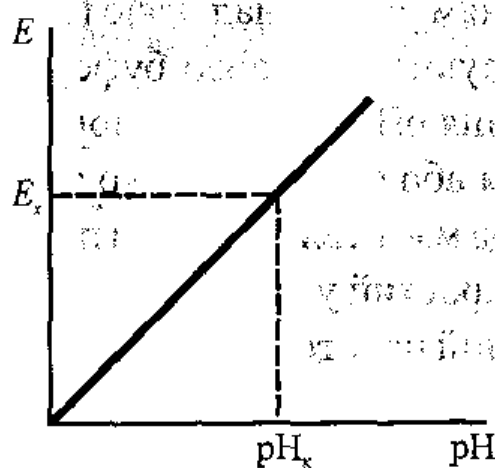


Рис. 11.17. Калібрувальний графік для визначення рН розчинів

Для вимірювання ЕРС таких елементів використовують спеціальні прилади – потенціометри, які практично не споживають струму досліджуваного елемента. Якщо шкала цих приладів проградуєрована в одиницях рН, то відпадає необхідність у побудові калібрувального графіка. Такі потенціометри одержали назву рН-метрів. Промисловість випускає велику кількість різних рН-метрів, найбільш поширені такі прилади: рН-150М, П-261, ОР-110, ОР-113, йоніметри ЕВ-74, І-160, І-130М тощо.

Скляне коло. Для вимірювання рН можна використати концентраційне коло з двох скляних електродів, один з яких занурений у стандартний розчин з відомим значенням рН. Схема такого елемента має такий вигляд:

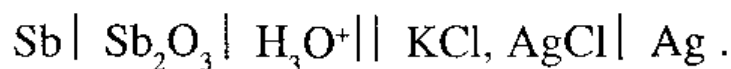
скляний електрод | рН_{ст} || рН_х | скляний електрод

$$E = 0.059(\text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_{\text{х}}),$$

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{ст}} - \frac{E}{0,059} \quad (11.55)$$

Подібні кола застосовують для визначення рН різних рідких середовищ організму: шлункового соку, крові, плазми, слини, жовчі тощо.

Стибієво-хлоросрібне коло складається із стибієвого та хлоросрібного електродів:



Перед вимірюванням рН, за аналогією із скляним електродом, стибієвий електрод калібрують за серією буферних розчинів з відомими значеннями рН. Значення рН досліджуваного розчину знаходять за калібрувальним графіком або безпосередньо за допомогою рН-метра.

Стибієвий електрод має певні переваги перед водневим та хінгідронним електродами. Він простий у користуванні і не забруднює досліджуваний розчин. У медичній практиці він знайшов застосування при вимірюванні рН вмісту шлунка, що змінюється в процесі травлення їжі. Але стибієвий електрод значно поступається водневому та скляному електродам у точності виміру рН, і тому його застосовують у тих випадках, коли не потрібна висока точність вимірів.

11.3.2. Електрометричне визначення активності йонів за допомогою йонселективних електродів

Як зазначалось вище, йонселективні електроди дають змогу вимірювати активність одно- та двовалентних катіонів та аніонів або величину $pX (-\lg a_{\text{іон}})$ у водних розчинах. Особливо зручно їх використовувати у медицині та біології для контролю за йонним складом біологічних рідин у динаміці, щоб одержати інформацію про зміну концентрації йонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- тощо всередині клітини.

При зануренні такого електрода у досліджуваний розчин відбувається обмін йонами між поверхнею йоночутливої мембрани та розчином і виникає різниця потенціалів, величина якої пропорційна активності йона у розчині і змінюється згідно з рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg a_x, \quad (11.56)$$

або

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,303RT}{nF} pX, \quad (11.57)$$

де a_x – активність йона X у контрольованому розчині; pX – від'ємний десятковий логарифм активності йона X ($pX = -\lg a_x$).

Перед вимірюванням активності йонів йонселективний електрод калібрують, тобто будують графік залежності електрорушійної сили кола від від'ємного десяткового логарифма активності йона (рис. 11.18).

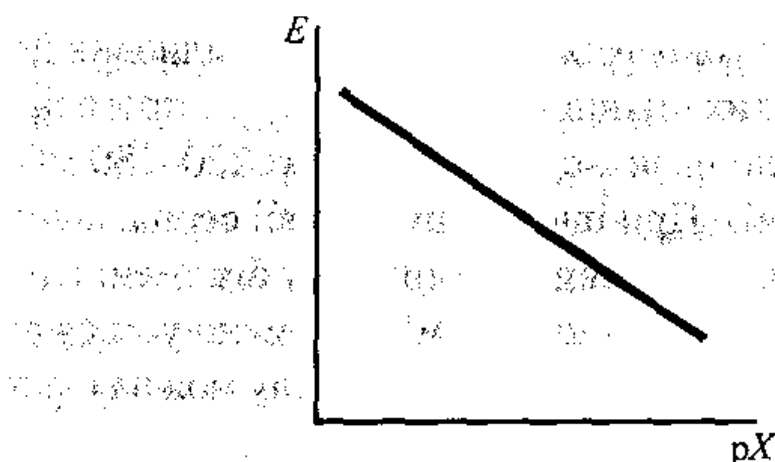


Рис. 11.18. Калібрувальний графік для визначення активності йонів

Для цього складають коло з йонселективного електрода та електрода порівняння. Як електрод порівняння найчастіше використовують хлоросрібний електрод. Для побудови калібрувального графіка потрібно як мінімум два розчини з активностями йонів, що відповідають початковому та кінцевому значенням pX . Після калібрування електрода вимірюють ЕРС кола у розчині з невідомою активністю йонів i , відклавши її значення на графіку, опускають перпендикуляр до перетину з віссю абсцис і відраховують числове значення pX йона.

Застосування ЙСЕ, особливо біологічних сенсорів, суттєво розширило межі йонометрії і дозволило визначати концентрацію органічних сполук у водних розчинах (глюкози, сечовини, амінокислот та ін.), що є перспективним для медичної практики.

У практиці клінічних лабораторій широко застосовують як вимірювання потенціалів, пов'язаних із перенесенням електронів (окисно-відновні електроди), так і зумовлених перенесенням йонів (йонселективні електроди).

Використовуючи йонселективні електроди, вимірюють активну концентрацію найважливіших у фізіологічному відношенні або токсичних йонів – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- тощо. Інтенсивне впровадження йонометрії у медико-біологічні дослідження зумовлене важливістю контролю водно-електролітного балансу та кислотно-основного стану організму та його окремих органів, а також необхідністю визначення складу лікарських препаратів, ферментів, фізіологічних розчинів, продуктів харчування, ґрунту, природних вод, атмосфери тощо.

Ще однією ділянкою застосування йонометрії є визначення *компромісного*, або *змішаного потенціалу* органів та тканин. Його величину визначає сукупність концентрацій окисників та відновників у суміші і він є специфічним для тих чи інших тканин. Так, компромісний потенціал шкіри здорової людини знаходиться у межах 220–280 мВ, а м'язової тканини – 170–220 мВ. При ішемічній хворобі серця, коли сумарна окисно-відновна рівновага в тканинах зміщена у бік зменшення вмісту окисників, величина цього потенціалу у м'язах зменшується до 160 мВ. Таким чином, величину компромісного потенціалу можна використовувати як діагностичний критерій.

11.3.3. Потенціометричне титрування

Потенціометричним титруванням називають метод визначення концентрації або кількості речовини за даними потенціометричних вимірів. На їх підставі будують криві титрування, за якими визначають точку еквівалентності, поблизу якої відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода.

Потенціометричне титрування застосовують для визначення концентрацій розчинів електролітів. Класифікація потенціометричних методів аналізу така сама, що і звичайних об'ємних методів титрування. В її основу покладені різні типи хімічних реакцій: нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення тощо.

Для потенціометричного титрування складають коло з індикаторного електрода, який занурюють у досліджуваний розчин, та електрода порівняння.

Індикаторний електрод – це електрод, який реагує на зміну в розчині активності визначуваного йона або йонів титранту. Величину його потенціалу визначають відносно будь-якого електрода, який не поляризується і потенціал якого не змінюється під час титрування. Такий електрод, що служить тільки для визначення потенціалу індикаторного електрода, називають електродом порівняння або стандартним електродом. Ними можуть бути електроди другого роду за умови збереження постійної концентрації йонів, що характеризують електродний процес. Найширшого застосування набували такі електроди порівняння: хлоросрібний – $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$, каломельний – $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ та сірчаноокислий ртутний – $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$.

Використовуючи два електроди, складають гальванічний елемент, електрорушійна сила якого контролюється в процесі титрування. Її зміну зображають графічно (рис. 11.19, а), де на осі ординат відкладають ЕРС, а на осі абсцис – об'єм доданого титранту.

Графік (11.19, а) називають інтегральною кривою потенціометричного титрування. З цього графіка видно, що на початку титрування швидкість зміни електрорушійної сили мала, далі вона зростає, а потім знову практично не збільшується. Різка зміна електрорушійної сили, або стрибок ЕРС, що виникає внаслідок зміни потенціалу індикаторного електрода, відповідає точці еквівалентності (середина стрибка).

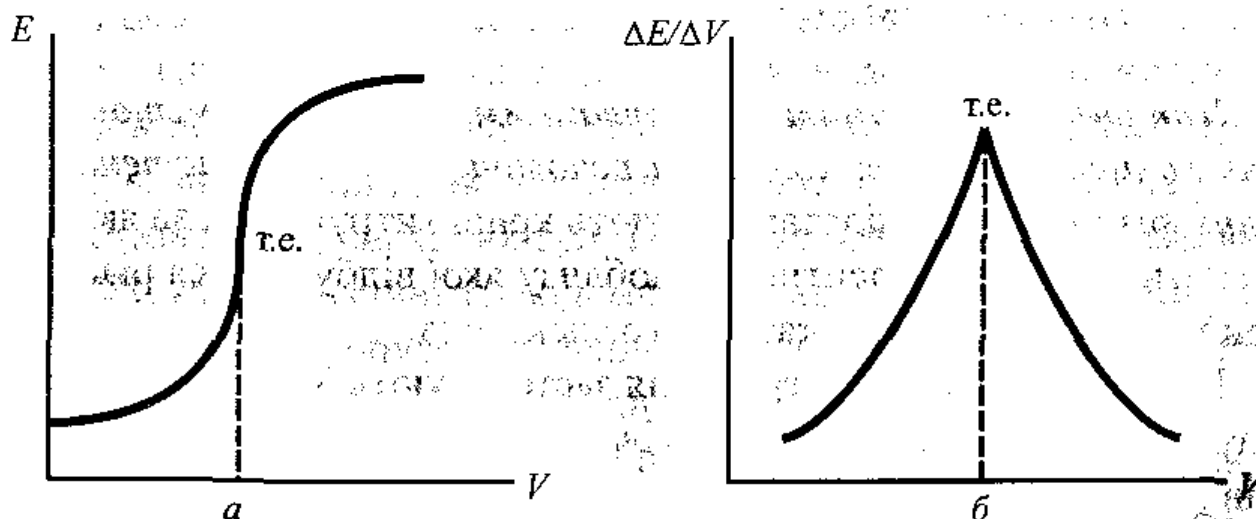


Рис. 11.19. Криві потенціометричного титрування:
а – інтегральна; б – диференційна

Величина стрибка залежить від концентрації електроліту та його сили. Наприклад, зі зменшенням сили кислоти (основи) та концентрації розчину стрибок титрування зменшується, тому точку еквівалентності для дуже слабких електролітів або розбавлених розчинів встановити важко. У таких випадках використовують *диференційну потенціометричну криву*, яку будують у координатах $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 11.19, б), де ΔE – зміна електрорушійної сили у процесі титрування, ΔV – порція доданого титранту. Точці еквівалентності відповідає максимум на кривій титрування.

Якщо у розчині присутні кілька йонів, що можуть вступати у взаємодію з титрантом, то за певних умов може відбуватися їх ступінчасте осадження або нейтралізація.

На кривих титрування (рис. 11.20) у цьому випадку буде спостерігатися кілька стрибків ЕРС (або максимумів на диференційній кривій), кожен з яких відповідатиме нейтралізації або осадженню певного йона. Першим титрується сильніший електроліт (кислота чи основа) або йон, що утворює з йоном титранту сіль з меншим значенням добутку розчинності.

Для проведення потенціометричного аналізу сумішей кислот, основ або солей необхідно, щоб ці електроліти сильно відрізнялись за силою, бо інакше титрування суміші відбуватиметься як титрування одного компонента.

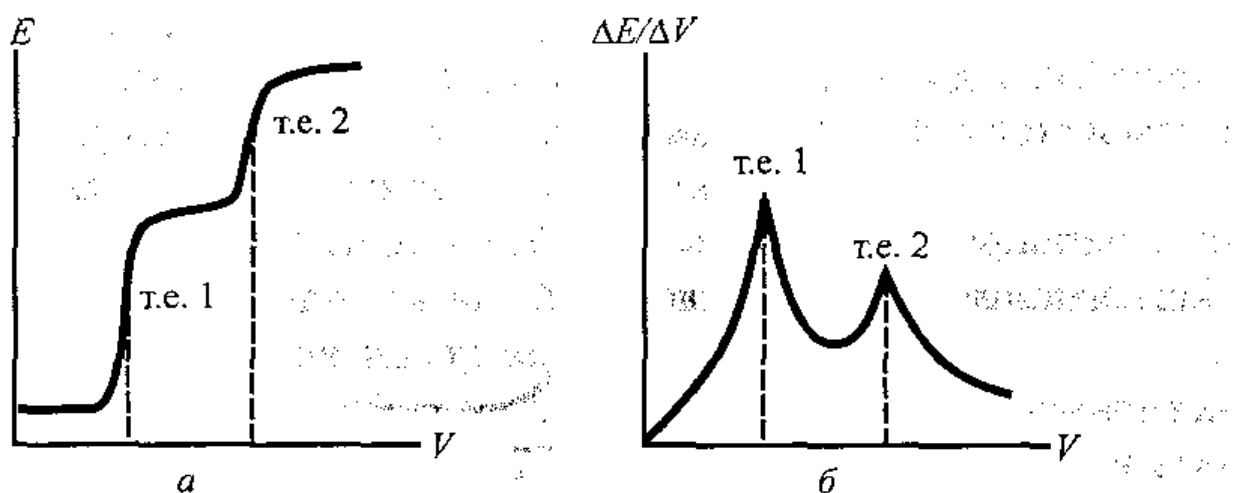


Рис. 11.20. Криві потенціометричного титрування:

а – інтегральна крива титрування суміші сульфатної та ацетатної кислот;
б – диференційна крива титрування суміші хлоридів та йодидів

Так, при титруванні суміші кислот, константи їх йонізації мають відрізнятися приблизно на 3–4 порядки, або на 3–4 одиниці pK . Тому окремо визначити концентрацію ацетатної ($pK = 4,75$) та форміатної ($pK = 3,75$) кислот в їх суміші неможливо, оскільки $\Delta pK = 1$. У той самий час суміш трихлорацетатної та ацетатної ($\Delta pK = 4,05$), або форміатної та трихлорацетатної кислот ($\Delta pK = 3,05$) титрується. Щоб визначити суміш йонів, які утворюють з робочим розчином осад, їх добутки розчинності повинні відрізнятися не менше ніж на три порядки (у 1000 разів). Наприклад, добуток розчинності $AgCl$ дорівнює $1,7 \cdot 10^{-10}$, AgI – $8,1 \cdot 10^{-17}$ моль²/л², отже суміш йонів Cl^- та I^- можна відтитрувати розчином $AgNO_3$.

1. Кислотно-основне титрування застосовують для визначення концентрації сильних та слабких кислот, основ та їх солей у тих випадках, коли неможливо застосовувати індикатори, наприклад, при титруванні забарвлених та каламутних розчинів. Оскільки під час титрування відбувається зміна концентрації йонів Гідрогену, то як індикаторний електрод треба використовувати такий, потенціал якого залежить від активності цих йонів. Найбільшого поширення набув скляний електрод з водневою функцією.

Залежно від того, який розчин (кислоти чи лугу) титрують, інтегральна крива потенціометричного титрування має різний вигляд. При титруванні кислоти лугом одержують криву, зображену на рис. 11.19, а, а якщо титрують луг кислотою, то вона має інший вигляд (рис. 11.21).

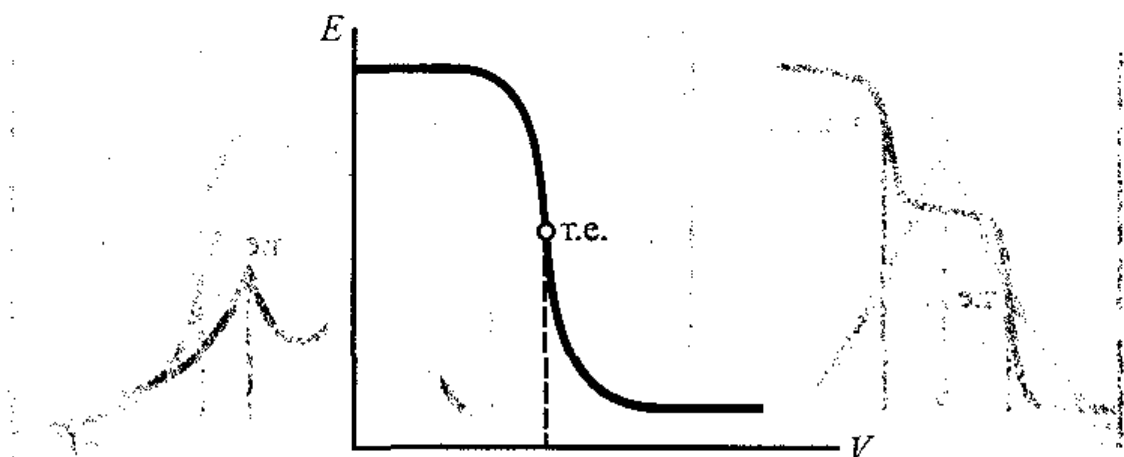
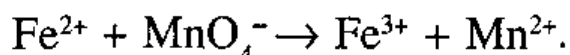


Рис. 11.21. Інтегральна крива потенціометричного титрування розчину луку сульфатною кислотою

2. Титрування з використанням реакцій осадження та комплексоутворення. Принцип методу полягає у переведенні досліджуваних іонів у малорозчинні сполуки або у зв'язуванні їх у стійкі комплексні сполуки. В обох випадках при титруванні змінюється концентрація іонів металу в розчині. Як індикаторні використовують срібний та ртутний електроди, які утворюють у розчині солей Аргентуму та Меркурію такі системи: $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ і $\text{Hg} | \text{Hg}^+$. За їх допомогою можна визначити концентрації іонів Ag^+ і Hg^+ , а також тих аніонів, які утворюють малорозчинні осади з цими катіонами, наприклад: хлориди, броміди, йодиди, роданіди, фосфати тощо.

3. Окисно-відновне титрування. У цьому методі титрування індикаторним електродом є індиферентний метал: платина, паладій, золото тощо у вигляді дротинки, пластинки або сітки. При будь-якому окисно-відновному процесі платиновий індикаторний електрод набуває потенціал, що відповідає окисно-відновній системі, яка утворюється під час титрування. Наприклад, при титруванні іонів Fe^{2+} перманганат-іонами MnO_4^- , їх концентрація зменшується, а концентрація іонів Fe^{3+} збільшується:



До початку титрування потенціал платинового електрода відповідає окисно-відновній системі феруму $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}$. Після точки еквівалентності в розчині практично відсутні йони двовалентного Феруму і введення надлишку перманганат-іонів створює окисно-відновну систему

$\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$, потенціал якої й набуває платиновий електрод. Перехід потенціалу індикаторного електрода від однієї окисно-відновної системи до іншої супроводжується його різкою зміною. Стрибок потенціалу в точці еквівалентності свідчить про кінець титрування.

Крім розглянутого вище класичного методу потенціометричного титрування, часто використовують його нові варіанти – некомпенсаційний метод та титрування під струмом.

У некомпенсаційному методі потенціометричного титрування вимірюють не ЕРС, а силу струму I , що виникає в гальванічному елементі. У процесі титрування максимальне зростання струму відбувається в точці еквівалентності, яку знаходять графічно за залежністю I від V або $\Delta I / \Delta V$ від V , де V – об'єм титранту.

Потенціометричне титрування під струмом застосовують при окисно-відновному титруванні, коли потенціал індикаторного електрода встановлюється повільно або він нестійкий. Суть методу полягає у тому, що крізь індикаторний електрод пропускають від зовнішнього джерела енергії струм малої сили. Поляризація електрода призводить до швидкого встановлення різниці потенціалів, що добре відтворюється. Графіки титрування мають вигляд, аналогічний кривим, одержаним при потенціометричному титруванні за відсутності струму.

Основні переваги методу потенціометричного титрування перед титриметричними – це висока точність та чутливість і можливість аналізувати більш розбавлені розчини. Потенціометричний метод аналізу дає змогу визначити концентрації кількох речовин в одному розчині без їх попереднього розділення, а також проводити титрування каламутних та забарвлених розчинів. Застосування неводних розчинників дає можливість проводити аналіз речовин, що розкладаються або не розчиняються у воді. Добираючи відповідний розчинник, можна змінити силу електролітів і визначити вміст компонентів, які у водному розчині в суміші не титруються.

До недоліків потенціометричного титрування слід віднести те, що потенціал індикаторного електрода не завжди швидко встановлюється після додавання титранту і тому в таких випадках необхідно проводити кілька вимірювань до сталого значення потенціалу.

11.3.4. Полярографія

Чеський вчений Я. Гейровський у 1922 р. запропонував електрохімічний метод аналізу йонів у розчині, який ґрунтується на вимірюванні сили струму, що виникає у процесі електролізу досліджуваного розчину на ртутному краплинному електроді (р.к.е.). Він одержав назву *полярографічний аналіз*. За допомогою приладу, який називають полярографом, одержують криві полярографічного аналізу – полярограми.

Схема полярографа зображена на рис. 11.22. Аналізований розчин 1 знаходиться в електролізері 2, на дні якого є шар ртуті (анод) 3. Катодом є ртутний краплинний електрод 4, сполучений з резервуаром ртуті 5. Крізь електролізер проходить струм, напругу якого можна плавно змінювати за допомогою реохорда 6. Силу струму вимірюють гальванометром 7.

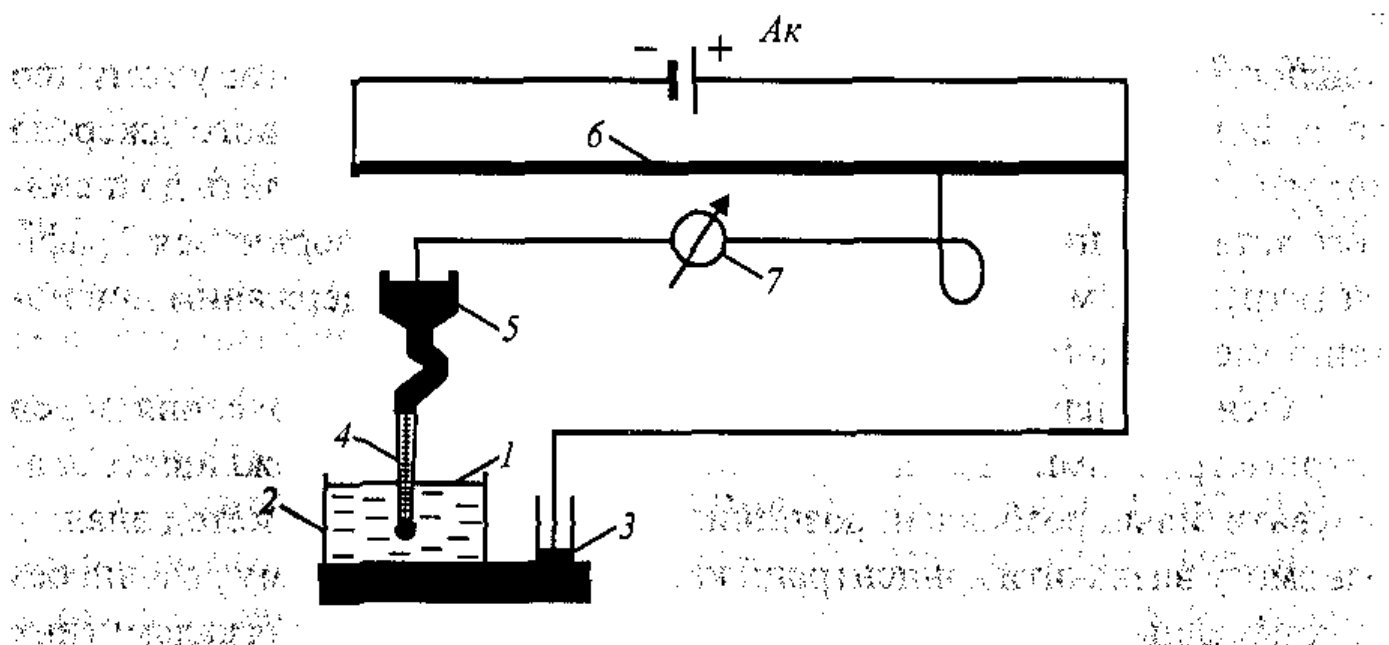


Рис. 11.22. Схема полярографічної установки

Анод електролізера має велику поверхню і практично не поляризується, його потенціал при зміні напруги залишається сталим. Таким чином, напруга, що подається, буде визначати лише потенціал ртутного краплинного електрода – катода (р. к. е.). Опір розчину до уваги не береться, оскільки у розчині знаходиться достатня кількість фонового електроліту.

Якщо у досліджуваному розчині немає речовин, здатних до відновлення на ртутному електроді в ділянці прикладених напруг, то залежність

сили струму від напруги буде лінійною. За наявності речовин, що відновлюються на ртутному катоді, в розчині відбуватимуться електрохімічні перетворення, і вигляд кривої $I - E$ суттєво зміниться.

Коли при підвищенні напруги буде досягнутий потенціал відновлення досліджуваної речовини чи йона, вони почнуть розряджатися на ртутному катоді і сила струму в колі почне зростати. Концентрація йонів на поверхні ртутного катода внаслідок електричного відновлення зменшиться майже до нуля. Однак за рахунок дифузії до катода безперервно надходять нові кількості йонів, тому сила струму не зменшується, хоча її зростання із збільшенням напруги припиняється. Концентрація йонів, що відновлюються, у глибині розчину постійна, через те що електроліз відбувається при дуже малій силі струму (порядку 10^{-5} А), а концентрація йонів у білякатодному шарі наближається до нуля. Різниця концентрацій також постійна, що і призводить до сталої швидкості надходження йонів до катода.

Таким чином, при певному потенціалі швидкість розрядження йонів на катоді стає рівною швидкості дифузії і настає стан рівноваги, який характеризується постійною силою струму, що не залежить від напруги. Такий струм називають *дифузійним*, або *граничним*.

Типова залежність сили струму від прикладеної напруги зображена на рис. 11.23 і її називають *полярограмою*, або *полярографічною хвилею*.

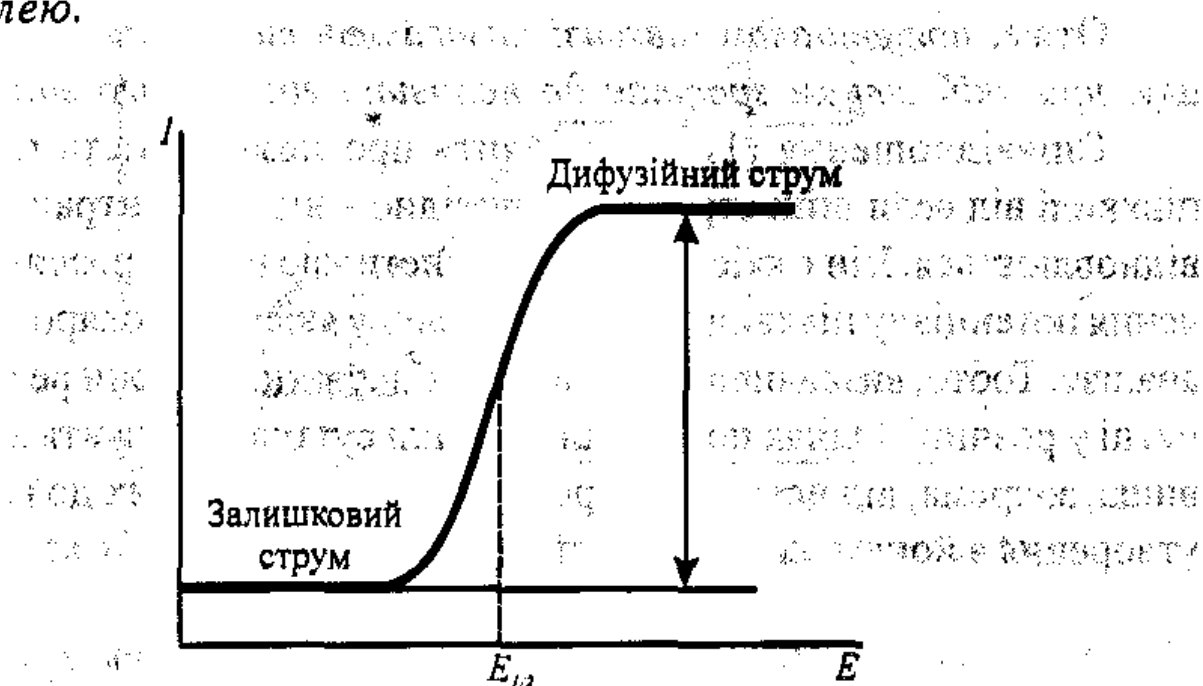


Рис. 11.23. Полярограма

При невеликому потенціалі катода сила струму повільно збільшується зі зростанням потенціалу – це так званий *залишковий струм*, його величина лежить у межах 10^{-7} А. При досягненні потенціалу відновлення на катоді починається розрядження йонів і сила струму різко зростає, прагнучи до граничної величини дифузійного струму. Потенціал відновлення, при якому починається процес розрядження йонів на катоді, залежить від їх концентрації, тобто він не є величиною сталою.

Залежність сили струму I від прикладеної напруги E при оборотному електродному процесі виражається рівнянням оборотної полярографічної хвилі:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}, \quad (11.58)$$

де $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі; I_d – дифузійний струм.

У випадку необоротних процесів рівняння полярографічної хвилі ускладнюється. При $I = 1/2 I_d$ рівняння (11.56) перетворюється у таке:

$$E = E_{1/2}. \quad (11.59)$$

Отже, *потенціалом півхвилі називають таку величину потенціалу, при якій струм зростає до половини граничного значення.*

Співвідношення (11.59) свідчить про незалежність потенціалу півхвилі від величини струму і відповідно – від концентрації йона, що відновлюється. Він є якісною характеристикою йона у розчині, і визначення потенціалу півхвилі становить основу якісного полярографічного аналізу. Тобто, визначивши $E_{1/2}$, можна з'ясувати, які йони речовин присутні у розчині. Однак потенціал півхвилі суттєво залежить від середовища, зокрема, від наявності у розчині речовин, здатних до комплексоутворення з йоном, що визначається (табл. 11.9).

Таблиця 11.9.

Потенціали півхвилі $E_{1/2}$ йонів металів
(відносно насиченого каломельного електрода)

Досліджуваний йон	Середовище	$E_{1/2}$	Ступінь відновлення
Bi^{3+}	0,1 М НСІ	-0,05	Bi^0
	0,3 М винна кислота	-0,33	Bi^0
Fe^{2+}	0,1 М КСІ, BaCl_2	-1,30	Fe^0
	1,0 М NH_4ClO_4	-1,45	Fe^0
Fe^{3+}	1,0 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-0,44	Fe^{2+}
Cd^{2+}	1,0 М КСІ	-0,64	Cd^0
	1,0 М NH_4OH + 1,0 М NH_4Cl	-0,74	Cd^0
Mn^{2+}	1,0 М КСІ	-1,51	Mn^0
	1,5 М КСН	-1,33	Mn^0
Cu^{2+}	0,1 М КСН	-0,02	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$
	1,0 М КСН	-0,39	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$
Zn^{2+}	1,0 М КСІ	-1,02	Zn^0

Якщо у розчині знаходиться суміш кількох речовин, здатних відновлюватися на ртутному катоді, то на полярограмі буде не одна хвиля, а кілька – так званий полярографічний спектр йонів (рис. 11.24).

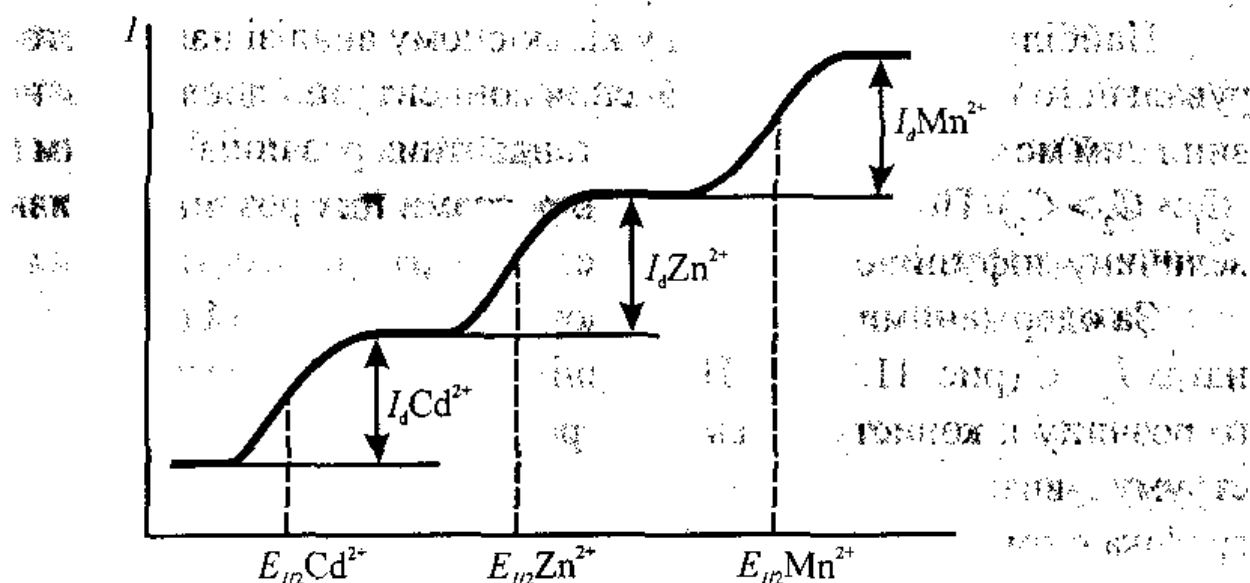


Рис. 11.24. Полярограма суміші розчинів солей Кадмію, Цинку та Мангану

За одержаними даними, вимірявши потенціал півхвилі, можна ідентифікувати склад суміші.

Полярографічний метод аналізу дозволяє визначити і кількісний вміст речовин. Він ґрунтується на рівнянні Ільковича, яке зв'язує величину дифузійного струму I_d з концентрацією йона C та рядом інших чинників:

$$I_d = 605n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C, \quad (11.60)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь у процесі відновлення; D – коефіцієнт дифузії йона, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – маса ртуті, що витікає з капіляра за 1 с, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$; τ – час утворення краплі (період капання), с.

Серед величин, що входять у рівняння (11.60), найважче піддається експериментальному визначенню коефіцієнт дифузії. Тому в практиці кількісного полярографічного аналізу коефіцієнт пропорційності між концентрацією речовин і силою дифузійного струму встановлюють за допомогою стандартних розчинів. За сталих умов полярографування величини D , m та τ сталі, і рівняння (11.60) можна записати так:

$$I_d = K C. \quad (11.61)$$

Таким чином, за тих самих умов величина дифузійного струму прямо пропорційна концентрації визначуваної речовини. На цій залежності ґрунтується кількісний полярографічний аналіз.

Найбільшого поширення у кількісному аналізі набув метод калібрувального графіка. Для визначення концентрації досліджуваної речовини цим методом готують ряд її стандартних розчинів з різним вмістом ($C_1 > C_2 > C_3$). Потім знімають полярограми цих розчинів і визначають величину дифузійного струму (рис. 11.25, а).

За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах $I_d - C$ (рис. 11.25, б). Потім знімають полярограму досліджуваного розчину і, користуючись цим графіком, за величиною дифузійного струму I_x визначають шукану концентрацію C_x . Метод калібрувального графіка є трудомістким, але й найбільш точним методом кількісної полярографії. При аналізі деяких речовин застосовують менш трудомісткі методи – стандартних розчинів та добавок.

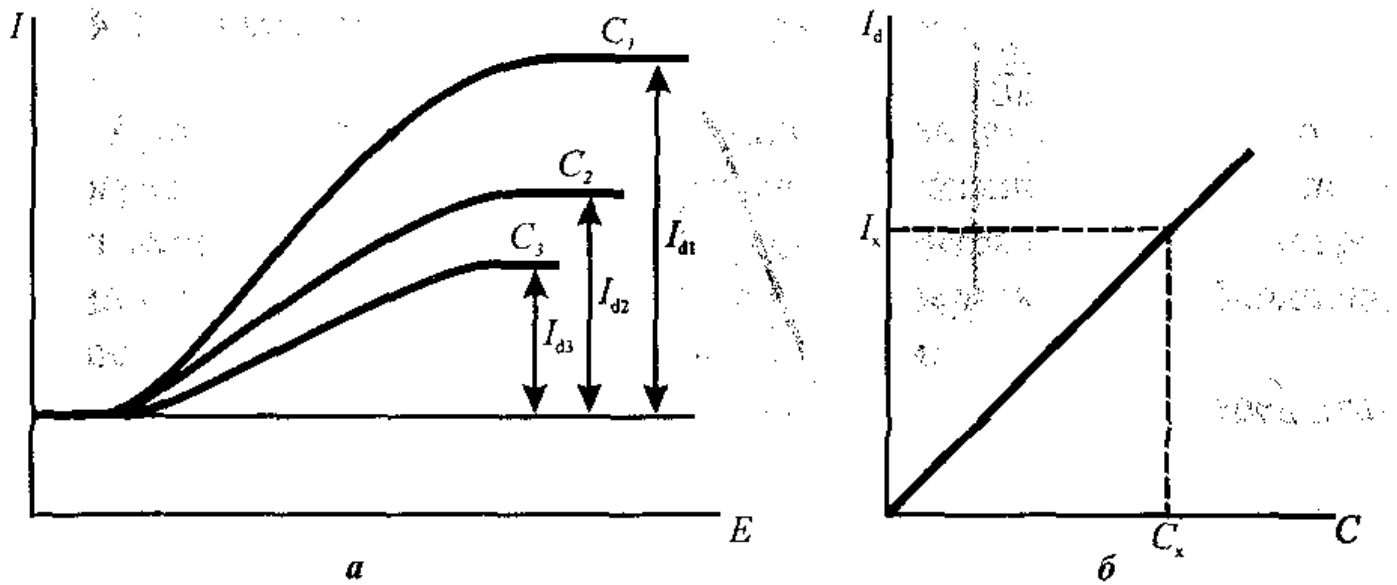


Рис. 11.25. Полярограми стандартних розчинів різної концентрації (а) і калібрувальний графік (б)

Концентрацію визначуваної речовини можна знайти і розрахунковим шляхом безпосередньо з рівняння Ільковича (11.60):

$$C = \frac{I_d}{807nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}} \quad (11.62)$$

Однак цей метод широкого застосування в полярографічній практиці не знайшов.

Об'єктом полярографічного аналізу є не тільки неорганічні речовини або йони, але й багато органічних речовин, здатних до електрохімічних перетворень. Цим методом можна визначити більшість альдегідів, кетонів, азо- та нітросполук, аміно- та галогенопохідних, ряд органічних пероксидів, органічних кислот тощо. Кількість таких сполук безперервно збільшується.

Для аналізу сумішей, що містять йони або речовини з близькими потенціалами півхвилі, застосовують методи диференційної полярографії з використанням кривих залежності dI/dE від E (рис. 11.26).

Потенціал точки, що відповідає максимуму на кривій, є потенціалом півхвилі. Її висота h пропорційна величині дифузійного струму і концентрації речовини.

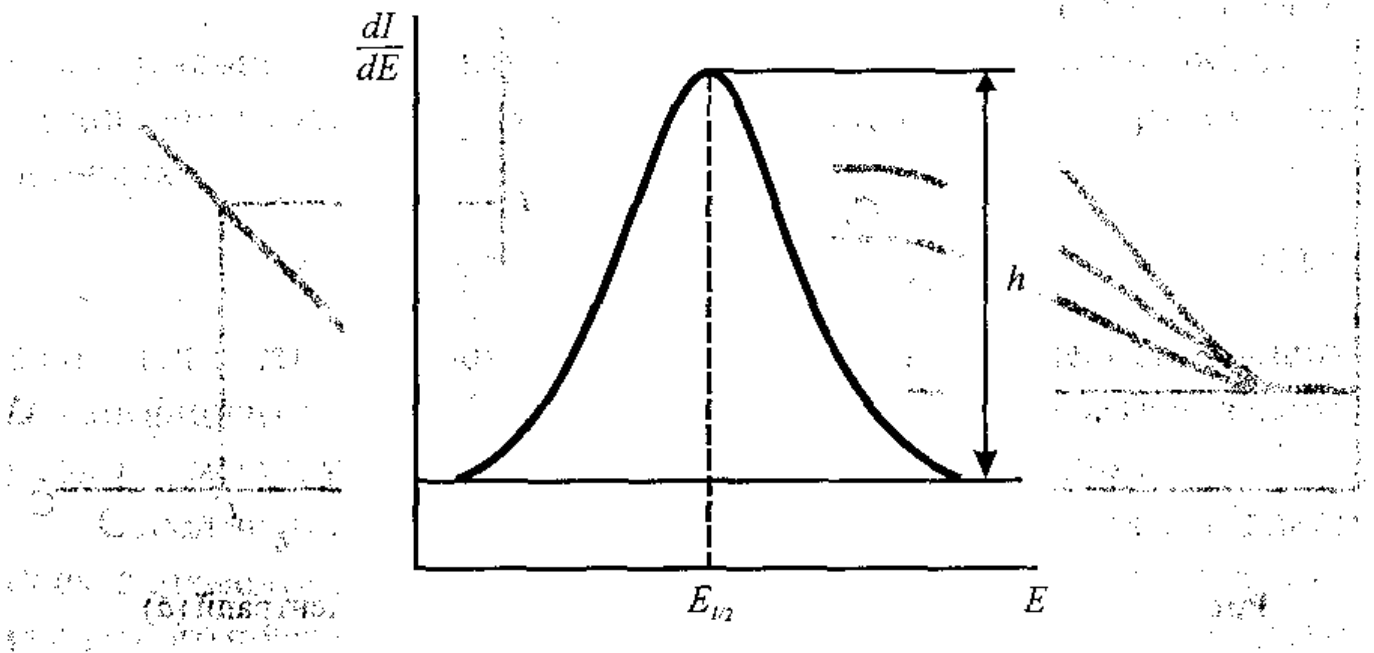


Рис.11.26. Полярограма в методі диференційної полярографії

Одержати диференційні полярограми можна шляхом графічного диференціювання звичайних полярограм, або за допомогою спеціальних електронних пристроїв, які дають змогу безпосередньо записувати диференційну криву під час полярографування.

Розвиток полярографії зумовив появу в останні роки нових методик аналізу: осцилографічної, імпульсної, векторної та інверсійної полярографії.

Полярографічний метод аналізу знайшов широке застосування у медико-біологічних дослідженнях, оскільки він надзвичайно чутливий і дає змогу працювати з дуже розбавленими розчинами та їх невеликими об'ємами. Ним можна виявити наявність тієї чи іншої речовини у препараті, наприклад, вітамінів, гормонів, амінокислот тощо і визначити їх масову частку. Метод дає можливість вивчати окисно-відновні характеристики різних систем, кінетику швидких та повільних реакцій, досліджувати залежність реакційної здатності біологічно-активних речовин від їх хімічної структури.

Полярографію широко застосовують для дослідження обміну кисню в процесах фотосинтезу та дихання, а також як додатковий метод діагностики ракових захворювань.

11.3.5. Амперометричне титрування

Амперометричне титрування є одним з різновидів кількісного полярографічного аналізу. Він ґрунтується на одержанні графічної залежності величини дифузійного струму I_d від концентрації визначуваної речовини за сталого потенціалу. Його величина береться трохи більшою, ніж потенціал півхвилі $E_{1/2}$ аналізованої сполуки.

Метод амперометричного титрування має ряд переваг перед класичною полярографією, а саме:

- дозволяє визначати полярографічно неактивні сполуки;
- не потребує вимірювання висоти хвилі;
- у ряді випадків немає необхідності видаляти з досліджуваного розчину кисень.

Визначенню не заважають йони стороннього електроліту, якщо вони не відновлюються (окиснюються) при тому значенні потенціалу електроду, при якому проводять аналіз. Для амперометричного титрування використовують будь-які полярографи або спеціальні прилади.

За даними титрування будують графік залежності величини дифузійного струму I_d від об'єму доданого реактанту V (рис. 11.27). Відрізок AB (рис. 11.27, *a*) відповідає зменшенню величини дифузійного струму внаслідок зменшення концентрації досліджуваного розчину в результаті додавання реактанту. Точка B – точка еквівалентності, яку знаходять за перетином ліній AB та BC , відрізок DVe – об'єм реактанту, витрачений на титрування.

У всіх випадках амперометричного титрування досліджувана речовина, взаємодіючи з титрантом, виходить зі сфери реакції внаслідок утворення малорозчинної чи малодисоційованої сполуки або за рахунок окисно-відновного процесу.

Залежно від характеру реакції, що відбувається під час титрування, а також від того, яка речовина окиснюється (відновлюється) на електроді, криві амперометричного титрування поділяють на три основні типи.

Перший тип спостерігається тоді, коли речовина, що знаходиться в досліджуваному розчині, за заданим потенціалом електрода відновлюється або окиснюється, а титрант при цьому не окиснюється і не відновлюється. У такому випадку крива амперометричного титрування має вигляд, наведений на рис. 11.27, *a*. При додаванні титранту вели-

чина дифузійного струму зменшується (ділянка AB) і після досягнення точки еквівалентності (B) практично не змінюється (лінія BC). Наприклад, при титруванні іонів Pb^{2+} сульфат-іонами, дифузійний струм плюмбуму зменшується внаслідок випадання осаду плюмбум сульфату. Як тільки буде додана еквівалентна кількість реактанту, дифузійний струм плюмбуму перестане зменшуватись і при подальшому додаванні реактанту він майже не змінюється.

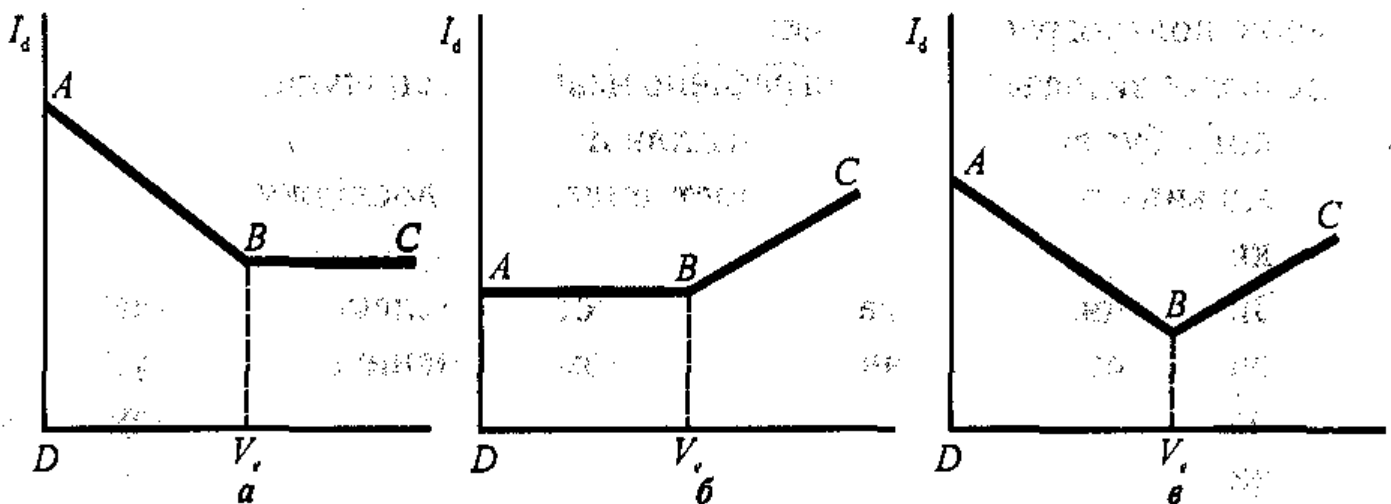


Рис. 11.27. Криві амперометричного титрування:

a – на електроді йде відновлення тільки досліджуваної речовини;

б – на електроді відновлюється тільки реактант; *в* – на електроді відбувається окиснення (відновлення) досліджуваної речовини і реактанту

Другий тип кривої характерний для такого процесу титрування, коли досліджувана речовина за заданою величиною потенціалу не відновлюється і не окиснюється, тобто не дає дифузійного струму; при цьому значенні потенціалу відновлюється (окиснюється) тільки речовина, що використовується як титрант. У цьому випадку струм до точки еквівалентності дорівнюватиме нулю або матиме мінімальне постійне значення, що дорівнює залишковому струму. Після досягнення точки еквівалентності виникає дифузійний струм, унаслідок появи надлишку титранту в розчині. Криві титрування у цьому випадку мають вигляд, показаний на рис. 11.27, б. Наприклад, при титруванні іонів Ba^{2+} йонами CrO_4^{2-} , дифузійний струм хромату невеликий, оскільки його концентрація незначна. Після досягнення точки еквівалентності надлишкова концентрація хромату в розчині викликає різке збільшення дифузійного струму.

Третій тип кривої реалізується тоді, коли обидві речовини (досліджувана і титрант) відновлюються або окиснюються, даючи дифузійний струм (рис. 11.27, в). У процесі титрування дифузійний струм спочатку спадає внаслідок зменшення кількості досліджуваної речовини, у точці еквівалентності струм має мінімальне значення, після чого зростає за рахунок збільшення концентрації титранту в розчині. Криву такого типу одержують, наприклад, при титруванні йонів Pb^{2+} йонами $Cr_2O_7^{2-}$.

Контрольні запитання та завдання

1. Які дані, що характеризують розчин, можна одержати за допомогою вимірювання електричної провідності розчинів електролітів?
2. Які чинники впливають на питому електричну провідність?
3. Як можна обчислити константу йонізації слабких кислот та основ?
4. Як виміряти опір провідників другого роду?
5. Як визначити точку еквівалентності при кондуктометричному титруванні?
6. Як визначити добуток розчинності малорозчинних сполук?
7. Поясніть механізм виникнення електродного потенціалу. Від чого залежить його величина?
8. Що таке нормальний електродний потенціал і як його визначити?
9. Поясніть суть методу компенсації для вимірювання ЕРС.
10. Які елементи називають концентраційними? Виведіть формулу для розрахунку їх ЕРС.
11. Охарактеризуйте дифузійний та мембранний потенціали, їх виникнення та значення у біології та медицині.
12. Які електроди називають йонселективними? У чому полягає їх селективність?
13. Які властивості повинні мати електроди, що використовуються для вимірювання рН потенціометричним методом?
14. У чому полягає принцип потенціометричного титрування?
15. Концентрацію яких речовин можна визначити полярографічним методом аналізу?
16. Яке рівняння покладене в основу кількісної полярографії? Наведіть його.

Розділ 12

ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. АДСОРБЦІЙНА РІВНОВАГА ТА ПРОЦЕСИ НА РУХОМИХ І НЕРУХОМИХ МЕЖАХ ПОДІЛУ ФАЗ

12.1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

Поверхневі явища – це процеси, які відбуваються на межі поділу фаз у гетерогенних системах.

За агрегатним станом контактуючих фаз поверхні поділу класифікують на:

- рухомі межі поділу: рідина – газ (Р – Г), рідина – рідина (Р – Р);
- нерухомі межі поділу: тверде тіло – газ (Т – Г), тверде тіло – рідина (Т – Р), тверде тіло – тверде тіло (Т – Т).

У життєдіяльності організмів поверхневі явища мають велике значення, бо життя людини починається з дихання, яке відбувається за участю кисню. Він вбирається альвеолами легень, кількість яких досягає сотень мільйонів, а їх загальна поверхня становить $\approx 90 \text{ м}^2$, що у 50 разів перевищує поверхню тіла людини. Далі кисень зв'язується гемоглобіном і переноситься червоними кров'яними тільцями – еритроцитами, кількість яких у крові людини досягає 27 трильйонів, а поверхня становить приблизно 3200 м^2 .

Сумарна поверхня мембран усіх клітин організму людини досить велика і становить приблизно 15 тис. м^2 , частка біомембран дорівнює $3/4$ маси сухої клітини.

В організмі на поверхні поділу фаз відбуваються процеси обміну, синтезу, адсорбції, десорбції, ферментні реакції тощо, зумовлені його життєдіяльністю. Отже, дослідження фізико-хімії поверхневих явищ тісно пов'язане з вивченням цих важливих процесів у живих системах.

Далі розглянемо види поверхневих явищ, які відбуваються на рухомих і нерухомих межах поділу фаз.

12.2. ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ І ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Властивості молекул на поверхні поділу рідина – газ (рис. 12.1), відрізняються від властивостей молекул в об'ємі рідкої фази.

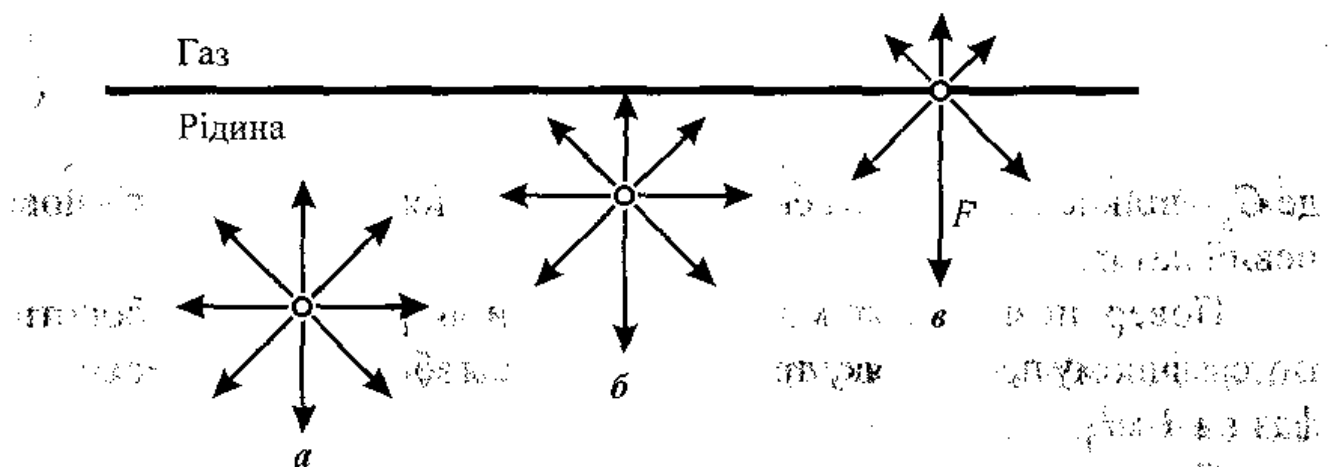


Рис. 12.1. Міжмолекулярні сили, які діють на молекули у поверхневому шарі (в) та в об'ємі рідини (а, б)

Якщо молекула знаходиться всередині рідини, вона рівномірно притягується з усіх боків такими самими за природою молекулами і силове поле міжмолекулярної взаємодії скомпенсоване (рис. 12.1, а). На молекулу, що знаходиться поблизу поверхні поділу фаз, з боку газоподібної фази діють слабші сили притягання, ніж з боку рідкої фази (рис. 12.1, б), отже положення такої молекули енергетично некомпенсоване. При попаданні молекули рідини на поверхню поділу фаз (рис. 12.1, в) нерівноваженість молекулярної взаємодії зростає. Рівнодійна сил F не дорівнює нулю і спрямована всередину рідкої фази. Це зумовлено тим, що сила

взаємодії між молекулами рідини значно більша, ніж між молекулами рідини та газу, що показано на рис. 12.1 стрілками різної довжини.

Енергетична некомпенсованість молекул на межі поділу фаз призводить до втягування тих молекул, що розташовані на поверхні, у глибину рідини. Внаслідок цього виникає сила, під дією якої поверхня рідини на межі поділу рідина – газ зменшується до мінімальних розмірів ($S \rightarrow \text{тіп}$), а молекули, що розташовані на поверхні, наближаються до молекул нижчих шарів. При цьому відстань між молекулами поверхневого шару менша, ніж між молекулами внутрішніх шарів.

Молекули, розташовані на поверхні, не повністю реалізують свою здатність до взаємодії і тому мають певний надлишок енергії, який називають *вільною поверхневою енергією* G_s . Відношення надлишку вільної поверхневої енергії Гіббса до одиниці площі поділу фаз називають *поверхневим натягом*:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad (12.1)$$

де G_s – вільна поверхнева енергія; S – поверхня поділу фаз; σ – поверхневий натяг.

Поверхневий натяг можна визначити як роботу при оборотному ізотермічному процесі, яку треба виконати для збільшення поверхні поділу фаз на 1 м^2 .

Поверхневий натяг вимірюють в одиницях сили на одиницю довжини (Н/м) або величиною енергії на одиницю площі (Дж/м²). Величину поверхневого натягу визначають достатньо простими методами: каплярного підняття, максимального тиску бульбашок повітря (метод Ребіндера), сталагмометричним, відриву кільця, втягування пластинки (метод Вільгельмі) тощо.

Кожна чиста рідина за сталої температури має певну величину поверхневого натягу, яка залежить від її природи. Вона тим більша, чим більша полярність молекул рідини, і залежить від здатності молекул утворювати водневі зв'язки. Поверхневий натяг води порівняно з поверхневим натягом інших рідин найбільший (табл. 12.1).

Таблиця 12.1.

Поверхневий натяг рідин на межі з повітрям (298 К)

Рідина	Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3$ Н/м	Рідина	Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3$ Н/м
Вода	72,75	Ацетатна кислота	27,6
Сеча	66,0	Хлороформ	27,1
Жовч	48,0	Ацетон	23,7
Плазма крові	45,4	Етанол	22,3
Бензен	28,9	Діетиловий етер	17,0

Поверхневий натяг багатьох рідин лінійно зменшується з підвищенням температури. Виходячи з цієї закономірності, Д. Менделєєв встановив, що за певної критичної температури (температури кипіння) величина поверхневого натягу дорівнює нулю.

12.3. САМОЧИННІ ПРОЦЕСИ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Неврівноваженість молекулярних сил з боку газової фази не залишається без наслідків. На межі поділу фаз відбуваються процеси, що зумовлюють самочинне зменшення поверхневої енергії. Можливість проходження таких процесів визначають за зміною вільної поверхневої енергії ΔG_s :

$$\Delta G_s \leq \sigma \Delta S + S \Delta \sigma, \quad (12.2)$$

де σ , $\Delta \sigma$ – поверхневий натяг та його зміна; S , ΔS – площа поверхні поділу фаз і її зміна. Знак “<” належить до самочинного оборотного процесу, а знак “=” до оборотного рівноважного процесу. Отже, поверхнева енергія системи залежить від поверхневого натягу та площі поверхні поділу фаз.

Схематично поверхневі явища поділяють на дві групи (табл. 12.2).

Таблиця 12.2.

Класифікація поверхневих явищ

І група		ІІ група		
Зменшення поверхні поділу фаз ΔS		Зменшення поверхневого натягу $\Delta \sigma$		
1. Утворення сферичної і гладкої рідкої поверхні	2. Утворення частинок дисперсної фази (агрегація, коагуляція, коалесценція тощо)	3. Фізико-хімічні явища (адсорбція, десорбція тощо)	4. Електричні явища	5. Теплові явища

У першій групі поверхневих явищ значення поверхневого натягу є величиною постійною, а зменшення енергії Гіббса ΔG_s зумовлено зменшенням поверхні поділу фаз ΔS . Цей процес відбувається за рахунок створення сферичної й гладкої поверхонь рідини або укрупнення частинок.

У другій групі надлишок вільної поверхневої енергії на межі поділу фаз компенсується за рахунок самочинного зменшення поверхневого натягу $\Delta \sigma$.

Самочинне зменшення поверхневого натягу відбувається під час адсорбції.

Адсорбція – це самочинний процес зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі C_s порівняно з їх концентрацією в об'ємі фази C_v , тобто на межі поділу фаз розчин – газ або розчин – розчин, який залежить від величини поверхневого натягу цих речовин. Наприклад, якщо поверхневий натяг розчинника більший від поверхневого натягу розчиненої речовини, то остання виявляє поверхневу активність, зменшуючи поверхневий натяг розчину.

Основою всього живого на землі є вода. Вона становить приблизно 66 % маси тіла людини і є розчинником в усіх біологічних системах. Тому саме стосовно води усі речовини поділяють на *поверхнево-активні* (ПАР), *поверхнево-неактивні* (ПНР) та *поверхнево-індиферентні* речовини (ПІР). Такий поділ є умовним, бо велика кількість речовин, які є поверхнево-активними у водних розчинах, є поверхнево-неактивними в інших розчинниках.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це сполуки, які адсорбуються на поверхні поділу фаз ($C_s > C_v$) і зменшують поверхне-

вий натяг води ($\sigma_{\text{розч}} < \sigma_{\text{води}}$). ПАР поділяють на *аніоноактивні*, *катионоактивні*, *неіоногенні* та *амфолітні* (амфотерні).

До *аніоноактивних* ПАР належать такі, що при дисоціації утворюють поверхнево-активний аніон, це:

- солі вищих карбонових кислот $R\text{-COO}^- \text{Na}^+$ ($C_{11} < R < C_{18}$), наприклад, натрій олеат $C_{17}H_{33}COO^- \text{Na}^+$;
- солі сульфокислот $R\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ ($R > C_{12}$) – натрій додецилбензолсульфонат $C_{12}H_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$;
- солі алкілсульфатних кислот $R\text{-O-SO}_3^- \text{Na}^+$ ($R > C_{12}$), наприклад натрій додецилсульфат $C_{12}H_{25}\text{-O-SO}_3^- \text{Na}^+$.

До *катионоактивних* ПАР належать речовини, які під час дисоціації утворюють поверхнево-активний катіон, а саме:

- солі та основи тетраалкіламонію $[R^1R^2R^3R^4N]^+X^-$ ($C_8 < R < C_{16}$), наприклад, триметилцетиламоній хлорид $[C_{16}H_{33}\text{-N(CH}_3)_3]^+Cl^-$;
- солі алкілпіридинію, наприклад, цетилпіридиній йодид.

Неіоногенні ПАР – це сполуки загальної формули $R\text{-X(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ [R – Alk; X – замісник – O, N, S або -COO- , -CONH- , $\text{-C}_6\text{H}_4\text{O-}$; $n = 8\text{--}12$] – наприклад, препарат ОП-10 ($C_8H_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{10}\text{H}$), вищі насичені спирти (цетиловий спирт $C_{16}H_{33}\text{OH}$) та аміни з довгим ланцюгом тощо.

Амфолітні ПАР виявляють як катионо-, так і аніоноактивні властивості і мають загальну формулу $O^+\text{-R-K}^-$, де: O^+ – основна група, K^- – кислотна група, $R = C_9\text{--}C_{19}$. До них відносять N-додецил- β -аланін $C_{12}H_{25}\text{-NH}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$.

Здатність поверхнево-активних речовин адсорбуватися на поверхні води визначається особливістю їх будови. Схематично будову молекули ПАР зображено на рис. 12.2.

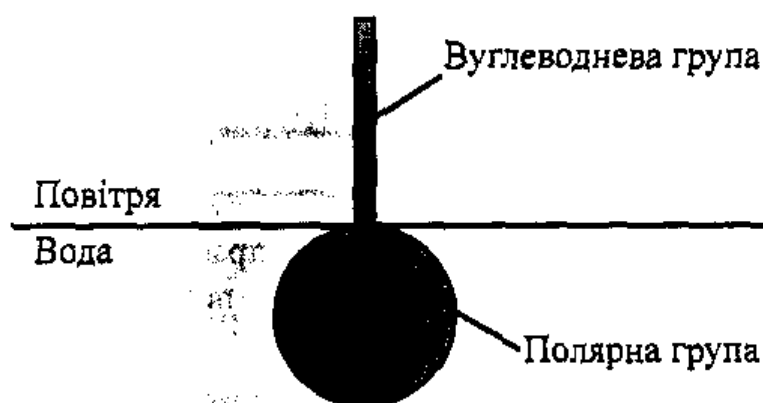


Рис. 12.2. Схема будови та орієнтація молекул ПАР на поверхні води

У молекулі ПАР розрізняють дві частини: неполярну (вуглеводневий ланцюг) та полярну (функціональну групу). Вуглеводнева частина молекули гідрофобна (відштовхує воду), а полярна група, яка має значний дипольний момент і інтенсивно взаємодіє з водою, є гідрофільною (тобто притягує воду). Молекули, що мають таку будову, називають *дифільними*. Вони здатні до взаємодії як з неполярними, так і з полярними речовинами, наприклад з водою. Найвигіднішим положенням дифільних молекул є їх розміщення на межі поділу фаз, як показано на рис. 12.2.

Поверхнево-неактивними (ПНР) називають речовини, які збільшують поверхневий натяг води ($\sigma_{\text{розч}} > \sigma_{\text{води}}$) і концентруються в об'ємі розчину ($C_s < C_v$). До поверхнево-неактивних речовин належать неорганічні кислоти, основи, солі та деякі сильно полярні органічні сполуки (гліцерин, амінокислоти тощо).

Поверхнево-індиферентними (ПІР) називають речовини, що не змінюють поверхневий натяг розчинника ($\sigma_{\text{розч}} = \sigma_{\text{води}}$). Їх поверхнева і об'ємна концентрації однакові ($C_s = C_v$). Прикладом таких речовин є сахароза та інші вуглеводи.

Три можливі випадки зміни поверхневого натягу розчинів зі збільшенням концентрації розчиненої речовини за сталої температури показані на рис. 12.3.

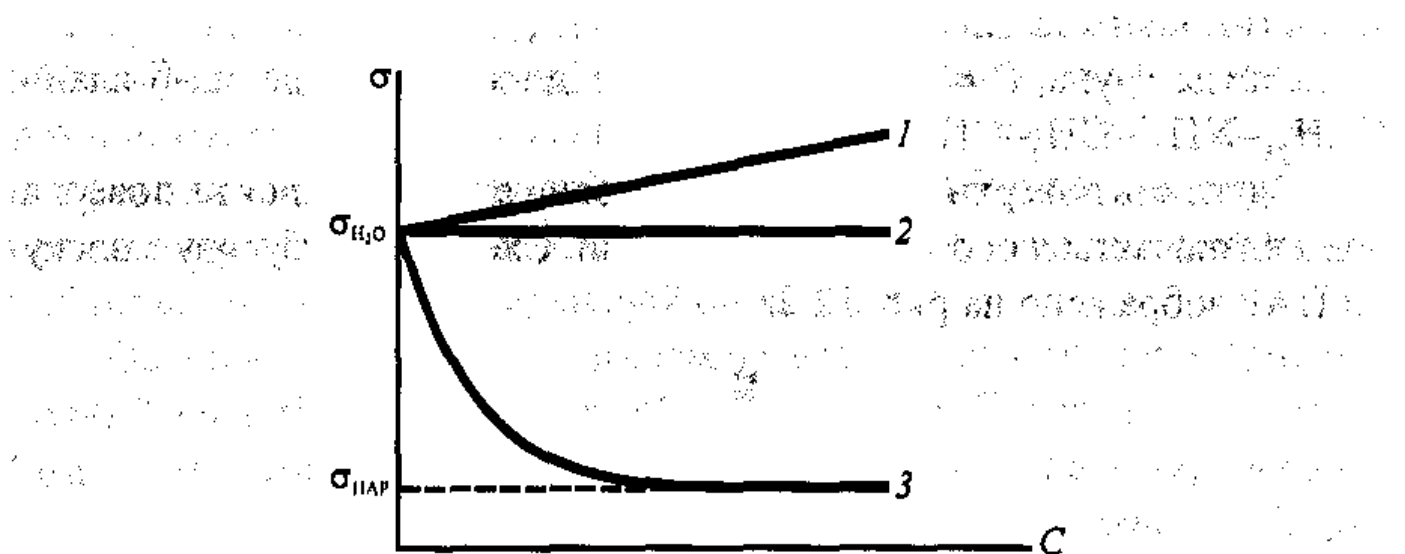


Рис. 12.3. Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів: 1 – поверхнево-неактивних, 2 – поверхнево-індиферентних, 3 – поверхнево-активних речовин

Ці графіки називають *ізотермами поверхневого натягу*. Усі вони починаються з однієї точки, яка відповідає поверхневому натягу води.

Перші порції ПАР при додаванні їх до води майже повністю розподіляються у поверхневому шарі. Поверхневий натяг води різко зменшується доти, поки він не досягне поверхневого натягу ПАР. Це означає, що поверхневий шар розчину складається тільки з молекул ПАР. Розглянемо детальніше закономірності, які спостерігаються при цьому.

12.4. НАСИЧЕНИЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНИЙ ПОВЕРХНЕВИЙ ШАР

Поверхневу плівку з одного шару молекул ПАР, що утворюється на межі між водним розчином ПАР і повітрям, органічною рідиною або твердою поверхнею, називають *моношаром*. Якщо концентрація дифільних молекул ПАР мала, то всі вони розміщуються на її поверхні, а вуглеводневі групи знаходяться на поверхні води і орієнтовані відносно неї під кутом, близьким до 10° . Така орієнтація можлива внаслідок гнучкості вуглеводневого ланцюга (рис. 12.4, в).

При малій концентрації ПАР її молекули переміщуються по поверхні у двох вимірах, на відміну від молекул звичайного газу, що переміщуються у трьох координатах. У цьому випадку між поверхневим тиском π та загальною площею S , яку займає ν моль ПАР, існує співвідношення

$$\pi S = \nu RT. \quad (12.3)$$

Це рівняння аналогічне рівнянню Менделєєва – Клапейрона для тривимірного ідеального газу:

$$pV = \nu RT, \quad (12.4)$$

тому сильно розріджену плівку ПАР називають двовимірним газом.

Основною характеристикою нерозчинних у воді моношарів ПАР є ізотерма $\pi - S$ (поверхневий тиск – площа), яка наведена на рис. 12.5.

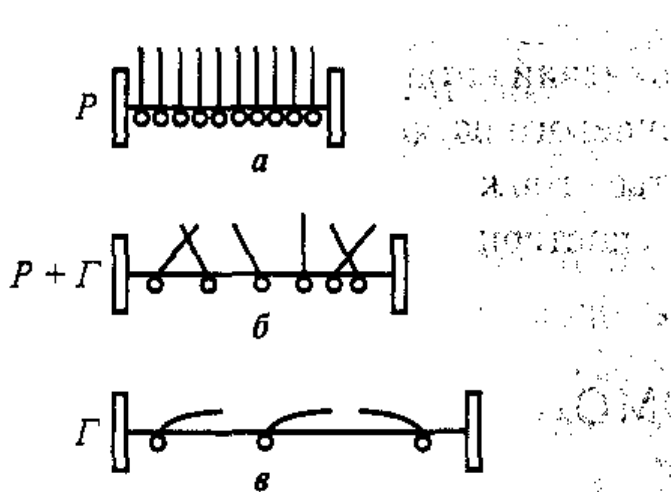


Рис. 12.4. Схема орієнтації ПАР у моношарі: Γ – газоподібна плівка; $P + \Gamma$ – часткова конденсація; P – повністю конденсована плівка

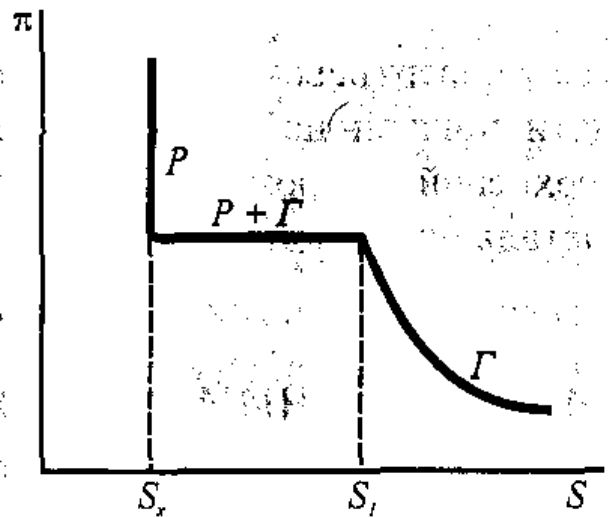


Рис. 12.5. Залежність поверхневого тиску p від загальної площі поверхні π моль ПАР

Вона дуже подібна до кривих конденсації звичайних газів у залежності $V - p$. Аналіз рівнянь (12.3) і (12.4) приводить до висновку, що ці явища подібні.

Розглянемо ізотерму стану мономолекулярного шару.

1. Якщо двовимірний газ розріджений, то відстань між молекулами велика і вони вільно рухаються; зменшення площини їх розміщення від S до S_1 зумовлює збільшення поверхневого тиску π молекул ПАР (рис. 12.5).

2. Для малолетких ПАР при $S = S_1$ (рис. 12.5, ділянка $P + \Gamma$) у двовимірному газі починається двовимірна конденсація. Вона відбувається внаслідок зростання сил міжмолекулярної взаємодії, які прагнуть об'єднати молекули.

3. Конденсація триває за постійного тиску π до досягнення такого стану, коли $S = S_x$ і весь двовимірний газ перейде у двовимірну рідину. Коли $S < S_x$, моношар виявляється практично не стисненим і тому протидіє деформації різким збільшенням поверхневого тиску π (рис. 12.5).

За величиною S_x можна обчислити площу S_0 , яку займає одна молекула ПАР у мономолекулярному шарі двовимірної рідини:

$$S_0 = \frac{S_x}{\nu N_A}, \quad (12.5)$$

де ν – число моль розчиненої речовини; N_A – стала Авогадро; νN_A – число молекул на поверхні S_x .

Як свідчать розрахункові дані, площа, яку займає одна молекула, дорівнює площі полярної групи ПАР. У гомологічному ряду жирних кислот площа, яку займає одна молекула, виявилась майже однаковою для всіх кислот ($S = 0,205 \text{ нм}^2$). Експериментальні результати підтвердили висновок про те, що у мономолекулярному поверхневому шарі вуглеводневі групи ПАР орієнтовані вертикально (рис. 12.4, а).

Розрахунки довжини молекул ПАР l свідчать, що ця величина змінюється пропорційно числу атомів Карбону. Для білкових мономолекулярних шарів $l \approx 10^{-9}$ м. Мономолекулярні шари білків використовують для вивчення перебігу ферментних реакцій, проникності мембран тощо.

12.5. БУДОВА БІОЛОГІЧНИХ МЕМБРАН

Одним із складників клітин є зовнішні (плазматичні) мембрани, які відокремлюють внутрішній вміст клітини від зовнішнього середовища. Для молекул та йонів мембрана діє як фільтр – пропускає одні частинки та затримує інші.

Мембранні структури розміщуються не тільки на периферії клітини, але й усередині її і відокремлюють ядро від оточуючої його цитоплазми. В особливих випадках утворюються й інші мембрани, наприклад, диски в зовнішньому сегменті паличок сітківки.

Структурну основу мембрани складають дифільні (амфіфільні) молекули ліпідів. Мембранні ліпіди містять довгі вуглеводневі групи, холестерин та його естери. Найчастіше амфіфільними сполуками у складі мембран є фосfolіпіди – естери гліцерофосфату (табл. 12.3). Амфіфільні молекули поділяють на одно- та дволанцюгові.

Важливою властивістю дволанцюгових амфіфільних молекул є їх здатність до утворення подвійних шарів у водних середовищах. Останні мають вигляд пластинчастих структур (рис. 12.6, б).

Таблиця 12.3

Ліпідний склад еритроцитів людини

Ліпід	Вміст, мас. %	Ліпід	Вміст, мас. %
Фосфатидна кислота	1,5	Фосфатидилсерин	8,5
Фосфатидилхолін	19,0	Сериномієлін	17,0
Фосфатидилетаноламін	18,0	Гліколіпіди	10,0
Фосфатидилінозит	1,0	Холестерин	25,0

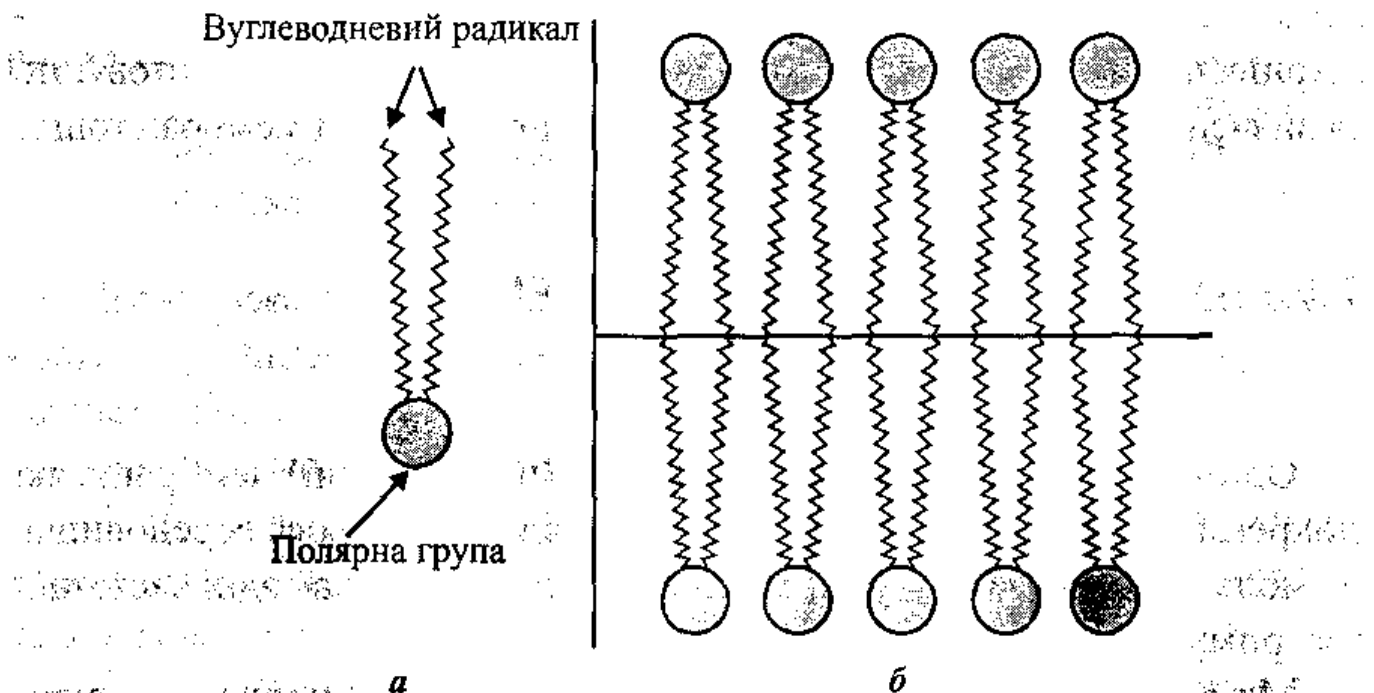


Рис. 12.6. Схематичне зображення дволанцюгової амфіфільної молекули (а) та плоского подвійного шару фосфоліпідів (б)

Дифільні молекули об'єднуються так, що їх полярні групи контактують з водою, а вуглеводневі групи збираються разом і утворюють вуглеводневу фазу. Одноланцюгові амфіфільні молекули прагнуть до утворення у водному середовищі глобулярних міцел*, а не бімолекулярних шарів.

Таким чином, тенденція до формування мембраноподібних плоских бімолекулярних шарів – це властивість виключно дволанцюгових амфіфільних молекул. Подвійний шар фосфоліпідів – основа замкнених структур (ліпосом) різних типів (див. розд. 15.3.3, рис. 15.5).

* від лат. *micra* – крихта, частинка

Усередині подвійного шару фосфоліпідів знаходяться молекули білків. Вони відіграють роль каталізаторів хімічних реакцій, що відбуваються на мембранах, та рецепторів сигналів, за допомогою яких клітина взаємодіє з навколишнім середовищем та іншими клітинами.

Молекули фосфоліпідів, на відміну від великих молекул білків, порівняно вільно переміщуються вздовж поверхні мембрани, залишаючись у межах свого шару. Мембрана має будову рідкого кристалу, що дуже важливо для її функціонування. При переході мембрани з рідкокристалічного стану в упорядкований її робота гальмується. У таких випадках спостерігається розвиток патологічних процесів в організмі – атеросклероз, утворення жовчних каменів тощо.

12.6. РІВНЯННЯ АДСОРБЦІЇ ГІББСА ТА ЙОГО АНАЛІЗ

Американський фізико-хімік Дж. У. Гіббс (1878) з'ясував, що розподіл молекул розчиненої речовини у розчині відбувається так, щоб при цьому досягалось максимальне зменшення поверхневого натягу. Він визначив надлишок розчиненої речовини Γ у молях, який нагромаджується на 1 м^2 поверхневого шару завтовшки в кілька молекул, порівняно з кількістю розчиненої речовини в такому самому об'ємі у глибині рідини. Використовуючи закони ідеальних газів, Гіббс вивів рівняння для визначення величини адсорбції на межі поділу фаз рідина – газ без урахування будь-якого зв'язку з механізмом процесу адсорбції, яке справджується тільки для істинних розчинів:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (12.6)$$

де Γ – величина адсорбції розчиненої речовини, моль/м²; C – загальна концентрація розчину, моль/м³; R – газова стала; T – абсолютна температура, К ; $\pm \frac{d\sigma}{dc}$ – поверхнева активність.

Похідна $\frac{d\sigma}{dc}$ є кількісною мірою здатності ПАР зменшувати поверхневий натяг на межі поділу фаз. Її позначають g і називають *поверхневою активністю*. В одиницях СІ величину g вимірюють у Дж·м/моль або Н·м²/моль. Вона показує зменшення поверхневого натягу розчину при зміні концентрації ПАР на одиницю і характеризує адсорбційну здатність речовини.

Рівняння Гіббса є математичним обґрунтуванням загального правила: *речовина, яка зменшує поверхневий натяг, концентрується у поверхневому шарі.*

Якщо поверхневий натяг із збільшенням концентрації розчиненої речовини зменшується, то $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ і адсорбція буде *позитивною* ($\Gamma > 0$), що має місце у випадку адсорбції ПАР.

Коли $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, тобто поверхневий натяг із зростанням концентрації розчинної речовини (ПНР) збільшується, то таку адсорбцію називають *негативною* ($\Gamma < 0$).

Адсорбція і поверхневий натяг мають велике значення у процесі обміну речовин у живих системах. Поверхневий натяг біологічних рідин значно менший, ніж води, внаслідок наявності в них поверхнево-активних речовин. Так, поверхневий натяг сироватки крові людини становить $(40-47) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Оскільки ПАР здатні концентруватись біля стінок судин і клітинних мембран, вони підвищують їх проникність і поліпшують обмінні процеси. Відомо особливий вид біологічно-активних ПАР, так званих *сурфактантів*, що знаходяться в легенях. Їх головним компонентом є дипальмітилфосфатидилхолін (ДПФХ). Сурфактанти починають синтезуватись організмом у кінці внутрішньоутробного періоду. Їх головні функції – збереження розмірів і форми альвеол; гістерезис легень; періодичне виключення частини альвеол із процесу дихання та їх очищення; збереження сухості поверхні альвеол та участь у здійсненні першого вдиху.

Для визначення величини адсорбції необхідно побудувати ізотерму поверхневого натягу (рис. 12.7, крива б), знайти тангенс кута нахилу α дотичної до точки d на ізотермі поверхневого натягу, що відповідає концентрації C_d , і одержану величину підставити в рівняння Гіббса (12.6) замість поверхневої активності:

$$\Gamma = -\frac{C_a}{RT} \operatorname{tg} \alpha. \quad (12.7)$$

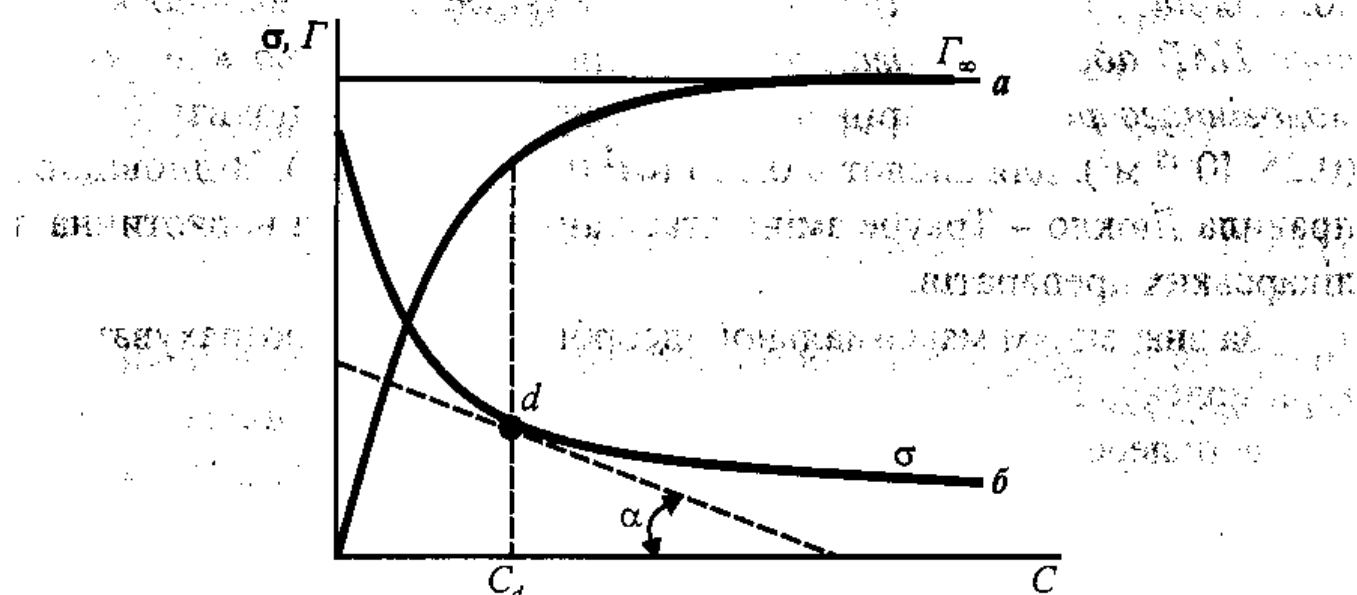


Рис. 12.7. Залежність поверхневого натягу σ та адсорбції Γ від концентрації розчину ПАР

Аналіз ізотерми адсорбції Гіббса $\Gamma = f(C)$ (рис. 12.7, крива *a*) для ПАР свідчить, що за малих концентрацій адсорбція пропорційна концентрації, за високих – досягає свого граничного значення Γ_{∞} і потім не змінюється. Величина Γ_{∞} є сталою для всіх членів гомологічного ряду.

12.7. ПРАВИЛО ДЮКЛО – ТРАУБЕ.

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ МОЛЕКУЛ ПАР

Поверхнева активність дифільних молекул залежить від довжини вуглеводневої групи. Вчені П. Дюкло та І. Траубе сформулювали таке правило: *поверхнева активність жирних кислот, спиртів та інших дифільних сполук у водних розчинах однакової концентрації зі збільшенням довжини вуглеводневої групи на одну групу $-\text{CH}_2-$ збільшується у 3–3,5 рази, тобто*

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \beta \approx 3-3,5, \quad (12.8)$$

де g – поверхнева активність; n – число груп CH_2 ; β – коефіцієнт Траубе.

Правило Дюкло – Траубе найбільш точно виконується за низьких концентрацій розчинених речовин. Із нього випливає важливий висновок: *площа, яка припадає на одну молекулу максимального насиченого ПАР адсорбційного шару, залишається сталою в межах гомологічного ряду*. Наприклад, для спиртів вона становить $0,25 \text{ нм}^2$ ($0,25 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$), для кислот – $0,205 \text{ нм}^2$ ($0,205 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$). Відповідно до правила Дюкло – Траубе змінюється анальгезійна та наркотична дія лікарських препаратів.

За значенням максимальної адсорбції Γ_∞ можна розрахувати розміри молекул ПАР:

а) поперечний переріз полярної групи (площу):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \quad (12.9)$$

де S_0 – площа поверхні, яку займає одна молекула; N_A – стала Авогадро; Γ_∞ – число моль ПАР у моношарі при граничній адсорбції;

б) довжину молекули:

$$l = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}, \quad (12.10)$$

де Γ_∞ – число моль ПАР у моношарі за граничної адсорбції; M – молярна маса; ρ – густина ПАР.

12.8. АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ТВЕРДЕ ТІЛО - ГАЗ

До нерухомих меж поділу фаз належать межі поділу між твердим тілом і газом та твердим тілом і розчином. Усі випадки поглинання газів і випарів твердими тілами називають *сорбцією*. Якщо цей процес відбувається тільки на поверхні, то його називають *адсорбцією*, а коли речови-

на, яка поглинається поверхнею, дифундує усередину поглинаючої речовини і розподіляється по її об'єму, то таке явище називають *абсорбцією*.

Тверде тіло, на поверхні якого відбувається адсорбція, прийнято називати *адсорбентом*, а речовину, яка адсорбується, – *адсорбатом*.

Величину адсорбції визначають співвідношенням числа молекул n адсорбату до одиниці площі поверхні S (м²), або маси m (кг) адсорбенту:

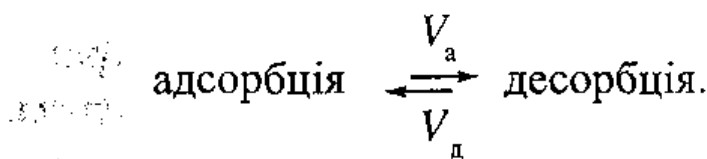
$$\Gamma = \frac{n}{S}, [\text{моль/м}^2]; \Gamma = \frac{n}{m}, [\text{моль/кг}]. \quad (12.11)$$

Рівняння Гіббса (12.6), яке використовують для розрахунку адсорбції ПАР на межі поділу розчин – газ, дає змогу визначити поверхневий натяг і на межі адсорбент – адсорбат при адсорбції газів:

$$d\sigma = \Gamma RT \frac{dp}{p}, \quad (12.12)$$

де p – рівноважний тиск газу.

Внаслідок адсорбції відбувається самочинне зменшення поверхневого натягу адсорбенту на величину $\Delta\sigma$ до встановлення рівноваги між швидкостями прямого процесу (адсорбції) і зворотного, який називають *десорбцією*:



Десорбція – це видалення адсорбованих молекул з поверхні адсорбенту. Швидкість адсорбції з часом зменшується, а швидкість десорбції збільшується.

Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють два види адсорбції: *фізичну* та *хімічну*. Хімічну адсорбцію називають також *хемосорбцією*.

Фізична адсорбція зумовлена дією силових полів поверхневих молекул адсорбенту, при цьому молекули адсорбату не втрачають своєї індивідуальності. Цей процес відбувається тільки на певних ділянках адсорбенту (адсорбційних центрах) – виступах, вузлах кристалічних ґраток, які мають надлишкову поверхневу енергію.

Фізична адсорбція характеризується такими чинниками: швидкою оборотністю процесів адсорбція – десорбція, відсутністю стехіометричних співвідношень при визначенні адсорбції, зменшенням адсорбції при підвищенні температури.

Хімічна адсорбція зумовлена взаємодіями між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбату. На поверхні адсорбенту утворюються хімічні сполуки і окремі молекули втрачають свою індивідуальність. Хемосорбція характеризується необоротністю, тепловим ефектом близьким до енергії утворення хімічних зв'язків (40–120 кДж/моль), збільшенням адсорбції за підвищення температури (на відміну від фізичної адсорбції).

На адсорбцію газів на нерухомій поверхні поділу фаз впливають такі чинники:

1. *Тиск газу p над поверхнею твердого адсорбенту.* Залежність адсорбції газу від тиску виражається ізотермою адсорбції (рис. 12.8). Адсорбція досягає максимального граничного значення, коли вся поверхня адсорбційних центрів буде зайнята молекулами адсорбату і утвориться насичений мономолекулярний шар.

2. *Температура.* З підвищенням температури відбувається зменшення фізичної і збільшення хімічної адсорбції.

3. *Природа газу.* Газ тим краще адсорбується, чим легше він зріджується і чим вища його критична температура.

4. *Природа адсорбенту і його питома поверхня.* Питому поверхню адсорбенту $S_{\text{пит}}$ виражають відношенням поверхні поділу фаз S до одиниці маси дисперсної фази m :

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{m}, \quad [\text{м}^2/\text{кг}]. \quad (12.13)$$

У поруватих адсорбентах $S_{\text{пит}}$ зростає як внаслідок збільшення дисперсності, так і за рахунок площі пор. Наприклад, при однаковому розмірі частинок непоруватої речовини – цукрової пудри, та поруватої – активованого вугілля, питома поверхня першої становить $S_{\text{пит}} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$, а другої – $5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, тобто у поруватого адсорбенту питома поверхня більша в тисячу разів. Поверхня поділу фаз однієї таблетки активовано-

го вугілля (0,25 г) досягає 125 м^2 , тому його використовують у медичній практиці як ефективний препарат для дезінтоксикації організму.

Процес конденсації пари у вигляді рідкої фази в капілярах (або порах) поруватого сорбенту називають *капілярною конденсацією*.

12.9. РІВНЯННЯ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА

Адсорбція газу на твердій поверхні є найпростішим випадком адсорбції. Теорію цього процесу (мономолекулярної адсорбції) запропонував американський вчений І. Ленгмюр. Головні положення цієї теорії такі:

1) адсорбція має локалізований характер, тобто молекули адсорбату не можуть переміщуватися по поверхні адсорбенту, вони зв'язані з молекулами адсорбенту силами, близькими до сил хімічних зв'язків;

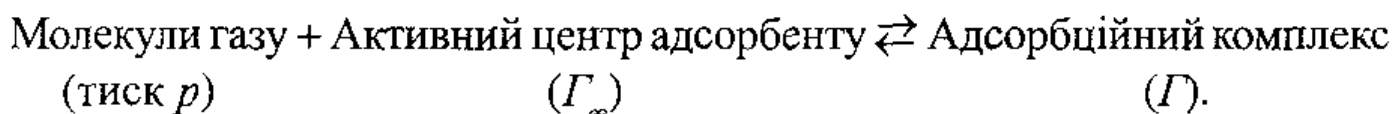
2) адсорбція молекул адсорбату відбувається на *активних (адсорбційних) центрах*. Це дефекти кристалічної ґратки, біля яких утворюються особливо інтенсивні силові поля. Кожен такий центр адсорбує лише одну молекулу адсорбату, тому на поверхні адсорбенту утворюється лише мономолекулярний шар адсорбату;

3) встановлення адсорбційної рівноваги – це результат конкуренції сил притягання молекул адсорбату до адсорбенту та теплового руху молекул. Коли швидкість цих двох протилежних процесів зрівняється, настає стан динамічної рівноваги, внаслідок якої розподіл молекул газу між поверхнею і об'ємом залишається сталим. Адсорбовані молекули постійно десорбуються і перебувають в адсорбованому стані в середньому одну мільйонну частку секунди. Тобто за 1 с. адсорбційний шар мільйон разів оновлюється розкладається і замінюється новим.

Якщо Дж. Гіббс вивів рівняння ізотерми адсорбції без будь-якого зв'язку з механізмом адсорбції, то І. Ленгмюр одержав рівняння, виходячи саме з механізму адсорбції. Він уявляв, що молекули газу постійно наштовхуються і відстрибують від поверхні кристалу, тобто в процесі адсорбції встановлюється динамічна рівновага між швидкостями адсорбції та десорбції. Підвищення тиску газу збільшує кількість ударів молекул газу об поверхню, що збільшує адсорбцію. Водночас при підви-

щенні температури зростає інтенсивність теплового руху молекул, що зменшує адсорбцію. Таким чином, кількість адсорбованої речовини Γ залежить від тиску газу і температури. Оскільки ця залежність досить складна, найчастіше досліджують залежність адсорбції від тиску за сталої температури (ізотерму адсорбції).

Уявимо локалізовану адсорбцію як реакцію між молекулами газу та активними центрами адсорбенту, внаслідок якої утворюється адсорбційний комплекс:



Якщо загальне число активних центрів дорівнює Γ_∞ , а з них Γ вже зайнято (тобто утворився адсорбційний комплекс Γ), то кількість вільних центрів буде дорівнювати різниці між загальною кількістю активних центрів Γ_∞ та зайнятими центрами Γ . Швидкість адсорбції молекул $V_{\text{адс}}$ пропорційна тиску p і кількості вільних центрів $\Gamma_\infty - \Gamma$.

$$V_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} (\Gamma_\infty - \Gamma)p, \quad (12.14)$$

де $k_{\text{адс}}$ – константа пропорційності.

Швидкість десорбції пропорційна числу зв'язаних в адсорбційний комплекс молекул

$$V_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \Gamma, \quad (12.15)$$

де $k_{\text{дес}}$ – коефіцієнт пропорційності. При адсорбційній рівновазі $V_{\text{адс}} = V_{\text{дес}}$, тобто:

$$k_{\text{адс}} (\Gamma_\infty - \Gamma)p = k_{\text{дес}} \Gamma,$$

$$\text{звідки } \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{k_{\text{адс}} p}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} p}; \quad \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{дес}}}{k_{\text{адс}} p}}$$

а при $\frac{k_{\text{дес}}}{k_{\text{адс}}} = K$ одержимо $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{p}{K+p}$, або

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{p}{K+p}. \quad (12.16)$$

Рівняння (12.16) називають рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра. Його можна застосовувати і до мономолекулярної адсорбції із розчинів. Якщо молекули розчиненої речовини адсорбуються на поверхні адсорбенту, а їх концентрація дорівнює C , то

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C} \quad (12.17)$$

Аналіз рівняння Ленгмюра показує, що у випадку малих значень тиску p (або концентрації C), $p \ll K$ і одержимо $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{K} p$. Як видно з цього рівняння, поверхнева концентрація молекул газу Γ прямо пропорційна тиску p (рис. 12.8, ділянка I).

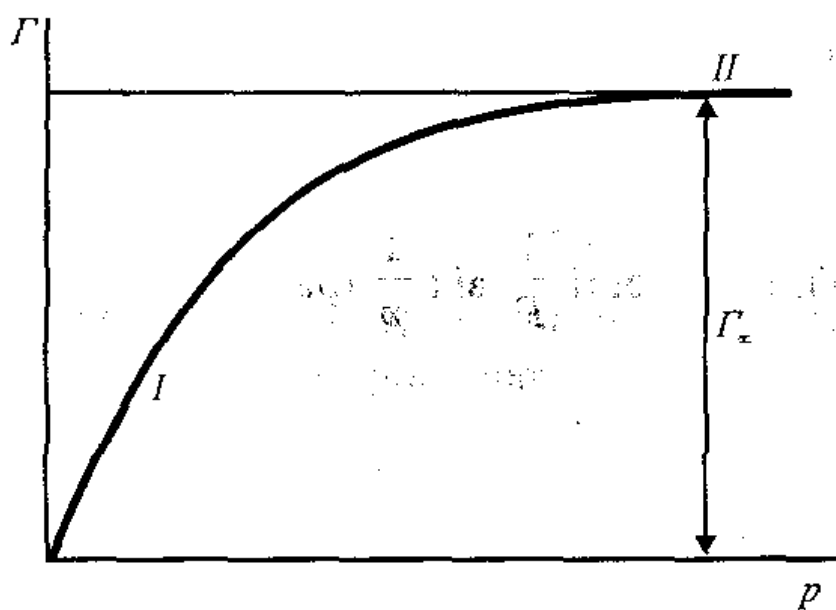


Рис. 12.8. Загальний вигляд ізотерми Ленгмюра

У випадку високого значення тиску $p \gg K$ одержимо $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, тобто кількість адсорбованих молекул дорівнює числу активних центрів, адсорбція досягає граничного значення Γ_{∞} і далі не змінюється (рис. 12.8, ділянка II).

Адсорбційний мономолекулярний шар на поверхні поділу рідина – газ, як і нерозчинний мономолекулярний шар на поверхні поділу тверде тіло – газ, називають *частоколом Ленгмюра*.

Стала Γ_{∞} відображає граничну адсорбцію для гомологічного ряду органічних сполук, коли адсорбція ПАР відбувається на межі поділу рідина – газ.

на – газ. У випадку адсорбції газу на поверхні твердого тіла (без капілярної конденсації) можна визначити питому поверхню адсорбенту $S_{\text{пит}}$, якщо знати площу S_0 однієї молекули адсорбату:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Gamma_{\infty}}{S_0 N_A}, \quad (12.18)$$

де N_A – стала Авогадро, Γ_{∞} – гранична адсорбція; S_0 – площа однієї молекули адсорбату.

Константа $K = k_{\text{дес}} / k_{\text{адс}}$ відображає спорідненість молекул газу і адсорбенту. Чим менше значення K , тим за нижчого тиску виконується умова $p \ll K$ та досягається насичення поверхні.

Для експериментального визначення Γ_{∞} і K рівняння Ленгмюра перетворюють у рівняння прямої

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \frac{1}{p} \quad (12.19)$$

і будують графік залежності $\frac{1}{\Gamma}$ від $\frac{1}{p}$ (рис. 12.9).

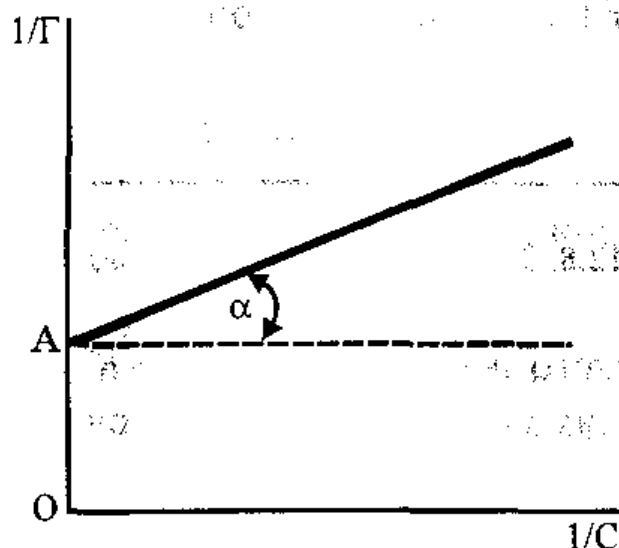


Рис. 12.9. Графічне визначення констант ізотерми адсорбції Ленгмюра

Тангенс кута нахилу прямої α дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$, а відрізок OA на осі ординат дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

12.10. ПОЛІМОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ

Основні положення теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра дещо спрощують дійсну картину адсорбції, бо насправді адсорбція не обмежується утворенням мономолекулярного шару. Коли поверхня адсорбенту насичена, то можна розглядати щільний адсорбційний моношар як продовження адсорбенту. Тобто на першому компактному шарі молекул адсорбату відбувається утворення другого шару молекул, які, у свою чергу, будуть адсорбувати третій шар тощо. Таким чином, адсорбційну фазу можна уявити як сукупність адсорбційних комплексів, пов'язаних з поверхнею адсорбенту. С. Брунауер, П. Еммет і Е. Теллер застосовували рівняння ізотерми Ленгмюра до всіх шарів адсорбату і вивели рівняння ізотерми *полімолекулярної адсорбції*, яке має такий вигляд:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C p / p_0}{(1 - p / p_0)[1 + (C - 1)p / p_0]} \quad (12.20)$$

Ізотерма полімолекулярної адсорбції, яка одержала назву БЕТ (за першими літерами прізвищ авторів) зображена на рис. 12.10.

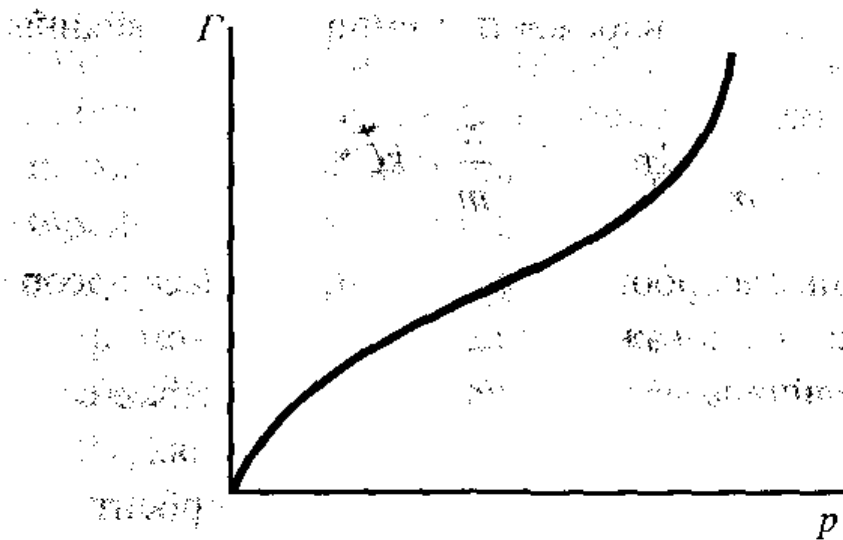


Рис. 12.10. Ізотерма адсорбції БЕТ

На відміну від ізотерми Ленгмюра, ця крива, починаючи від точки перегину, круто підіймається вгору. Такий вигляд ізотерми свідчить про

те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується і досягає майже нескінченного значення.

Різка збільшення адсорбції вказує на те, що випари починають конденсуватися на адсорбенті, як звичайна рідина. За допомогою рівняння та ізотерми БЕТ визначають повну адсорбуючу поверхню адсорбенту S . Наприклад, адсорбуюча поверхня активованого вугілля, розрахованого за рівнянням БЕТ, становить $1 \cdot 10^6$ м²/кг.

12.11. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ ФРЕЙНДЛІХА

Ізотерму адсорбції Фрейндліха застосовують частіше, ніж інші ізотерми, хоча вона і має емпіричний характер.

Для виведення рівняння ізотерми Г. Фрейндліх припустив, що кількість адсорбованого газу або твердої речовини, яка припадає на 1 г адсорбенту, пропорційна рівноважному тиску (для газу) або рівноважній концентрації (для твердої речовини). Інакше кажучи, чим вищий тиск або концентрація розчиненої речовини, тим більша кількість речовини адсорбується на поверхні адсорбенту, але пропорційність має не прямий, а експоненціальний характер, що виражається емпіричним рівнянням:

$$\frac{x}{m} = kp^n, \text{ або } \frac{x}{m} = kC^n, \quad (12.21)$$

де x – кількість молів адсорбованої речовини; m – маса адсорбенту; p – рівноважний тиск; c – рівноважна концентрація; $1/n$ – емпіричний показник степеня (його величина лежить у межах $0,1 \div 0,5$) і характеризує ступінь наближення ізотерми до прямої; k – питома адсорбція.

Константи $1/n$ та k залежать від природи адсорбенту та адсорбату. Для їх визначення рівняння Фрейндліха перетворюють логарифмуванням у лінійну форму:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C. \quad (12.22)$$

Експериментально визначають величину адсорбції $\Gamma = \frac{x}{m}$ за різних рівноважних тисків p або концентрацій C і будують ізотерму адсорбції у координатах $\lg \frac{x}{m} - \lg p$. Константи k і $1/n$ знаходять за графіком (рис. 12.11, б), де відрізок OA дорівнює $\lg k$, а $\text{tg} \alpha$ – константі $1/n$.

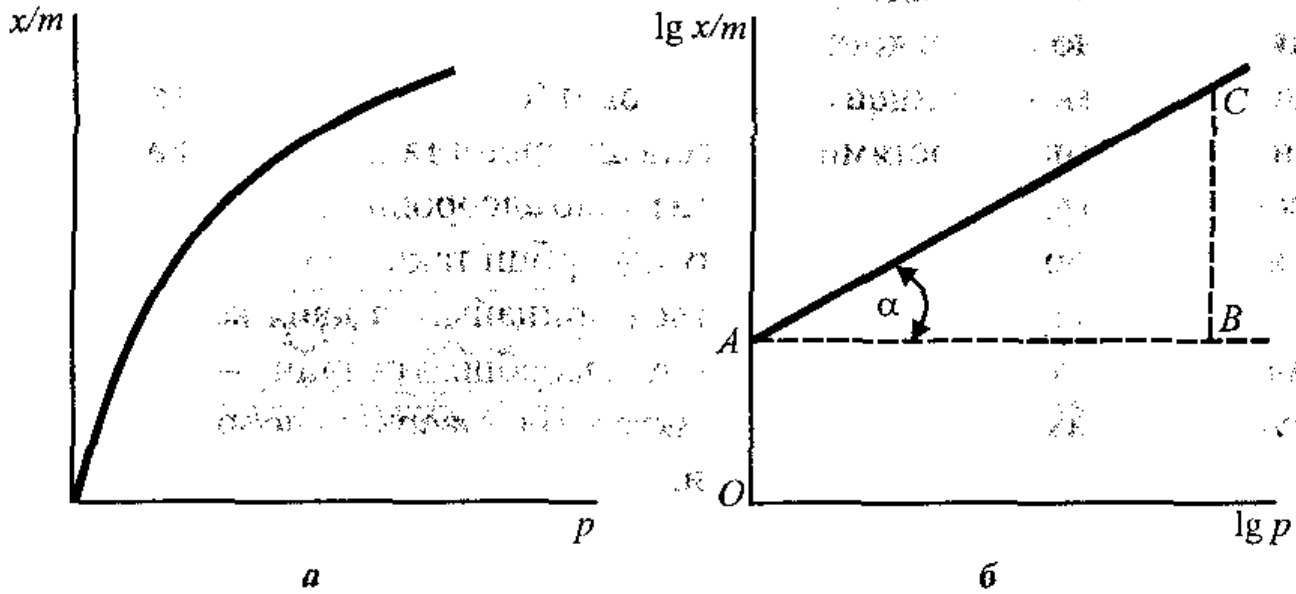


Рис. 12.11. Ізотерма адсорбції (а) та визначення констант рівняння Фрейндліха (б)

Зазначимо: якщо рівняння Ленгмюра описує ізотерму адсорбції в ділянці усіх значень тиску, то рівняння Фрейндліха справджується лише при середніх значеннях тиску. Якщо значення тиску малі, адсорбція зростає прямо пропорційно тиску, тому результати, одержані з рівняння Фрейндліха, будуть занижені. При високих значеннях тиску величина адсорбції не залежить від його величини, тому результати, одержані за рівнянням Фрейндліха, будуть завищені.

12.12. АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ТВЕРДЕ ТІЛО - РОЗЧИН

Адсорбція з розчинів на твердих адсорбентах має велике практичне значення. Її широко застосовують у медичній практиці для очищення організму від чужорідних речовин (отрут, токсинів, великих доз сильнодіючих лікарських препаратів), очищення питної та стічних вод тощо.

Перші досліді адсорбції з розчинів були виконані російським вченим Т. Ловіцем.

Ізотерми адсорбції речовин із розчинів подібні до ізотерм адсорбції газів. Для розбавлених розчинів вони досить добре описуються рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха.

Щоб обчислити адсорбцію за цими рівняннями, необхідно знати величину рівноважної концентрації розчиненої речовини. *Рівноважна концентрація* – це концентрація речовини у розчині при встановленні рівноваги між швидкостями процесів адсорбції та десорбції. Разом з тим адсорбція з розчинів, порівняно з газовою адсорбцією, – значно складніше явище. Особливості цього виду адсорбції такі:

1. Оскільки розчин складається принаймні з двох компонентів – розчинника і розчиненої речовини, то адсорбція з розчину – це адсорбція із суміші, і вона має змішаний характер. На поверхні адсорбенту, поряд з адсорбцією розчиненої речовини, відбувається адсорбція розчинника, тобто молекули розчинника конкурують з молекулами розчиненої речовини за адсорбційні центри на поверхні твердого тіла. Тому можливі два види адсорбції з розчинів: *додатна*, коли молекули розчиненої речовини адсорбуються краще за молекули розчинника, і *від'ємна*, коли молекули розчинника адсорбуються краще за молекули розчиненої речовини.

2. Адсорбція з розчинів відбувається повільніше від адсорбції газів. Для прискорення встановлення адсорбційної рівноваги систему перемішують.

3. З підвищенням температури розчину адсорбція зменшується. Таким чином, на адсорбцію з розчинів впливають природа розчиненої речовини, розчинника та адсорбенту.

Оскільки розчинена речовина може знаходитись у розчині у вигляді молекул або йонів, то залежно від того, що адсорбується на твердому адсорбенті, адсорбцію поділяють на *молекулярну* та *йонну*.

12.12.1. Молекулярна адсорбція

Для молекулярної адсорбції характерні такі закономірності.

Перша полягає у тому, що ефективність адсорбенту за конкретних умов визначається його полярністю. Академік П. Ребіндер сформулю-

вав **правило вирівнювання полярності**: процес адсорбції відбувається у бік вирівнювання полярностей фаз, причому чим більша різниця полярностей, тим швидше відбувається цей процес. Мірою полярності речовини є її діелектрична проникність ϵ .

Явище адсорбції ПАР на межі рідина – газ відбувається на межі поділу розчин ПАР – тверде тіло. Особливість цього процесу полягає в орієнтації адсорбційного шару молекул ПАР, яка відбувається саме за правилом вирівнювання полярностей Ребіндера. Пояснимо це правило за допомогою рис. 12.12.

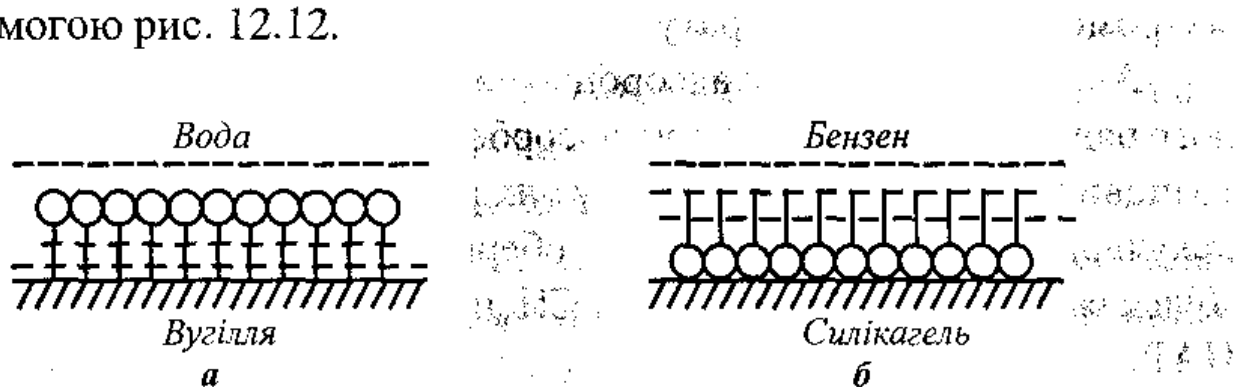


Рис. 12.12. Орієнтація молекул ПАР на межі поділу фаз: вугілля – вода (а) та силікагель – бензен (б)

На межі поділу неполярного твердого тіла, наприклад, активованого вугілля ($\epsilon = 1$) з полярною рідиною – водою ($\epsilon = 81$), адсорбційний шар розчиненої ПАР (ацетатної кислоти $\epsilon = 6$, аніліну $\epsilon = 7$, бутанолу $\epsilon = 18$ тощо) буде орієнтований гідрофільною частиною у бік рідини (рис. 12.12, а).

Таким чином, неполярний адсорбент покривається полярною частиною адсорбційного шару. Відбувається зміна полярностей фаз: з неполярно-полярної межа поділу стає полярно-полярною.

Вирівнювання полярностей фаз відбувається і на межі поділу полярної поверхні (глини, силікагелю, крейди) з розчином ПАР у неполярній рідині, зокрема бензені (рис. 12.12, б). У цьому випадку межа поділу фаз між полярним твердим тілом і бензеном замінюється на межу між неполярним адсорбційним шаром на твердому тілі та неполярною рідиною.

Отже, за допомогою ПАР можна регулювати орієнтацію адсорбційного шару і змінювати властивості поверхні поділу фаз.

Друга закономірність пов'язана з виконанням правила Дюкло – Траубе при адсорбції з розчинів. Адсорбція представників гомологічного ряду ПАР на гідрофобних адсорбентах з водних розчинів збільшується зі зростанням довжини їх вуглеводневої групи: $\text{HCOOH} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} < \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} < \text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$. Наприклад, у ферментному процесі гідролізу пептонів пепсином, продукти реакції мають меншу поверхневу активність, ніж вихідні речовини, тому вони заміщуються на поверхні ферменту все новими і новими макромолекулами субстрату.

Але якщо розглядати адсорбцію окремих представників гомологічного ряду ПАР на гідрофільних адсорбентах з неполярних розчинників, то підвищення розчинності ПАР у цих розчинниках зі збільшенням молекулярної маси дає результати, обернені правилу Дюкло – Траубе: збільшення ланцюга на одну групу CH_2 призводить до зниження адсорбції ПАР.

Висновки:

1. Полярні адсорбати краще адсорбуються на полярних адсорбентах з неполярних розчинників.
2. неполярні адсорбати краще адсорбуються на неполярних адсорбентах із полярних розчинників.
3. Чим більша розчинність речовини у даному розчиннику, тим гірше вона адсорбується з розчину.

Адсорбцію, зокрема молекулярну, широко застосовують у медицині. Починаючи з 80-х років ХХ століття, у медичній практиці почали широко використовувати ентеросорбенти та іммобілізовані препарати, тобто ферменти, гормони, антибіотики, закріплені на неорганічних та органічних полімерах. Такими полімерами є похідні акрилових кислот, вінілового спирту, вінілпіролідону, силікагель тощо.

Іммобілізацію біологічно-активних та лікарських препаратів проводять як фізичними, так і хімічними методами. Одним із перших був застосований фізичний метод, а саме адсорбція різних біологічно-активних препаратів на активованому вугіллі.

Іммобілізовані біопрепарати використовують у медичній практиці для діагностики та лікування багатьох захворювань.

12.12.2. Адсорбція електролітів

Сильні електроліти у водних розчинах знаходяться у вигляді йонів, тому їх адсорбцію з розчинів називають йонною.

Йонна адсорбція – це хімічна взаємодія між йонами розчиненої речовини і твердою поверхнею адсорбенту. Але енергії утвореного нового хімічного зв'язку недостатньо для того, щоб відірвати поверхневі атоми адсорбенту. Тому зв'язок нової сполуки з твердим сорбентом зберігається.

Адсорбція йонів відбувається за двома основними механізмами:

- 1) вибіркова адсорбція йонів на кристалах;
- 2) еквівалентна або йонообмінна адсорбція.

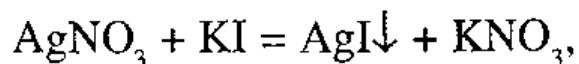
Вибіркова адсорбція визначається процесом адсорбції катіонів або аніонів і підпорядковується правилами вибіркової адсорбції, сформульованими Панетом і Фаянсом.

Перше правило. Кристалічну ґратку адсорбенту добудовують йони, що входять до її складу, ізоморфні з її йонами або ті, що утворюють з ними малорозчинні сполуки.

Друге правило. На твердій поверхні адсорбенту адсорбуються тільки ті йони, знак заряду яких протилежний знаку заряду поверхні адсорбенту.

Згідно з правилами Панета – Фаянса, для здійснення вибіркової адсорбції адсорбент повинен бути малорозчинною сполукою і мати кристалічну будову, а розчин – надлишок саме тих йонів, з яких складається ґратка.

Наприклад, згідно з реакцією



де KI взятий у надлишку, одержимо малорозчинну сполуку – AgI, яка має кристалічну будову.

На поверхні кристалічної ґратки аргентум йодиду в певній послідовності розташовані йони Ag^+ і I^- (рис. 12.13), що робить її електронейтральною. Але кристали AgI знаходяться в розчині, в якому в надлишку є калій йодид KI. Тому кристалічну ґратку AgI добудовують йони, які утворюють з ними малорозчинну сполуку, тобто йони I^- (рис. 12.13, а).

При цьому, крім електростатичних сил притягання, діють хімічні сили. Йони Γ міцно адсорбуються, входять у кристалічну ґратку адсорбенту і надають їй від'ємного заряду.

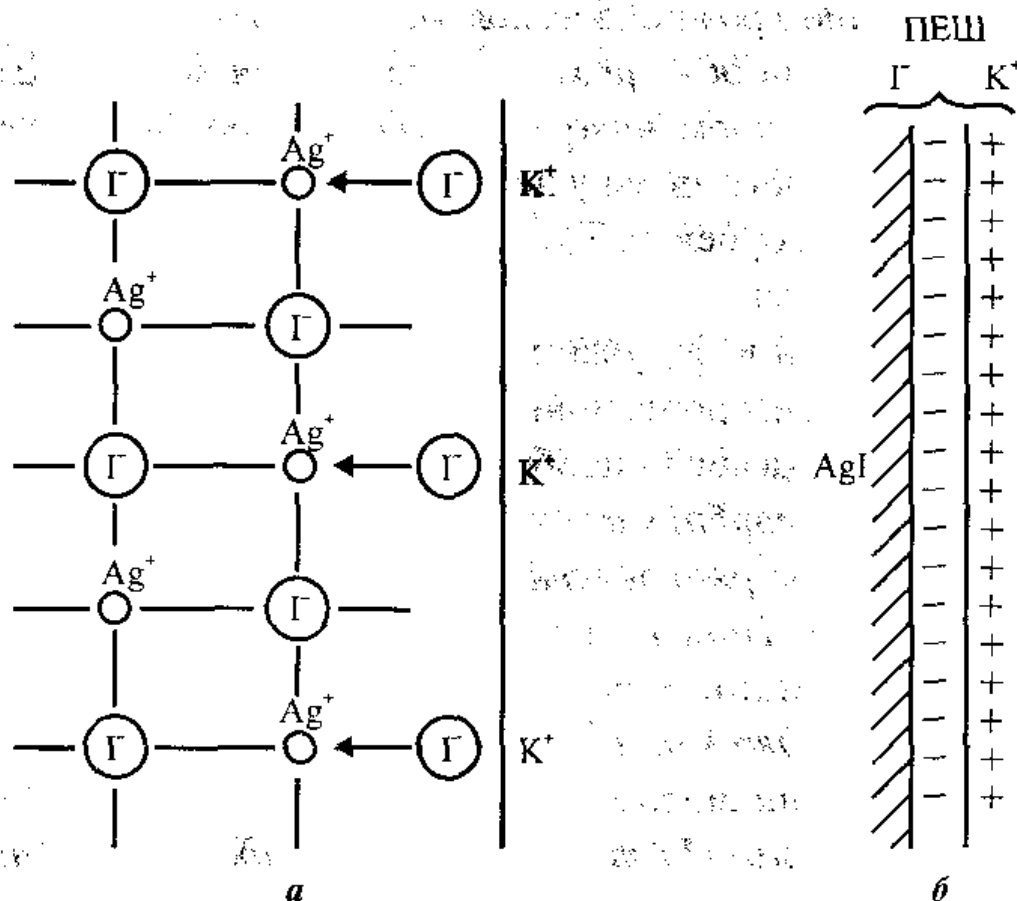


Рис. 12.13. Схема адсорбції йодид-іонів на поверхні кристалу аргентум йодиду (а) та подвійного електричного шару (б)

Під дією від'ємного заряду поверхні ґратки, внаслідок електростатичному притягання, у шарі рідини біля негативно зарядженої поверхні перебувають йони Калію. На межі тверде тіло – розчин виникає різниця потенціалів – утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ) (рис. 12.13, б). Йони, які добудовують кристалічну ґратку адсорбенту і входять до її складу, утворюючи внутрішню частину ПЕШ, називають *потенціал-визначальними*, а йони, розташовані в рідині біля твердої поверхні адсорбенту (*протиіони*), утворюють його зовнішню частину.

Природа йонів значно впливає на їх спроможність до адсорбції. Остання залежить від радіуса йона, ступеня його гідратації та валентності.

Йонообмінна адсорбція – це процес обміну йонів зовнішньої частини ПЕШ на йони того самого знаку з розчину. При цьому твер-

да фаза адсорбенту поглинає з розчину катіони або аніони, а замість них віддає у розчин еквівалентну кількість інших іонів того самого знаку. Адсорбенти, на яких відбувається процес еквівалентного обміну іонів, називають *йонітами* (йонообмінниками).

З обміном іонів пов'язана більшість процесів у живих системах. Кров як одну з найважливіших сполучних тканин організму можна розглядати як розчин електролітів із середньою концентрацією 0,15M. Йонообмінні властивості мають структурні елементи клітин: ядра, мітохондрії, мембрани, мікросоми тощо. Тобто, можна вважати, що організми побудовані з йонітів. Найпростіший йонний обмін виявляється також у дії ферментів та біологічних мембран.

Властивості йонітів мають тканини рослин і тварин. Їх катіонообмінні властивості визначаються присутністю карбоксильних і фосфатних груп, а здатність обмінюватися аніонами – аміногрупами білків.

Отже, *йонообмінна адсорбція* – це процес обміну іонів, який відбувається між адсорбентом і адсорбатом у точно еквівалентних співвідношеннях і може бути описаний стехіометричним рівнянням.

Йоніти класифікують за різними ознаками:

- 1) за походженням – на природні та синтетичні;
- 2) за складом – на неорганічні та органічні;
- 3) за типом йоногенних груп – на катіоніти (кислотні йоніти), аніоніти (основні йоніти) та амфоліти. Останні, залежно від умов, здатні до обміну як катіонами, так і аніонами.

- 4) за ступенем йонізації йоногенних груп розрізняють сильно- та слабкокислотні катіоніти і сильно- та слабкоосновні аніоніти.

Сильнокислотні катіоніти містять залишки сульфатної, фосфатної та інших сильних кислот; *слабкокислотні* – карбоксильні, сульфгідрильні та інші групи, що слабо дисоціюють. Йоногенними групами *сильноосновних аніонітів* звичайно є амонійні основи, а *слабкоосновних* – аміногрупи та залишки інших органічних основ.

Елементарну комірку катіоніту можна розглядати як високомолекулярний полівалентний аніон (R^{n-}), відокремлений поверхнею поділу від оточуючого середовища. Такий полівалентний аніон містить велику кількість іонів Гідрогену (або інших катіонів), здатних до об-

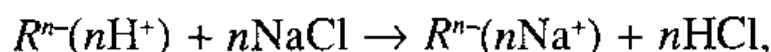
міну на катіони, що знаходяться в розчині, який оточує зерно катіоніту: $R^{n-}(nH^+)$, $R^{n-}(nK^+)$, $R^{n-}(nNa^+)$ тощо. Комірку аніоніту можна уявити як високомолекулярний полівалентний катіон, протиіонами якого є гідроксид-іони OH^- (або інші аніони), здатні до обміну на аніони розчину, наприклад: $R^{n+}(nOH^-)$, $R^{n+}(nCl^-)$, $R^{2n+}(nSO_4^{2-})$ та ін.

Йоніти, вміщені у водний розчин, вбирають значну кількість води (до 50%) і набрякають. Поглинута вода гідратує йоногенні групи і викликає їх йонізацію.

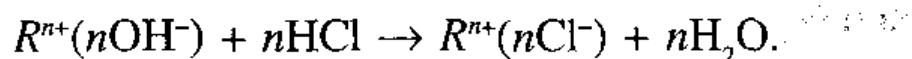
Однією з головних характеристик йонітів є їх *об'ємна ємність*, тобто число молів йонів, що зв'язує 1 г сухого йоніту з розчину за рівноважних умов.

Оскільки йонний обмін є оборотним процесом, це дає можливість регенерувати використані йоніти. Катіоніти регенерують шляхом їх кип'ятіння у 1M розчині HCl , аніоніти – відповідно в 1M розчині лугу.

Найширшого застосування йоніти набули для пом'якшення та одержання знесоленої (демінералізованої) води. Для одержання знесоленої води її спочатку пропускають крізь колонку з катіонітом $R^{n-}(nH^+)$:



потім одержану підкислену воду пропускають крізь колонку з аніонітом $R^{n+}(nOH^-)$:



Йоніти також використовують як каталізатори деяких реакцій, для очищення стічних вод, у йонообмінній хроматографії – для виділення та очищення йонних сполук, зокрема, амінокислот. Їх застосовують у медичній практиці для консервування крові, визначення кислотності шлункового соку, при отруєннях йонами важких металів (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} тощо). Катіоніти призначають як антацидні засоби при ацидозах для попередження та лікування набряків, пов'язаних з декомпенсацією серцевої діяльності. За допомогою йонообмінників виготовляють дитяче харчування – йонітне молоко.

12.13. МОДЕЛЮВАННЯ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА СЕЛЕКТИВНИХ ГЕМОСОРБЕНТАХ

Однією з причин, що викликають велику кількість захворювань людей, є *ксенобіотики* – чужорідні для організму сполуки (промислові забруднення, пестициди, препарати побутової хімії, лікарські засоби тощо). Потрапляючи у значних кількостях у навколишнє середовище, ксенобіотики можуть спричинити загибель організмів. Тому саме життя ставить питання охорони внутрішнього середовища людини. Методи, за допомогою яких ксенобіотики виводять із організму, називають *ефекрентними*. Головний з цих методів – моделювання природних методів детоксикації. Так, в основу роботи імунної системи покладений механізм адсорбції. Він з успіхом реалізується в сорбційних методах з використанням різних сорбентів: карбонових, імуносорбентів, йонообмінних смол, сорбентів з фіксованими ферментами тощо.

Одним із сучасних методів очищення крові від токсичних речовин за допомогою різних адсорбентів є *гемосорбція*. У медичній практиці цей метод часто називають *гемоперфузією* і застосовують при нирковій та печінковій недостатності, при сильних отруєннях снодійними препаратами, нейролептиками, фосфорорганічними сполуками. Для широкого застосування гемосорбції необхідно розв'язати проблему створення відповідних адсорбентів з високою гемосумісністю і селективністю.

Ступінь селективності сорбентів визначають дослідженням залежності адсорбції Γ від рівноважної концентрації C_p при різних вихідних концентраціях C_0 сорбованого компонента:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) V}{m}, \quad (12.23)$$

де V – об'єм модельного розчину; m – наважка стандартизованого сорбенту.

Щоб проаналізувати рівноважну сорбцію токсичних компонентів з реальних біологічних рідин, необхідно розглянути три головні моделі ізотерм.

1. Опукла ізотерма апроксимується рівнянням Ленгмюра (12.16) і описує високовибірковий процес сорбції.

2. Увігнута ізотерма сорбції описується рівнянням Фрейндліха (12.21). Селективність сорбенту різко збільшується при певному ступені заповнення активних центрів. Це явище пов'язують з утворенням полімолекулярних шарів сорбованого компонента.

3. Лінійна ізотерма спостерігається в діапазоні мікроконцентрацій сорбованої речовини:

$$\Gamma = k C_p \quad (12.24)$$

За високих концентрацій сорбованої речовини лінійна ізотерма переходить в опуклу або увігнуту. Ізотерма такого типу характеризує незалежність селективності від концентрації.

Результати аналізу ізотерми сорбції дають можливість зробити висновки про вибірковість сорбції біологічно активних компонентів біорідин на певних сорбентах.

12.14. ХРОМАТОГРАФІЯ

Серед великої кількості хімічних та фізико-хімічних методів розділення, аналізу, дослідження структури і властивостей індивідуальних хімічних сполук та їх складних сумішей одне з провідних місць займає *хроматографія*.

Цей метод був відкритий у 1903 році М. Цветом, який вперше застосував його для розділення рослинних пігментів.

У наш час хроматографію широко використовують у наукових дослідженнях та в практиці контрольно-аналітичних, клінічних та хіміко-токсикологічних лабораторій.

12.14.1. Класифікація хроматографічних методів

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення і аналізу сумішей газів, випарів, рідин або розчинених речовин за допомо-

гою сорбційних процесів. Метод ґрунтується на різному розподілі компонентів суміші між двома фазами – рухомою та нерухомою.

Речовини, що складають нерухому фазу, називають *сорбентами*. Вони можуть бути як у твердому, так і рідкому стані, але переважно це тверді речовини. Як сорбенти використовують силіцій діоксид, силікагель, алюміній оксид тощо.

Рухома фаза – це потік рідини або газу, що фільтрується крізь шар сорбенту. Вона виконує функції *розчинника* і *носія* суміші речовин, які аналізують, і її називають *сорбатом*.

Хроматографічні методи поділяють за такими ознаками:

– за середовищем, в якому проводиться розділення: *газова, газорідинна та рідинна хроматографія*;

– за механізмом розділення: *молекулярна, гель-фільтраційна, йонообмінна, осадова, розподільна хроматографія*;

– за формою проведення процесу: *колонкова, паперова, тонкошарова, капілярна хроматографія*.

Залежно від способу переміщення досліджуваної суміші вздовж шару сорбенту хроматографічний процес може бути *фронтальним, проявниковим та витиснювальним*.

Розглянемо найпоширеніші у біології та медицині хроматографічні методи аналізу.

12.14.2. Газова хроматографія

Для розділення, аналізу і дослідження речовин та їх сумішей, що не розкладаються у газоподібному стані, найбільшого застосування набула газова хроматографія. Залежно від виду сорбенту, яким заповнюють хроматографічну колонку, її поділяють на *газоадсорбційну та газорідинну*.

У газовій хроматографії як рухому фазу (газ – носій) найчастіше використовують інертні гази.

Процес розділення і аналізу речовин проводять за допомогою спеціальних приладів, які називають *газовими хроматографами*. Незважаючи на різні технічні рішення, рівень забезпечення електронними вузлами та основні технічні характеристики, принцип будови хроматографів

однаковий. У кожному з них є такі основні вузли: система подачі газу-носія, пристрій для введення досліджуваної суміші, хроматографічна колонка, аналізатор (детектор), прилад для реєстрації та аналізу. Залежно від виду сорбенту, яким заповнюють хроматографічну колонку, реалізується газоадсорбційний або газорідинний варіант хроматографії.

При проходженні досліджуваної суміші крізь хроматографічну колонку її компоненти селективно утримуються нерухомою фазою, а потім виходять із колонки і реєструються детектором, сигнали якого автоматично записуються у вигляді хроматограми (рис. 12.14).

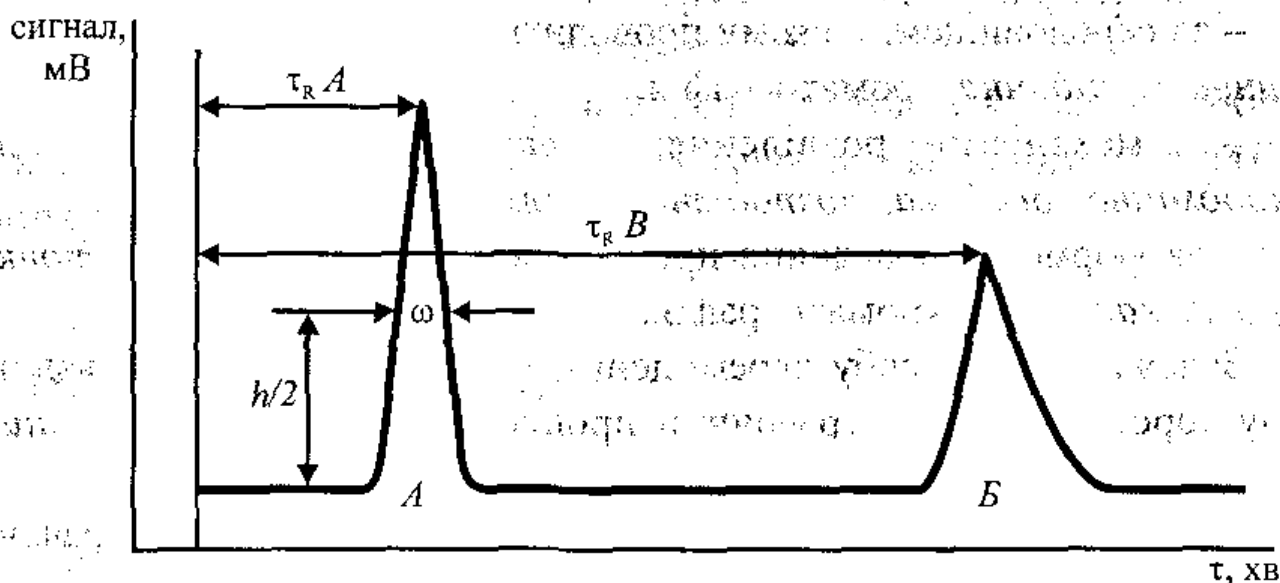


Рис. 12.14. Типова газова хроматограма: A, B – піки відповідних компонентів; $\tau_R A$ і $\tau_R B$ – час утримування речовин A і B ; $h/2$ – піввисота піка A ; ω – ширина піка A на його піввисоті

Кожному компоненту суміші на хроматограмі відповідає окремий пік. Положення піка визначається величиною часу утримування (τ_R), тобто часом від початку введення проби до виходу максимального піка, або величиною утримуваного об'єму (V_R), який розраховують за формулою:

$$V_R = \tau_R F, \quad (12.25)$$

де F – об'ємна швидкість газу-носія.

Ідентифікацію компонентів суміші проводять шляхом зіставлення часу утримування відповідного компонента і еталона – речовини аналогічної структури. Час утримування є аналітичною характеристикою ре-

човини. Збіг часу утримування еталона і досліджуваної речовини вказує на їх ідентичність.

Визначення кількісного складу суміші полягає у тому, що інтенсивність піка кожного компонента пропорційна його вмісту у суміші. Є різні способи вимірювання площі S піків. Найпростішим методом є множення висоти піка h (рис. 12.14) на його ширину ω , виміряну на половині висоти піка

$$S = h\omega. \quad (12.26)$$

Метод газохроматографічного аналізу дуже чутливий. Для його проведення достатньо кілька кубічних сантиметрів газу, мікролітрів рідини чи мікрограмів легкої речовини.

Газова хроматографія знайшла широке застосування у медицині для визначення вмісту багатьох лікарських препаратів, продуктів їх метаболізму, рівня жирних кислот, холестерину, стероїдів в організмі хворого тощо. Такі аналізи дають важливу інформацію про стан здоров'я людини, перебіг хвороби, ефективність використання тих чи інших ліків. Як приклад, на рис. 12.15 наведена газорідинна хроматограма гнійних виділень легень хворого, ураженого анаеробною інфекцією, до і після лікування антибіотиком цефалоспорином.

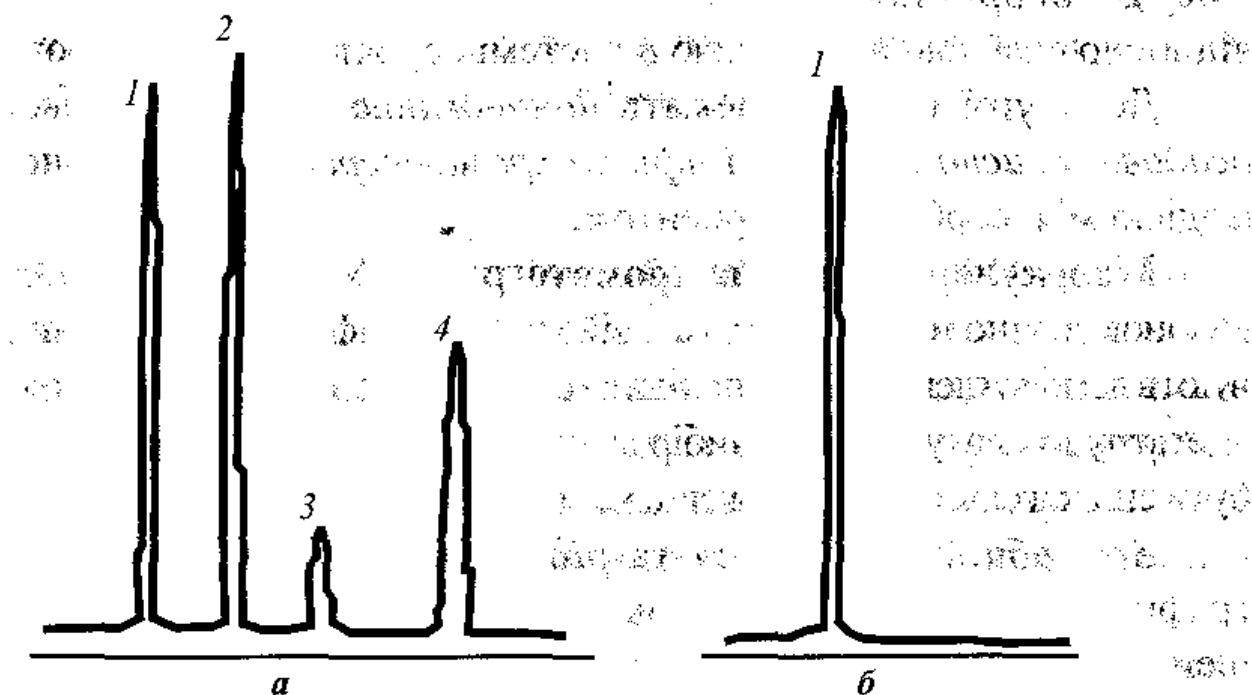


Рис. 12.15. Хроматограма гною з плевральної порожнини при анаеробному сепсисі до - а і після лікування - б: 1 - ацетатна; 2 - пропіонова; 3 - масляна; 4 - ізовалеріанова кислоти (за даними К. Н. Зеленіна)

Після двотижневого лікування усі кислоти, за винятком ацетатної, яка є природним метаболітом, зникли. Таким чином, газорідинна хроматографія стає цінним методом клінічного контролю за перебігом процесу лікування.

Газову хроматографію з успіхом застосовують у токсикологічній хімії, судовій медицині, криміналістиці та гігієні.

12.14.3. Рідинна хроматографія

У методі рідинної хроматографії рухомою фазою є рідина, нерухомою – твердий адсорбент. На відміну від газової, рідинна хроматографія може бути використана для аналізу речовин з молекулярною масою від кількох сотень до кількох мільйонів а.о.м., включаючи складні макромолекули нуклеїнових кислот, білків тощо.

Залежно від характеру взаємодій, що відбуваються у шарі сорбенту, рідинну хроматографію поділяють на дві групи: *молекулярну та хемосорбційну*.

До першої групи відносять *гель-фільтраційну (молекулярно-ситову), адсорбційно-рідинну і рідинно-рідинну хроматографії* з відносно слабкою взаємодією в системі сорбат – сорбент – розчинник.

До другої групи належать *йонобмінна, комплексоутворююча, осадова, окисно-відновна і афінна хроматографії* – із сильною взаємодією між сорбатом і сорбентом.

Молекулярна рідинна хроматографія. У даному методі довжина колонок значно менша, ніж у газовій хроматографії. Як розчинник застосовують легкі вуглеводні та їх похідні: гексан, бензен, толуен, метанол, етанол, ацетатну кислоту тощо. Їх вибір визначається типом сорбенту, яким може бути силікагель, алюміній оксид, магній оксид, сахароза, полімери.

Адсорбційно-рідинний та рідинно-рідинний методи хроматографії тісно пов'язані між собою. Їх застосовують для розділення сумішей нуклеотидів, вітамінів, лікарських препаратів та інших складних органічних сполук.

Гель-фільтраційна хроматографія ґрунтується на принципі розділення суміші речовин за розмірами їх молекул. Процес відбувається за

рахунок того, що в цеоліт (молекулярне сито) або пори гелю дифундують тільки ті речовини, розміри молекул яких не перевищують розміри пор адсорбенту. Внаслідок цього молекули меншого розміру проходять більший шлях і виходять з колонки пізніше, ніж крупніші молекули.

В останній час молекулярно-ситову хроматографію широко використовують для визначення молекулярної маси білків, виділення та очищення біополімерів (білків, пептидів, полісахаридів, нуклеїнових кислот) і навіть для розділення клітин, наприклад, лімфоцитів, еритроцитів тощо.

Хемосорбційна хроматографія. У біології та медицині широко застосовують один з її різновидів – *афінну*, або *біоспецифічну хроматографію*. В основі цього методу лежить унікальна властивість високомолекулярних біологічно-активних сполук “упізнавати” в будь-якій суміші тільки певні (“свої”) речовини і взаємодіяти з ними.

Умовно процес розділення речовин за допомогою афінної хроматографії можна показати таким чином: колонку заповнюють носієм, міцно зв’язаним з певною біологічно-активною речовиною, яку в даному разі називають лігандом, і пропускають крізь колонку досліджувану суміш речовин, до однієї з яких ліганд виявляє біологічну спорідненість. Він вибирає із суміші цю речовину, утворює з нею комплекс, який залишається у колонці, а інші компоненти суміші проходять крізь неї. Підібравши умови, за яких комплекс ліганду з вибраною ним речовиною розкладається, її вимивають відповідним буферним розчином.

12.14.4. Паперова та тонкошарова хроматографія

У фармації та медицині широко застосовують *паперову* та *тонкошарову хроматографії*, які відрізняються від інших хроматографічних методів простотою і зручністю у виконанні експерименту. Це, у поєднанні з мікрокількістю досліджуваних речовин, необхідних для аналізу, забезпечило їм широке розповсюдження у хімічному аналізі.

Паперову хроматографію (ПХ) поділяють на розподільну, адсорбційну та йонообмінну. У ПХ як нерухому фазу використовують хроматографічний папір або речовини, попередньо нанесені на його волокна. Механізм хроматографії на папері може бути розподільним або адсорбційним.

Для одержання хроматограми розчини чистих речовин (свідків) і суміші, яку необхідно розділити, наносять на хроматографічний папір, нижній кінець якого занурюють у відповідну систему розчинників. Через деякий час суміш розділяється на зони окремих компонентів. Для виявлення зон хроматограму розглядають в УФ-світлі при певній довжині хвилі і відмічають олівцем контури плям. Якщо компоненти дають кольорові реакції, то хроматограму проявляють шляхом її занурення в розчин реактанту або обприскуванням із пульверизатора.

Характеристикою компонентів є величина R_f – відношення відстані від стартової лінії хроматограми до центра плями цієї речовини (l), до відстані, яку пройшов фронт розчинника (L) – $R_f = \frac{l}{L}$. Типова хроматограма наведена на рис. 12.16.

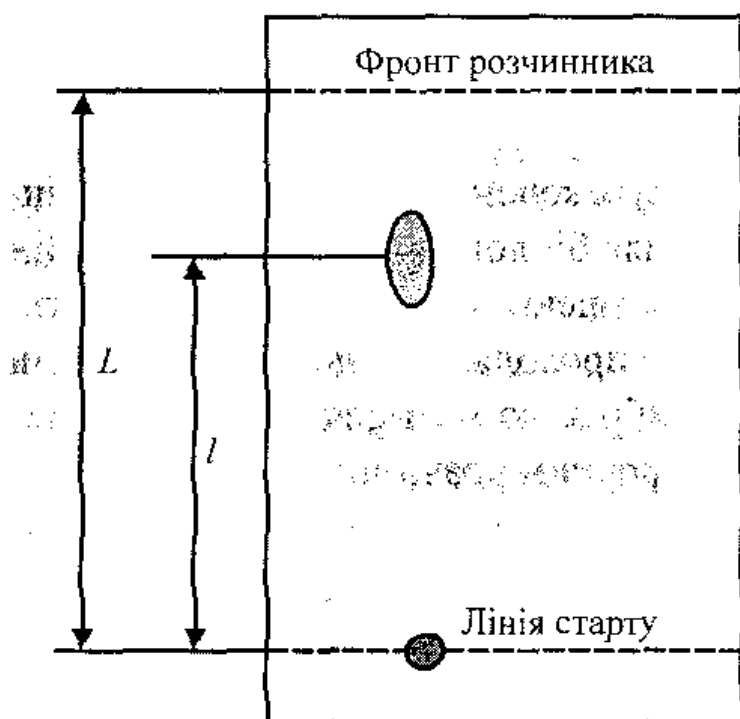


Рис.12.16. Типова хроматограма

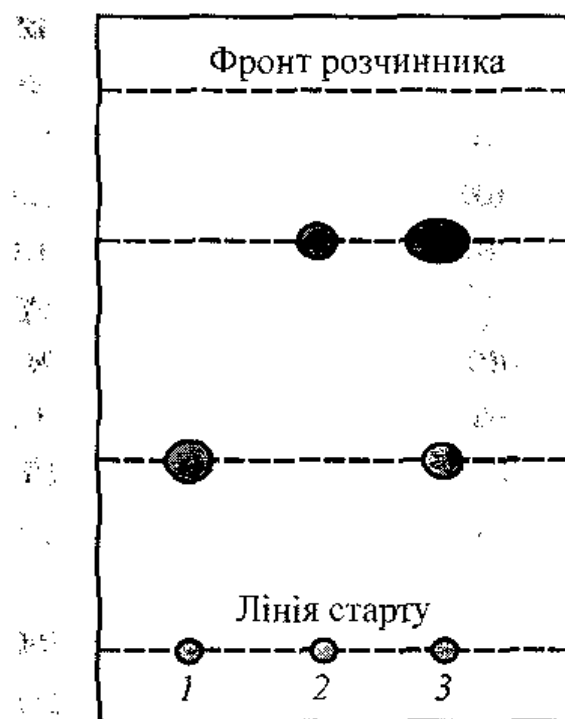


Рис.12.17. Хроматограма розділення двокомпонентної суміші: 1, 2 – "свідки", 3 – суміш

Величину R_f використовують для ідентифікації речовин. Ідентичність визначають одночасним хроматографуванням на одному аркуші паперу досліджуваного і автентичного зразка тієї самої речовини. Якщо зразки ідентичні, відповідні їм плями на хроматограмах мають однаковий вигляд і ті самі значення R_f (рис. 12.17).

Кількісне визначення полягає у тому, що пляму вирізають і після подрібнення паперу екстрагують досліджувану речовину відповідним розчинником. Вміст речовини визначають будь-яким методом, придатним для визначення малих кількостей (спектрофотометрія, полярографія тощо).

Тонкошарова хроматографія (ТШХ). У цьому методі роль носія виконує тонкий шар порошкоподібного сорбенту, нанесений на скляну або металеву пластинку. Як сорбенти застосовують силікагель, алюміній оксид, магній силікат тощо.

Аналіз цим методом в цілому мало чим відрізняється від паперової хроматографії. У той же час ТШХ має перед нею ряд переваг: висока швидкість процесу хроматографування, можливість використання як нерухої фази більшого асортименту сорбентів, застосування кислих та лужних рухомих фаз та обробка хроматограм за підвищених температур.

ПХ та ТШХ займають одне з провідних місць серед методів розділення та аналізу органічних та біоорганічних сполук. Ними можна визначити речовини масою 10–20 мкг, тривалість розділення становить кілька хвилин, тому їх часто застосовують як експрес-методи.

Контрольні запитання

1. Змішаємо однакову кількість молекул води та спирту. Чи буде поверхневий натяг одержаного розчину дорівнювати півсумі поверхневих натягів компонентів розчину?
2. Як класифікують речовини за їх впливом на поверхневий натяг розчинів?
3. Чому молекули ПАР у водних розчинах адсорбуються на межі поділу фаз?
4. Рівняння Гіббса та його аналіз.
5. Принцип будови біологічних мембран.
6. Процес фізичної адсорбції оборотний. Для яких видів адсорбції він може бути необоротним?
7. Від яких чинників залежить адсорбція на межі поділу тверде тіло – розчин?

8. Від яких чинників залежить сорбція газу на твердій поверхні?
9. У чому полягає теорія адсорбції Ленгмюра?
10. В яких випадках використовують рівняння адсорбції Ленгмюра?
11. У чому полягає правило вирівнювання полярностей Ребіндера?
12. Що таке катіоніти і аніоніти та як їх класифікують?
13. Як за допомогою йонообмінної адсорбції одержати знесолену воду?
14. Які фізико-хімічні принципи покладені в основу хроматографії?
15. Наведіть класифікацію хроматографічних методів.
16. Як проводять ідентифікацію компонентів суміші газовою хроматографією?
17. У чому полягає метод визначення кількісного складу суміші газовою хроматографією?
18. На чому ґрунтується гель-фільтраційна хроматографія?
19. Яку величину використовують для ідентифікації речовини у паперовій та тонкошаровій хроматографіях?

Розділ 13

ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

13.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА І ЗНАЧЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Основні поняття. *Дисперсною** називають систему, у якій дрібні частинки однієї або кількох речовин (дисперсної фази) рівномірно розподілені між частинками іншої (дисперсійного середовища). Подрібнення речовини називають диспергуванням.

Залежно від розмірів частинок дисперсної фази системи поділяють на гомогенні та гетерогенні. Систему, в якій диспергована речовина не має поверхні поділу із дисперсійним середовищем, називають *гомогенною* (однорідною). До таких систем належать істинні розчини (молекулярно-іонні системи). Розміри молекул, йонів менші за $1 \cdot 10^{-9}$ м, тобто співрозмірні з молекулами розчинника, тому такі системи є гомогенними, термодинамічно стійкими, і на них поняття дисперсності не поширюється. Властивості істинних розчинів розглянуті в розділі 3.

Систему, в якій частинки диспергової речовини мають розмір більший за $1 \cdot 10^{-9}$ м і складають окрему фазу щодо дисперсійного середовища, називають *гетерогенною*. Саме гетерогенність (багатофазовість) є однією із характерних ознак дисперсних систем. Наявність міжфазової поверхні поділу спричинює особливу роль поверхневих явищ у характеристиці дисперсних систем.

* від лат. *dispersus* – розсіяний

Другою загальною ознакою будь-якої дисперсної системи є ступінь подрібнення частинок дисперсної фази або *ступінь дисперсності*. *Дисперсність* (D) – це величина, обернена розміру частинки диспергованої речовини (d або l):

$$D = 1/d, D = 1/l, \quad (13.1)$$

де d – діаметр частинки сферичної форми, l – довжина ребра частинки кубічної форми. Отже, чим менший розмір частинок, тим більша дисперсність системи.

Із зменшенням розміру частинок збільшується їх питома поверхня. *Питома поверхня* ($S_{\text{пит}}$) – це міжфазова поверхня ($S_{\text{сум}}$) одиниці об'єму (V) або маси (m) дисперсної фази:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{сум}}}{V}, \quad (13.2)$$

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{сум}}}{m}. \quad (13.3)$$

Зміну питомої поверхні 1 м^3 речовини (умовна форма частинок кубічна) за умови диспергування її на частинки (кубики) різного ступеня дисперсності ілюструє таблиця 13.1.

Таблиця 13.1.

Зміна питомої поверхні при подрібненні 1 м^3 речовини

Довжина ребра кубика, $l, \text{ м}$	Кількість кубиків $N = l^{-3}$	Питома поверхня, м^2 $S_{\text{пит}} = 6/l$
1,0	1	6
10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^3$
10^{-5}	10^{15}	$6 \cdot 10^5$
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^7$
10^{-9}	10^{27}	$6 \cdot 10^9$

За такої великої поверхні існує значний запас вільної поверхневої енергії G (рівняння 9.38). Із термодинаміки (розділ 9) відомо, що самочинно відбуваються процеси, які ведуть до зменшення запасу вільної енергії (ізобарного потенціалу) ($\Delta G < 0$). Тому системи з великим запасом енергії Гіббса є *термодинамічно нестійкими* і прагнуть до зменшення міжфазової поверхні шляхом агрегації (укрупнення) частинок дисперсної фази. Таким чином, дисперсні системи характеризуються лише *відносною агрегативною стійкістю*.

Саме вивчення властивостей речовин у високодиспергованому стані і поверхневих явищ у дисперсних системах є об'єктом *колоїдної хімії* – великого розділу фізичної хімії, який виділився в окрему галузь науки. Основоположником колоїдної хімії вважають англійського вченого Т. Грема, який у 60-х роках XIX ст. поділив усі речовини на кристалоїди і колоїди*. Він запропонував називати колоїдами розчини речовин, які не кристалізуються з розчинів, а утворюють аморфні осадки; їх розчини погано дифундують (наприклад, гідроксиди деяких металів, крохмаль, декстрини тощо). Проте дослідження колоїдних процесів проводились значно раніше, із середини XVIII ст. у роботах М. Ломоносова (виробництво кольорового скла), а потім Ф. Рейсса (електрокінетичні явища), Й. Берцеліуса (нестійкість, оптичні явища), М. Фарадея (одержання колоїдних розчинів металів) та ін. Таким чином, у XVIII–XIX ст. зароджувались основи колоїдної хімії. На основі узагальнень цих досліджень до середини XX ст. сформувалась *колоїдна хімія як фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ*.

Дисперсні системи широко розповсюджені як у неживій, так і у живій природі. Ґрунти, глини, поруваті тіла, волокнисті матеріали, порошки, дими, тумани – все це об'єкти колоїдної хімії. Найближче до біологічних об'єктів знаходяться системи, які включають рідке дисперсійне середовище (воду) і дисперсну фазу (білки, полісахариди, ліпоїди тощо). Окрема клітина живого організму є гетерогенною колоїдною системою, утвореною високомолекулярними і низькомолекулярними сполуками. Тканина – це гетерогенна система вищого порядку, де дисперсною фа-

* від грец. *колла* – клей

зою є клітини, а дисперсійним середовищем – оточуюча їх рідина. Кров, протоплазма, м'язові і нервові клітини, біологічні мембрани, волокна, гени, віруси – це колоїдні утворення. Колоїдно-хімічні процеси лежать в основі харчування, росту та розвитку рослинних і тваринних організмів, а також людини.

Знання властивостей і особливостей колоїдно-дисперсних систем є необхідною умовою розуміння дуже складних процесів життєдіяльності організмів. Особливого значення набуває розробка моделей клітин, живих мембран, нервових волокон, транспортування кисню тощо.

Дуже актуальною є проблема охорони довкілля. Очищення та регенерація стічних промислових і побутових вод, вловлювання забруднювачів атмосфери, руйнування димів і смогів – усі ці процеси ґрунтуються на законах фізичної та колоїдної хімії.

13.2. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками: ступенем дисперсності; агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища; міжфазовою взаємодією тощо.

1. Класифікація за ступенем дисперсності. Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи поділяють на такі типи:

а) *грубодисперсні* ($d = 10^{-3} - 10^{-5}$ м), до яких належать грубі суспензії, емульсії, порошки;

б) *середньої дисперсності* ($d = 10^{-5} - 10^{-7}$ м), прикладами яких є тонкі суспензії, дим, поруваті тіла;

в) *високодисперсні* ($d = 10^{-7} - 10^{-9}$ м) – це колоїдні системи.

Колоїдний стан є певним ступенем подрібнення матерії і його може набути за відповідних умов будь-яка речовина. Навіть таку класичну кристалічну речовину, як натрій хлорид, можна перевести в колоїдний стан у середовищі бензену.

Зауважимо, що колоїдних властивостей набуває система навіть тоді, коли один з трьох її вимірів знаходиться у ділянці високої дисперсності.

Наприклад, якщо розтягнути 1 см^3 речовини у тоненьку плівку товщиною 10^{-6} м , то вона набуває колоїдних властивостей, маючи велику питому поверхню ($200 \text{ м}^2/\text{см}^3$). До таких двовимірно-протяжних систем належать окремі плівки, поверхневі шари на межі поділу фаз в емульсіях, пінах, у порах адсорбентів, каталізаторів, у клітинних мембранах. Клітинна мембрана – це напівпроникна оболонка товщиною $(7-10) \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Поверхня клітинних мембран величезна, і саме там відбуваються процеси сорбції, синтезу, обміну, ферментного каталізу тощо.

Ще більшою є питома поверхня при диспергуванні речовини у тоненьку нитку. Якщо переріз такої нитки дорівнює $10^{-8} \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, то загальна площа її з 1 см^3 речовини дорівнює 400 м^2 . До таких одновимірно-протяжних (фібрилярних) систем належать нервові волокна ($d = (1-20) \cdot 10^{-6} \text{ м}$), м'язові волокна ($d = (9-150) \cdot 10^{-6} \text{ м}$), синтетичні та природні волокна.

Розміри частинок високодисперсних систем мають бактерії $(0,1-30) \cdot 10^{-6} \text{ м}$, віруси $(10-350) \cdot 10^{-9} \text{ м}$, частинки диму $(30-40) \cdot 10^{-9} \text{ м}$, пори вугілля $(1-10) \cdot 10^{-9} \text{ м}$, пори біологічних мембран $(0,35-0,8) \cdot 10^{-9} \text{ м}$ тощо.

В 1 см^3 крові міститься близько 5 млн. еритроцитів (розмір приблизно $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$). Якщо вважати, що загальний об'єм крові в організмі людини дорівнює 5 дм^3 , то у всьому об'ємі крові, що циркулює в тілі, міститься 25 трильйонів еритроцитів із загальною поверхнею до 3500 м^2 , що перевищує площу поверхні тіла приблизно у 2000 разів. Завдяки такій великій загальній поверхні еритроцити можуть ефективно переносити кисень.

Зміна розміру частинок дисперсної фази призводить до корінної зміни властивостей дисперсної системи. У таблиці 13.2 наведена порівняльна характеристика основних властивостей грубодисперсних систем, колоїдних та істинних розчинів.

У високодиспергованому стані речовина набуває особливих властивостей. Наприклад, цукор, борошно, вугілля у вигляді пилу, маючи велику поверхню контакту з киснем, можуть вибухнути. Саме тому лікарські речовини в колоїдному стані (у вигляді аерозолі) часто виявляють кращу дію, забезпечуючи великий контакт діючої речовини з ураженою поверхнею.

Таблиця 13.2.

Загальні властивості дисперсних систем та істинних розчинів

Грубодисперсні системи ($d > 10^{-7}$ м)	Колоїди ($d = 10^{-7} - 10^{-9}$ м)	Істинні розчини ($d < 10^{-9}$ м)
Мікрогетерогенні	Ультрамикрогетерогенні	Гомогенні
Утворені з нерозчинних речовин	Утворені з нерозчинних речовин	Утворені з розчинних речовин
Непрозорі	Прозорі	Прозорі
Кінетично нестійкі	Кінетично стійкі, агрегативно малостійкі	Стійкі
Не дифундують	Повільно дифундують	Швидко дифундують
Не проходять крізь паперовий фільтр	Проходять крізь паперовий фільтр, не проходять крізь ультрафільтр	Проходять крізь паперовий фільтр і ультрафільтр
Не проходять крізь напівпроникні мембрани	Не проходять крізь напівпроникні мембрани	Проходять крізь напівпроникні мембрани
Видимі в оптичному мікроскопі	Невидимі в оптичному мікроскопі, видимі в ультрамікроскопі	Не видимі ні в оптичному, ні в ультрамікроскопі
Відбивають, заломлюють світло	Розсіюють світло	Оптично пусті

2. Класифікація за агрегатним станом. Залежно від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища (газоподібний – G ; рідкий – P ; твердий – T) можна виділити 9 типів дисперсних систем (табл. 13.3). Зазвичай систему скорочено записують у вигляді дробу, в якому чисельник вказує на агрегатний стан дисперсної фази, а знаменник – дисперсійного середовища.

Таблиця 13.3.

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення системи	Дисперсні системи	Приклади
G	G	G/G	—	Атмосфера Землі
P	G	P/G	Аерозоль рідкий	Туман, хмари
T	G	T/G	Аерозоль твердий	Дим, пил, порошки
G	P	G/P	Піни, газові емульсії	Мильна піна, піна на пиві
P	P	P/P	Емульсії	Молоко, майонез, креми, нафта
T	P	T/P	Суспензії, колоїдні розчини (ліозолі), розчини ВМС	Суспензії у природних водах; золі металів, гідроксидів металів, солей, розчини білків
G	T	G/T	Тверді піни	Пінопласти, силікагель, активоване вугілля
P	T	P/T	Тверді емульсії	Вода у парафіні, опал
T	T	T/T	Тверді золі (солідозолі)	Кольорові стекла, дорогоцінне каміння

Необхідною умовою утворення дисперсної системи є обмежена розчинність речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі. Гази характеризуються повною взаємною розчинністю, тобто відсутністю поверхні поділу, тому дисперсні системи типу G/G практично не утворюються. Лише атмосфера Землі може бути прикладом такої нестійкої системи, що утворюється за рахунок флуктуації* густини повітряних мас.

* від лат. *fluctuatio* – коливання

Золі з газоподібним дисперсійним середовищем називають *аерозолями**; з рідким – *ліозолями*** або просто *золями*; з твердим – *солідозолями****. У свою чергу, ліозолі поділяють на: *гідрозолі, етерозолі, алкозолі, бензозолі* тощо, у яких дисперсійним середовищем відповідно є вода, ефір, спирт, бензен.

Дисперсні системи з рідким або газоподібним дисперсійним середовищем, у якому частинки дисперсної фази можуть вільно переміщуватись, називають *вільнодисперсними* (емульсії, суспензії, ліозолі, аерозолі).

Системи з твердим дисперсійним середовищем, у якому частинки дисперсної фази не можуть вільно переміщуватись, називають *зв'язанодисперсними* (капілярно-поруваті тіла, полімерні плівки, гелі і драглі, тверді розчини).

3. За міжфазовою взаємодією. У дисперсних системах на межі поділу фаз діють сили взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища. Залежно від їх інтенсивності системи поділяють на ліофобні та ліофільні.

*Ліофобними***** є системи, у яких спорідненість дисперсної фази і середовища дуже незначна, а тому слабкі сили міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз. Такі системи є термодинамічно нестійкими і вимагають спеціальних методів стабілізації. До них належить більшість дисперсних систем – ліозолі, аерозолі, емульсії, піни. Ліофобні золі (у випадку води – *гідрофобні*) називають власне колоїдними розчинами. До них належать гідрозолі золота, срібла, ферум гідроксиду, аргентум хлориду тощо. Стійкість таких систем зумовлена, головним чином, однойменним зарядом частинок золю. Ліофобні системи називають *міцелярними* або *суспензоїдами*.

*Ліофільними****** є системи, які характеризуються інтенсивною взаємодією речовин фази і середовища з утворенням сольватних (гідратних, у випадку води) оболонки з молекул дисперсійного середовища на-

* від грец. *аер* – повітря

** від грец. *ліо* – розчиняти

*** від лат. *solidus* – твердий

**** від грец. *ліо*... і *фобос* – страх, жах

***** від грец. *ліо*... і *філео* – люблю

вколо частинок дисперсної фази. Тому такі системи утворюються самочинно і є термодинамічно стійкими, гомогенними. До них належать розчини високомолекулярних сполук, основними структурними одиницями яких є сильно гідратовані макромолекули ВМС. Прикладом таких систем є розчини білків, нуклеїнових кислот, мил, деяких глин, танінів, алкалоїдів у воді, каучуку в бензені, поліамідів у спирті тощо.

Розчини ВМС є, по суті, істинними молекулярними розчинами, проте відносно великі розміри макромолекул надають їм спільних властивостей із колоїдними системами. Тому розчини ВМС ще називають молекулярними колоїдами, на відміну від іншого класу – типових високодисперсних гетерогенних систем – суспензій.

13.3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. БУДОВА КОЛОЇДНИХ ЧАСТИНОК

Колоїдний розчин (золь) – це ультрамікрогетерогенна система, у якій дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – тверді частинки розміром 10^{-7} – 10^{-9} м.

Умовами утворення колоїдних розчинів є: а) мала розчинність речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі; б) відповідний ступінь дисперсності речовини ($d = 10^{-7}$ – 10^{-9} м); в) наявність стабілізатора, який надає частинкам дисперсної фази однойменного заряду, що перешкоджає їх об'єднанню (агрегації).

Як показано вище, колоїдні розчини за ступенем дисперсності займають проміжне місце між грубодисперсними системами та молекулярно-іонними системами (істинними розчинами). Тому золі можна одержати або шляхом подрібнення відносно великих частинок до колоїдних розмірів, або внаслідок об'єднання окремих молекул чи атомів розчиненої речовини істинних розчинів. Відповідно до цього методи одержання колоїдно-дисперсних систем поділяють на диспергаційні та конденсаційні (рис. 13.1):

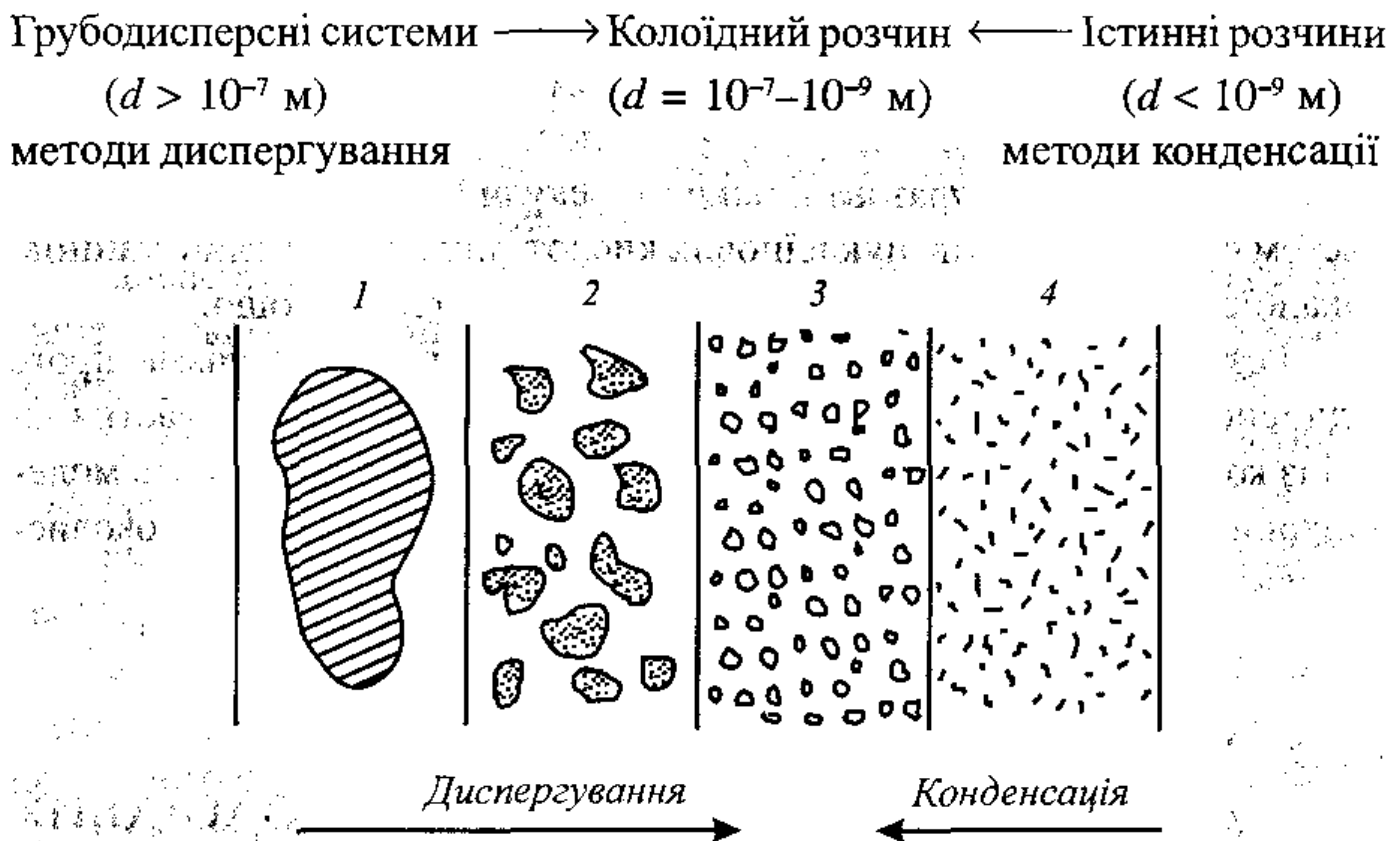


Рис. 13.1. Диспергаційні та конденсаційні методи одержання колоїдних розчинів:

- 1 – речовина; 2 – частинки грубої суспензії; 3 – міцели (колоїдний розчин);
4 – мікрочастинки молекули та йони (істинний розчин)

В окрему групу виділено метод одержання колоїдних розчинів за допомогою пептизації.

13.3.1. Конденсаційні методи

Ця група методів вигідна з енергетичної точки зору, адже укрупнення мікрочастинок шляхом об'єднання атомів або молекул під дією ван-дер-ваальсових сил відбувається без витрати енергії ззовні. При цьому залежно від умов конденсації можна одержати системи будь-якої дисперсності. В основі конденсаційних методів лежить утворення частинок дисперсної фази з пересиченого розчину або пари за певних фізичних і хімічних умов.

У процесі конденсації конкурують два чинники: u_1 – швидкість зародження частинок і u_2 – швидкість зростання маси частинок.

$$v_1 = -\frac{dn}{d\tau}, \quad (13.4)$$

$$v_2 = -\frac{dm}{d\tau}, \quad (13.5)$$

де n – число частинок; m – маса частинок; τ – час процесу.

Якщо $v_1 > v_2$ то система є монодисперсною з високим ступенем дисперсності. Якщо $v_2 > v_1$, то система полідисперсна і частинки матимуть відносно великі розміри. Отже, чим більша кількість центрів кристалізації і чим менша швидкість зростання кристалів, тим вищий ступінь дисперсності золю.

Конденсаційні методи одержання колоїдних систем поділяють на фізичні та хімічні.

Методи фізичної конденсації ґрунтуються тільки на фізичних явищах, без перебігу хімічних реакцій (конденсація пари, заміна розчинника тощо).

1) **Конденсація пари.** Наочним прикладом одержання золів шляхом конденсації пари є утворення аерозолів – туману, диму. Із зниженням температури тиск пари стає дещо більшим за рівноважний тиск над рідиною (або твердим тілом), в результаті чого у газовій фазі утворюються краплинки рідини (туман) або тверді частинки (дим). Так, наприклад, охолодженням пари фосфор геміпентоксиду, цинк оксиду одержують маскувальні аерозолі. *Ліозолі* одержують під час одночасної конденсації пари речовин, що утворюють дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Такий метод був запропонований С. Рогінським і А. Шальніковим для одержання органозолів лужних металів (рис. 13.2).

Суть методу полягає в тому, що у відростках 1 і 3 одночасно у вакуумі випаровують дисперсну фазу (наприклад, натрій) і дисперсійне середовище (наприклад, бензен). Змішана пара конденсується на поверхні посудини 4, яка охолоджується рідким повітрям. Після видалення з посудини 4 рідкого повітря суміш поступово розморожується і стікає у відросток 2 у вигляді бензозолу натрію.

Цим методом одержують органозолі сірки, селену, фосфору, кадмію, ртуті, калію, натрію, свинцю.

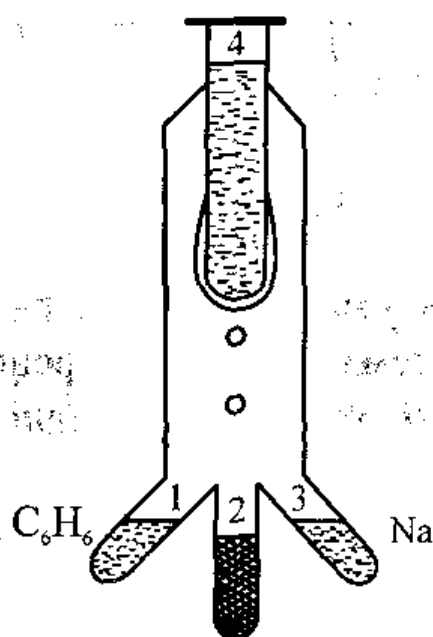


Рис. 13.2. Схема приладу Рогінського та Шальнікова: 1 – дисперсійне середовище; 2 – золь; 3 – диспергована речовина; 4 – посудина з рідким повітрям

2) **Метод заміни розчинника** ґрунтується на заміні середовища, що відбувається при додаванні невеликої кількості істинного розчину речовини до розчинника, в якому ця речовина нерозчинна або малорозчинна, але обидва розчинника необмежено змішуються. Це призводить до виділення її у вигляді високодисперсної системи. Як приклад можна навести одержання гідрозолів сірки, каніфолі, ефірних олій, смол, які добре розчиняються в етанолі, але практично не розчинні у воді. Тому, якщо невеликий об'єм розчину сірки в етанолі (істинний розчин) влити у воду, то одержаний водно-спиртовий розчин стане пересиченим, що призведе до агрегації молекул сірки з утворенням злегка каламутного золю.

Змішуванням спиртового розчину каніфолі з водою одержують золь мастики, який використовують для просочування дерева, паперу та інших матеріалів.

Методи хімічної конденсації. В основі цих методів лежать хімічні реакції, що супроводжуються утворенням малорозчинних речовин. З цією метою використовують різні типи реакцій: подвійного обміну, відновлення, окиснення, гідролізу тощо. Високодисперсні системи одержують при додаванні до розведеного розчину одного реактиву невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву. Останній відіграє роль стабілізатора колоїдної системи. Нова дисперсна фаза, що

складається з агрегатів нерозчинної речовини, спочатку часто має аморфну будову, а з часом набуває кристалічної структури.

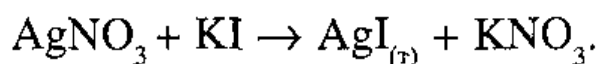
Отже, щоб одержати золь, необхідно виконати три умови: а) дисперсна фаза має бути не розчинною у дисперсійному середовищі; б) у системі має бути стабілізатор, який надає їй стійкості; в) частинки дисперсної фази мають колоїдний ступінь дисперсності ($d = 10^{-7} - 10^{-9}$ м).

При одержанні золів методом хімічної конденсації *стабілізатором* є одна з реагуючих речовин, що взята в надлишку, або ним може бути електроліт, що утворюється внаслідок перебігу паралельної реакції.

Реакції подвійного обміну дають змогу одержати золі малорозчинних сполук: сульфатів, карбонатів, сульфідів, фосфатів багатьох металів, галогенідів аргентуму, силікатної кислоти тощо.

1) *Одержання золю аргентум йодиду*. При змішуванні розведених розчинів аргентум нітрату та калій йодиду за умови, що один із реактантів є у надлишку, аргентум йодид не випаде в осад, а утворюється злегка каламутний колоїдний розчин.

а) Нехай до розчину AgNO_3 краплями додають розчин KI . Отже, AgNO_3 , взятий у надлишку, є стабілізатором. При цьому відбувається така хімічна реакція:

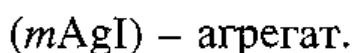


Розглянемо на цьому прикладі будову колоїдних частинок ліофобних золів.

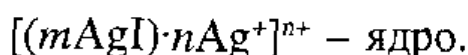
Будова колоїдних частинок. Згідно з міцелярною теорією будови колоїдних розчинів, золь складається із структурних частинок дисперсної фази – *міцел* і *міжміцелярної рідини*. Міцела має значно складнішу будову, ніж молекула, і є більш високоорганізованою структурною одиницею матерії. У міжміцелярній рідині (дисперсійному середовищі) розчинені електроліти, неелектроліти, ПАР, які стабілізують колоїдну систему.

У першому наближенні в структурі міцели можна виділити три основні частини: *ядро*, *адсорбційний* і *дифузний шари йонів*.

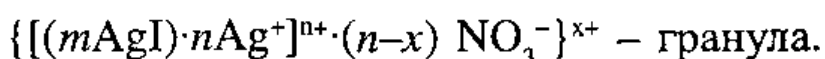
Основу колоїдних частинок золю аргентум йодиду складають молекули (мікрокристали) малорозчинного AgI , сукупність яких (m молекул) утворює *агрегат*:



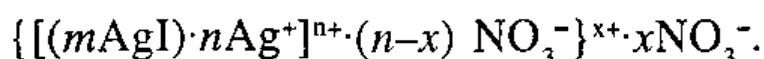
На поверхні агрегату, за *правилом Панета – Фаянса* (див. розд. 13), вибірково адсорбуються ті йони стабілізатора, які можуть добувати кристалічну ґратку твердої фази. Ці йони визначають знак і величину потенціалу поверхні і тому їх називають *потенціалвизначальними йонами* (ПВЙ). Якщо реакція відбувається за надлишку AgNO_3 , то на поверхні агрегату ($m \text{AgI}$) виникає позитивно заряджений шар з n йонів Ag^+ (потенціалвизначальні йони). Агрегат з ПВЙ, які увійшли до його складу, називають *ядром*:



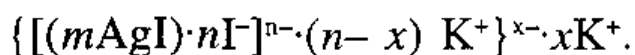
Під дією електростатичних сил до поверхні ядра притягуються йони стабілізатора протилежного знаку (у даному випадку, NO_3^-), які називають *протиіонами*. Частина протиіонів $(n-x)\text{NO}_3^-$, яка зазнає дії як електростатичних, так і ван-дер-ваальсових сил ядра, утримується на досить близькій відстані від нього і утворює *адсорбційний шар* протиіонів. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів утворює колоїдну частинку – *гранулу*, знак заряду якої визначається знаком заряду потенціалвизначальних йонів:



Решта x протиіонів NO_3^- , яка необхідна для повної компенсації заряду поверхні, слабше зв'язана з ядром (діють тільки сили електростатичного притягання), поступово дифундує у напрямку розчину і утворює *дифузний шар*. Сумарний заряд усіх протиіонів дорівнює за величиною заряду поверхні ядра, тобто сумарному заряду потенціалвизначальних йонів. Гранула разом з дифузним шаром утворює електронейтральну *міцелу*, будову якої в цілому зручно представляти у вигляді формули. У наведеному прикладі, коли стабілізатором є AgNO_3 , гранула має позитивний заряд і будова міцели має такий вигляд:



б) Якщо стабілізатором цього золю є KI , то одержимо золь AgI з негативним зарядом гранули:



Отже, змінюючи співвідношення між кількостями реагуючих речовин, можна одержати золь з позитивним або негативним зарядом гранул. Будова міцели золю аргентум йодиду з позитивним і негативним зарядом гранул зображена на рис. 13.3.

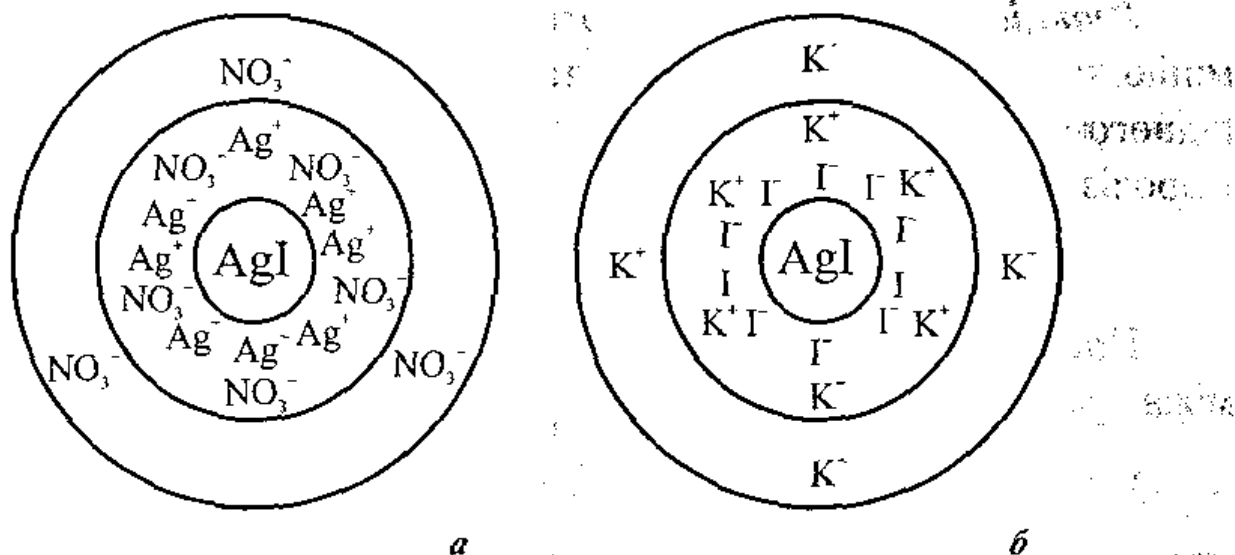
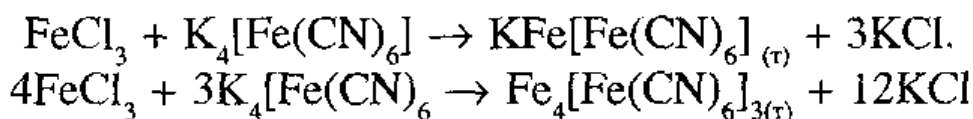
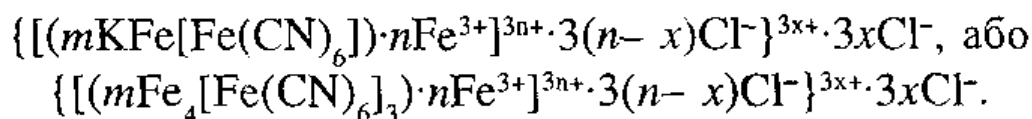


Рис. 13.3. Будова міцели золю аргентум йодиду з позитивним (а) і негативним (б) зарядом гранул

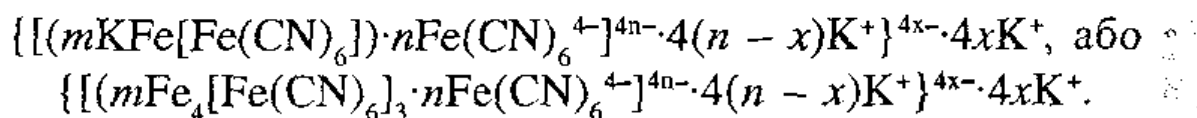
2) Золь берлінської блакиті одержують в результаті реакції між розчинами солі Fe^{3+} і калій гексаціаноферату(II) (жовтої кров'яної солі):



а) Стабілізатор – $FeCl_3$. За рахунок адсорбції на агрегаті йонів Fe^{3+} (правило Панета – Фаянса) гранули мають позитивний заряд. Будова міцели:



б) Стабілізатор – $K_4[Fe(CN)_6]$. Будова міцели, гранули якої мають негативний заряд, має такий вигляд:



3) Золь арсен(III) сульфїду одержують пропусканням надлишку сірководню (стабілізатор) у підкислений хлоридною кислотою розчин арсенїту:

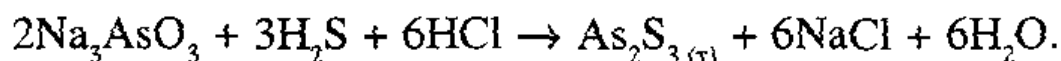
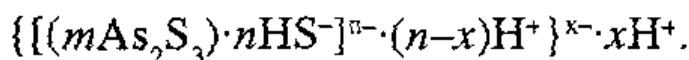
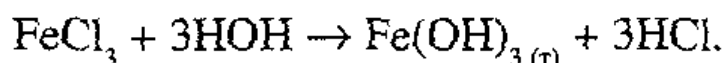


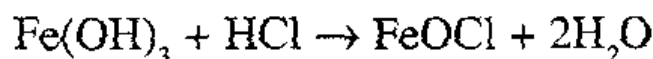
Схема будови міцели:



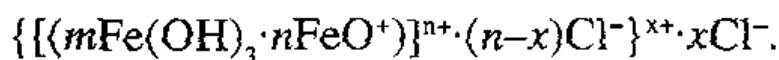
Реакцією гідролізу одержують золі гідроксидів феруму(III), алюмінію, хрому(III), купрум, цинку тощо. З цією метою розчин солі відповідного металу доливають до киплячої води. Наприклад, у гарячій воді гідроліз FeCl_3 відбувається до кінця:



Проте утворення осаду не спостерігається. Під час перебігу допоміжної реакції

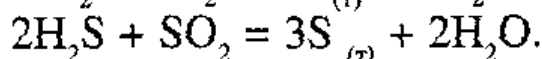
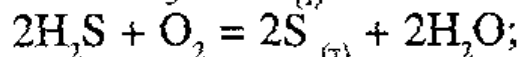
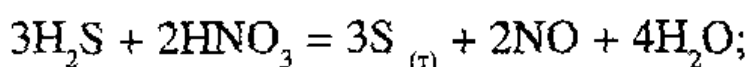


утворюється електроліт FeOCl , який виконує функцію стабілізатора. Будова міцели:

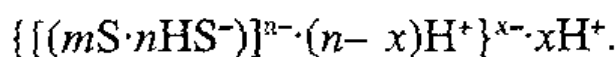


Окисно-відновні реакції лежать в основі одержання золів сірки, благородних металів, манган діоксиду тощо.

1) Золь сірки можна одержати за реакцією окиснення гідроген сульфід (сірководню) (взятим у надлишку) одним з окисників (нітратна кислота, кисень, сульфур діоксид та ін.):

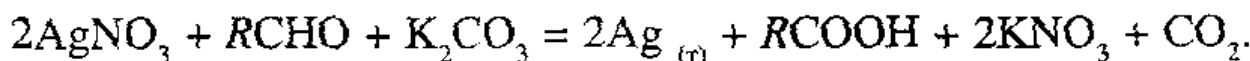


Будова міцели золю сірки:



2) Золі благородних металів (срібла, золота) можна одержати відновленням їх солей у лужному середовищі карбонатів розчинами таніну, формальдегіду та інших альдегідів за наведеними нижче реакціями.

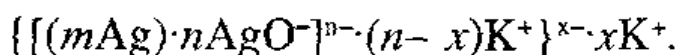
а) Одержання золю срібла (жовто-коричневого кольору):



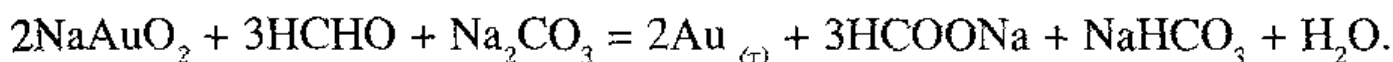
Рівняння реакції утворення стабілізатора KAgO:



Будова міцели:

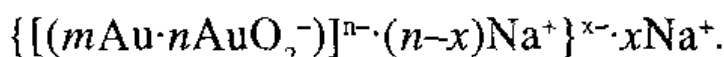


б) Одержання золю золота (червоного кольору).

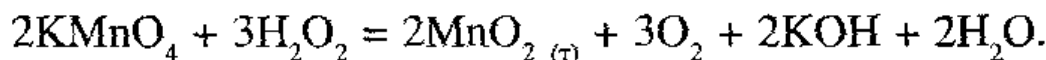


У надлишку беруть NaAuO₂ (стабілізатор).

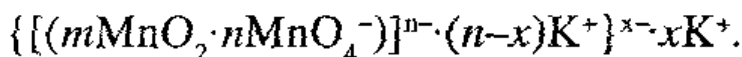
Будова міцели:



3) Золь манган діоксиду (золь червоно-коричневого кольору) одержують відновленням калій перманганату (взятим у надлишку) гідроген пероксидом за рівнянням



Будова міцели:



13.3.2. Диспергаційні методи

Крім конденсаційних, існують також диспергаційні методи одержання золів.

Суть методів зводиться до подрібнення крупніших частинок до колоїдного ступеня дисперсності. При диспергуванні речовини витрачається робота на створення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії. Залежно від виду витраченої енергії, ці методи поділяють на механічні, електричні та акустичні.

Механічне диспергування полягає у подрібненні, розтиранні речовини у спеціальних промислових і лабораторних пристроях – млинах. Найпоширенішими є кульові і планетарні млини (грубе диспергування до частинок розміром 10^{-4} – 10^{-5} м), а також вібротлини і колоїдні млини, в яких

речовина подрібнюється до колоїдного стану. Краще диспергування твердих речовин досягається при змочуванні їх рідинами з додаванням поверхнево-активних речовин, високомолекулярних сполук, електролітів. Останні виступають не тільки як стабілізатори, а й забезпечують розклинювальний ефект (*ефект Ребіндера*), який полегшує диспергування.

Електричні методи диспергування ґрунтуються на тому, що крізь рідке дисперсійне середовище, наприклад, воду, пропускають електричний струм між електродами, які виготовлені з металу, колоїдний розчин якого хочуть одержати. Ці методи поєднують процеси диспергування і конденсації: за температури вольтової дуги (*метод Бредіга*) або в іскровому високочастотному розряді (*метод Свердберга*) матеріал електродів диспергується і випаровується, а потім пара конденсується в охолодженому дисперсійному середовищі з утворенням колоїдного розчину (дисперсії) (рис. 13.4).

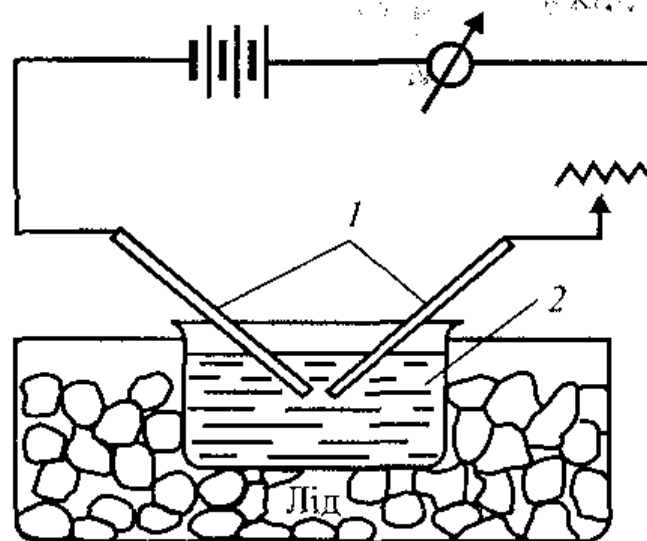


Рис. 13.4. Одержання колоїдних розчинів за методом Бредіга: 1 – металічні електроди; 2 – охолоджене дисперсійне середовище

Стабілізаторами таких дисперсій є оксиди металів, які утворюються як побічні продукти процесу диспергування. Адсорбуючись на частинках металу, вони створюють захисний шар і запобігають укрупненню частинок.

Цими методами можна одержати гідрозолі благородних металів (золота, срібла, платини та ін.).

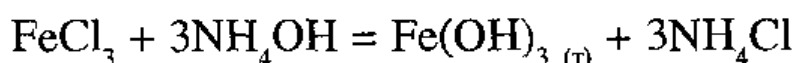
Акустичні методи диспергування ґрунтуються на використанні спрямованого ультразвукового поля, тобто коливань великої частоти (10^5 – 10^6 Гц), які утворюються в п'єзоелектричних пристроях. Диспергування відбувається внаслідок кавітаційного руйнування, тобто швидкого чергування стиснень і розріджень за рахунок різкої локальної зміни тиску (порядку тисяч атмосфер). Таким способом вдається диспергувати не тільки рідини, а й тверді частинки. Так одержують високодисперсні емульсії і суспензії, придатні для внутрішньовенного введення. Крім того, під дією ультразвуку відбувається стерилізація колоїдних розчинів, суспензій, емульсій, тому що кавітація спричинює руйнування мікроорганізмів та їх спор.

Фізико-хімічне диспергування (пептизація). Пептизацію тільки умовно можна віднести до диспергаційних методів одержання колоїдних розчинів, оскільки в цьому методі відсутній процес подрібнення більших частинок до колоїдного ступеня дисперсності. *Пептизація* полягає в дезагрегації частинок свіжодобутого осаду під дією стабілізатора – *пептизатора*, яким є електроліт, що надає системі агрегативної стійкості. Так одержують золі з осадів гідроксидів цинку, феруму, алюмінію. Цей метод отримав таку назву тому, що вперше його застосували в біохімії для розщеплення складних білків на простіші і добре розчинні (пептони) за допомогою ферменту – пепсину.

Розрізняють три способи пептизації: адсорбційну (безпосередню), дисолюційну (хімічну, посередню), а також промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

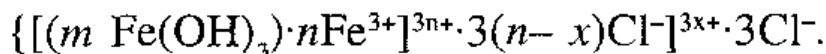
Адсорбційна пептизація відбувається тоді, коли до промитого осаду додають електроліт, який містить йон, що може вибірково (за правилом Панета – Фаянса) адсорбуватись на агрегаті (частинках осаду), добудовуючи міцелу. Наприклад, золь ферум(III) гідроксиду можна одержати таким чином.

За реакцією



одержують червоно-бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осад фільтрують, кілька разів промивають дистильованою водою, вимиваючи йони електролітів. При додаванні невеликої кількості пептизатора – солі FeCl_3 – осад

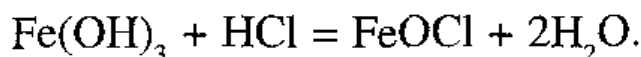
дезагрегується, утворюючи червоно-бурий золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Будова міцели золью така:



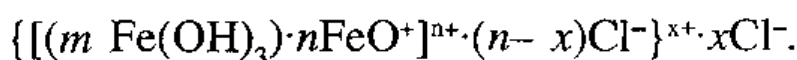
Такого самого ефекту можна досягти, використовуючи в ролі пептизатора розчин лугу.

При *дисольюційній пептизації* на частинках осаду адсорбуються не йони доданого електроліту, а продукти його взаємодії з поверхневими молекулами осаду. При такій пептизації дуже важливо, щоб кількість реактанту, який розчиняє осад, була малою, інакше може розчинитись весь осад.

Прикладом дисольюційної (посередньої) пептизації може бути одержання золью $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дією розведеного розчину HCl на свіжодобутий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поверхневі молекули осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ реагують із хлоридною кислотою з утворенням електроліту-пептизатора FeOCl за реакцією



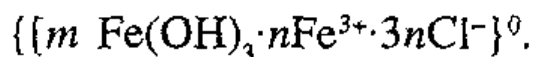
Йони FeO^+ , адсорбуючись на частинках осаду, дезагрегують його і переводять у колоїдний стан з міцелами такої будови:



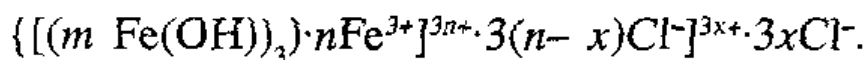
Пептизація може спостерігатись при додаванні до осаду неелектролітів (наприклад, багатоатомних спиртів) карбонових кислот. Молекули неелектролітів адсорбуються на частинках осаду і захищають їх від злипання.

Пептизації промиванням розчинником (дисперсійним середовищем) піддають осади, які були одержані за умови значного надлишку одного з реактантів. У цьому випадку подвійний електричний шар на частинках осаду дуже стиснутий і електростатичні сили відштовхування між частинками осаду не виявляються. Щоб відновити останні і створити нормальну структуру подвійного електричного шару, необхідно зменшити концентрацію електроліту шляхом промивання осаду розчинником або дисперсійним середовищем. За цих умов надлишок електроліту вимивається і утворюється стійкий золь.

Наприклад, будова міцели золью $\text{Fe}(\text{OH})_3$, одержаного при значному надлишку FeCl_3 , буде виражатись такою формулою:



Після промивання осаду водою міцела матиме вигляд:



Заряди $3x+$ колоїдних частинок створюють сили відштовхування між ними і сприяють переходу осаду в колоїдний стан.

Порівнюючи конденсаційні та диспергаційні методи одержання дисперсних систем, можна зробити висновок, що для одержання систем із необхідним ступенем дисперсності ($d = 10^{-7} - 10^{-9}$ м) придатні в основному методи конденсації, які практично не потребують енергетичних витрат. Однак більше практичне значення мають методи диспергування.

13.4. МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Одержані будь-яким способом дисперсні системи набувають стійкості після очищення їх від домішок молекул низькомолекулярних речовин та йонів електrolітів. З цією метою використовують різницю в розмірах колоїдних часток, молекул та йонів. Молекули та йони проходять крізь пори напівпроникних мембран (колодій, пергамент, целофан, тваринний міхур), а більші за розмірами колоїдні частинки затримуються ними. На цьому ґрунтуються такі методи очищення золів, як діаліз, електродіаліз та ультрафільтрація.

Діаліз, який вперше був запропонований Т. Гремом у 1861 р., відбувається у приладі (діалізаторі), що складається з двох посудин – внутрішньої *A* та зовнішньої *B*. Внутрішню посудину з напівпроникною мембраною *M* наповнюють золем, а у зовнішній посудині циркулює вода (рис. 13.5).

Низькомолекулярні домішки, концентрація яких у золі більша, проходять крізь мембрану у розчинник і виносяться проточною водою. Діаліз триває доти, поки не вирівняється концентрація домішок по обидві сторони мембрани. Якщо безперервно замінювати розчинник у діалізаторі, то можна повністю видалити з колоїдного розчину домішки електrolітів і низькомолекулярних речовин.

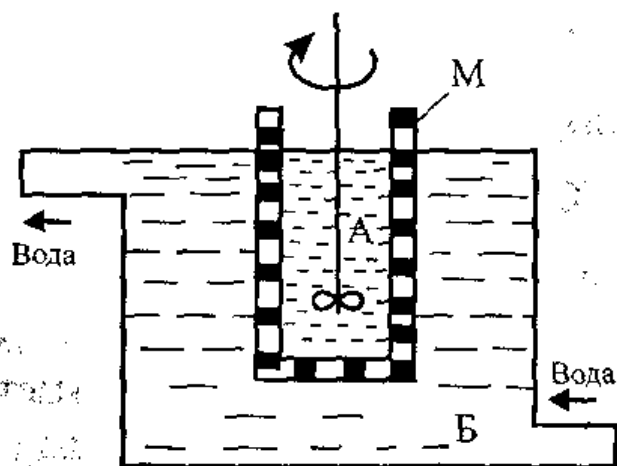


Рис. 13.5. Схема діалізатора: А – посудина із золем;
Б – посудина із розчинником (водою); М – напівпроникна мембрана

Швидкість очищення колоїдних систем шляхом діалізу (v) визначається різницею концентрацій низькомолекулярних домішок у золі та діалізаті і описується рівнянням

$$v = -\frac{dC_{\tau}}{d\tau} = \frac{kS}{V}(C_{\tau} - C_D), \quad (13.6)$$

де C_{τ} – концентрація низькомолекулярної речовини в золі в час діалізу τ ; C_D – концентрація цієї самої речовини у діалізаті; V – об'єм золю; S – площа мембрани; k – коефіцієнт діалізу, який залежить від в'язкості середовища, природи домішок і поруватості мембрани.

Як свідчить рівняння кінетики (13.6), одним із способів інтенсифікації процесу діалізу є збільшення величини S/V . Тому сучасні діалізатори мають велику площу мембран. Все ж таки діаліз вимагає значної витрати часу.

Слід зауважити, що проводити діаліз до повного очищення золю від домішок недоцільно, оскільки певна кількість йонів електролітів відіграє роль стабілізатора і тому, якщо відмити усі йони, може наступити коагуляція золю. Це стосується і біологічних рідин. Наприклад, щоб не допустити руйнування клітин під час діалізу крові (гемодіалізу), як зовнішнє середовище застосовують не воду, а розчин тих речовин, які необхідно зберегти в системі. Цей принцип покладено в основу компенсаційного діалізу і вивідіалізу.

Компенсаційний діаліз і вивідіаліз використовують для визначення вмісту низькомолекулярних речовин у біологічних рідинах, наприклад, вільного, не зв'язаного з білками, цукру. З цією метою сироватку крові у діалізаторі омивають не водою, а ізотонічним сольовим розчином, до якого додають різні кількості цукру. Під час діалізу концентрація цукру в діалізаті не зміниться тоді, коли вона дорівнює концентрації цукру в сироватці крові. Цей метод дав можливість визначити в крові наявність у вільному стані цукру та сечовини.

Подібним до компенсаційного методу діалізу є вивідіаліз (вивідифузія), за допомогою якого можна теж визначати вміст низькомолекулярних речовин у крові хворого. З цією метою у надрізану кровоносну судину вставляють скляну канюлю, яка сполучена з розгалуженою системою трубок із напівпроникного матеріалу, занурених у посудину з фізіологічним розчином (рис. 13.6).

Під час діалізу крові в розчин дифундують низькомолекулярні компоненти. Цим методом було визначено, що у крові, крім цукрів, містяться вільні амінокислоти.

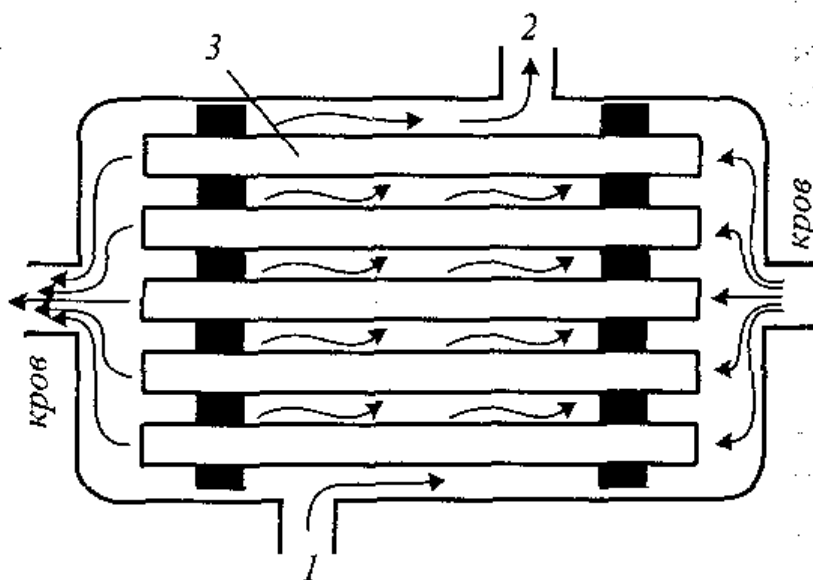


Рис. 13.6. Апарат для гемодіалізу (вивідіалізу):
1 – вхід діалізату; 2 – вихід діалізату; 3 – мембрани

Для характеристики роботи гемодіалізатора введено поняття кліренсу – C . Цей параметр дорівнює об'єму крові, який можна повністю очистити в гемодіалізаторі від токсичних речовин за одиницю часу за певної об'ємної швидкості крові:

$$C = Q_k \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}}{C_{\text{вх}}}, \quad (13.7)$$

де Q_k – об'ємна швидкість крові; $C_{\text{вх}}$ – концентрація речовини, яку вилучають з крові, що надходить у гемодіалізатор; $C_{\text{вих}}$ – концентрація цієї ж самої речовини при виході з гемодіалізатора.

Гемодіаліз від продуктів розпаду (сечовини, сечової кислоти, надлишків йонів Калію, Хлору та ін.) триває 3–4 год. Застосовують при гострій нирковій недостатності у випадку отруєнь сульфаніламідними препаратами, сулемою, при важких опіках, уремії, токсикозі вагітності тощо.

За принципом компенсаційного діалізу проводять гемодіаліз в апараті “штучна нирка”. Апарат підключають у систему кровообігу хворого. Кров під тиском, що створюється пульсуючим насосом – “штучним серцем”, протікає у вузькій щілині між двома мембранами з великими робочими поверхнями, які ззовні омиваються фізіологічним розчином. Загальна поверхня мембран гемодіалізатора становить приблизно $1,5 \text{ м}^2$ при об'ємі заповнення кров'ю $150\text{--}200 \text{ см}^3$.

Електродіаліз – це процес очищення золів від домішок електролітів в електричному полі, яке прискорює рух йонів. Схема електродіалізатора зображена на рис. 13.7.

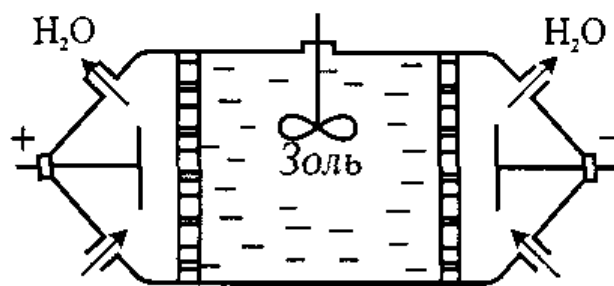


Рис. 13.7. Схема електродіалізатора

Приклад складається із трьох камер, середня з яких, що заповнена золем, відокремлена від бокових напівпроникними мембранами. За умови накладання струму катіони електролітів дифундують крізь мембрану у бокові камери до катода, аніони – до анода і виносяться з проточною водою, яка циркулює у бокових камерах. Перевагами електродіалізу є значне скорочення тривалості очищення золів (у десятки разів), а також можливість усунення навіть слідових кількостей електролітів.

Метод використовують для очищення розчинів білків, вакцин, сироваток, промислових стоків. Очищену від солей молочну сироватку, яка містить велику кількість білків, лактози, використовують при виробництві дієтичних продуктів.

Ультрафільтрація – це метод очищення колоїдних розчинів шляхом фільтрування їх під тиском через спеціальні плівки – ультрафільтри, які пропускають дисперсійне середовище разом із низькомолекулярними домішками, але затримують частинки колоїдних розмірів. Як мембранні фільтри у біохімії використовують полімерні плівки з розміром пор 10^{-8} – 10^{-7} м, виготовлені з нітроцелюлози, ацетату целюлози, скловолокна.

Різницю тисків по обидві сторони ультрафільтра створюють фільтруванням під тиском або у вакуумі. В останньому випадку золь наливають у спеціальну лійку з поруватим дном і ультрафільтром, яку вставляють у посудину, що приєднана до вакуум-насоса. При створенні вакууму низькомолекулярні частинки проходять крізь пори ультрафільтра, а частинки дисперсної фази затримуються ними. Так можна здійснити концентрування золів. Застосовуючи ультрафільтри з певними розмірами пор, досягають фракціонування дисперсних систем, а також визначають розміри частинок. Так було визначено розміри деяких вірусів і бактеріофагів.

Ультрафільтрація забезпечує високий рівень і швидкість очищення золів, особливо в поєднанні з електродіалізом. Цей метод дістав назву **електроультрафільтрації**. Він набув широкого застосування для очищення та розділення білків.

Для тонкого фракціонування дисперсних систем застосовують метод **ультрацентрифугування**, основою якого є розділення часток з різною масою за допомогою великої відцентрової сили. Ультрацентрифуги здатні розділити частинки розміром меншим за 10^{-7} м. Методом ультрацентрифугування користуються у медико-біологічних дослідженнях для розділення біополімерів, вірусів, субклітинних елементів.

13.5. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

До молекулярно-кінетичних властивостей, які зумовлені тепловим рухом частинок, належать такі: броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск, седиментаційно-дифузійна рівновага. За цими властивостями колоїдні розчини суттєво відрізняються від молекулярно-іонних систем.

Броунівський рух. Колоїдні частинки, як і молекули, перебувають у безперервному *броунівському русі*, що забезпечує їх рівномірний розподіл у всьому об'ємі колоїдного розчину. Цей рух має молекулярно-кінетичну природу, тобто виникає внаслідок зіткнення молекул дисперсійного середовища з відносно великими частинками дисперсної фази.

Внаслідок хаотичності руху частинки проходять дуже складний зигзагоподібний шлях, траєкторію якого точно визначити неможливо. Тому інтенсивність броунівського руху характеризують величиною *середнього зміщення* (\bar{x}), який є проекцією відстані між положеннями частинки на початку і в кінці спостереження.

Вивчаючи броунівський рух, А. Ейнштейн і М. Смолуховський довели, що квадрат середнього зміщення прямо пропорційний коефіцієнту дифузії (D):

$$\bar{x}^2 = 2Dt. \quad (13.8)$$

Тому, спостерігаючи експериментально за зміщенням частинок під ультрамікроскопом, принцип роботи якого розглянутий нижче (див. розділ 13.6.1), можна обчислити величину коефіцієнта дифузії.

Дифузія. Броунівський рух є причиною *дифузії* – *самочинного вирівнювання концентрації частинок у всьому об'ємі дисперсної системи*. Цей процес характерний для будь-яких систем, в тому числі і золів. З термодинамічної точки зору, процес дифузії відбувається зі збільшенням ентропії і є самочинним. Швидкість дифузії описується законом Фіка (див. розділ 3.7). За *формулою Стокса – Ейнштейна*, коефіцієнт дифузії тим більший, чим вища температура (T), менша в'язкість середовища (η) і радіус частинок (r):

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (13.9)$$

Вимірявши експериментально коефіцієнт дифузії, користуючись рівнянням, можна визначити радіус частинок дисперсної фази.

Підставивши вираз (13.9) у формулу середнього зміщення (13.8), одержимо, що

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT\tau}{N \cdot 3\pi\eta r}} \quad (13.10)$$

Таким чином, інтенсивність броунівського руху тим більша, чим менший розмір частинок і вища температура. Тому у колоїдних розчинах, частинки яких значно більші за молекули та йони, швидкість дифузії мала.

Осмотичний тиск. Осмотичний тиск як колігативна властивість залежить від числа частинок в одиниці об'єму колоїдного розчину і не залежить від їх природи і форми. Це видно з рівняння Вант-Гоффа, яке можна записати так:

$$\pi = CRT = \frac{mRT}{M} = \frac{m_0\nu}{M} RT, \quad (13.11)$$

де m_0 – маса однієї частинки, ν – кількість частинок в одиниці об'єму.

Молярну масу речовини можна виразити через сталу Авогадро:

$$M = N_A m_0. \quad (13.12)$$

Тоді рівняння осмотичного тиску матиме вираз:

$$\pi = \nu \frac{RT}{N_A} = \nu kT, \quad (13.13)$$

де k – стала Больцмана.

За однакової масової концентрації частинкова концентрація в золях значно менша, ніж у молекулярних розчинах, тому осмотичний тиск колоїдних систем невеликий. Зауважимо, що в результаті самочинної зміни розмірів частинок (за рахунок агрегації або дезагрегації) осмотичний тиск

може змінюватись. Крім того, частина осмотичного тиску в золях зумовлена тими електролітами, які забезпечують стійкість дисперсних систем.

Для двох золів з однаковою масовою концентрацією на основі рівняння (13.13) можна записати:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (13.14)$$

Маса частинки сферичної форми дорівнює:

$$m_0 = V\rho = \frac{4}{3}\pi r^3\rho.$$

Тоді кількість частинок буде виражатись рівнянням

$$v = \frac{m}{m_0} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3\rho}.$$

Підставивши цей вираз у формулу (13.14), одержимо, що:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (13.15)$$

Отже, осмотичний тиск двох розчинів обернено пропорційний кубу радіусів їх частинок. Звідси випливає, що незначні зміни дисперсності системи суттєво впливають на величину осмотичного тиску.

Малу величину осмотичного тиску колоїдних систем методами кріометрії та ебуліометрії виміряти важко, тому для встановлення ступеня дисперсності осмометрію не застосовують.

Седиментаційно-дифузійна рівновага. Седиментація – це процес осідання частинок дисперсної фази під дією сили тяжіння. Швидкість осідання частинок залежить від радіусу частинок (r), різниці між густинами дисперсної фази (ρ) і дисперсійного середовища (ρ_0), в'язкості середовища (η) і для частинок сферичної форми виражається рівнянням

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_0)g}{\eta}. \quad (13.16)$$

Знаючи швидкість седиментації, можна обчислити радіус частинок, що осідають.

Проте осіданню частинок протидіє броунівський рух і дифузія, які прагнуть рівномірно розподілити колоїдні частинки у всьому об'ємі системи. Чим менший розмір частинок, тим сильніше виявляється вплив броунівського руху і дифузійних сил. У результаті дії цих спрямованих сил, що мають протилежний напрямок у золях встановлюється *седиментаційно-дифузійна рівновага*, за якої спостерігається певний розподіл частинок по висоті – *гіпсометричний розподіл*. При цьому концентрація частинок закономірно зменшується від нижніх шарів до верхніх і залишається сталою в часі. Такий розподіл частинок по висоті описують *законом Лапласа – Перрена*:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)(\rho - \rho_0)N_A}{RT\rho}, \quad (3.17)$$

де v_1 і v_2 – частинкові концентрації по висоті h_1 і h_2 від дна посудини; m – маса частинки; ρ і ρ_0 – відповідно густина дисперсної фази і дисперсійного середовища; g – прискорення сили земного тяжіння.

Визначивши концентрацію частинок на різній висоті від дна посудини, на основі рівняння (3.17) можна обчислити масу частинок і їх радіус. За допомогою цього рівняння Перрен обчислив величину найважливішої константи молекулярно-кінетичної теорії – числа Авогадро.

Здатність дисперсних систем, у тому числі золів, зберігати відповідний розподіл частинок у всьому об'ємі дисперсійного середовища, називають седиментаційною стійкістю. Вона залежить від ступеня дисперсності і тим більша, чим менший розмір частинок.

13.6. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Розглянемо основні закономірності проходження світла крізь дисперсні системи. При цьому можуть спостерігатись такі явища, як проходження, вбирання, заломлення, відбиття, розсіювання світла. Пере-

важання того чи іншого процесу залежить від співвідношення між довжиною хвилі падаючого світла і розміром суспендованих частинок. Видима частина спектра має довжину хвиль порядку 400–760 нм.

Істинні розчини (молекулярно-іонні системи) є оптично прозорими (оптично пустими) системами, оскільки світло в основному проходить крізь такі системи, обминаючи частинки. Кожне середовище вибірково вбирає хвилі певної частини спектра падаючого видимого світла, набуваючи відповідного забарвлення. Тому інтенсивність пропущеного світла ($I_{\text{пр}}$) завжди менша від інтенсивності падаючого світла (I_0). Зменшення інтенсивності світла внаслідок вбирання звичайно виражають величиною оптичної густини A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} \quad (13.18)$$

Для молекулярних розчинів справджується *закон Бугера – Ламберта*, згідно з яким *величина оптичної густини прямо пропорційна концентрації розчину і товщині шару*:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \varepsilon C l, \quad (13.19)$$

де l – товщина шару; C – концентрація розчину; ε – молярний коефіцієнт вбирання (екстинкція). *Екстинкція – це оптична густина 1М розчину за товщини шару 1 см.*

Цей закон лежить в основі фотоколориметричного та спектрофотометричного аналізу.

У *грубодисперсних системах*, де розмір частинок значно перевищує довжину хвилі видимої частини спектра, в основному спостерігається *відбиття світла* від поверхні частинок за законами геометричної оптики.

Колоїдно-дисперсні системи, основними відмінними ознаками яких є дисперсність і гетерогенність, характеризуються *оптичною неоднорідністю*. На їх оптичні властивості впливають форма, розмір і структура частинок, а також концентрація дисперсної фази. У колоїдних розчи-

нах, розмір частинок яких співмірний з довжиною хвилі ($\lambda/2$), переважає дифракційне розсіювання світла і сама частинка стає його джерелом.

Саме дифракція є причиною *опалесценції* – матового світіння золів (найчастіше голубуватих відтінків).

З опалесценцією пов'язане специфічне для колоїдно-дисперсних систем явище – утворення *конусу Тіндаля*. Ще М. Фарадей (1854) і Дж. Тіндаль (1868) зауважили, що за бокового освітлення золю на темному фоні спостерігається утворення світлого конусу. За цих самих умов чисті рідини і молекулярно-іонні системи подібного ефекту не дають (рис. 13.8). На підставі такого простого експерименту можна відрізнити золь від істинного розчину.

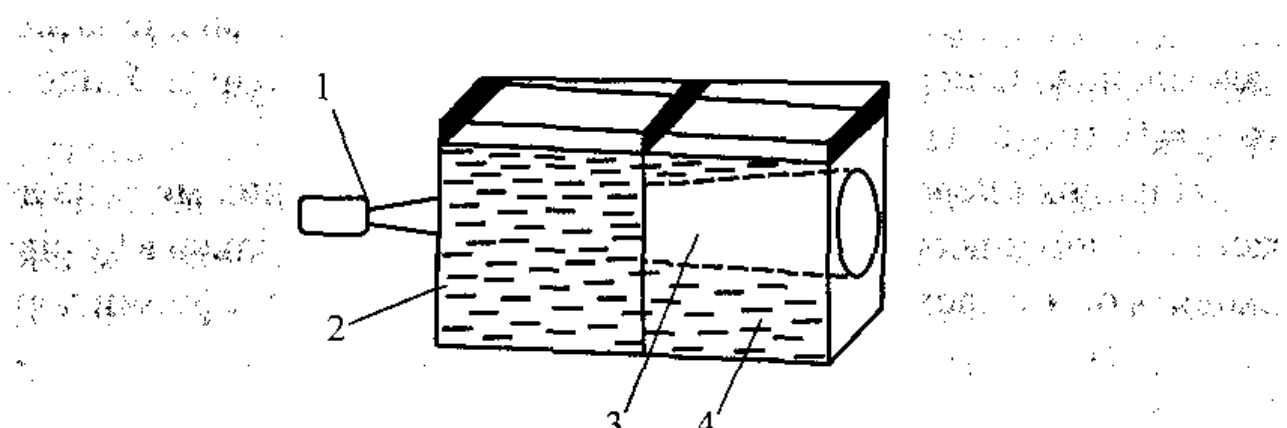


Рис. 13.8. Проходження світла крізь істинний розчин та колоїдно-дисперсну систему: 1 – джерело світла; 2 – істинний розчин; 3 – світний конус; 4 – колоїдний розчин.

Конус Тіндаля можна спостерігати у затемненій кімнаті, якщо пучок світла проходить крізь повітря, у якому є частинки пилу або диму.

Теорія світлорозсіювання для сферичних частинок, що не вбирають світло і не проводять струму, була розроблена у 1871 р. англійським фізиком Дж. Релеєм. Запропоноване ним рівняння виражає залежність інтенсивності розсіяного світла від різних чинників:

$$I_p = I_0 k \frac{v V^2}{\lambda^4}, \tag{13.20}$$

де I_p – інтенсивність розсіяного світла; I_0 – інтенсивність падаючого світла; v – число частинок в одиниці об'єму (концентрація частинок); V – об'єм однієї частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла;

k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від показників заломлення дисперсної фази (n_1) і дисперсійного середовища (n_2), а також від кута падіння світлового променя (α):

$$k = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \alpha. \quad (13.21)$$

Таким чином, згідно з *рівнянням Релея* (13.20), *інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна концентрації частинок в одиниці об'єму, квадрату об'єму частинки і обернено пропорційна довжині хвилі падаючого світла в четвертому степені*. Крім того, розсіювання світла тим більше, чим більша різниця між показниками заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища. Якщо $n_1 = n_2$, то $I_p = 0$, тобто світло не розсіюється.

Рівняння Релея є теоретичною основою оптичних методів дослідження колоїдних систем за світлорозсіюванням. Оскільки в це рівняння входить об'єм частинок, який для частинок сферичної форми дорівнює

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

то за умови відомої концентрації частинок дисперсної фази (v) можна визначити їх розміри і, навпаки, за відомих значень r і V можна визначити концентрацію золь.

Із наведеного рівняння Релея (13.20) видно, що I_p обернено пропорційна λ^4 . Це означає, що за умови проходження поліхроматичного (білого) пучка світла крізь незабарвлений золь найінтенсивніше розсіюються короткі хвилі (синя і фіолетова частина спектра) і, як результат, спостерігатиметься голуба опалесценція.

Це явище досить поширене в природі і має широке практичне застосування. З ним пов'язане голубувате забарвлення тютюнового диму, гасу, моря, неба. З метою світломаскування застосовують лампи синього кольору, а вогні маяків, телевізійних веж, сигналів небезпеки саме червоного кольору, тому що довгохвильова частина спектра розсіюється значно менше і такі вогні видно здалеку.

Вбирання світла і забарвлення золів. У високодисперсних золях інтенсивність світла ($I_{пр}$) зменшується і за рахунок вбирання і за рахунок розсіювання світла частинками дисперсної фази. Тому для забарвлених колоїдів у рівняння Ламберта – Бера (13.19), крім коефіцієнта світловбирання (ε), вводять ще коефіцієнт світлорозсіювання (A):

$$I_{пр} = I_0 l - (\varepsilon + A) Cl. \quad (13.22)$$

Зауважимо, що інтенсивність вбирання світла залежить від ступеня дисперсності системи. Тому золі залежно від розмірів частинок можуть мати різне забарвлення. Доведено, що чим менший радіус частинок, тим сильніше вбираються хвилі з меншою довжиною. Тому, наприклад, високодисперсний золь золота внаслідок вбирання короткохвильової частини спектра набуває червоного забарвлення. При збільшенні розмірів частинок вбирається червона частина спектра і золь набуває синього забарвлення. Золі білого кольору світла не вбирають. Для них $\varepsilon = 0$ і зменшення інтенсивності світла пов'язане лише із процесом розсіювання.

Для колоїдів характерна оптична *анізотропія* – різні оптичні властивості у різних напрямках (повздовжній та поперечній осях). Це зумовлене несферичною формою частинок (особливо виражене для паличкоподібних, пластинчастих, ланцюжкових частинок), а також певною їх орієнтацією за умови накладання зовнішнього електричного поля.

13.6.1. Оптичні методи дослідження

Вивчення оптичних властивостей золів дає важливу інформацію про форму, розмір і будову частинок дисперсної фази, а також про концентрацію золю. Саме з цією метою застосовують оптичні методи: нефелометрію, ультрамікроскопію, електронну мікроскопію тощо.

Нефелометрія. Це оптичний метод аналізу, який полягає у вимірюванні інтенсивності світла, що розсіюється дисперсною системою. Згідно з рівнянням Релея (13.20), інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна концентрації частинок в одиниці об'єму (V).

Якщо маса дисперсної фази в одиниці об'єму дорівнює C кг/м³, маса однієї частинки – m , кг, її об'єм – V , м³ і густина дисперсної фази – ρ , кг/м³, то кількість частинок в одиниці об'єму V дорівнює:

$$v = \frac{c}{m} = \frac{c}{V\rho} \quad (13.23)$$

Тому

$$I_p = kv \frac{V^2}{\lambda^4} = k \frac{CV}{\lambda^4 \rho} \quad (13.24)$$

Якщо k , ρ і λ зберігають сталі значення і їх замінити константою k^1 , тоді одержимо рівняння

$$I_p = k^1 CV, \quad (13.25)$$

яке лежить в основі обчислень у нефелометрії. Для двох золів з однаковим розміром частинок відношення інтенсивностей розсіяного світла дорівнює відношенню їх концентрацій:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (13.26)$$

З іншого боку, за однакових концентрацій золів відношення інтенсивностей розсіяного світла дорівнює відношенню об'ємів частинок дисперсної фази:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (13.27)$$

Отже, порівнюючи інтенсивності розсіювання світла двох золів, один з яких є еталоном, можна визначити ступінь дисперсності або концентрацію іншого золю.

Такі вимірювання проводять у приладах – *нефелометрах*, які за конструкцією нагадують колориметри, але відрізняються тим, що спостереження проводять на темному фоні за бокового освітлення. Схема нефелометра наведена на рис. 13.9.

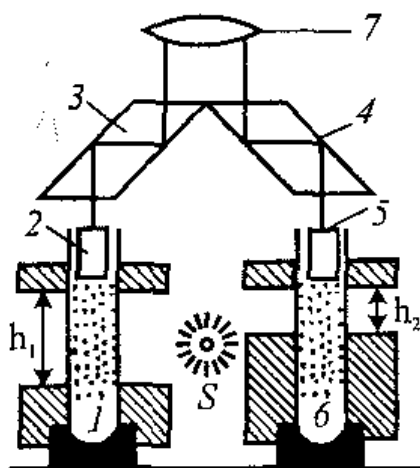


Рис. 13.9. Схема нефелометра: 1, 6 – циліндричні кювети із золями; 2, 5 – скляні циліндри; 3, 4 – призми; 7 – окуляр; S – джерело світла

Заповнивши дві однакові кювети (1 і 6) відповідно стандартним і досліджуваним золями, порівнюють інтенсивності розсіяного світла (однакове забарвлення обох половин окуляра 7) шляхом піднімання або опускання кювет. Відношення висот освітлених шарів обернено пропорційне відношенню концентрацій золів або об'ємів їх частинок:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1}, \quad \frac{h_1}{h_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (13.28)$$

Знаючи концентрацію (C_1) або розмір частинок дисперсної фази (V_1) стандартного розчину, можна обчислити ці ж самі величини для досліджуваного золю:

$$C_2 = C_1 \frac{h_1}{h_2}, \quad V_2 = V_1 \frac{h_1}{h_2} \quad (13.29)$$

Методом нефелометрії визначають концентрацію білка в сечі. В основі методу лежить властивість білка утворювати із сульфосаліцилатною кислотою помутніння, інтенсивність якого пропорційна вмісту білка.

Ультрамiкроскопія. Колоїдні частинки невидимі в оптичному мікроскопі, тому що їх розмір менший за довжину півхвилі видимої частини спектра. У 1903 р. австрійські вчені Р. Зігмонді і Г. Зідентопф запропонували ультрамiкроскоп, який ґрунтується на спостереженні розсіювання світла колоїдними частинками через оптичний мікроскоп (рис. 13.10).

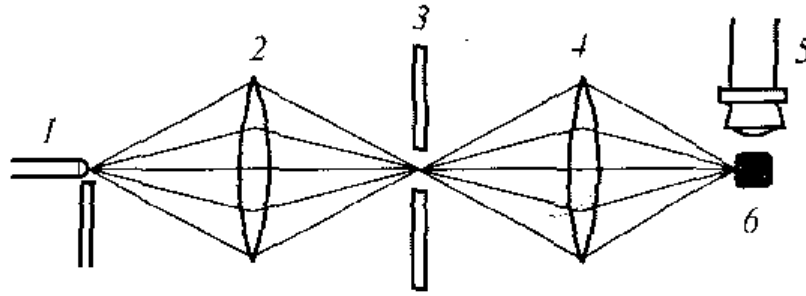


Рис. 13.10. Схема ультрамікроскопа: 1 – джерело світла; 2, 4 – конденсорні лінзи; 3 – діафрагма; 5 – об'єктив оптичного мікроскопа; 6 – кювета з колоїдним розчином

За допомогою потужного джерела світла і системи лінз створюють яскравий пучок світла, яким збоку в темряві освітлюють кювету з колоїдним розчином, яка закріплена на предметному столику оптичного мікроскопа. Завдяки світлорозсіюванню стають видимими колоїдні частинки, як окремі світні точки на темному фоні. Для того щоб у полі зору мікроскопа можна було розрізнити частинки, концентрація їх повинна бути незначною.

Ультрамікроскопія не дає змоги безпосередньо визначати розміри і форму частинок, оскільки спостерігаються не самі частинки, а розсіяне ними світло. Цим методом можна встановити швидкість руху частинок, їх концентрацію в об'ємі, спостерігати коагуляцію частинок у вигляді злиття двох світних точок.

Середній розмір частинок визначають непрямим шляхом. З цією метою за допомогою мікрометричної окулярної шкали ультрамікроскопа виділяють певний оптичний об'єм (V) і підраховують число колоїдних частинок (n), що містяться в ньому. Якщо умовно прийняти для частинок сферичну або кубічну форму, то можна обчислити розміри частинок – радіус (r) або довжину ребра (l).

Нехай C – маса частинок дисперсної фази в одиниці об'єму, $\text{кг}/\text{м}^3$; m – маса однієї частинки, кг ; V_0 – об'єм однієї частинки, м^3 ; ρ – густина частинок дисперсної фази, $\text{кг}/\text{м}^3$; V – оптичний об'єм, м^3 ; n – число частинок в об'ємі V ; ν – число частинок в одиниці об'єму.

Проводимо такі обчислення. Число частинок в одиниці об'єму дорівнює

$$\nu = \frac{n}{V} = \frac{C}{\rho V_0} = \frac{C}{\rho} \cdot \frac{1}{V_0} = \frac{C}{\rho} \cdot \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3C}{4\rho\pi r^3}$$

Маса однієї частинки дорівнює:

$$m = \frac{C}{v} = \frac{CV}{n}$$

Об'єм однієї частинки дорівнює:

$$V_0 = \frac{m}{\rho} = \frac{CV}{n\rho}$$

Якщо частинка має сферичну форму, то її об'єм дорівнює:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Прирівнюючи об'єми, одержимо рівняння

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{CV}{n\rho}$$

Звідси обчислюємо середній радіус частинок сферичної форми:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi n\rho}} \quad (13.30)$$

Якщо частинка має кубічну форму, то її об'єм дорівнює $V_0 = l^3$.

Обчислюємо середню довжину ребра частинок кубічної форми із формули:

$$l^3 = \frac{CV}{n\rho}$$

Тому

$$l = \sqrt[3]{\frac{CV}{n\rho}} \quad (13.31)$$

Методом ультрамікроскопії можна спостерігати частинки розміром до 3 нм, тобто роздільна здатність збільшується майже на два порядки порівняно з оптичним мікроскопом. Метод використовують у санітарно-гігієнічній практиці для визначення чистоти повітря.

Ще більшу роздільну здатність мають електронні мікроскопи.

Електронна мікроскопія – один із сучасних досконалих методів визначення розмірів і форми частинок. Відмінність електронного мікроскопа полягає в тому, що замість пучка світла (фотонів) використовують потік прискорених електронів, а замість скляних оптичних лінз – електронні лінзи (магнітні або електричні) (рис. 13.11). Джерелом електронів є розжарений вольфрамовий катод (1). Електрони прискорюються електричним полем високої напруги, яке виникає між катодом і анодом (2). Цю частину електронного мікроскопа називають “електронною гарматою”.

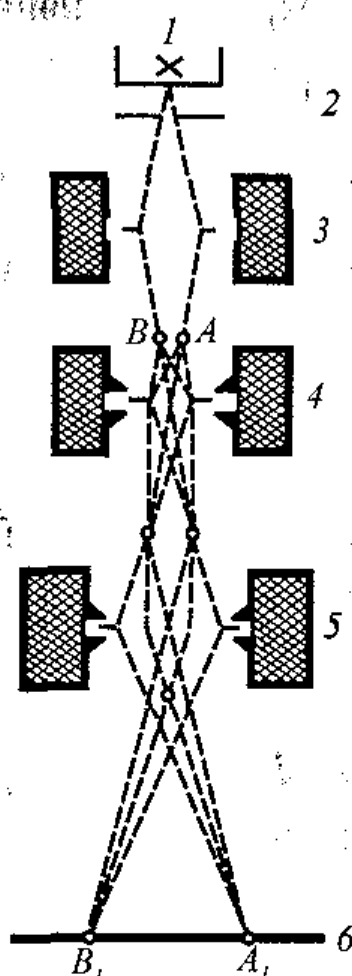


Рис. 13.11. Схема будови електронного мікроскопа:

- 1 – розжарений вольфрамовий катод; 2 – анод; 3 – магнітна конденсорна лінза;
 4 – магнітна лінза-об'єктив; 5 – магнітна проєкційна лінза;
 AB – досліджуваний об'єкт; 6 – екран; A_1B_1 – зображення об'єкта

Зображення виникає внаслідок різного ступеня розсіювання електронів певними ділянками об'єкта. Проходження електронів без перешкод вимагає вакууму порядку 10^{-2} – 10^{-3} Па. Збільшене зображення об'єкта A_1B_1 потрапляє на флуоресціюючий екран (б), який під дією електронів починає світитися, або реєструється на чутливій до електронів фотопластинці.

Електрону відповідає хвиля, довжина якої обернено пропорційна його швидкості та масі (*рівняння де Бройля*):

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (13.32)$$

Сильні електричні поля, які створюються “електронною гарматою”, прискорюють електрони до таких швидкостей, які відповідають довжині хвилі 10^{-10} – 10^{-11} м, тобто значно меншій за розмір частинок. Тому за допомогою електронного мікроскопа, роздільна здатність якого приблизно 0,1 нм, можна спостерігати зображення окремих молекул, вірусів, елементів клітин, груп атомів; бачити форму, будову частинок і визначати їх точні розміри.

Проте сучасні електронні мікроскопи ще не дають змоги спостерігати зразок за динамічних умов, оскільки він має бути висушений або замінений відбитком частинки чи молекули. Вакуум, який необхідний при таких дослідженнях, спотворює нативні властивості біологічних об'єктів, а у деяких випадках руйнує або деформує їх.

13.7. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

У колоїдних системах з водним дисперсійним середовищем винятково важливу роль відіграє електричний заряд, який виникає на поверхні частинок. Електричні міжфазові явища є основою багатьох процесів, зокрема йонообмінної адсорбції, стабілізації та коагуляції дисперсних систем, електрокінетичних явищ, а також електродних, каталітичних, мембранних і біологічних процесів.

Наявність надлишку поверхневої енергії на поверхні частинок дисперсної фази спричинює виникнення подвійного електричного шару. Прагнення гетерогенної системи до зменшення поверхневої енергії зумовлює певну орієнтацію полярних молекул, йонів, електронів у поверхневому шарі. Внаслідок цього фази, що стикаються, набувають заряду протилежного знаку. Систему просторового розділення зарядів на межі поділу фаз називають *подвійним електричним шаром* (ПЕШ).

Механізм утворення подвійного електричного шару. Подвійний електричний шар може утворитись за трьома можливими механізмами: внаслідок вибіркової адсорбції з розчину певних йонів; в результаті йонізації поверхневих молекул твердої фази і переходу йонів в іншу фазу та завдяки адсорбційній орієнтації полярних молекул спряжених фаз внаслідок їх взаємодії.

Якщо електроліти не беруть участі у формуванні ПЕШ, то для визначення знаку заряду поверхні застосовують *правило Кйона*, згідно з яким *із двох спряжених фаз позитивно заряджається фаза із більшою діелектричною проникністю*. Оскільки діелектрична проникність води велика ($\epsilon = 78,5$), то речовини, які перебувають у контакті з нею (наприклад, частинки глини), мають негативний заряд.

Саме теорія ПЕШ лежить в основі міцелярної будови колоїдних частинок. Розгляд будови міцели (див. розділ 13.3) показав, що ядро набуває заряду внаслідок адсорбції з розчину певних йонів (за *правилом Панета – Фаянса*), які називають *потенціалвизначальними*. До поверхні зарядженого ядра електростатичними силами притягаються з розчину йони протилежного знаку – *протиіони*, які розміщені в адсорбційному та дифузному шарах. Таким чином, на поверхні твердої фази виникає подвійний електричний шар (ПЕШ), який складається з ядра і протиіонів щільного адсорбційного (*внутрішня обкладинка ПЕШ*) та нещільного дифузного (*зовнішня обкладинка ПЕШ*) шарів. Саме такі уявлення лежать в основі сучасної теорії будови ПЕШ. Розподіл протиіонів між адсорбційною та дифузною частинами ПЕШ визначається співвідношенням між електростатичним притяганням йонів до поверхні та їх дифузиею у розчин. Остання зумовлена тепловим рухом йонів і залежить від різниці їх концентрацій у ПЕШ та об'ємі розчину.

ПЕШ слід розглядати як єдину електронейтральну систему, в якій заряд твердої поверхні дорівнює сумарному заряду протиіонів.

Незалежно від механізму утворення ПЕШ, на межі поділу твердої та рідкої фаз виникають певні електричні потенціали. Потенціал визначальні йони (ПВЙ), які фіксовані на твердій поверхні, створюють *поверхневий (електротермодинамічний) φ_s -потенціал*. Таким чином, φ_s -потенціал характеризує заряд ядра колоїдної частинки. Його знак збігається зі знаком заряду ПВЙ. На величину φ_s -потенціалу впливають такі чинники: природа ядра і ПВЙ та концентрація останніх на твердій поверхні. Якщо ПЕШ утворюється внаслідок йонізації твердої речовини або адсорбції йонів, то електричний потенціал визначається активністю цих йонів у розчині, тому що частинка діє як оборотний електрод відносно них. У цьому випадку φ_s -потенціал можна виразити рівнянням Нернста:

$$\varphi_s = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_s}{a_p} \quad (13.33)$$

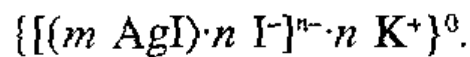
де R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; z – заряд потенціалвизначальних йонів; F – число Фарадея; a_s і a_p – активність йонів відповідно на поверхні та у розчині.

З точки зору термодинаміки, φ_s -потенціал дорівнює роботі перенесення одиниці позитивного заряду з нескінченно віддаленої точки об'єму розчину з однаковою концентрацією позитивних і негативних зарядів на поверхню твердої фази. Інакше, φ_s -потенціал – це потенціал поверхні твердої фази. Він може досягати значення 1В.

Частиною поверхневого, φ_s -потенціалу є *електрокінетичний, або дзета-потенціал (ζ -потенціал)*. Це потенціал, який виникає в ПЕШ на межі між частинкою, яка здатна рухатися в електричному полі, та оточуючою її рідиною. Зауважимо, що під час руху твердої і рідкої фаз одна відносно одної (під дією постійного електричного струму, при броунівському русі) ковзання відбувається не по поверхні твердої фази, а за межами адсорбційного шару, тобто між гранулою з частиною протиіонів та дифузним шаром. Цю межу називають “поверхнею ковзання”. Саме тут виникає ζ -потенціал, і його величина визначає швидкість переміщення частинок в електричному полі. Значення ζ -потенціалу може досягати 100 мВ.

Термодинамічно ζ -потенціал можна визначити як роботу, яка необхідна для перенесення поодинокого заряду з нескінченно віддаленої точки об'єму розчину з потенціалом, що дорівнює нулю, на "поверхню ковзання" з потенціалом, що дорівнює ζ .

Величина ζ -потенціалу залежить від товщини дифузного шару, на яку впливають заряд і концентрація протиіонів, що проникають в адсорбційний шар. У граничному випадку може наступити *ізоелектричний стан* колоїдної частинки (ІЕС), за якого товщина дифузного шару і величина ζ -потенціалу дорівнюють нулю. В ізоелектричному стані міцеластискається до гранули:



Величина ζ -потенціалу колоїдних частинок забезпечує електростатичний бар'єр і є одним із чинників агрегативної стійкості золів.

Теорії будови подвійного електричного шару. Загальної теорії ПЕШ поки що не існує. Нині запропоновано кілька моделей ПЕШ, яким відповідає різний характер падіння потенціалу і розташування протиіонів у просторі.

Теорія Гельмгольца. Згідно першої найпростішої моделі ПЕШ, запропонованої Г. Гельмгольцом 1879 року, заряди розташовані у вигляді двох рядів різнойменних йонів на межі фаз подібно до плоского конденсатора. Товщина шару вважається близькою до розмірів молекул або сольватованих йонів. Із збільшенням відстані від твердої поверхні x падіння потенціалу ПЕШ відбувається лінійно на відстані δ до нуля (рис. 13.12, а), що відповідає теорії плоского конденсатора.

За уявленнями Гельмгольца, ζ -потенціал має дорівнювати поверхневому (φ_s -) потенціалу.

Теорія Гуї і Чепмена. Подальшим розвитком теорії будови ПЕШ були моделі Л. Гуї (1910) і Д. Чепмена (1913), згідно з якими подвійний електричний шар має не плоску, а розпушену (дифузну) будову і всі протиіони перебувають у його дифузній частині (рис. 13.12, б). Під дією двох взаємно протилежних сил (електростатичного притягання і теплового руху частинок) протиіони біля зарядженої поверхні утворюють дифузну йонну атмосферу. При цьому концентрація протиіонів найбільша біля поверхні зарядженої частинки і зменшується зі збільшенням відстані

від межі поділу фаз у напрямку розчину. За цією теорією, виникнення електрокінетичного потенціалу пояснюється тим, що за умови відносного переміщення фаз шар рідини певної товщини міцно утримується на твердій поверхні. Стрибок потенціалу у площині розриву такого шару рідини відповідає ζ -потенціалу.

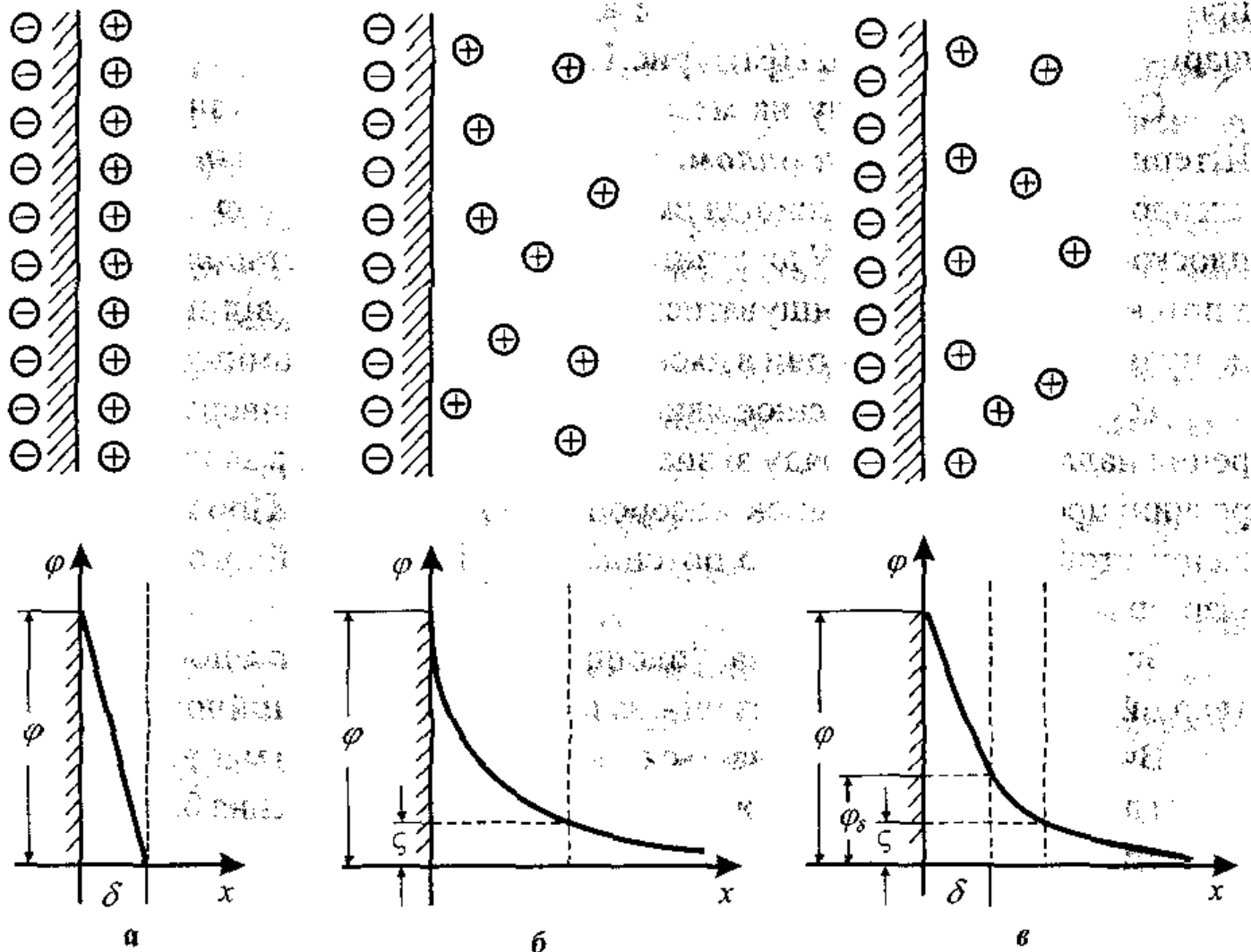


Рис. 13.12. Схеми будови подвійного електричного шару за Гельмгольцем (а), Гуї – Чепменом (б) та Штерном (в): x – відстань від твердої поверхні; ϕ_s – поверхневий потенціал; ζ – електрокінетичний потенціал; ϕ_d – адсорбційний потенціал

Недоліком теорій Гельмгольца та Гуї – Чепмена було те, що вони нехтували розмірами йонів, тобто не враховували мінімальної товщини ПЕШ, а також специфічної адсорбції протиіонів під дією некулонівських сил.

Теорія Штерна. В основі сучасної теорії будови ПЕШ лежать уявлення О. Штерна, запропоновані 1924 року. За його теорією, формування шару протиіонів визначається не тільки силами їх електростатич-

ного притягання зарядженою поверхнею, а й адсорбцією. Дія адсорбційних сил виявляється на дуже малих відстанях від твердої поверхні. Та частина протионів, що знаходиться на молекулярній відстані від поверхні і зв'язана з нею як електростатичними, так і адсорбційними силами, складає адсорбційний шар – внутрішню частину ПЕШ. Друга частина протионів знаходиться за межами адсорбційного шару у дифузному шарі – зовнішній частині ПЕШ (рис.13.12, в).

Стрибок потенціалу на межі адсорбційного та дифузного шарів Штерн назвав φ_s -потенціалом, або *адсорбційним потенціалом*. В адсорбційному шарі потенціал зменшується лінійно від φ_s до φ_δ , як у плоскому конденсаторі. У дифузній частині ПЕШ із зростанням відстані x потенціал не може зменшуватись лінійно, а по кривій (від значення φ_δ до нуля), тому що протиіони в ньому розподілені нерівномірно.

Теорія Штерна пояснює явище перезарядження поверхні – створення надлишкового заряду зі знаком заряду протионів за наявності у розчині протионів з більшою адсорбційною здатністю. При перезарядженні стрибки поверхневого потенціалу φ_s і адсорбційного φ_δ мають різні знаки.

Згідно з теорією Штерна, “площина ковзання” розташована не на твердій фазі, а на деякій відстані – за площиною адсорбційного шару.

Вчення про ПЕШ розвивається і доповнюється. Воно має велике значення для з'ясування таких важливих процесів, як виникнення біопотенціалів, стійкість та коагуляція золів, йонний обмін, електрокінетичні явища.

13.7.1. Електрокінетичні явища

Електрокінетичними називають явища, які ґрунтуються на взаємозв'язку між електричними та кінетичними властивостями дисперсних систем. Вони полягають у тому, що складові дисперсної системи (дисперсна фаза або дисперсійне середовище) рухаються в електричному полі, або, навпаки, виникає різниця потенціалів під час переміщення частинок або рідини.

Усі електрокінетичні явища пов'язані з існуванням на межі поділу фаз подвійного електричного шару. Їх класифікують таким чином.

1. *Електрокінетичні явища першого роду*, які пов'язані з переміщенням в електричному полі складових дисперсної системи (дисперсної фази або дисперсійного середовища). До них належать: а) *електрофорез*; б) *електроосмос*.

2. *Електрокінетичні явища другого роду*, які пов'язані з виникненням різниці потенціалів під час переміщення частинок твердої фази (*потенціал седиментації* або *осідання*) або рідкого дисперсійного середовища (*потенціал течії* або *перебігу*). Це процеси, обернені до електрофорезу та електроосмосу.

Швидкість руху частинок в електричному полі залежить від величини їх заряду. Тому наведені вище електрокінетичні явища дають змогу виміряти величину ζ -потенціалу.

Наявність електричного заряду у частинок дисперсних систем і електрокінетичні явища були вперше виявлені професором Московського університету Ф. Рейссом 1808 року.

Електрофорез. *Електрофорез* – це спрямоване переміщення частинок дисперсної фази у постійному електричному полі відносно нерухомого дисперсійного середовища. Вивчаючи електроліз води, Ф. Рейсс пропускав постійний електричний струм у приладі, який складався з двох скляних трубок, заповнених водою, занурених у шар вологої глини (рис. 13.13, а).

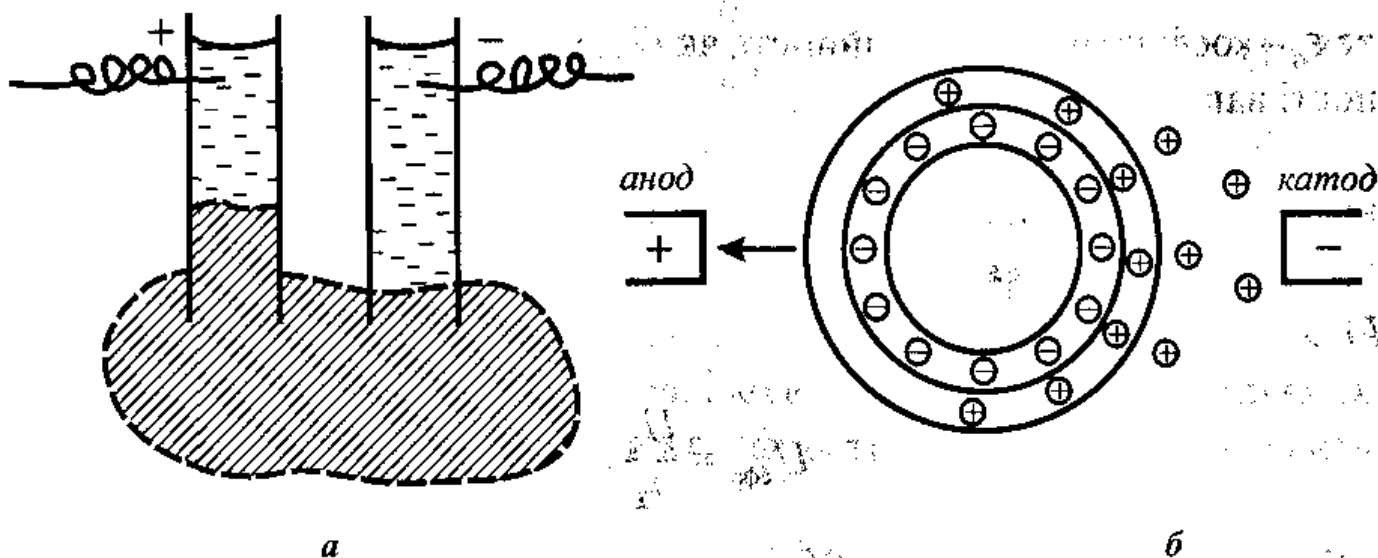


Рис. 13.13. Схема дослідження Рейсса з електрофорезу (а) і рух частинок під час електрофорезу (б)

При цьому він спостерігав помутніння рідини в трубці з позитивним електродом, очевидно за рахунок переміщення негативно заряджених частинок дисперсної фази (глини) до анода. Таке явище було назване електрофорезом.

Рухливість частинок в електричному полі зумовлена тим, що за умови накладання зовнішньої різниці потенціалів розривається ПЕШ на межі “ковзання”, в результаті чого частинка набуває певного заряду і рухається до електрода, знак заряду якого протилежний до заряду частинки. При цьому протиіони дифузного шару переміщуються до протилежно зарядженого електрода (рис. 13.13, б).

Швидкість руху частинок дисперсної фази пропорційна величині їх електрокінетичного потенціалу. Тому, спостерігаючи електрофоретичний рух частинок, можна визначити знак заряду частинок дисперсної фази і величину ζ -потенціалу.

За рівнянням Гельмгольца – Смолуховського (13.34), лінійна швидкість руху частинок (U_0) прямо пропорційна діелектричній проникності середовища (ϵ), величині ζ -потенціалу, напруженості електричного поля (градієнта потенціалу) (H) і обернено пропорційна в'язкості середовища (η):

$$U_0 = \epsilon_0 \frac{\zeta \epsilon H}{\eta}, \quad (13.34)$$

де ϵ_0 – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює діелектричній проникності вакууму ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Оскільки лінійна швидкість змінюється пропорційно до напруженості електричного поля, було введено поняття електрофоретичної рухливості ($U_{\text{ефр}}$). *Електрофоретична рухливість дорівнює швидкості руху частинок за градієнта потенціалу 1 В/м:*

$$U_{\text{ефр}} = \frac{U_0}{H}$$

Якщо уявити лінійну швидкість U_0 як відношення лінійного зміщення межі золю (S) до часу експерименту (τ):

$$U_0 = Sl/\tau,$$

а градієнт потенціалу H як відношення напруги зовнішнього поля (E) до відстані між електродами (l):

$$H = E/l,$$

то електрофоретичну рухливість в експерименті можна обчислити за такою формулою:

$$U_{\text{сфр}} = \frac{Sl}{\tau E}. \quad (13.35)$$

З іншого боку,

$$U_{\text{сфр}} = \frac{U_0}{H} = \frac{\epsilon_0 \zeta \epsilon}{\eta}.$$

Тому

$$\frac{Sl}{\tau E} = \frac{\epsilon_0 \zeta \epsilon}{\eta}.$$

Звідси одержуємо формулу для обчислення ζ -потенціалу методом електрофорезу:

$$\zeta = \frac{Sl\eta}{\tau E \epsilon_0 \epsilon}. \quad (13.36)$$

Рівняння Гельмгольца – Смолуховського можна застосовувати тоді, коли розміри частинок значно перевищують товщину подвійного електричного шару. Тому воно придатне для визначення характеристики еритроцитів, лейкоцитів, мікроорганізмів та інших мікроскопічних біологічних об'єктів. Для білкових молекул і колоїдних частинок, розмір яких співмірний з товщиною ПЕШ, електрофоретична рухливість залежить від їх розмірів та форми.

Методика проведення електрофорезу. Експериментально електрофорез проводять у приладі, який є U-подібною градуйованою трубкою з боковим відростком (рис. 13.14).

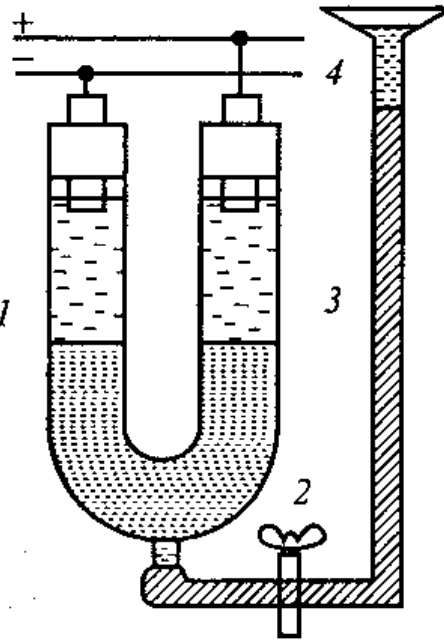


Рис. 13.14. Схема приладу для проведення електрофорезу: 1 – U-подібна трубка; 2 – кран; 3 – гумовий шланг; 4 – скляна лійка

Спочатку в посудину 1 наливають ультрафільтрат допоміжного золю (проміжну рідину) (приблизно 1/3 посудини). Закривають кран 2 і у лійку 4 наливають досліджуваній золь. Обережно відкриваючи кран, випускають забарвлений золь, який займає нижню частину приладу, витісняючи проміжну рідину вгору. Після занурення електродів у рідину кран закривають, вмикають струм і слідкують за переміщенням границі золю S ($S = h_2 - h_1$) за певний проміжок часу τ . Залежно від заряду колоїдних частинок межа золю піднімається до катода чи анода. Обчислюють величину ζ -потенціалу за наведеною вище формулою (13.36).

Визначивши на основі експериментальних даних електрофоретичну рухливість в $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$ (13.35), при обчисленнях ζ -потенціалу частинок, що знаходяться у розведених водних розчинах при 20°C , можна скористатись такими простими співвідношеннями:

- а) для частинок сферичної форми: $\zeta = 2,1 \cdot 10^6 U_{\text{ефр}}$;
 б) для частинок циліндричної форми: $\zeta = 1,4 \cdot 10^6 U_{\text{ефр}}$.

Значення ζ -потенціалу колоїдних частинок коливаються в межах 1,5–75 мВ, а експериментальні значення електрофоретичної рухливості досягають значення $(0,4\text{--}0,8) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$. Для еритроцитів тварин електрофоретична рухливість становить $(1,0\text{--}1,7) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$.

Застосування електрофорезу у медичних дослідженнях. Клітини організму мають різний за величиною заряд, причому кожен тип клітин звичайно характеризується певним, досить стабільним значенням ζ -потенціалу. Жива протоплазматична поверхня та всі біологічні поверхні мають негативний заряд. Зокрема, у різних ссавців при рН = 7,4 величина ζ -потенціалу еритроцитів коливається в межах від -7 до -22 мВ. У людини ця величина дорівнює $-16,3$ мВ.

Низьке значення ізоелектричної точки еритроцитів (рН_{ІЕТ} = 1,7), а також їх постійний негативний заряд можна пояснити йонізацією кислотних груп фосфоліпідів на поверхні еритроцитів. Лейкоцити, як і еритроцити, рухаються до анода; їх негативний заряд зумовлений дисоціацією йоногенних груп білків сироватки крові, які адсорбуються на поверхні лейкоцитів.

За електрофоретичною рухливістю клітини крові можна розмістити у такій послідовності: гранулоцити $0,6 \cdot 10^{-12}$ м²/(с·В); лімфоцити $0,8 \cdot 10^{-12}$ м²/(с·В); еритроцити $1 \cdot 10^{-12}$ м²/(с·В).

Впровадження електрофорезу у біохімічні дослідження дало змогу розділити складні суміші біологічних рідин і дослідити їх індивідуальні характеристики, зокрема склад білків сироватки крові та шлункового соку. Серед біологічних рідин найкраще досліджена і викликає найбільший інтерес кров (табл. 13.4).

Склад білків плазми крові людини

Таблиця 13.4.

Склад білків плазми крові людини в нормі

Білок	Склад, у відсотках
Альбумін	50,0
α -1-глобулін	4,0
α -2-глобулін	12,0
β -глобулін	13,0
γ -глобулін	13,0
Фібриноген	8,0

На основі різної електрофоретичної рухливості компонентів плазми крові одержують електрофореграми, вигляд яких у нормі і за конкретної патології суттєво відрізняється (рис. 13.15).

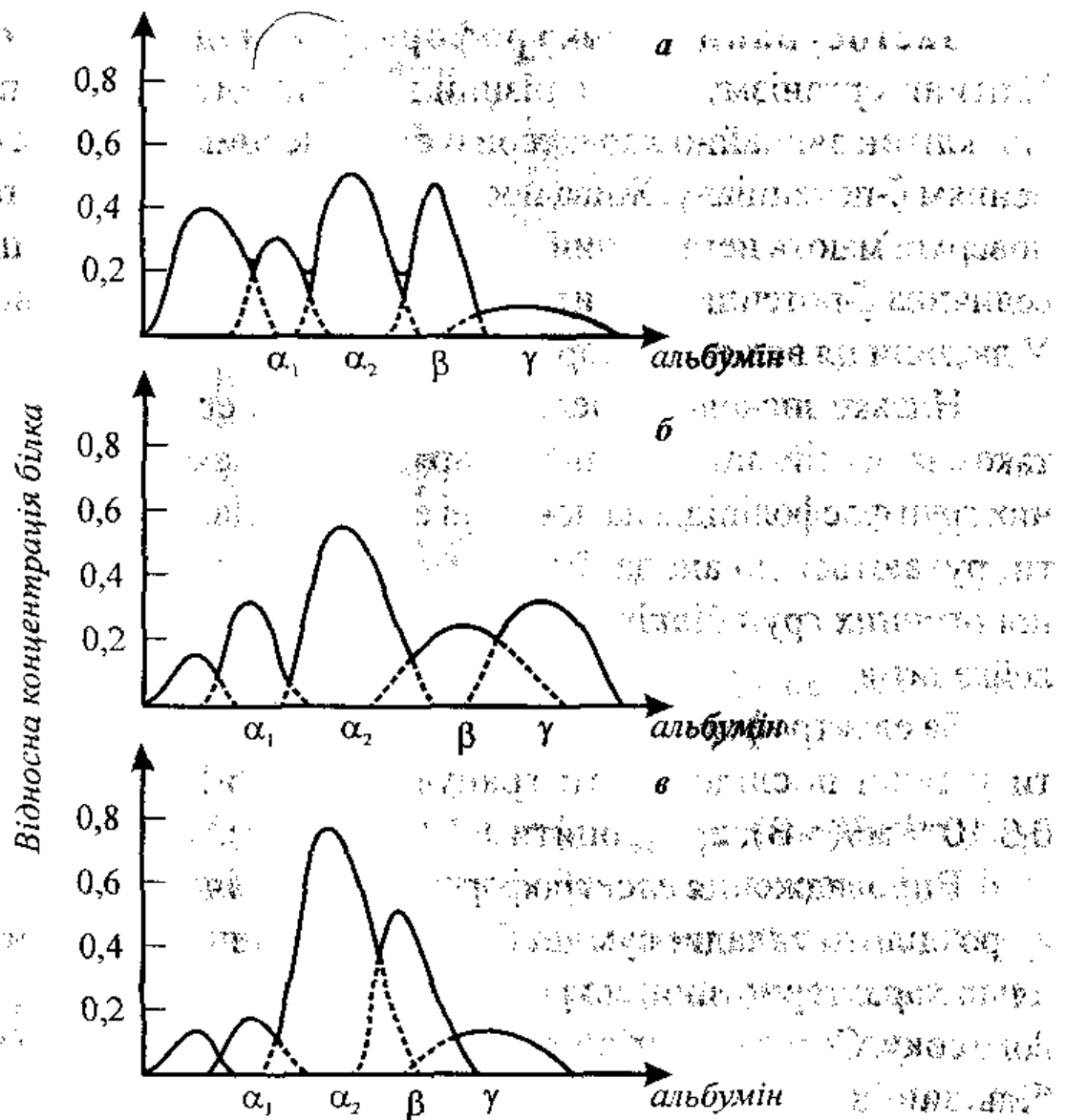


Рис. 13.15. Електрофореграми: а – сироватки крові в нормі; б – при інфекційному гепатиті; в – при ліпідному нефрозі

Таким чином, електрофореграми можуть використовуватись як з діагностичною метою, так і для контролю за нормалізацією складу крові у процесі лікування.

Електрофоретичні методи належать до кращих сучасних способів розділення нуклеїнових кислот, амінокислот, антибіотиків, ферментів, стеринів та методів контролю чистоти лікарських речовин. Електрофорез широко застосовують у техніці для нанесення декоративних антикорозійних або електроізоляційних плівок на поверхню металу, при одержанні напівпровідникових плівок. Цей метод лежить в основі роботи електрофільтрів для уловлювання цінних відходів виробництва та очищення виробничих газів.

Електрофорез – один із фізіотерапевтичних методів лікування, що ґрунтується на безпосередньому введенні лікарських препаратів в уражену ділянку організму крізь шкіру або слизові оболонки. З цією метою прокладку активного електрода змочують розчином необхідного лікарського засобу. Речовину вводять з того електрода, заряд якого вона має: аніони вводять з катода, а катіони – з анода.

Серед сучасних видів електрофорезу слід виділити гель-електрофорез, імуноелектрофорез, диск-електрофорез, ізотахофорез тощо. На рис. 13.15 зображені електрофореграми, одержані методом гель-електрофорезу.

Електроосмос. *Електроосмос – це спрямоване переміщення під дією постійного електричного поля дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази.* Як і електрофорез, вперше це явище спостерігав Ф. Рейсс у такому досліді (рис. 13.16, а):

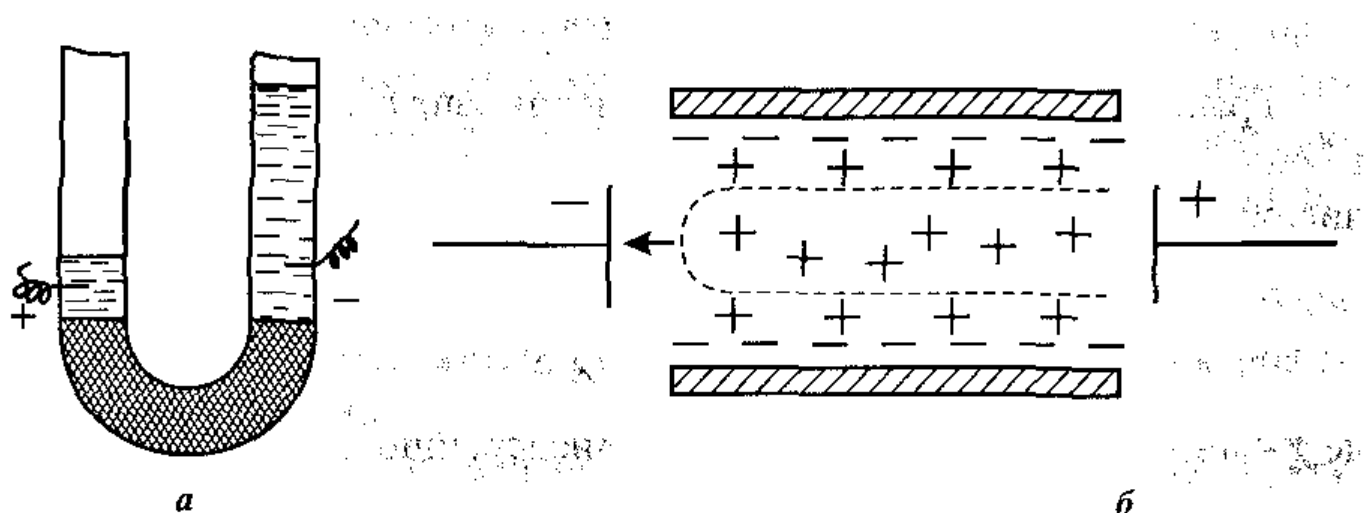


Рис. 13.16. Дослід Рейсса з електроосмосу (а) і рух рідини при електроосмосі (б)

При пропусканні постійного електричного струму в U-подібній трубці, яка заповнена кварцовим піском і водою, біля негативно зарядженого електрода (катода) рівень води підвищувався, а у другому коліні – знижувався. Рух рідини відбувався доти, поки не встановлювалась певна різниця рівнів рідини в U-подібній трубці (рівновага з гідростатичним тиском). Оскільки без поруватої діафрагми переміщення рідини не відбувалось, то Ф. Рейсс дійшов висновку, що при контакті з частинками кварцового піску рідина набувала заряду.

Механізм електроосмосу можна пояснити таким чином (рис. 13.16, б). На внутрішній поверхні капілярів поруватої мембрани виникає подвійний

електричний шар. Під дією зовнішнього електричного поля протиіони дифузного шару рухаються до відповідного електрода, захоплюючи частину дисперсійного середовища. При цьому рух відбувається по “поверхні ковзання” відносно нерухомого адсорбційного шару.

Швидкість електроосмосу (U), тобто швидкість переміщення рідини в капілярі або в поруватій діафрагмі під дією зовнішньої різниці потенціалів, вимірюють об’ємом рідкої фази (ΔV), яка пройшла крізь діафрагму за одиницю часу (τ):

$$U = \Delta V / \tau.$$

Швидкість руху рідини, віднесена до одиниці напруженості електричного поля (градієнта потенціалу) (H), називають електроосмотичною рухливістю ($U_{\text{еор}}$):

$$U_{\text{еор}} = U / H.$$

Градiєнт потенціалу (H) – це відношення напруги зовнішнього електричного поля (E) до площі перерізу всіх капілярів (S). Його можна обчислити за формулою

$$H = \frac{E}{S} = \frac{I R}{S} = \frac{I}{\chi S},$$

де χ – питома електрична провідність дисперсійного середовища.

Тому

$$U_{\text{еор}} = \frac{\Delta V \chi S}{\tau I}.$$

З іншого боку, за рівнянням Гельмгольца – Смолуховського (13.34), швидкість електроосмосу та електроосмотична рухливість дорівнюють відповідно:

$$U = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta H}{\eta};$$

$$U_{\text{еор}} = \frac{U}{H} = \frac{\epsilon_0 \zeta \epsilon}{\eta}.$$

Тому

$$\frac{\Delta V \chi S}{\tau l} = \frac{\epsilon_0 \zeta \epsilon}{\eta}$$

Звідси отримуємо формулу для обчислення величини ζ -потенціалу методом електроосмосу:

$$\zeta = \frac{\Delta V \chi S \eta}{\tau I \epsilon_0 \epsilon} \quad (13.37)$$

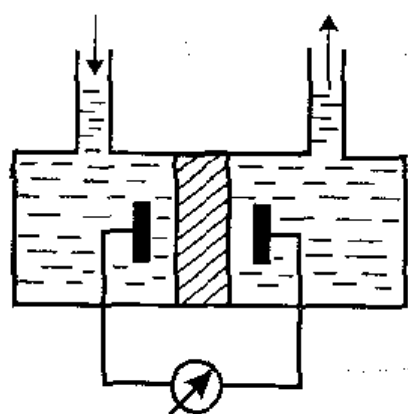
Таким чином, визначивши експериментально в процесі електроосмосу об'єм перенесеної рідини ΔV за певний проміжок часу τ крізь діафрагму площею S , і знаючи силу струму I та питому електричну провідність дисперсійного середовища χ , обчислюють величину ζ -потенціалу.

Метод електроосмосу має широке практичне застосування у процесах зневоднення поруватих матеріалів і концентруванні колоїдних систем, для просочування поруватих матеріалів розчинами речовин, які поліпшують їх якість. У медицині його використовують для зневоднення перев'язувального матеріалу.

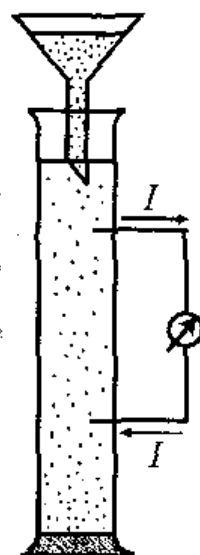
Потенціали течії і седиментації. У другій половині XIX ст. були відкриті ще два електрокінетичні явища, які протилежні до електрофорезу та електроосмосу.

У 1859 р. Квінке виявив, що при протіканні рідини крізь порувату мембрану виникає різниця потенціалів, яку назвали потенціалом течії або перебігу (рис. 13.17, а). *Потенціал течії (перебігу) – це різниця потенціалів, що виникає під час руху дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази.*

Це явище пояснюється тим, що в результаті руху рідини під дією гідростатичного тиску крізь капіляри або пори, стінки яких мають електричний заряд, деформується подвійний електричний шар і йони дифузного шару зміщуються у напрямку руху рідини. Перенесення зарядів є причиною виникнення на кінцях капілярів мембрани різниці потенціалів – потенціалу перебігу. Останній є причиною виникнення біопотенціалів. При протіканні крові по капілярах кровоносної системи виникає потенціал перебігу, який фіксується Q-зубцем на кардіограмі людини.



а



б

Рис. 13.17. Схема експериментів Квінке з потенціалу течії (а) та Дорна – з потенціалу седиментації (б)

Потенціал перебігу φ_n пропорційний перепаду тиску Δp . Рівняння Гельмгольца – Смолуховського для розрахунку ζ -потенціалу за потенціалом перебігу має вигляд:

$$\zeta = \frac{\varphi_n \eta \chi}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p}, \quad (13.38)$$

де η – в'язкість; χ – питома електропровідність; φ_n – потенціал перебігу; ε – діелектрична проникність середовища; ε_0 – діелектрична проникність вакууму.

Потенціал перебігу визначають як різницю $U_1 - U_0$, де U_0 – різниця потенціалів між електродами за відсутності тиску і U_1 – різниця потенціалів за різних значень тиску. Визначення цим методом ζ -потенціалу є більш достовірним, оскільки в експерименті нема необхідності накладати зовнішню різницю потенціалів, яка викликає побічні явища (поляризацію, нагрівання).

У 1878 р. Г. Дорн спостерігав явище, протилежне електрофорезу – виникнення потенціалу седиментації (осідання) – різниці потенціалів, що виникає в процесі осідання частинок дисперсної фази у нерухомому дисперсійному середовищі (рис. 13.17, б). Суть його полягає в тому, що при осіданні частинок дисперсної фази (наприклад, квар-

цу) у воді під дією сили тяжіння виникає різниця потенціалів між верхніми і нижніми шарами гетерогенної системи. Ефект Дорна також зумовлений деформацією подвійного електричного шару при терті осідаючих частинок із частинками середовища. За величиною потенціалу седиментації φ_c можна обчислити ζ -потенціал, оскільки вони зв'язані між собою таким рівнянням:

$$\varphi_c = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \chi} \quad (13.39)$$

де ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища; g – прискорення сили тяжіння; φ – об'ємна частка дисперсної фази, що для частинок сферичної форми з радіусом r і кількістю n в одиниці об'єму дорівнює $\frac{4}{3}\pi r^3 n$ і χ – питома електрична провідність дисперсійного середовища.

Потенціал седиментації виникає під час осідання формених елементів крові. Еритроцити, лейкоцити, тромбоцити тощо, які мають негативний заряд і питома вага яких більша, ніж плазми, осідають на дно посудини. Протиіони дифузного шару (катіони) відстають від руху формених елементів і тому нижні шари набувають негативного, а верхні – позитивного заряду (рис. 13.18).

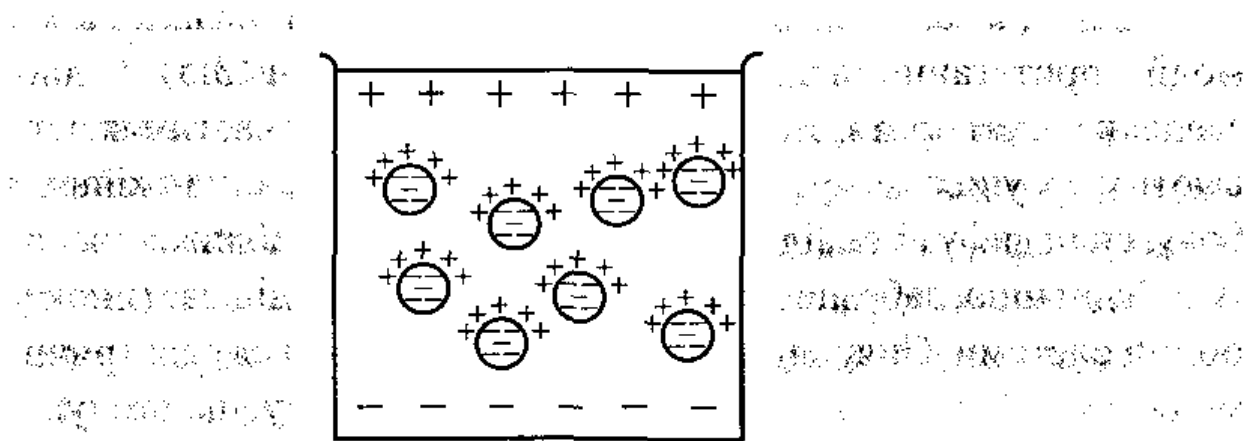


Рис. 13.18. Схема виникнення потенціалу осідання при стоянні крові

Електрокінетичні явища другого роду спостерігаються і при осіданні дисперсної фази в суспензіях та розділенні фаз в емульсіях. Потенціал седиментації виникає при роботі центрифуги. На кінцях трубопроводів і апаратів виникають високі різниці потенціалів, які є причиною іскрових розрядів, що спричиняють пожежі та вибухи.

13.8. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Колоїдно-дисперсні системи є мікрогетерогенними, термодинамічно нестійкими системами, для яких характерні самочинні процеси, що призводять до зменшення поверхневої енергії за рахунок зменшення ступеня дисперсності. Тому стійкість дисперсних систем – одне із центральних питань колоїдної хімії, яке має велике теоретичне і практичне значення в біології, медицині та фармації.

13.8.1. Стіякість дисперсних систем

Види стійкості дисперсних систем. *Стіякість дисперсної системи – це здатність її впродовж певного часу зберігати незмінними склад та основні властивості: дисперсність, концентрацію, рівномірний розподіл частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі та характер взаємодії між частинками.*

Колоїдні частинки зазнають дії двох взаємно протилежних сил взаємодії – притягання та відштовхування (див. розділ 13.5). З одного боку, завдяки силам притягання відбувається злипання частинок, що перебувають у броунівському русі, і їх осідання під дією сили тяжіння. З іншого боку, сили дифузії та відштовхування протидіють зближенню частинок і їх об'єднанню, забезпечуючи рівномірний розподіл частинок у всьому об'ємі системи. Сили відштовхування визначаються електричною взаємодією між йонами подвійного електричного шару, що оточують кожен колоїдну частинку. Залежно від того, які сили переважають у певній системі, відбувається або коагуляція (переважання сил притягання), або збільшення стійкості (переважання сил відштовхування).

М. Песков (1920) увів у науку про колоїди поняття кінетичної та агрегативної стійкості. *Кінетична (седиментаційна) стійкість дисперсних систем виявляється у збереженні рівномірного розподілу частинок у всьому об'ємі системи, тобто у протидії силам тяжіння,*

які спричинюють осідання частинок (*седиментацію*). Основна умова кінетичної стійкості – це висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази у броунівському русі. Саме грубодисперсні системи є кінетично нестійкими, на відміну від молекулярних систем. Кінетична стійкість колоїдів тим більша, чим менший розмір частинок. Вона збільшується і за підвищення температури, оскільки збільшення енергії броунівського руху перешкоджає осіданню частинок.

Агрегативна стійкість дисперсних систем – це здатність системи протидіяти злипанню (*агрегації*) частинок і цим утримувати певний ступінь дисперсності. З огляду на це, термодинамічно стійкими є молекулярні ліофільні системи (розчини високомолекулярних та поверхнево-активних речовин), утворення яких відбувається самочинно і супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$). Ліофобні системи (золі, суспензії, емульсії) є принципово термодинамічно нестійкими системами, оскільки мають великий запас вільної поверхневої енергії ($\Delta G > 0$). Тому порушення агрегативної стійкості шляхом злипання частинок у крупніші агрегати (*коагуляція*) є термодинамічно вигідним і самочинним процесом, бо призводить до зменшення поверхні поділу фаз. Підвищення температури, з одного боку, збільшує кінетичну стійкість, а з іншого – сприяє частішим і ефективнішим зіткненням частинок, їх злипанню, тобто порушенню агрегативної стійкості.

Агрегативна і седиментаційна стійкості дисперсних систем безпосередньо пов'язані між собою. Поки колоїдний розчин зберігає агрегативну стійкість, він стійкий і седиментаційно. Втрата агрегативної стійкості призводить до коагуляції золю. Якщо при агрегуванні утворюються досить великі частинки, то система втрачає седиментаційну стійкість. Під дією сили тяжіння відбувається розділення фаз дисперсної системи і дисперсна фаза випадає в осад.

Чинники стійкості дисперсних систем. Більшість ліофобних золів є агрегативно стійкими протягом тривалого часу. Ця стійкість зумовлена дією кількох чинників, головними з яких є електростатичний та адсорбційно-сольватний.

Електростатичний бар'єр створює сили відштовхування між однойменно зарядженими колоїдними частинками. Ці сили зростають із

збільшенням потенціалу поверхні частинок φ_s і особливо електрокінетичного ζ -потенціалу. Саме від величини ζ -потенціалу значною мірою залежить стабільність клітинних зависей, і будь-які чинники, які викликають зменшення ζ -потенціалу, прискорюють коагуляцію колоїдів і аглютинацію суспендованих частинок. Щоб відбулась агрегація, необхідне зближення частинок на досить малу відстань. Проте при зближенні однойменно заряджені частинки відштовхуються, що перешкоджає їх аглютинації і седиментації.

Адсорбційно-сольватний чинник стійкості виявляється в тому, що протиіони дифузного шару сольватуються і створюють захисну йонно-сольватну оболонку, яка є механічним бар'єром, що перешкоджає коагуляції. Крім того, сольватні шари з молекул дисперсійного середовища або молекул чи йонів стабілізатора зменшують міжфазовий поверхневий натяг та енергію Гіббса поверхні поділу фаз і тим самим надають системі стійкості. Чим більше протиіонів знаходиться у дифузному шарі, тим більша товщина сольватної оболонки і тим стійкіший золь. Товщина сольватних оболонок у стійких золях досягає 10^{-8} м. Стиснення подвійного електричного шару зменшує ступінь сольватації йонів і в ізоелектричному стані ($\zeta = 0$) ця оболонка є настільки тонка (10^{-10} м), що не захищає частинки від злипання при їх зіткненні.

Стійкість золів збільшують і процеси *ліофілізації*. Наприклад, природні глини при змочуванні водою настільки інтенсивно гідратуються, що розпадаються на окремі частинки, утворюючи агрегативно стійкі системи. Стійкість золів також підвищується шляхом утворення сольватно-адсорбційних шарів при додаванні у розчин поверхнево-активних речовин або високомолекулярних сполук. Вони мають високу адсорбційну здатність (див. розділ 13.8.3) і забезпечують ліофілізацію поверхні.

Названі чинники стійкості пов'язані між собою, оскільки збільшення заряду і потенціалу поверхні створює умови для адсорбції стабілізатора і сприяє розвитку сольватних оболонок. Таким чином, надання колоїдним системам стійкості потребує спеціальних методів стабілізації.

13.8.2. Коагуляція гідрофобних золів

Коагуляція – це процес зменшення дисперсності системи за рахунок укрупнення частинок дисперсної фази. Спричинити коагуляцію гідрофобних золів може будь-який чинник, що порушує агрегативну стійкість системи: різка зміна температури (нагрівання або заморожування), інтенсивне струшування, перемішування, центрифугування, дія світла і різного типу випромінювань, електричних розрядів та особливо електролітів. Усі ці чинники або зменшують сили відштовхування, або збільшують сили притягання між колоїдними частинками. Найважливішим чинником коагуляції золів є дія електролітів. Останні дуже швидко і різко впливають на товщину подвійного електричного шару та на величину ζ -потенціалу, який є одним із головних чинників стійкості гідрофобних колоїдних систем.

Розглянемо основні закономірності коагуляції електролітами – *правила коагуляції*.

1. З помітною швидкістю коагуляція відбувається лише за певної кількості введеного електроліту. Мінімальну концентрацію електроліту в ммоль, яка здатна спричинити коагуляцію 1 л золю, називають **порогом коагуляції** ($C_{\text{пор}}$) або **критичною концентрацією** ($C_{\text{к}}$).

Початок явної коагуляції (див. кінетику коагуляції) визначають за такими ознаками: зміною забарвлення системи, виникненням каламуті. Порог коагуляції обчислюють за формулою:

$$C_{\text{пор}} = \frac{V_{\text{ел}} C_{\text{ел}}}{V_{\text{золю}} + V_{\text{ел}}}, \quad (13.40)$$

де $V_{\text{ел}}$ – об'єм електроліту (мл), що спричинив коагуляцію; $C_{\text{ел}}$ – концентрація електроліту, ммоль/л; $V_{\text{золю}}$ – об'єм золю, мл.

Величину, обернену до порогу коагуляції, називають **коагулюючою здатністю** ($V_{\text{к}}$):

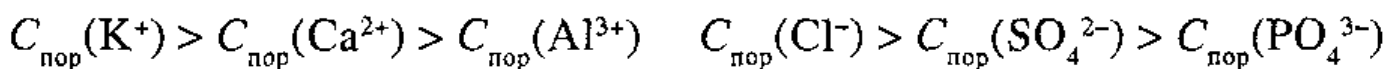
$$V_{\text{к}} = 1/C_{\text{пор}}. \quad (13.41)$$

Коагулююча здатність – це об'єм золю, для коагуляції якого потрібно 1 ммоль електроліту.

2. Коагулюючу дію виявляє не вся молекула електроліту, а лише той його йон, знак якого протилежний до заряду гранули. Ці йони електроліту називають *коагулюючими* або *йонами-коагуляторами*. Така закономірність була встановлена М. Гарді 1900 року.

Процес коагуляції зумовлений тим, що збільшення концентрації йонів, що мають заряд, протилежний знаку потенціалвизначальних йонів, призводить до стиснення дифузної частини подвійного електричного шару і зменшення заряду гранули. При досягненні порогової концентрації електроліту електростатичні сили відштовхування між частинками слабшають, частинки при наближенні об'єднуються у крупніші агрегати і випадають в осад. Мінімальне значення ζ -потенціалу, за якого золь стійкий, називають *критичним* ($\zeta_{\text{кр}} \approx 30$ мВ).

3. За *правилом Шульце*, коагулююча здатність йона тим більша, чим більший його заряд. Тому найменший поріг коагуляції будуть мати електроліти, що містять багатозарядний йон-коагулятор.



Поріг коагуляції є оберненим до заряду йона (z) в шостому степені:

$$C_{\text{пор}} = 1/z^6. \quad (13.42)$$

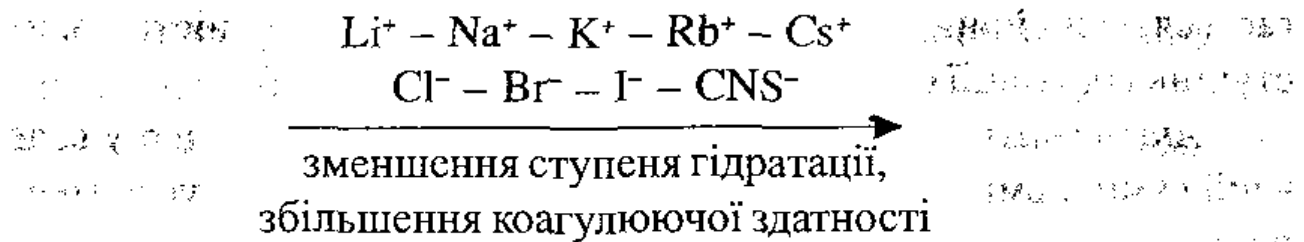
Тому значення порогів коагуляції для одно-, дво- і тризарядних йонів відносяться як:

$$C_1 : C_2 : C_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 730 : 11,4 : 1.$$

Отже, якщо прийняти поріг коагуляції тривалентного йона за одиницю, то у двовалентного він буде на порядок вищий (десятки ммоль/дм³), а одновалентного – на два порядки (сотні ммоль/дм³).

Така сама залежність спостерігається і для аглютинації (склеювання) клітин. Наприклад, аглютинацію еритроцитів і бактеріальних клітин прискорюють солі багатозарядних катіонів: Алюмінію, Торію, Лантану. Вказані йони адсорбуються на від'ємно зарядженій поверхні клітин і зменшують величину ζ -потенціалу.

4. У неорганічних йонів (катіонів і аніонів) однакового заряду коагулююча активність зростає із зменшенням ступеня гідратації та збільшенням радіуса йона.



Це пояснюється тим, що менш гідратований йон легше адсорбується і сильніше притягається зарядженою частинкою.

Такі ряди йонів називають *ліотропними* або *рядами Гофмейстера*.

5. Йони органічних сполук виявляють кращу коагулюючу активність порівняно з неорганічними. Це пояснюється тим, що органічні йони характеризуються великою специфічною адсорбційною здатністю і легше входять у внутрішню частину подвійного електричного шару колоїдних частинок. *За правилом Траубе, у гомологічних рядах електролітів з органічними йонами коагулююча здатність рівномірно збільшується із зростанням довжини вуглеводневого залишку.*

6. При коагуляції гідрофобних золів сумішами електролітів може спостерігатись одне з трьох явищ: адитивність, антагонізм та синергізм електролітів (рис. 13.19).

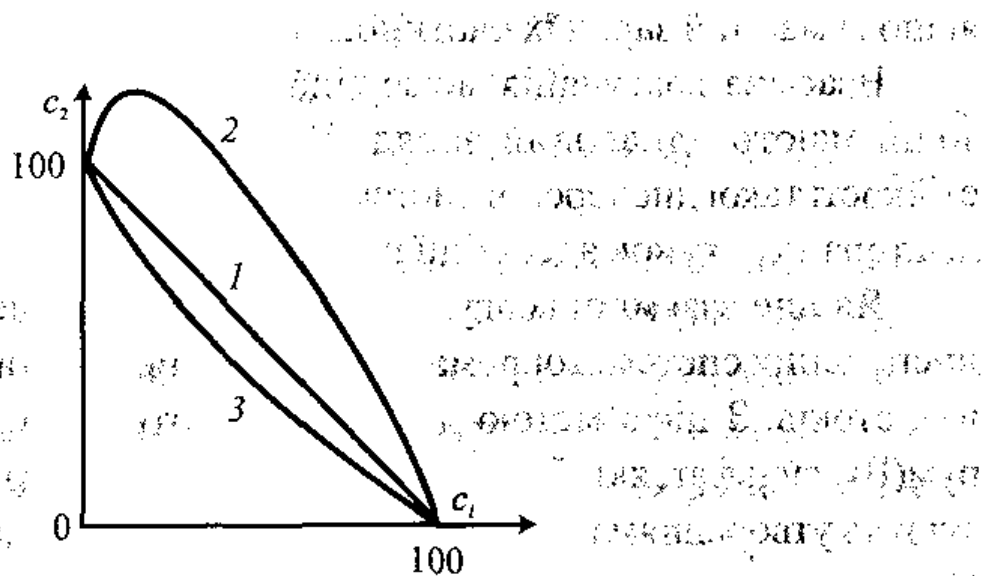


Рис. 13.19. Спільна дія електролітів при коагуляції:

1 – адитивність; 2 – антагонізм; 3 – синергізм

Точки C_1 і C_2 є пороговими концентраціями для кожного з двох електролітів у чистому вигляді. *Адитивність* (крива 1) виявляється у сумуванні коагулюючої здатності електролітів. Таке явище спостері-

гається, коли йони-коагулятори мають однакову зарядність і близький ступінь гідратації (суміш KNO_3 і KCl або NaCl і KCl).

Антагонізм електролітів (крива 2) полягає в тому, що у коагулюючій суміші вміст кожного електроліту значно перевищує його власну порогову концентрацію. Г. Фрейндріх вважав, що причиною антагонізму є здатність одного йона зменшувати адсорбційну здатність, а тому і коагулюючу силу іншого йона. Антагонізм спостерігається при коагуляції золю AgI сумішами $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ і K_2SO_4 ; $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ і Na_2SO_4 .

Синергізм (крива 3) – це посилення коагулюючої дії електроліту іншим, і тому для коагуляції золю суміші потрібно менше, ніж за правилом адитивності. Синергізм спостерігається при коагуляції золю HgS сумішшю LiCl і CaCl_2 .

Гетерокоагуляція, взаємна коагуляція золів. *Гетерокоагуляція* – це агрегація частинок, що відрізняються за складом (або величиною). Одним із випадків гетерокоагуляції є *взаємна коагуляція*, яка відбувається при зливанні золів з протилежно зарядженими частинками. За цих умов один із золів відіграє роль йона-коагулятора, який зменшує величину ζ -потенціалу іншого золю. Золі виявляють максимальний вплив, якщо сумарний заряд їх частинок дорівнює нулю.

Взаємна коагуляція може відбуватись і тоді, коли частинки обох золів мають однаковий заряд. У цьому випадку причиною втрати стійкості такої дисперсної системи є зменшення у ній концентрації стабілізатора за рахунок адсорбції іншого золю.

Явище взаємної коагуляції має важливе значення для руйнування дисперсних систем, зокрема для очищення ґрунтових вод та промислових стоків. З цією метою до води додають алюміній сульфат або ферум(III) сульфат, які, будучи добрими коагуляторами, крім того, гідролізують з утворенням позитивно заряджених золів відповідних гідроксидів. Останні викликають швидку коагуляцію суспендованих негативно заряджених частинок ґрунту, мікрофлори, органічних домішок.

Явище звикання золів. Іноді коагуляція залежить від способу додавання електроліту-коагулятора. Якщо електроліт додавати невеликими порціями через певні проміжки часу, то коагуляція настає за більшої його сумарної концентрації, ніж за одноразового додавання. Це явище називають *звиканням золів*. Причиною звикання золів є підвищення заряду час-

тинок внаслідок адсорбції йонів, заряджених однойменно з частинкою, або утворення пептизатора в результаті реакції золю з електролітом.

Кінетика коагуляції. Швидкість коагуляції (v_k) характеризують зміною числа частинок (v) за одиницю часу (τ):

$$v_k = -dv / d\tau. \quad (13.43)$$

На рис. 13.20 показана залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту-коагулятора. Умовно графічну залежність можна розділити на три частини.

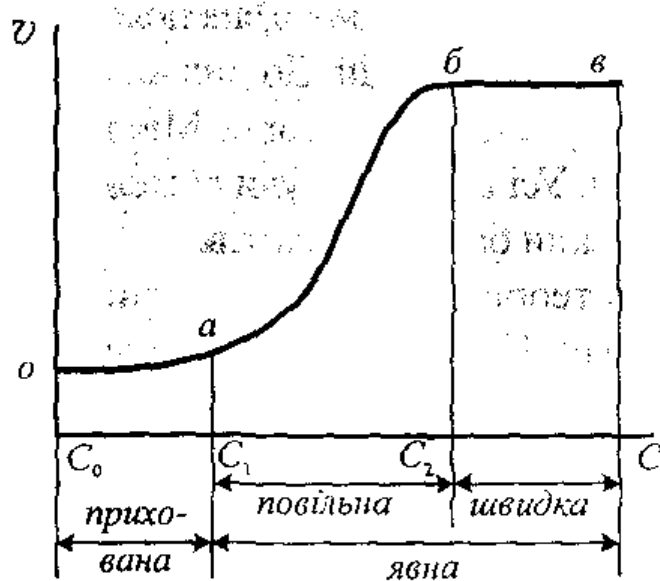


Рис. 13.20. Залежність швидкості коагуляції золю від концентрації електроліту

1) За малої концентрації електроліту (ділянка oa) швидкість коагуляції дуже мала (*прихована коагуляція*) і золь є практично стійкий.

2) За досягнення порогової концентрації електроліту (C_1) починається *явна коагуляція*. Тоді ζ -потенціал набуває критичного значення. Спочатку зміна концентрації електроліту супроводжується різкою зміною швидкості коагуляції (ділянка ab) – *повільна коагуляція*.

3) Точка b характеризує значення концентрації електроліту (C_2), за якої починається *швидка коагуляція*. При цьому швидкість коагуляції практично не залежить від концентрації електроліту (ділянка $bв$), тому що величина ζ -потенціалу дорівнює нулю і всі зіткнення частинок призводять до їх коагуляції.

Теорію швидкої коагуляції розробив польський вчений М. Смолуховський 1916 року. Розглядаючи коагуляцію як реакцію другого порядку, в еле-

ментарному акті якої беруть участь дві частинки, Смолюховський запропонував описати швидкість коагуляції кінетичним рівнянням другого порядку:

$$-dv / d\tau = kv^2. \quad (13.44)$$

Виведене ним рівняння дає можливість обчислити кількість частинок, що скоагулювали або залишились у колоїдному стані на певний момент часу.

Фізична теорія стійкості і коагуляції гідрофобних золів. У процесі розвитку вчення про колоїди було запропоновано багато теорій стійкості і коагуляції гідрофобних золів, які пояснювали ті чи інші експериментальні факти з різних позицій. До них належать: адсорбційна теорія Фрейндліха, електростатична теорія Мюллера, теорія Ребіндера, теорія Оствальда та ін. Усі ці теорії були обмеженими, тому що не враховували і не пояснювали багатьох фактів.

Сучасну фізичну теорію стійкості колоїдних систем розробили радянські вчені Б. Дерягін, Л. Ландау (1937), голландські вчені Е. Фервей і Я. Овербах (1941). За першими літерами прізвищ авторів теорія отримала назву *теорії ДЛФО*. Вона розглядає процес коагуляції як результат спільної дії молекулярної енергії притягання (ван-дер-ваальсових, лондонівських сил) E_n і електростатичної енергії сил відштовхування E_v за зближення двох однаково заряджених частинок. Сили притягання діють на відстанях, співмірних із радіусом самих частинок, а сили відштовхування виникають при перекриванні дифузних шарів частинок. Залежно від балансу цих сил, у тонкому шарі рідини між будь-якими частинками за їх наближення виникає *розклинювальний тиск* рідкого прошарку ($P_{зар}$). Стан системи визначається балансом енергії притягання і енергії відштовхування, який описується рівнянням

$$E = E_n + E_v = B e^{-kr} - A/r^2, \quad (13.45)$$

де E – сумарна енергія взаємодії частинок; E_v – енергія відштовхування ($E_v > 0$); E_n – енергія притягання ($E_n < 0$); B – множник, який залежить від значення електричних потенціалів ПЕШ, властивостей середовища і температури; e – основа натуральних логарифмів; k – величина, обернена товщині дифузного шару; r – відстань між частинками; A – константа молекулярних сил притягання.

Зміна енергії взаємодії між двома частинками зі зміною відстані r зображена на рис. 13.21.

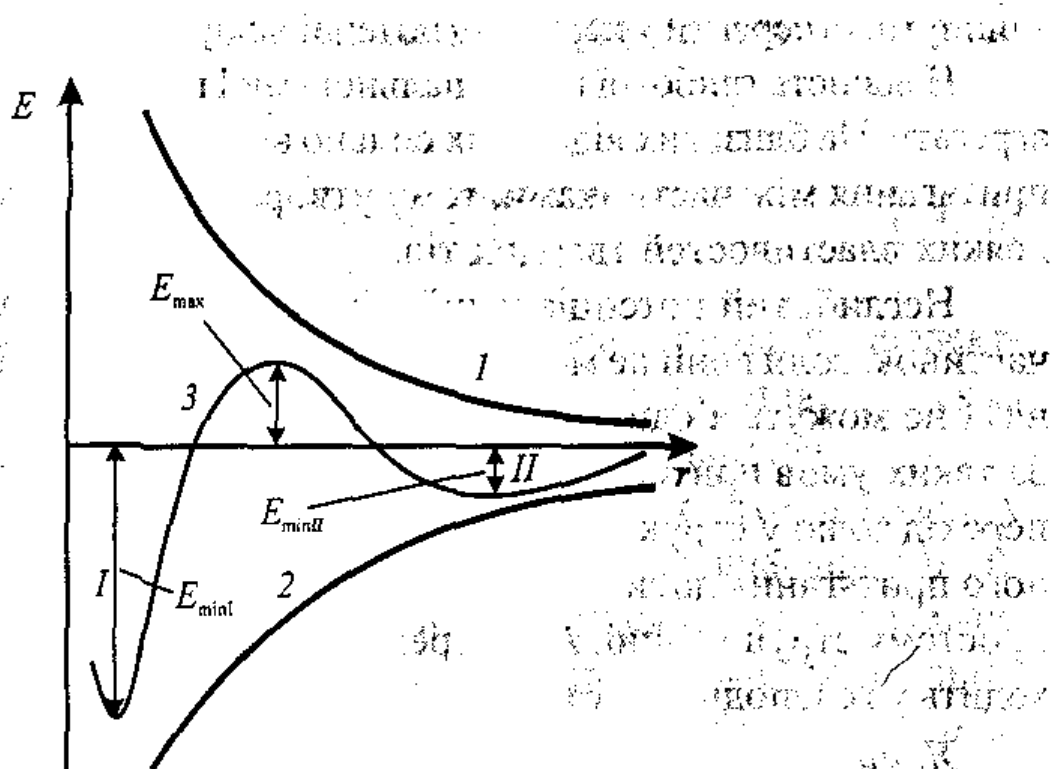


Рис. 13.21. Потенціальні криві взаємодії колоїдних частинок:

1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – результуюча крива

Розрахунок сумарної енергії колоїдної системи на різних відстанях r між частинками здійснюють шляхом алгебраїчного підсумовування ординат $E_{\text{п}}$ і $E_{\text{в}}$. За даними розрахунків будують загальну криву потенціальної енергії системи E – *потенціальну криву*. За великих відстаней крива має неглибоку *вторинну потенціальну яму* (II), яка свідчить про деяке переважання сил притягання між частинками. За середніх відстаней (близько 100 нм), які відповідають товщині йонних оболонок, переважають сили відштовхування і максимум на цій ділянці характеризує потенціальний бар'єр, що перешкоджає злипанню частинок. Із подальшим зменшенням відстані між частинками знову переважають сили притягання (*первинна потенціальна яма*) і мінімум I відповідає злипанню частинок.

Високий потенціальний бар'єр сил відштовхування характеризує ділянку стійкості системи, тому що частинки не можуть його перебороти й утворити агрегати. Усі чинники, що зменшують величину енергетичного бар'єру, неодмінно сприяють зниженню агрегативної стійкості системи. Якщо енергія, що відповідає потенціальному бар'єру, менша за середню кінетич-

ну енергію частинок, то вони можуть подолати сили відштовхування і наблизитись на дуже малу відстань, де переважатимуть сили притягання, і злипнутись (перейти у первинну потенціальну яму).

Наявність глибокої потенціальної ями I пояснює механічну міцність агрегату. На близьких відстанях сильно виражені ван-дер-ваальсові сили притягання між частинками, тому утворені агрегати міцні і набувають деяких властивостей твердих тіл.

Неглибокий потенціальний мінімум II відповідає такій взаємодії частинок, коли вони не можуть розійтись (їх утримують сили притягання) і не можуть з'єднатись, бо перешкоджають сили відштовхування. За таких умов при значній концентрації дисперсної фази відбувається перехід золь у структуровану систему – гель. Оскільки енергія взаємного притягання досить слабка, то ці структури легко руйнуються при простому струшуванні. Але через певний час у спокої золь знову переходить у гелеподібний стан.

Явище ізотермічного оборотного переходу золь \rightleftharpoons гель, що відбувається під впливом механічної дії, називають тиксотропією. Тиксотропія характерна для протоплазми клітин живих організмів. Гелі міозину мають сильно виражені тиксотропні властивості, що свідчить про значну роль тиксотропії у роботі м'язів. Зауважимо, що кількісної теорії цього явища ще не розроблено.

Теорія ДЛФО пояснює вплив концентрації електроліту на потенціальні криві взаємодії частинок. Зміна стійкості системи може відбуватись або за рахунок зменшення потенціалу поверхні, або товщини дифузного шару, тобто механізм коагуляції може бути концентраційним або нейтралізаційним.

Концентраційна коагуляція характерна для колоїдних систем із сильно зарядженими частинками при додаванні індиферентних електролітів, які не вступають у хімічну взаємодію з компонентами колоїдного розчину і не можуть специфічно адсорбуватись твердою поверхнею. За умови збільшення концентрації такого електроліту відбувається стиснення дифузної частини ПЕШ і перехід частини протиіонів дифузного шару в адсорбційний шар. Внаслідок цього зменшується величина ζ -потенціалу, що призводить до порушення агрегативної стійкості системи, і за критичного значення ζ -потенціалу (30 мВ) розпочинається коа-

гуляція. Величина поверхневого потенціалу при концентраційній коагуляції не змінюється.

Б. Дерягін і Л. Ландау вивели рівняння для обчислення порогу концентраційної коагуляції:

$$C_{\text{пор}} = K \frac{\varepsilon (kT)^2}{A^2 e^6 z^6} = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (13.46)$$

де K – константа, яка залежить від зарядів катіона і аніона; ε – діелектрична проникність розчину; A – константа сил притягання; e – заряд електрона; z – заряд йона-коагулятора; k – стала Больцмана.

Нейтралізаційна (адсорбційна) коагуляція спостерігається у колоїдних системах із слабо зарядженими частинками внаслідок зменшення потенціалу твердої поверхні. Це відбувається за умови додавання електrolітів, що мають йони, які заряджені протилежно до потенціалвизначальних йонів і здатні специфічно адсорбуватись на поверхні частинок. В результаті цього зменшуються поверхневий і електрокінетичний потенціали і, як наслідок, зменшуються сили відштовхування і частинки злипаються.

Поріг нейтралізаційної коагуляції, згідно правила Ейлера – Корфа, обернено пропорційний квадрату заряду йона-коагулятора:

$$C_{\text{н}} = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (13.47)$$

Обчислені за наведеними формулами (13.46) і (13.47) пороги коагуляції для одно-, дво-, три- та чотиризарядних йонів добре узгоджуються з експериментальними даними (рівняння 13.42). У такий спосіб емпіричні рівняння Шульце – Гарді та Ейлера – Корфа отримали теоретичне обґрунтування.

Коагуляція у біологічних системах. Як вже відзначалось, більшість біологічних рідин (кров, лімфа, плазма, спинномозкова рідина, сеча та ін.) є колоїдно-дисперсними системами. Кров є системою, в якій дисперсною фазою є формені елементи (еритроцити, лейкоцити, тромбоцити), а дисперсійним середовищем – плазма. Плазма є високодисперсною системою, де у воді розчинені білки, ферменти, гормони.

Обстеження хворих із різною патологією включає насамперед загальний аналіз крові: вивчення кількісного та якісного складу формених елементів, швидкості осідання еритроцитів, часу зсідання крові та ін. Ці показники крові здорової людини є досить стабільними, і тому різні їх коливання можуть мати діагностичне значення.

Як було зазначено вище, еритроцити у судинах мають від'ємний електричний заряд, що зумовлює їх взаємне відштовхування. Якщо кров умістити в пробірку з антикоагулянтом, то еритроцити починають осідати, а потім відбувається їх *агломерація* – з'єднання в агрегати, які ще швидше осідають. Швидкість осідання еритроцитів визначають за методом Стокса – Панченкова. У нормі швидкість осідання еритроцитів (ШОЕ) становить у жінок 8–15 мм/год, а у чоловіків 8–10 мм/год. Зміна ШОЕ вказує на наявність патологічних, запальних процесів в організмі людини. ШОЕ збільшується, якщо у крові зростає вміст глобулінів, фібриногену, деяких мукополісахаридів, які сприяють агломерації еритроцитів. Сповільнення ШОЕ характерне для станів, що супроводжуються згущенням крові (збільшення маси еритроцитів, підвищення в'язкості крові), збільшенням вмісту альбумінів і жовчних кислот.

У гігієнічній практиці визначають швидкість осідання пилу, диму та інших відходів виробництва.

В організмі людини кров перебуває у рідкому стані як наслідок постійної фізичної рівноваги між системами зсідання і протизсідання. Зсідання є складним ферментативним процесом, у якому беруть участь 13 плазмових і 12 тромбоцитарних чинників. Коагулюючою фазою цього процесу є утворення кров'яного згустку – коротких ниток фібрину із фібриногену крові під впливом тромбіну. Отже, зупинка кровотечі (гемостаз) здійснюється через послідовно діючі механізми, що захищають організм від великих крововтрат. Причиною схильності до кровотеч (геморагічний синдром) є зменшення активності або повна відсутність будь-якого чинника зсідання крові.

До плазмових чинників процесу зсідання крові належать йони Кальцію, тому при консервуванні крові їх усувають додаванням натрій цитрату або катіонітним методом. Основними антикоагулянтами крові є гепарин і дикумарин. При створенні штучних кровоносних судин, клапанів і шлуночків серця особливої уваги надається антитромбогенним властивостям полімерних матеріалів.

Стабільність клітинних суспензій залежить як від сил відштовхування, що визначаються величиною ζ -потенціалу, так і силами зчеплення – когезійних сил, які склеюють клітини за їх достатнього зближення. Так можна пояснити дію імунних речовин – аглютининів. При виробленні імунітету в крові утворюються спеціальні речовини – аглютиніни, які адсорбуються на поверхні певних бактерій і збільшують сили зчеплення клітин. Такі бактерії не здатні виявляти хвороботворної дії. Крім збільшення сил зчеплення, аглютиніни зменшують величину ζ -потенціалу поверхні клітин нижче критичного, що призводить до аглютинації бактерій та їх швидкого осідання.

Мембрани клітин злоякісних пухлин втрачають структури, які забезпечують механічне і хімічне зчеплення. У пухлинах зростають сили відштовхування між клітинами і зменщується вміст Кальцію порівняно з нормою у 2 рази. Тому клітини пухлин рухливіші, плывуть з течією рідини і утворюють метастази.

13.8.3. СТАБІЛІЗАЦІЯ ЗОЛІВ. КОЛОЇДНИЙ ЗАХИСТ

Внаслідок взаємодії з середовищем на поверхні частинок дисперсної фази виникають сольватні шари. Однак у більшості ліофобних золів сольватний шар незначний і тому недостатній для забезпечення агрегативної стійкості золю. Збільшення сольватної оболонки ліофобних золів досягають додаванням речовин-стабілізаторів, які сприяють збільшенню міжфазової взаємодії. Такими стабілізаторами можуть бути ПАР або ВМС, що ліофілізують дисперсні системи. *Явище збільшення стійкості ліофобних золів шляхом додавання невеликих кількостей ВМС називають колоїдним захистом, а речовину, що його викликає, – захисною речовиною.*

Механізм захисної дії полягає в тому, що молекули ВМС мають великі розміри, значні сольватні оболонки і тому, адсорбуючись на поверхні колоїдних частинок, утворюють адсорбційно-сольватні шари значної товщини і густини. Крім того, за адсорбції ВМС можуть утворюватись і гелеподібні структури, які мають велику міцність та пружність.

При стабілізації поверхня частинок набуває властивостей речовини-стабілізатора, тобто ліофілізується. Стійкість таких ліофілізованих систем близька до стійкості ліофільних систем, яким властива велика взаємодія “частинка – розчинник”.

Наприклад, якщо до гідрофобного золю золота додати невелику кількість желатини, його стійкість значно збільшиться. Це виявляється в тому, що при додаванні до золю електролітів, навіть у кількостях, що значно перевищують поріг коагуляції, а також при тривалому його зберіганні порушення стійкості не спостерігається. Якщо такий золь випарувати, то при змішуванні сухого залишку з водою знову утворюється колоїдний розчин. Таким чином, типовий гідрофобний золь золота, захищений желатиною, набуває властивостей гідрофільного золю і стає оборотним.

Захищений колоїд не підлягає правилу Шульце – Гарді і його коагуляцію може спричинити така кількість електроліту, чи той реактант, який осаджує захисний полімер.

Захисна дія ВМС є специфічною і залежить від природи золю, ступеня дисперсності, рН середовища. Якщо для одного золю певний полімер є захисною речовиною, то для іншого така дія може бути дуже слабкою або не виявлятися зовсім.

Здатність ВМС захищати золі від коагуляції кількісно визначають захисним числом, яке залежно від природи золю називають “срібним”, “залізним” (для золю ферум гідроксиду), “золотим”, “рубіновим” (за конго-рубіном) та ін. Вперше термін “золоте число” використав Р. Зігмонді, запропонувавши захисну дію різних ВМС перевіряти за золем золота.

Захисне число – це число міліграмів сухої захисної речовини, яку треба додати до 10 см³ відповідного золю, щоб захистити його від коагуляції додаванням 1 см³ розчину з масовою часткою натрій хлориду 10 %. Найбільшу захисну дію чинять білки (альбуміни, муцин, натрій казеїнат, желатина), а менше виражена вона у крохмалю, декстрину, сапонінів. Значення захисних чисел деяких ВМС наведені в таблиці 13.5.

Таблиця 13.5.

Захисне число деяких високомолекулярних сполук

Захисна речовина	Захисне число					
	"золоте"	"срібне"	"залізне"	"рубінове"	для золю сірки	для золю берлінської блакиті
Альбумін яєчний	2,5	1,5	15,0	2,0	0,025	25,0
Гемоглобін	0,05	—	—	0,8	—	—
Гуміарабик	0,5	1,25	20,0	—	0,021	5,0
Декстрин	20,0	100,0	20,0	—	0,125	250
Желатина	0,01	0,035	5,0	2,5	0,00012	0,05
Натрій казеїнат	0,01	—	—	0,4	—	250
Крохмаль	20,0	—	—	20,0	—	—
Натрій олеат	0,7	—	—	—	—	—
Сапонін	115,0	35,0	115,0	—	0,015	2,5

Колоїдний захист має велике значення для біології, медицини та фармації. Роль захисних речовин у живих організмах відіграють різні білки, полісахариди, сапоніни (у рослинах), пектини. Кров, сеча є захищеними колоїдами. Саме білки захищають гідрофобні частинки кальцій карбонату і кальцій фосфату, холестерину, краплинки жиру та інших малорозчинних у воді речовин від коагуляції. При цьому вміст захисних речовин у біологічних рідинах постійний. Проте за деяких захворювань, а також за умови старіння організмів вміст захисних білків у крові зменшується, що призводить до порушення лецитино-холестеринової рівноваги, відкладання холестерину на стінках судин, утворення нерозчинних солей і каменів у нирках, печінці, протоках травних залоз, виникнення подагри.

Здатність крові утримувати у зв'язаному стані велику кількість газів (кисню та вуглекислоти) також зумовлена захисною дією білків. У даному разі білки обволікають мікробульбашки газів і запобігають їх злиттю.

Іншим прикладом є захисна дія білків молока, які вкривають крапельки жиру захисною оболонкою, а також забезпечують високий вміст кальцій фосфату в молоці.

Явище колоїдного захисту використовують у технології таких бактерицидних препаратів, як коларгол і протаргол. Ці лікувальні засоби є

висушеними концентрованими золями металічного срібла, захищеного додаванням декстрину та білкових речовин. Випускають у вигляді сухого темного порошку, який перед вживанням розчиняють у воді за спеціальною технологією. Антисептичні властивості золю срібла зберігаються і в захищеному стані.

Контрольні запитання

1. Наведіть схеми класифікації дисперсних систем. Які дисперсні системи називають колоїдними? Який розмір колоїдних частинок? Які бувають типи колоїдно-дисперсних систем?
2. Які властивості колоїдів відрізняють їх від молекулярно-іонних систем; грубодисперсних систем? Якими способами можна відрізнити золі від істинних розчинів та грубодисперсних систем?
3. Якими методами одержують колоїдні системи? На чому ґрунтуються конденсаційні та диспергаційні методи? Дайте їх коротку характеристику.
4. Що називають пептизацією? Чим відрізняється пептизація від диспергаційних і конденсаційних методів одержання золів? Які способи пептизації застосовують? Наведіть приклади.
5. Що таке міцела та яка її структура? Наведіть схеми будови міцел позитивно і негативно заряджених золів ферум(III) гідроксиду; арсен(III) сульфїду; силікатної кислоти.
6. Чим викликана необхідність очищення колоїдних систем? Що називають діалізом? електродіалізом? На чому ґрунтуються ці методи і де їх застосовують у медичній практиці?
7. Які властивості колоїдних систем належать до молекулярно-кінетичних? Чому їх так називають? Що таке броунівський рух і яка його природа? Що таке дифузія? Які чинники впливають на швидкість дифузії в золях?
8. Від чого залежить осмотичний тиск золів? Як зміниться осмотичний тиск золю при збільшенні розміру частинок в 3 рази?
9. Що таке седиментаційно-дифузійна рівновага? За яким законом розподіляються колоїдні частинки по висоті?

10. Перелічіть основні методи визначення розмірів колоїдних частинок, які ґрунтуються на їх молекулярно-кінетичних властивостях.
11. Які оптичні властивості характерні для колоїдно-дисперсних систем? Наведіть рівняння Релея і проаналізуйте його.
12. Наведіть схему будови нефелометра. Як можна визначити концентрацію і дисперсність золів за допомогою нефелометрії?
13. На якому принципі ґрунтується застосування ультрамікроскопа? Наведіть схему цього приладу. В чому полягає його відмінність від оптичного мікроскопа? Для яких досліджень використовують ультрамікроскопію?
14. У чому полягає принцип та особливості електронної мікроскопії; з якою метою її використовують?
15. Як утворюється подвійний електричний шар і які теорії пояснюють його будову? Як впливають електроліти на будову подвійного електричного шару? Які специфічні явища спостерігаються при цьому?
16. Що називають поверхневим і електрокінетичним потенціалами? В чому їх відмінність? Від яких чинників вони залежать?
17. Якими методами можна виміряти величину електрокінетичного потенціалу? Опишіть методики визначення заряду колоїдної частинки. Як впливає величина електрокінетичного потенціалу на стабільність колоїдної системи?
18. Вкажіть електрокінетичні властивості колоїдних систем і їх практичне застосування.
19. Чим пояснюється відносна стійкість колоїдних систем? У чому полягає їх кінетична і агрегативна стійкість? Якими чинниками зумовлені різні види стійкості колоїдів?
20. Який процес називають коагуляцією і який – седиментацією? Якими методами можна спричинити коагуляцію колоїдного розчину? Охарактеризуйте основні правила електролітної коагуляції гідрофобних золів.
21. Що називають порогом коагуляції? Як обчислити його величину? Яка залежність порогу коагуляції від заряду йона-коагулятора?
22. Що називають захисними речовинами і який механізм стабілізації ними дисперсних систем? Що називають захисним числом? Як визначити захисне число желатини?

Розділ 14 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ

Високомолекулярними сполуками (ВМС), називають речовини складної хімічної будови з молекулярною масою порядку 10^4 – 10^6 атомних одиниць маси. Структурними одиницями ВМС є макромолекули, що складаються з великого числа окремих груп атомів (елементарних ланок), зв'язаних між собою ковалентними хімічними зв'язками.

14.1. ЗНАЧЕННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК У МЕДИЦИНІ ТА ФАРМАЦІЇ

Клітини організмів та міжклітинна речовина, що зв'язує їх між собою, побудовані з високомолекулярних сполук – білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів та змішаних біополімерів (глікопротеїдів, ліпопротеїдів тощо). ВМС входять до складу сполучної (колаген) та м'язової (актин, міозин) тканин, виконують структурні функції (полісахариди).

Внаслідок своїх специфічних властивостей полімери, що утворюються під час біосинтезу в клітинах живих організмів (біополімери), виконують такі функції:

- каталізують біохімічні реакції (ферменти), регулюють реакції (гормони);
- зберігають та передають генетичну інформацію (дезоксирибонуклеїнова кислота);
- є резервними поживними речовинами (крохмаль, глікоген);
- відіграють захисну роль (антигенні полімери, цукри, камеді та слиз рослин);
- виконують структурну та опорну функції (колаген, фіброїн, кератин).

З вищесказаного легко зрозуміти виключне значення ВМС у життєдіяльності людини.

До високомолекулярних сполук належать майже всі живі та рослинні матеріали, зокрема вовна, шкіра, волосся, шовк, натуральний каучук тощо, а також різні синтетичні матеріали – каучук, пластмаси, капрон, найлон та ін.

Синтетичні полімери мають велике значення у медицині та фармації. Їх широко застосовують у стоматології; при внутрішньому та зовнішньому протезуванні (з них виготовляють корпуси та деталі штучних шлуночків та стимуляторів серця, протези кровоносних судин, замітники тканин кісток, очні лінзи); при виготовленні різних медичних інструментів та пристосувань, тканинних клеїв, кровоспинних губок тощо. ВМС використовують як мембрани, які селективно пропускають окремі компоненти крові під час гемодіалізу.

Великих успіхів досягнуто у дослідженні фармакологічно активних полімерних речовин. До них належать ВМС, що мають властивість пролонговувати дію лікарських речовин в організмі, а також розчини полімерів, які застосовують як крово- та плазмозамінники (полівінілпіролідон, полівініловий спирт, декстран, желатина та ін.). Різні модифікації целюлози застосовують для виготовлення бинтів і вати з кровоспинними та антимікробними властивостями. Волокна із синтетичних полімерів використовують у хірургічній практиці як шовний матеріал.

Деякі полімери – поліакрилова, поліметакрилова кислоти та ін. – сприяють утворенню в організмі специфічного білка – інтерферону, який сповільнює розвиток різних вірусів і захищає клітини від мікроорганізмів.

У технології ліків синтетичні полімери застосовують як допоміжні речовини при виготовленні різних лікарських форм. Зокрема, поліетиленоксид застосовують як замітник жирових основ та вазеліну; полівініловий спирт – як емульгатор, закріплювач і стабілізатор суспензій (наприклад, суспензії інсуліну), плівкоутворювач для капсул і таблеток, як основу водорозчинних мазей тощо.

Антимікробні волокна, виготовлені на основі природних полімерів (целюлози, альгінатів), або синтетичні ВМС (полівініловий спирт) мають властивість затримувати ріст різних мікроорганізмів.

І це далеко не повний перелік застосування ВМС у сучасній медицині та фармації.

Вивчення структури і фізико-хімічних властивостей ВМС необхідне для пізнання важливих біологічних процесів. Установлення будови складних структурних утворень життя і узагальнення їх властивостей можливе лише через використання сучасних досконалих фізико-хімічних методів дослідження.

14.2. КЛАСИФІКАЦІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

ВМС класифікують за різними ознаками.

I. За походженням ВМС поділяють на три групи:

1) *природні*, які утворюються в процесі біосинтезу (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, ізопреновий каучук тощо);

2) *штучні*, які одержують у результаті хімічної обробки природних полімерів (похідні целюлози);

3) *синтетичні*, які одержують із низькомолекулярних речовин за допомогою реакції полімеризації (напр., поліетилен, бутадієновий каучук) або поліконденсації (напр., капрон, найлон, фенолформальдегідні смоли та ін.).

II. За структурою полімерного ланцюга ВМС поділяють на такі групи:

1) *лінійні* – мають довгі ланцюги, товщина яких значно менша за довжину (напр., натуральний каучук, поліетилен, амілоза крохмалю) (рис. 14.1, а);

2) *розгалужені* – атомні угруповання в макромолекулах розташовуються у формі довгого ланцюга з бічними відгалуженнями (напр., глікоген, амілопектин крохмалю) (рис. 14.1, б);

3) *сітчасті* (просторові, зшиті) – довгі ланцюги з'єднані між собою у просторі поперечними хімічними зв'язками у вигляді сітки (фенолформальдегідна смола, вулканізований каучук, целюлоза) (рис. 14.1, в).

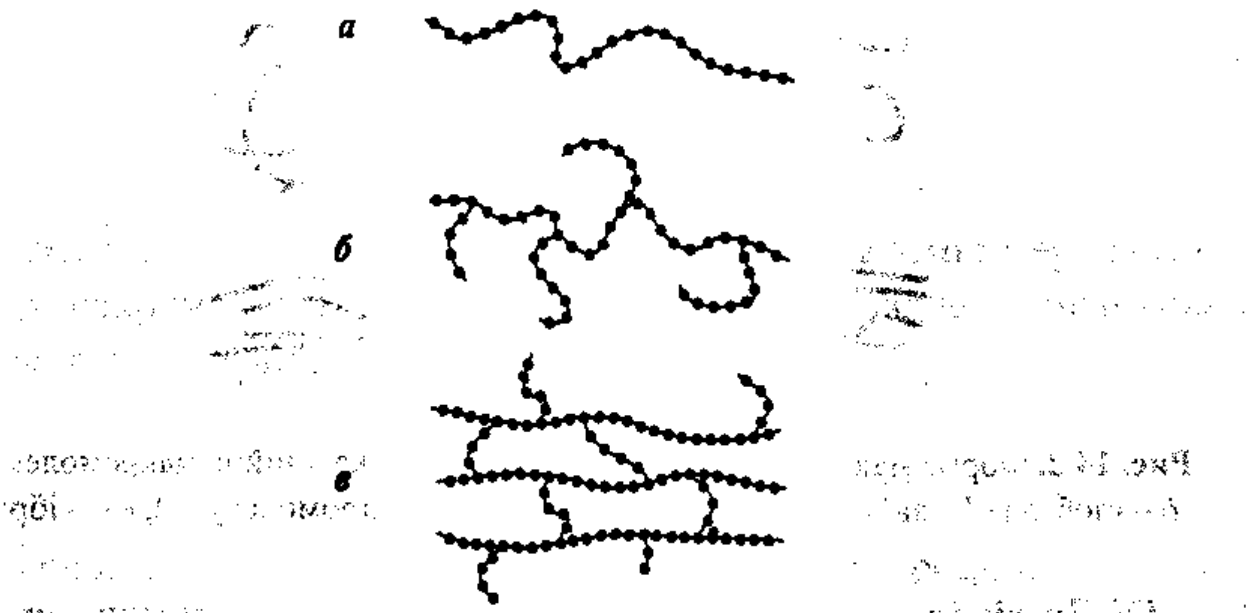


Рис. 14.1. Структура полімерного ланцюга ВМС:
 а – лінійна; б – розгалужена; в – сітчаста

III. За формою макромолекул полімери поділяють на глобулярні і фібрилярні.

*Глобулярними** є полімери, молекули яких згорнуті у сферичні клубки – глобули. Okремо глобула утворена гнучкою лінійною молекулою (рис. 14.2, а), яка згортається у клубок під дією сил внутрішньомолекулярної взаємодії (рис. 14.2, б). До глобулярних білків належать розчинні у воді білки, наприклад, альбуміни і глобуліни яєчного білка, молока, сироватки крові, органів і тканин, гемоглобін крові, фермент шлункового соку пепсин. За зміни зовнішніх умов глобулярні структури можуть переходити у фібрилярні (денатурація білків).

У *фібрилярних*** полімерів макромолекулами є лінійні або слабко-розгалужені ланцюги, які легко утворюють надмолекулярні структури у вигляді асиметричних пачок молекул – фібрил, причому всередині кожної фібрили ланцюги молекул орієнтовані в одному напрямку (рис. 14.2, в). До цієї групи належать: міозин – білок м'язів, кератин – білок волосся і рогу, колаген і еластин – білки шкіри і сухожиль, фіброїн – білок природного шовку тощо.

* від лат. *globulus* – кулька;

** від лат. *fibrilla* – волокно

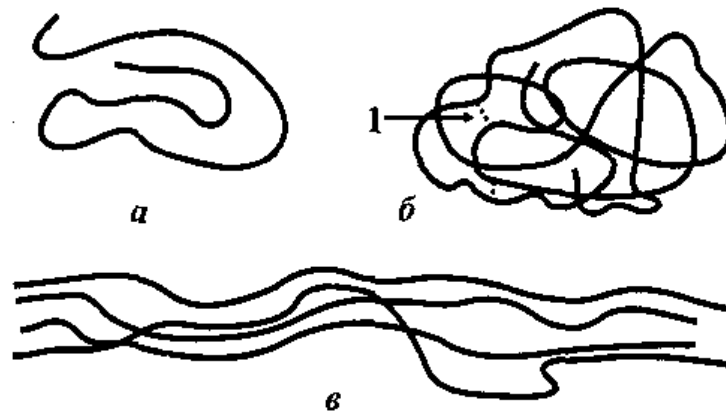
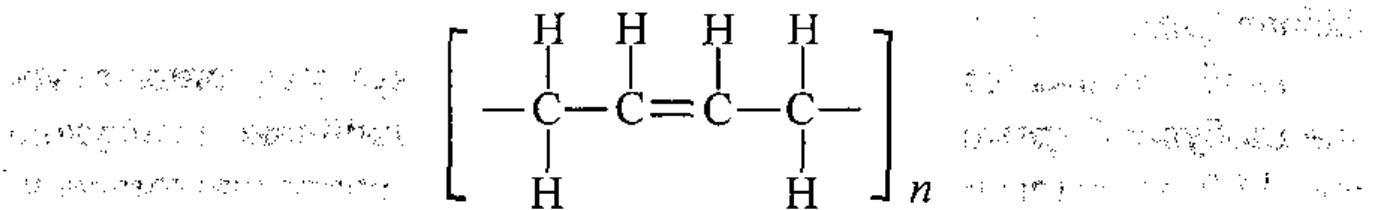


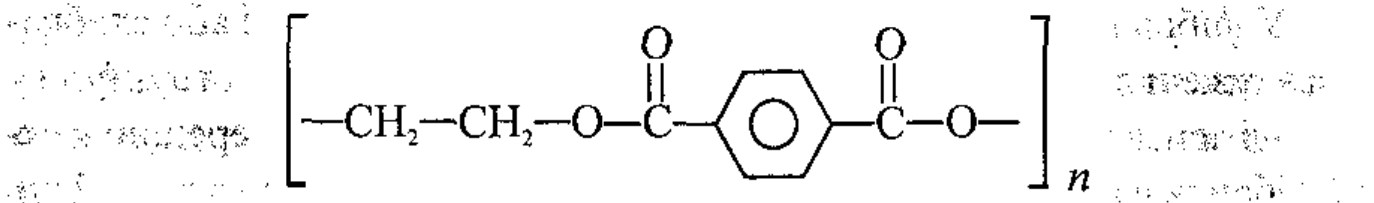
Рис. 14.2. Форма макромолекул полімерів: *a* – гнучка лінійна макромолекула; *б* – глобула (1 – зв'язки між окремими ланками макромолекули); *в* – фібрила

IV. За хімічною природою атомів, що входять у полімерні ланцюги макромолекул, полімери поділяють на кілька груп.

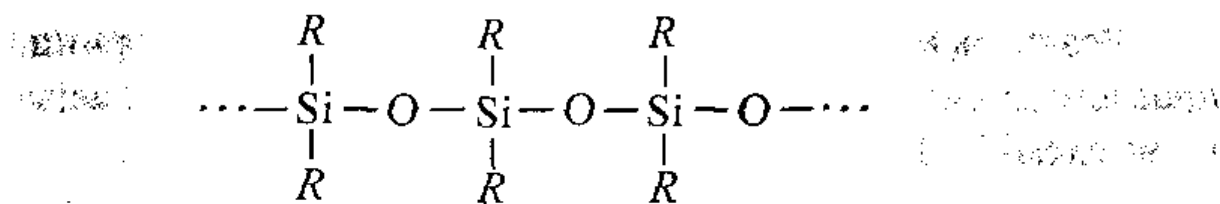
1. **Карболанцюгові** – полімерні ланцюги містять тільки атоми Карбону. Приклад – бутадієновий каучук:



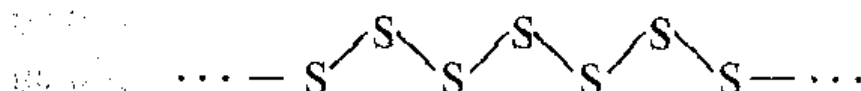
2. **Гетероланцюгові** – у полімерні ланцюги макромолекул, крім атомів Карбону, входять атоми інших елементів (гетероатоми): Оксигену, Нітрогену, Сульфуру, Фосфору та ін. Прикладом може бути поліестерове волокно – лавсан, з якого виготовляють протези кровоносних судин:



3. **Елементоорганічні** – полімерні ланцюги макромолекул містять атоми елементів, що не входять до складу природних органічних сполук, зокрема Силіцію, Бору, Алюмінію, Плюмбуму, Стибію та інших. Наприклад, полісилоксани, для яких характерна велика гемосумісність і тромборезистентність, мають таку будову:



4. Неорганічними є полімери, що не містять атомів Карбону. Наприклад, макромолекули еластичної сірки, яку одержують при швидкому охолодженні розплавленої сірки, мають таку будову:



До неорганічних полімерів належить багато природних мінералів: оксиди (кремнезем, кварц, корунд), сульфідні (антимоніт), солі полісилікатних кислот, цеоліти та ін.

14.3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРІВ

Природні ВМС утворюються в процесі біосинтезу у клітинах організмів. Усі біополімери в кінцевому рахунку походять від дуже простих низькомолекулярних речовин, що надходять із навколишнього середовища, а саме: із карбон діоксиду, води та атмосферного азоту. Вони послідовно перетворюються через проміжні продукти метаболізму (рибозу, карбамоїлфосфат, α -кетокислоти, фосфопіруват, малат, ацетат, малонат) у будівельні блоки із значно більшою молекулярною масою (мононуклеотиди, амінокислоти, прості цукри, жирні кислоти). В подальшому ці будівельні блоки зв'язуються один з одним ковалентними зв'язками, утворюючи макромолекули (нуклеїнові кислоти, білки, полісахариди, ліпіди).

Ускладнення макромолекул у надмолекулярні комплекси (ферментні комплекси, рибосоми, скорочувальні системи), а потім органели клітин (ядро, мітохондрії, хлоропласти та ін.) відбувається за допомогою нековалентних зв'язків (йонних взаємодій, водневих зв'язків, гідрофільних і гідрофобних взаємодій, ван-дер-ваальсових сил тощо).

Розвиток молекул у клітинах живих організмів за принципом “від простого до складного”, тобто ієрархію молекулярної організації, подано на схемі 14.1.

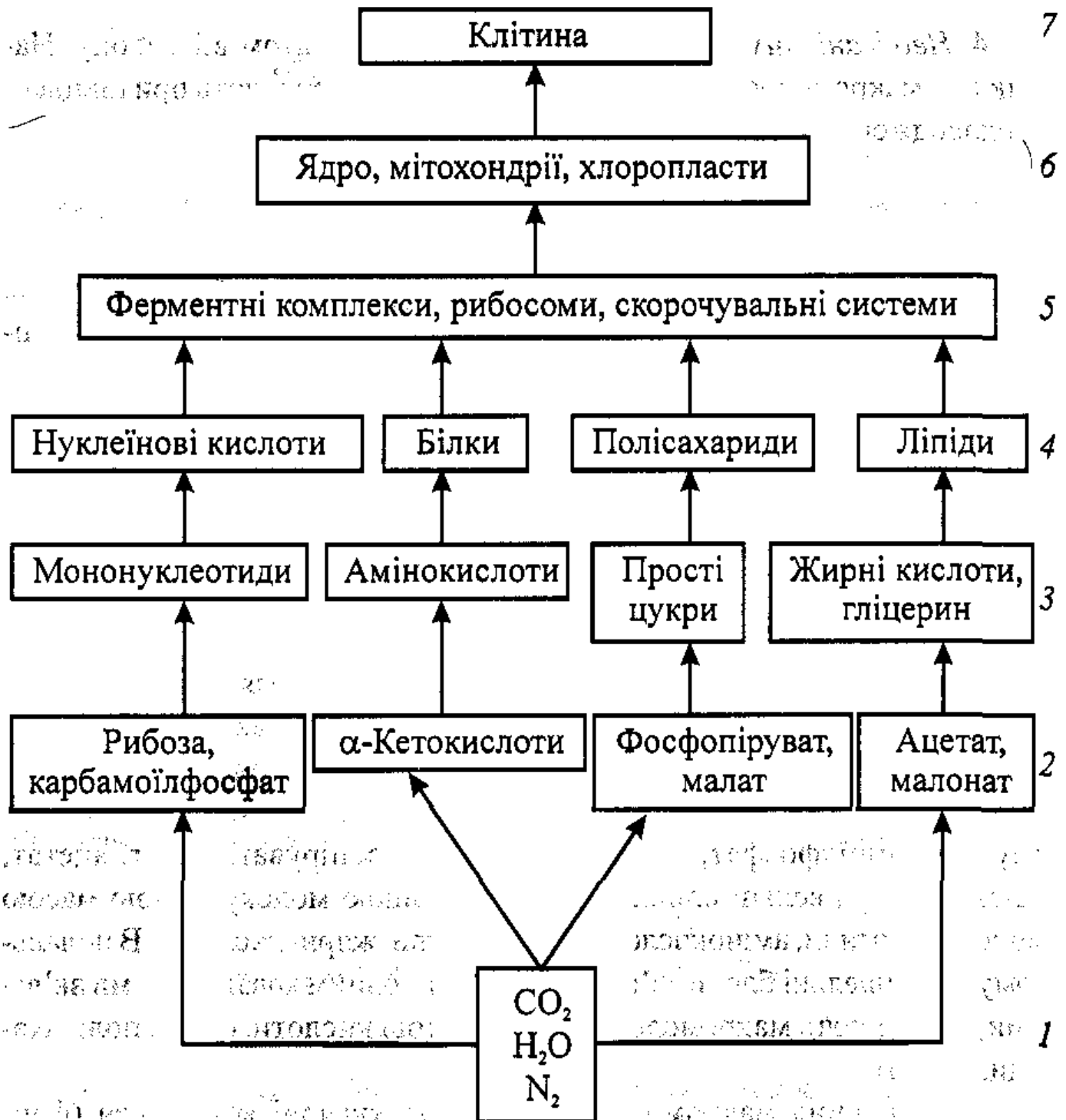


Схема 14.1. Ієрархія молекулярної організації клітини: 1 – попередники, що надходять із навколишнього середовища (мол. маса 18–44 а.о.м.); 2 – проміжні сполуки (мол. маса 50–250 а.о.м.); 3 – будівельні блоки (мол. маса 100–150 а.о.м.); 4 – макромолекули (мол. маса 10^3 – 10^6 а.о.м.); 5 – надмолекулярні комплекси (мол. маса 10^6 – 10^9 а.о.м.); 6 – органели клітини; 7 – клітина

Асиміляція води, вуглекислого газу та азоту з повітря характерна для рослин, частково – для деяких мікроорганізмів. Високоорганізовані ж організми і тварини одержують сполуки Карбону в основному у вигляді вже готових будівельних блоків або макромолекул, і суть їх життєдіяльності полягає у засвоєнні окремих блоків, що відповідають їх організації, або розщепленні їх на менші з тим, щоб останні можна було використати для метаболічних реакцій і будівництва свого організму відповідно до одержаної від предків генетичної програми. Через це забезпечується індивідуальність організму.

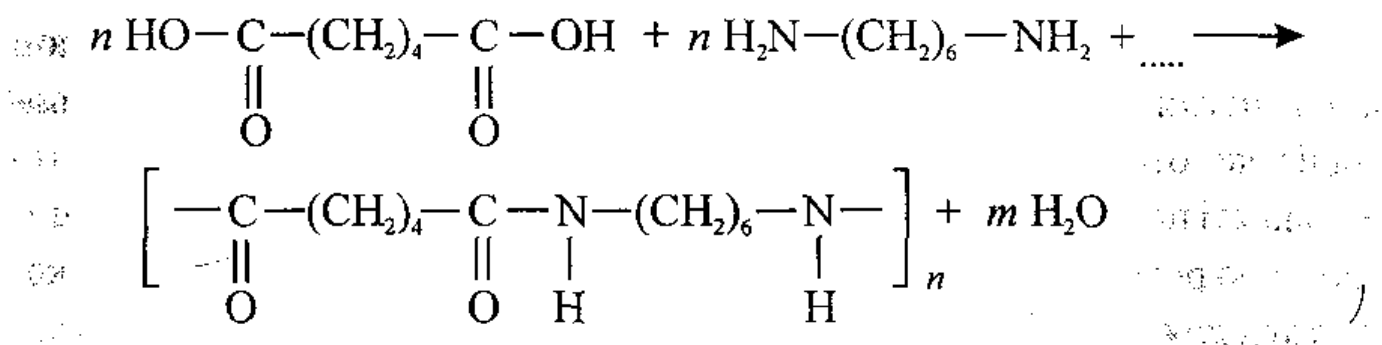
Природні ВМС одержують їх вилученням за допомогою фізико-хімічних методів – екстракції і фракційного осадження.

Синтетичні полімери одержують із низькомолекулярних речовин (мономерів) полімеризацією або поліконденсацією.

Полімеризація – це реакція сполучення великого числа мономерів за рахунок розриву кратних зв'язків без зміни елементного складу і виділення побічних продуктів. Групи атомів, які поспідовно з'єднуються між собою хімічними зв'язками і повторюються багато разів, називають елементарною мономерною ланкою. Число ланок у полімерному ланцюзі називають ступенем полімеризації. Цим методом одержують поліетилен, полівінілхлорид, тефлон, синтетичний каучук та ін.

Поліконденсацією називають реакцію сполучення молекул однакових або різних мономерів, що містять не менше двох функціональних груп, з виділенням низькомолекулярного побічного продукту. Так одержують поліестерне волокно – лавсан, поліамідні полімери – капрон, енант, а також фенолформальдегідні смоли. Така сама реакція лежить в основі біосинтезу полісахаридів, білків, що буде розглянуто нижче.

Розрізняють *гомopolіконденсацію*, в якій бере участь один мономер, що містить дві різні функціональні групи, і *гетерopolіконденсацію* (поліконденсація кількох різних мономерів). Зокрема, утворення найлону гетерopolіконденсацією адипінової кислоти та гексаметилендіаміну можна зобразити рівнянням:



Будова деяких синтетичних полімерів, що застосовуються у медицині, наведена у таблиці 14.1.

Таблиця 14.1.

Синтетичні полімери, що застосовуються у медицині та фармації

Назва полімеру	Формула полімеру	Застосування
Поліакриламід	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	Коагулянт
Поліакрилова кислота	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Емульгатор
Полівінілпіролідон	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	Замінник плазми крові, пролонгатор лікарських речовин, для дезінтоксикації організму
Політетрафторетилен (тефлон)	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$	Протези серцевого клапана і судин
Поліетилен-терефталат (лавсан)	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}- \right]_n$	Протези сухожиль
Полівініловий спирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	Захисний колоїд, плаз-мозамінник, компонент мазевих основ

Капрон (полі-ε-капроамід)	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$	Хірургічні шовні матеріали
Поліметилметакрилат (органічне скло)	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ COOCH_3 \end{array} \right]_n$	Зубні протези

Штучні ВМС одержують методом хімічних перетворень, коли у готові високомолекулярні сполуки вводять нові функціональні групи. Прикладом такого методу є реакція целюлози з нітратною або ацетатною кислотами з утворенням моно-, ди- і тринітрат- або триацетатцелюлози.

Розчин колоксиліну (суміші моно- і динітратів целюлози) в етанолі та ефірі називають колодієм і застосовують у медичній практиці для прикріплювання пов'язок до шкіри і заклеювання невеликих ран.

Ацетилцелюлозу використовують для виробництва ацетатного шовку, органічного скла, а також негорючої рентгенівської плівки і кіноплівки.

14.4. БІОПОЛІМЕРИ

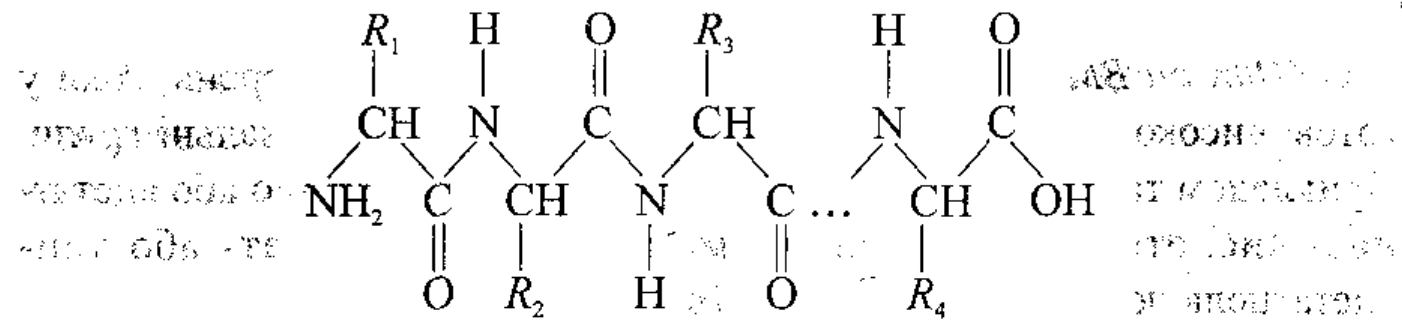
Основними класами біополімерів є білки, нуклеїнові кислоти та полісахариди.

1. Білки. Виключно важливою групою біополімерів є білкові речовини. До них належать прості білки – *протеїни* (альбуміни, глобуліни) і складні – *протеїди* (казеїн, кератини, колаген тощо). Макромолекули білків, до складу яких входить до 20 ланок різної природи, побудовані з залишків α-амінокислот, що містять карбокси-, аміногрупи та інші групи кислотного та оснóвного характеру, які зв'язані між собою пептидними зв'язками.

Слід зауважити, що білки є основними речовинами, з яких побудовані ядра і протоплазма живих клітин, м'язи, хрящі, шкіра та ін. Вони є основними носіями життя. В організм тварин і людини білки надходять з

їжею у готовому вигляді. Під дією ферментів білки розщеплюються до амінокислот, засвоюються тканинами, а потім знову, під дією ферментів, перетворюються у специфічні для даної тканини білки.

У кожній макромолекулі білка є сотні і тисячі (залежно від молекулярної маси) амінокислотних ланок, з'єднаних в один або кілька поліпептидних ланцюгів.



Послідовність розташування амінокислотних залишків у поліпептидному ланцюзі білкової молекули дає *первинну структуру білка*. Просторова конфігурація поліпептидного ланцюга у формі спіралі (за рахунок водневих та інших зв'язків) визначає *вторинну структуру білка*.

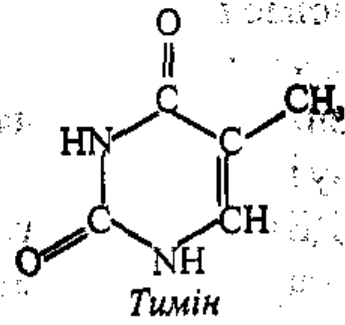
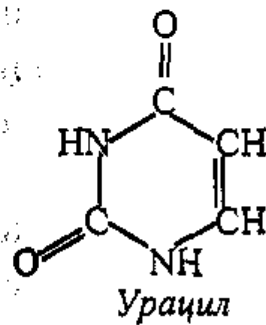
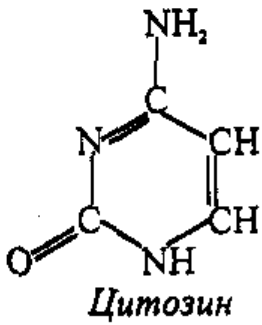
Конфігурація поліпептидної спіралі у просторі (у глобулі) визначає її *третинну структуру* (конформацію). Третинна структура забезпечується за рахунок водневих зв'язків, міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил, електростатичної взаємодії заряджених груп тощо. Об'єднання кількох поліпептидних ланцюгів (субодиниць), що мають власну первинну, вторинну і третинну структуру, у цілісне утворення як у структурному, так і у функціональному відношенні, носить назву *четвертинної структури білка*.

Ліпопротеїди – це хімічні комплекси білків з ліпідами, вони виконують важливу функцію депонування (накопичення) і транспортування ліпідів, є складовою частиною клітинних мембран.

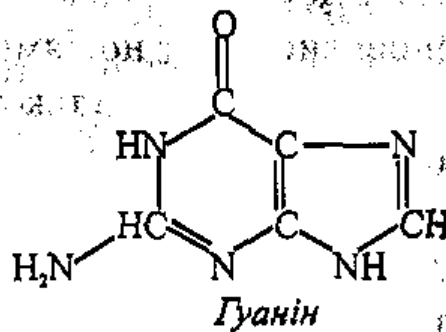
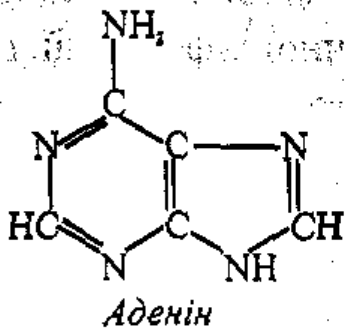
Глікопротеїди – це біополімери, що складаються з білкового і вуглеводного компонентів. Вони входять до складу клітинної оболонки, циркулюють у крові як транспортні молекули. До глікопротеїдів належать деякі гормони, ферменти, а також імуноглобуліни.

2. Нуклеїнові кислоти (рибонуклеїнові (РНК) та дезоксирибонуклеїнові (ДНК)). Це лінійні полімери, які складаються з великого числа нуклеотидів, до яких входять залишки нітрогеновмісних гетероциклічних сполук (піримідинових і пуринових основ):

Піримідинові основи

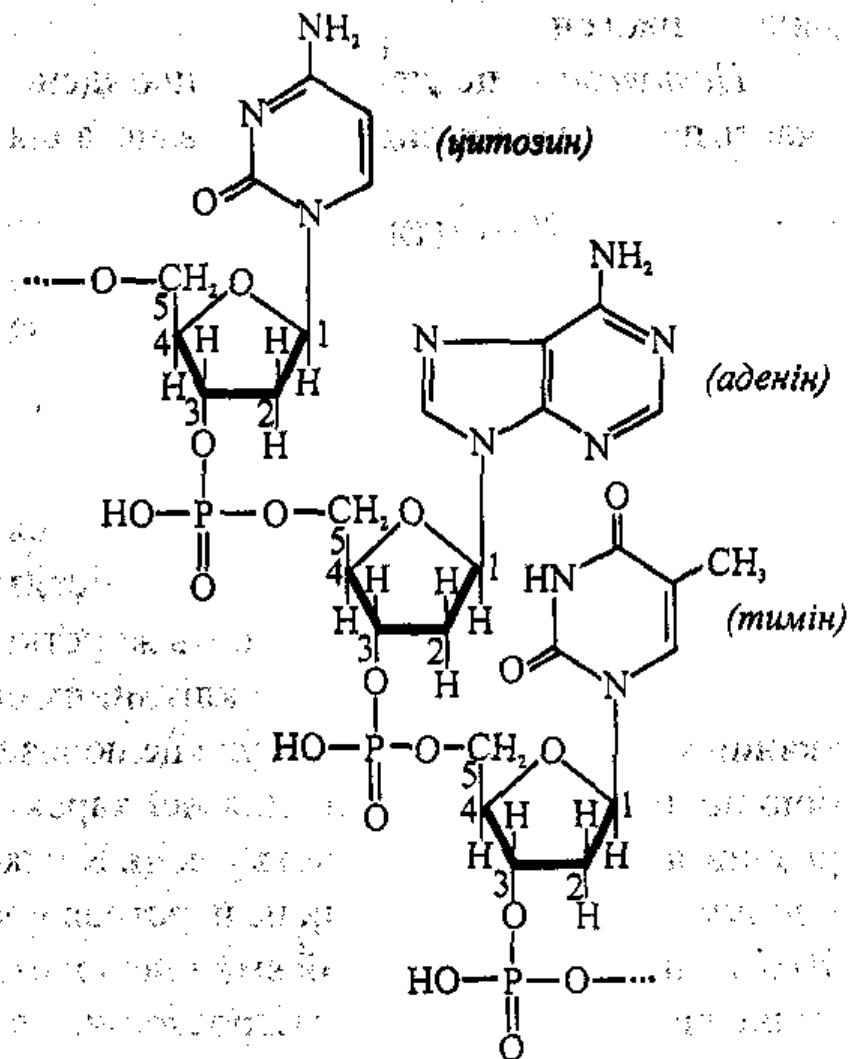


Пуринові основи



вуглеводи (рибоза або дезоксирибоза) та залишок ортофосфатної кислоти. До складу молекули ДНК входять залишки ортофосфатної кислоти, дезоксирибози, пуринових основ – аденіну, гуаніну і піримідинових основ – цитозину і тиміну. Наприклад, фрагмент ДНК можна зобразити так (див. схему).

У 1962 році Френсіс Крік, Джеймс Уотсон, Моріс Уїлкінс отримали Нобелівську премію з фізіології і медицини “За відкриття, що стосуються молекулярної структури нуклеїнових кислот і їх зна-



чення для передачі інформації у живих системах". Структура ДНК була встановлена методом рентгеноструктурного аналізу.

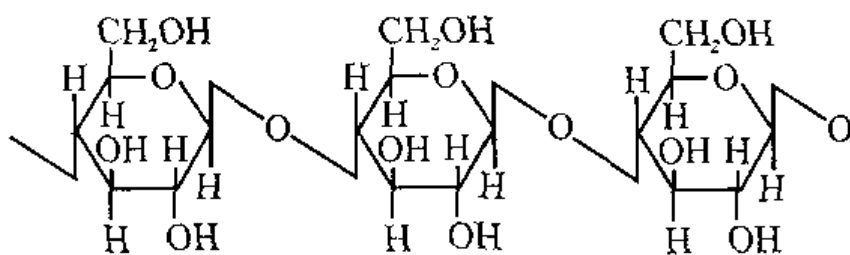
Складовими частинами РНК є залишки ортофосфатної кислоти, рибози, пуринових основ – аденіну, гуаніну – і піримідинових основ: цитозину і урацилу.

ДНК міститься головним чином у клітинних ядрах, а РНК – як у ядрі, так і в цитоплазмі клітини. Неоднакова у них і молекулярна маса: у РНК – від кількох десятків тисяч до кількох мільйонів, а молекулярна маса ДНК може досягати кількох десятків мільйонів одиниць маси.

Нуклеїнові кислоти є носіями генетичної інформації, що визначає весь хід розвитку організму, а також забезпечують синтез білків у клітинах. Їх детальна характеристика розглядається в курсах біоорганічної та біологічної хімії.

3. Полісахариди. Усі полімерні вуглеводи є похідними моносахаридів – глюкози, манози, галактози та ін. Найважливішими серед них є полімери глюкози, тобто поліглюкозиди: целюлоза (клітковина), крохмаль і глікоген.

Целюлоза – це продукт поліконденсації β -глюкози, у якій бере участь перший (глікозидний, напівацетальний) і четвертий гідроксили:



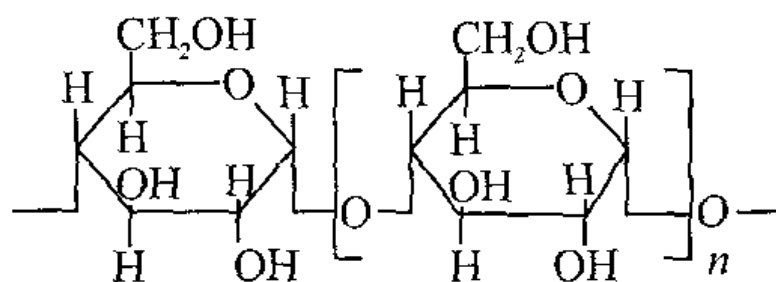
Така мономерна ланка повторюється кілька тисяч разів. Макромолекулярний ланцюг целюлози не містить розгалужень і має лінійну будову. Ланцюги целюлози досить жорсткі. Тому в природі целюлоза є, як правило, речовиною різних клітинних оболонок і механічно міцних тканин у рослин. Макромолекули целюлози дуже міцно зв'язані між собою водневими зв'язками. Для неї характерна величезна міцність на розрив, а також нерозчинність у воді. Клітковина, якою багаті рослинні продукти, травними соками не перетравлюється. Деревина містить 50–70 % целюлози. Найбільший вміст целюлози (до 98 %) – у бавовні. Практично чистою целюлозою є гігроскопічна вата, фільтрувальний папір.

Здатність целюлози набрякати у лугах використовують для посилення її реакційної здатності і одержання різних похідних. Заміщенням від однієї до трьох гідроксигруп одержують етери і естери целюлози: етиловий етер, нітрат целюлози, ацетилцелюлозу, ксантогенат целюлози тощо:

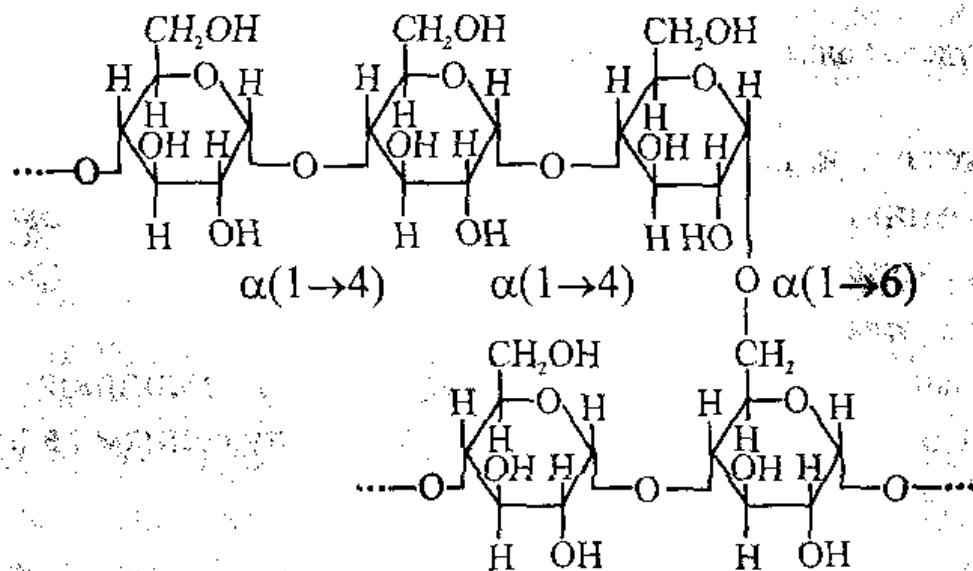


триацетат целюлози

Макромолекули крохмалю складаються із залишків молекул α -глюкози. Він накопичується деякими рослинами (злаки, картопля, рис) як резервний поживний матеріал. Містить лінійну фракцію – амілозу (20–30 %) і розгалужену – амілопектин (70–80 %). Амілоза має нерозгалужені ланцюги (рис. 14.3, а), що складаються із кількох сотень залишків глюкози, з'єднаних 1,4- α -зв'язками:



Другий компонент крохмалю – амілопектин – має такі самі ланцюги залишків α -глюкози, як і амілоза, але, крім того, має місце розгалуження за рахунок 1,6- α -глікозидного зв'язку через кожних 18–20 глюкозних залишків:



Амілоза з її нерозгалуженими ланцюгами (рис. 14.3, *a*) легко випадає в осад із водних розчинів і схильна до утворення внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків та регулярних мікрокристалічних структур. Розгалужені ланцюги амілопектину (рис. 14.3, *б*) добре розчинні і не здатні до утворення упорядкованих структур.

Глікоген (тваринний крохмаль) за будовою подібний до амілопектину, тобто складається із залишків α -глюкози, з'єднаних 1,4- і 1,6-глікозидними зв'язками, проте містить значно більше розгалужень (через кожних 10–12 глюкозних залишків) (рис. 14.3, *в*). Молекулярна маса препаратів глікогену коливається від кількох сотень тисяч до приблизно 100 млн. а. о. м. Глікоген є резервним вуглеводом тканин, особливо печінки та м'язів. При гідролізі глікоген, подібно до крохмалю, розщеплюється з утворенням спочатку декстринів, потім мальтози і, нарешті, глюкози.

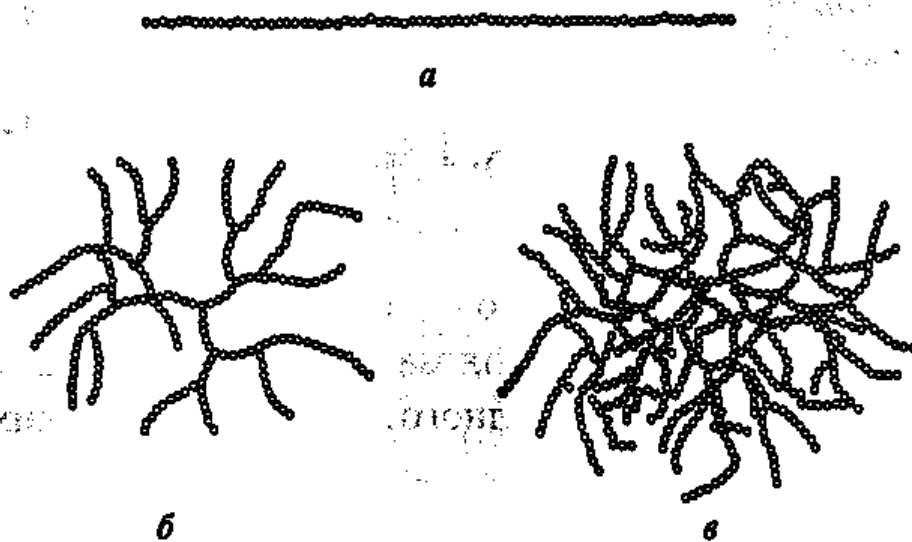
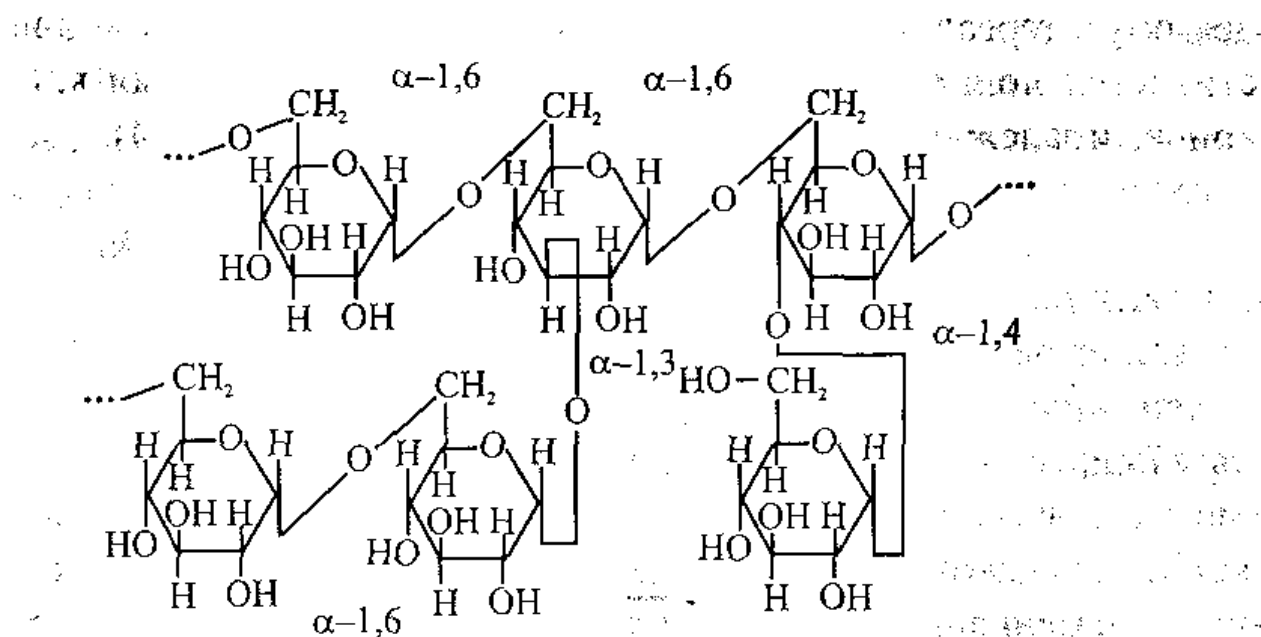


Рис. 14.3. Будова полімерних ланцюгів: *a* – амілози; *б* – амілопектину; *в* – глікогену

4. Декстрини. Із полімерних полісахаридів бактеріального походження як замітник плазми крові використовують поліглюкозид декстран. Він утворюється внаслідок життєдіяльності мікроорганізму *Leuconostoc mesenteroides*.

Макромолекула декстрану складається із залишків α -глюкози, з'єднаних 1,6-глікозидними зв'язками і з розгалуженнями в положеннях 1,3- і 1,4- через кожних 25–30 ланок:



Середня молекулярна маса декстранів досягає $(1,5-2) \cdot 10^6$ атомних одиниць маси. Для одержання кровозамінника природний декстран розщеплюють до молекулярної маси 70–100 тис а. о. м. за допомогою кислотного гідролізу або дією ультразвуку.

14.5. ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

1. Фазові і фізичні стани ВМС. Усі полімери внаслідок великої молекулярної маси нелеткі. Вони розкладаються за перегонки навіть у найбільшому вакуумі. Температура їх розкладання значно нижча за температуру кипіння, що і пояснює неможливість переходу ВМС у газоподібний стан. З цієї причини для ВМС характерний тільки конденсований стан – *твердий і рідкий*. Твердому агрегатному стану полімеру відповідають два фазові стани: *кристалічний і аморфний*, що залежить від ступеня упорядкованості молекул. Кристалічними ВМС є, наприклад, поліетилен, поліаміди, а аморфними – целюлоза, каучуки.

Залежно від температури аморфні лінійні полімери можуть знаходитись у трьох фізичних станах: *склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому*. Переходи між ними відбуваються поступово в

деякому інтервалі температур, супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру і відображаються термомеханічними кривими – кривими залежності деформації від температури (рис. 14.4).

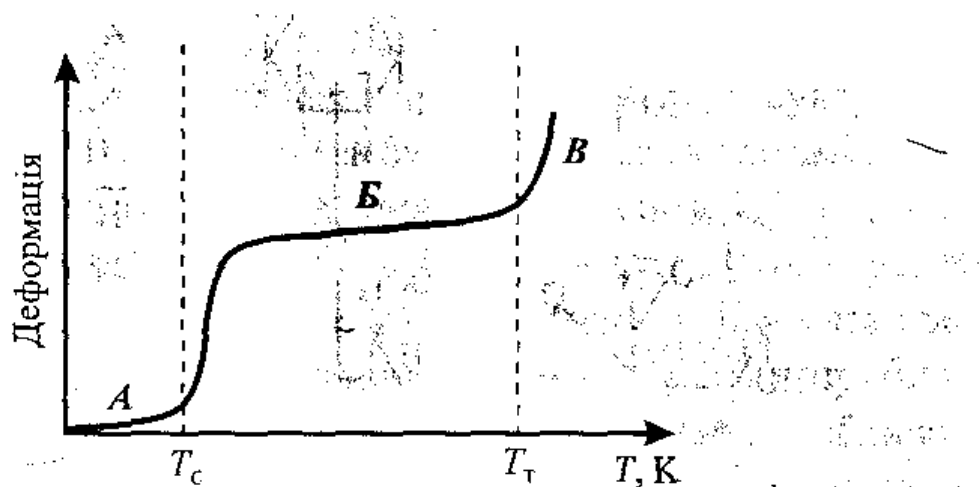


Рис. 14.4. Термомеханічна крива полімеру

За низьких температур для полімерів характерний *склоподібний стан* (ділянка A), у якому відбувається лише коливальний рух атомів ланцюга навколо положення рівноваги. Він характеризується малою здатністю до деформації.

При подальшому нагріванні (вище T_c – *температури склування*) починається коливальний рух цілих ланок (*високоеластичний стан*) (ділянка B), для якого характерні великі оборотні деформації.

За достатньо високих температур (вище T_r – *температури текучості*) полімер переходить у *в'язкотекучий стан* (ділянка B). Тут відбувається переміщення ланцюгів і всієї макромолекули як єдиного цілого, що супроводжується різким збільшенням необоротної деформації.

2. Фізико-хімічні властивості ВМС. Залежно від будови і довжини макроланцюга різні полімери мають різні T_c і T_r , а також інтервал $T_c - T_r$, тобто інтервал температур, за яких зберігаються високоеластичні властивості полімеру. Для полімерів з короткими ланцюгами T_c приблизно дорівнює T_r , тобто для них не характерний високоеластичний стан. Зі збільшенням довжини ланцюга зростає інтервал $T_c - T_r$, тобто посилюються еластичні властивості полімеру.

Таким чином, *висока еластичність* – це одна з специфічних властивостей полімерів. Еластичність характерна для таких білків, як еластин, абдіктин. Еластин складає значну частину стінки артерій, особливо побли-

зу серця. Подібно гумі, він сильно розтягується (модуль пружності дорівнює $6 \cdot 10^5$ Па). М'язова тканина має також пружноеластичні властивості.

Морозостійкість полімерів визначається температурою склування: чим вона нижча, тим більш морозостійким є полімер. Наприклад, натуральний каучук зберігає свою еластичність до -70 °С.

За температур вищих від температури текучості T_g виявляється ще одна властивість полімерів – *пластичність*, тобто властивість тіл необоротно змінювати свою форму і розміри під дією механічних навантажень. Ця властивість пов'язана із зменшенням міжмолекулярної взаємодії і взаємним переміщенням гнучких ланцюгів макромолекул. Саме внаслідок пластичності із полімерних матеріалів виготовляють плівки, нитки, труби, формують різні деталі. Звичайно зі збільшенням пластичності підвищується еластичність полімерного матеріалу і знижується температура склування. Пластичність полімеру можна збільшити додаванням до нього низькомолекулярних речовин – *пластифікаторів* (напр. камфора для основи кіноплівки).

Усі макромолекули ВМС, незалежно від будови мономерної ланки, мають ланцюгову будову. Головна відмінність лінійної ланцюгової молекули полягає в її *гнучкості*. Гнучкість макромолекул залежить від довжини *сегмента* – частини ланцюга, в якій внаслідок сумарного обертання атомів здійснюється повне обертання. Чим менша довжина сегмента, тим більша гнучкість ланцюга. Через гнучкість, макромолекули можуть набувати різної *конформації*, тобто внаслідок теплового руху або під дією зовнішнього поля переходити у просторово різні форми без розриву хімічних зв'язків, а лише внаслідок внутрішнього обертання ланок ланцюга навколо простих зв'язків С–С, С–О тощо. Велика гнучкість макромолекул забезпечує їх здатність згортатись у клубок. Так, внаслідок гнучкості ланцюгів молекули ДНК, довжина яких досягає кількох сантиметрів, можуть пакуватись і зберігатись у ядрі клітини розміром 10^{-6} м.

Тільки полімери з гнучкими макромолекулами здатні до великих *оборотних деформацій*. Саме остання властивість також відрізняє ВМС від низькомолекулярних сполук. Наприклад, каучук, сегменти якого мають 15–20 ланок, оборотно деформується на кілька сотень відсотків, тоді як звичайні кристалічні речовини деформуються лише на кілька відсотків. Зі здатністю ВМС до великих деформацій пов'язані еластичність шкіри, м'язів, тканин живих організмів.

Дуалізм властивостей – ще одна з принципових особливостей полімерів. Вона зумовлена тим, що енергія ковалентних зв'язків мономерних ланок полімерного ланцюга значно більша за енергію взаємодії ланок полімеру з ланками інших макромолекул та з молекулами розчинника. Це зумовлює властивість полімерів орієнтуватись під дією навантаження і при цьому дуже зміцнюватись. Саме тому повздовжня міцність полімерних ниток близька до міцності твердого тіла, а властивості ниток у поперечному напрямку наближаються до властивостей рідин.

Тому збільшення міжмолекулярної взаємодії надає полімерам велику механічну міцність. Зшивання макромолекул сирого каучуку полісульфідними містками у просторові сітки в процесі вулканізації призводить до одержання м'якого еластичного матеріалу – гуми (0,5–5 % Сульфуру). При введенні в каучук до 50 % Сульфуру збільшується число міжмолекулярних зв'язків і утворюється твердий нееластичний матеріал – ебоніт. Колагени – це група волокнистих білків, які є головними компонентами сухожиль, більшості зв'язок та ін. Вони відрізняються великою міцністю та пружністю.

Таким чином, полімери характеризуються цінними фізико-хімічними властивостями, що дозволяє використовувати їх у різних галузях народного господарства, науки і техніки, і, зокрема, у медичній практиці.

14.6. РОЗЧИНИ ВМС, ЇХ ОДЕРЖАННЯ І ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

Високомолекулярні сполуки мають здатність розчинятись у тому чи іншому розчиннику, утворюючи *розчини ВМС*. При цьому залежно від спорідненості ВМС до розчинника можуть утворюватись як істинні, так і колоїдні розчини. У розчинниках, полярність яких відповідає полярності ВМС, утворюються *істинні молекулярні розчини*. Тому гідрофільні полімери розчиняються у воді та інших полярних розчинниках, а гідрофобні – у неполярних (напр. агар-агар, желатина у воді; каучук у бензені). При невідповідності полярності розчинника і ВМС утво-

рюються золі або *дисперсії* (наприклад, розчинення желатини у спирті, нітроцелюлози у воді).

Тривалий час розчини ВМС вважали міцелярними дисперсними системами і називали ліофільними золями. В роботах Штаудінгера, а потім В. Каргіна було заперечено міцелярну теорію будови розчинів ВМС і доведено, що за механізмом утворення і властивостями розчини ВМС відрізняються від золів, хоча мають з ними багато спільних властивостей.

З одного боку, розчини ВМС виявляють усі *ознаки, властиві істинним розчинам*:

– утворюються самочинно при простому змішуванні компонентів, що супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса ($\Delta S > 0$; $\Delta G < 0$);

– є термодинамічно стійкими рівноважними системами (навіть за великих масових і молярних концентрацій), які здатні існувати тривалий час без стабілізаторів. Внаслідок повільного перебігу процесів рівновага в розчинах ВМС встановлюється впродовж тривалого часу;

– є гомогенними системами, у яких розчинена речовина знаходиться у вигляді молекул велетенських розмірів – макромолекул, де нема чіткої поверхні поділу з розчинником;

– розчини ВМС можуть бути як молекулярними, так і йонними. Природа заряду молекул ВМС пов'язана з природою функціональних груп, які входять до їх складу (кислотні, основні);

– для розчинів ВМС характерна *оборотність*, тобто самочинне розчинення сухого залишку ВМС при додаванні розчинника.

Спонтанне утворення та термодинамічна стійкість розчинів ВМС пов'язані з наявністю в їх структурі великого числа груп, що мають спорідненість з розчинником, так званих ліофільних груп. До таких груп приносяться полярні молекули розчинника, утворюючи навколо розчинених макромолекул сольватну оболонку. Добра розчинність у воді білків, полісахаридів, фосфатидів зумовлена, головним чином, пептидними, естерними і подвійними карбон-карбонними зв'язками, а також наявністю в їх молекулах гідрофільних груп: карбоксильної $-\text{COOH}$; карбонільної $=\text{C}=\text{O}$; аміної $-\text{NH}_2$; спиртової $-\text{OH}$; сульфогрупи $-\text{SO}_3\text{H}$ та ін. Молекули води з'єднуються водневими зв'язками або силами диполь-дипольної взаємодії з функціональними групами бічних ланцюгів аміно-

кислот і оточують макромолекули білка гідратною оболонкою. Остання впливає як на будову молекул білка, так і на його властивості.

З іншого боку, через те, що розміри макромолекул ВМС відповідають розмірам колоїдних частинок (10^{-7} – 10^{-9} м), розчини ВМС виявляють також *властивості дисперсних систем*, і для них характерні:

– мала швидкість дифузії макромолекул і, як результат, повільний перебіг усіх процесів;

– нездатність макромолекул проходити крізь напівпроникні мембрани, тобто здатність до діалізу та ультрафільтрації;

– здатність розсіювати світло;

– велика структурована в'язкість;

– малий осмотичний тиск, навіть за великих концентрацій ВМС.

Таким чином, розчини полімерів поєднують властивості істинних молекулярних розчинів і типових колоїдних систем. При цьому на їх поведінку мають сильний вплив форма і окремі фрагменти будови макромолекул, концентрація, температура, природа розчинника і полімеру.

14.7. ПРОЦЕС РОЗЧИНЕННЯ ВМС.

14.7.1. НАБРЯКАННЯ ПОЛІМЕРІВ

Процес розчинення високомолекулярних сполук за механізмом суттєво відрізняється від розчинення низькомолекулярних речовин. Особливість розчинення ВМС полягає в тому, що розчин утворюється з частинок різних розмірів – макромолекул полімеру (10^{-7} – 10^{-9} м) і молекул низькомолекулярного розчинника (10^{-10} м). Утворення розчинів ВМС розглядають як процес змішування двох рідин, коли полімер можна розглядати як переохолоджену рідину.

Набрякання полімерів. Початковим етапом розчинення полімеру є набрякання. *Набрякання* – це самочинний процес вбирання високомолекулярною речовиною великих кількостей низькомолекулярної рідини, що супроводжується значним збільшенням об'єму та маси полімеру.

На відміну від розчинення низькомолекулярних речовин, коли відбувається дифузія розчиненої речовини у розчинник, у процесі розчинення ВМС спостерігається, в основному, одностороння дифузія молекул розчинника у полімер. Цьому сприяють два чинники: велика швидкість дифузії малих за розміром молекул розчинника і нещільне упакування гнучких ланцюгових макромолекул полімеру.

Розрізняють *дві стадії набрякання*. На *першій стадії* невелика кількість молекул розчинника дифундує у ВМС, він заповнює проміжки між макроланцюгами і сольватує певні групи полімеру. Стадія сольватації супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$), яку називають *теплотою набрякання*. Вимірюванням теплоти набрякання було доказано, що сольватний шар є мономолекулярним. У цьому шарі молекули розчинника розташовані компактно, що призводить до ущільнення системи в цілому, тобто до внутрішнього стиснення. Це виявляється у *контракції* – зменшенні об'єму системи в цілому (сума об'ємів полімеру до набрякання і поглинутої рідини є більшою за об'єм одержаної системи).

Таким чином, на першій стадії взаємодії ВМС з розчинником утворюється гетерогенна система, яка складається з дещо сольватованого полімеру і низькомолекулярного розчинника (рис. 14.5, б). Ця стадія характеризується зменшенням вільної енергії, в основному за рахунок зменшення ентальпії системи ($\Delta H < 0$), бо ентропія майже не змінюється або може навіть зменшуватись ($\Delta S = 0$ або $\Delta S < 0$). Проте $\Delta H > T\Delta S$, тому $\Delta G < 0$.

Друга стадія набрякання, яка не супроводжується виділенням теплоти, характеризується значним збільшенням маси і об'єму полімеру внаслідок осмотичного всмоктування великої кількості розчинника. При цьому слабшають зв'язки між окремими макромолекулами, збільшується число їх можливих конформацій і відбувається змішування деякої кількості великих і гнучких макромолекул із молекулами розчинника. Розпушування сіток ВМС зменшує упорядкованість системи, тобто веде до зростання ентропії ($\Delta S > 0$). Таким чином, друга стадія характеризується такими рівняннями: $\Delta H = 0$; $T\Delta S > 0$; $\Delta G < 0$. При цьому система є двофазною і складається з набряклого полімеру і розчину полімеру у низькомолекулярній рідині (рис. 14.5, в і г).

Якщо для полімеру характерне *обмежене набрякання*, то процес розчинення закінчується однією із стадій набрякання і веде до утворення

еластичних драглів. Це спостерігається тоді, коли між полімерними ланцюгами діють сильні міжмолекулярні місточкові зв'язки і енергії сольватації недостатньо для їх розриву. Обмежене набрякання характерне для вулканізованого каучуку в бензені і желатини у воді кімнатної температури.

Якщо для розриву міжмолекулярних зв'язків необхідна робота, менша за енергію сольватації, то набрякання буде необмеженим, тобто самочинно закінчуватиметься повним розчиненням полімеру з утворенням однофазної системи (рис. 14.5, д). Так набрякають альбуміни, желатина у гарячій воді, сирий каучук у бензені, нітроцелюлоза в ацетоні, целюлоза в купрум-амонійному розчині (реактиві Швейцера).

За зміни зовнішніх умов обмежене набрякання може перейти у необмежене і навпаки. Проте, якщо полімер має сітчасту структуру, утворену хімічними зв'язками, то навіть за високих температур (нижчих за температуру розкладання полімеру) не можна відділити ланцюги один від одного. Тому сітчасті полімери, до яких належить гума, можуть набрякати лише обмежено.

У цілому процес розчинення ілюструє рис. 14.5.

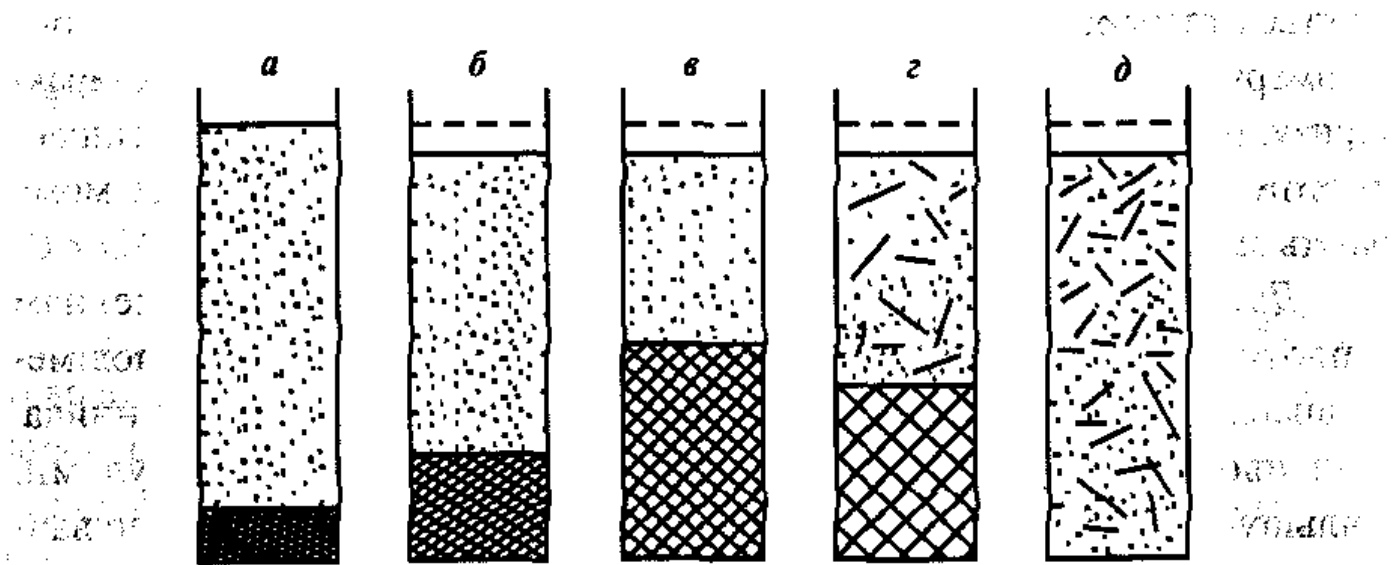


Рис.14.5. Стадії розчинення полімеру в низькомолекулярному розчиннику:

а – система полімер – розчинник до набрякання; б – перша стадія набрякання;

в, г – друга стадія набрякання з частковим розчиненням полімеру;

д – стадія повного розчинення

Тиск набрякання. Одним із проявів набрякання є збільшення об'єму полімеру. Якщо вихідну масу полімеру вмістити у щільно закриту посудину із поруватим дном, то під час дифузії розчинника всере-

дину полімеру (подібно до дифузії в осмотичну комірку) за умов збереження сталого об'єму виникатиме тиск – тиск набрякання. Він аналогічний до осмотичного тиску розчинника в осмотичній комірці. Тиск набрякання особливо великий при вбиранні полімером перших порцій розчинника (3–5 % маси), потім він зменшується, а при досягненні рівноваги між полімером і розчинником падає до нуля. Іноді тиск набрякання досягає десятків і навіть сотень мегапаскалів: при проростанні насіння тиск набрякання розриває міцні оболонки; коріння дерев руйнує гірські породи тощо. Особливо великий тиск створюється при набряканні змоченого гороху, бобів, зерна, що може стати причиною розривання посудини, в якій зберігаються ці харчові продукти.

Тиск набрякання можна обчислити за емпіричним рівнянням Позняка:

$$p = k C^n, \quad (14.1)$$

де k і n – константи, які залежать від природи полімеру і розчинника; C – концентрація сухого полімеру в 1 м^3 системи, що утворилась при набряканні.

Як бачимо, рівняння Позняка нагадує емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха.

Ступінь і швидкість набрякання. Кількісними характеристиками процесу набрякання є ступінь і швидкість набрякання.

Ступінь набрякання (α) виражають масою або об'ємом рідини, що вбирається одиницею маси або об'єму полімеру і обчислюють за формулами:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_p}{m_0}, \text{ або } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V_p}{V_0}, \quad (14.2)$$

де m_0 і V_0 – маса або об'єм зразка полімеру до набрякання; m і V – маса або об'єм набряклого полімеру; m_p і V_p – маса чи об'єм розчинника, який поглинув досліджуваний зразок полімеру.

Часто на практиці користуються масо-об'ємним методом визначення ступеня набрякання. Для цього у прилад (рис. 14.6) наливають розчинник до якогось початкового рівня ($V_0, \text{ см}^3$). У прилад вносять зва-

жений зразок полімеру масою m (г) і через певний проміжок часу фіксують рівень рідини у градуйованій трубці (V , см^3), повернувши прилад у вертикальне положення.

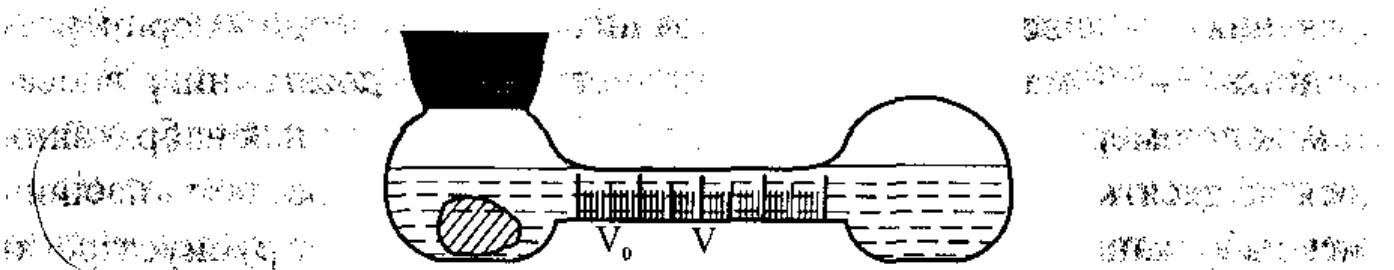


Рис. 14.6. Прилад для експериментального визначення ступеня набрякання полімеру масо-об'ємним методом

Обчислюють ступінь набрякання за формулами:

$$\alpha = \frac{V_0 - V}{m} \frac{\text{см}^3}{\text{г}}, \text{ або } \alpha = \frac{V_0 - V}{m} 100\%. \quad (14.3)$$

Слід зауважити, що величину ступеня набрякання можна визначити тільки для полімерів, які набрякають обмежено, тому що за необмеженого набрякання зразок полімеру починає розчинятись і маса його зменшується. Це ілюструють *кінетичні криві набрякання*, одержані за результатами визначення ступеня набрякання через певні проміжки часу (рис. 14.7).

Ступінь набрякання змінюється у широкому діапазоні маси та об'єму ВМС. Наприклад, для білка ця величина може досягнути 200 %, для крохмалю – кількох відсотків. В окремих природних ВМС ступінь набрякання може перевищити 1600 %.

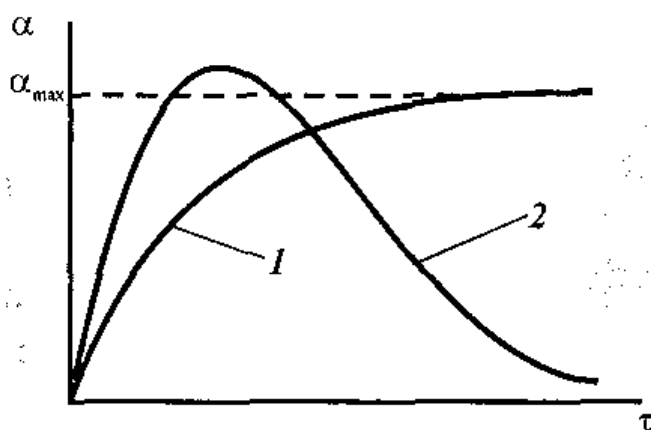


Рис. 14.7. Кінетичні криві обмеженого (1) і необмеженого (2) набрякання ВМС

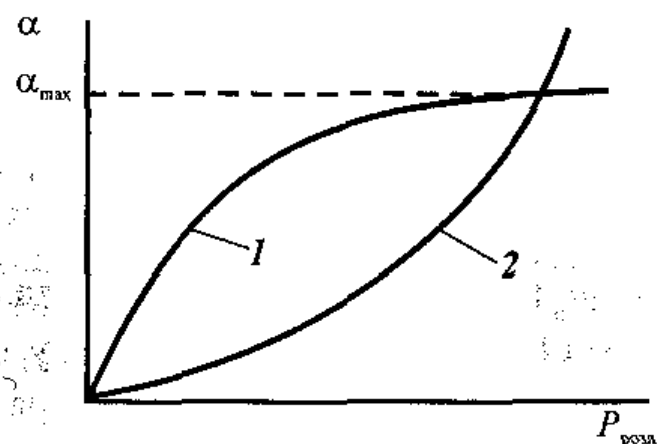


Рис. 14.8. Ізотерми обмеженого (1) і необмеженого (2) набрякання ВМС

Як було сказано раніше, набрякання за багатьма характеристиками аналогічне сорбції. Про це свідчать і *ізотерми набрякання* – криві залежності ступеня набрякання від тиску пари розчинника за даної температури (рис. 14.8). Наведені графіки ілюструють, що із збільшенням тиску пари розчинника ступінь набрякання збільшується. Якщо процес закінчується повним розчиненням полімеру (необмежене набрякання, крива 2), то ступінь набрякання зростає аж до активності розчинника, яка дорівнює одиниці ($p = p_{p-ка}$).

У випадку обмеженого набрякання (крива 1) ступінь набрякання досягає граничного значення α_{max} і далі з ростом тиску пари розчинника не змінюється.

Швидкість набрякання, яка характеризує швидкість дифузії розчинника у полімер, визначають за зміною маси (об'єму) зразка полімеру за одиницю часу:

$$v = \frac{dm}{d\tau} \quad (14.4)$$

При наближенні системи до стану рівноваги, коли $\alpha_\tau \rightarrow \alpha_{max}$, тоді

$$\frac{dm}{d\tau} \rightarrow 0.$$

Швидкість набрякання описують кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

$$\frac{dm}{d\tau} = k(\alpha_{max} - \alpha_\tau),$$

де k – константа швидкості процесу набрякання; α_τ – ступінь набрякання за час τ ; α_{max} – рівноважний або максимальний ступінь набрякання.

Тому константу швидкості набрякання можна обчислити за формулою

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_\tau} \quad (14.5)$$

Рівняння кінетики набрякання нагадує рівняння кінетики адсорбції Ленгмюра.

Чинники набрякання. Здатність полімерів до набрякання зумовлюють такі чинники:

1. Природа полімеру та розчинника. Набрякання і розчинення полімерів залежить від хімічної будови їх ланцюгів і молекул розчинника. Якщо ланки полімерних ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то відбувається набрякання (обмежене чи необмежене). Якщо ж ланки ланцюга полімеру і молекули розчинника дуже відрізняються за полярністю, набрякання і розчинення ВМС не відбувається.

2. Молекулярна маса полімеру. Чим більша молекулярна маса полімеру, тим більша енергія взаємодії між ланцюгами. Тому для відокремлення довгих ланцюгів один від одного потрібно витратити більше енергії, ніж для розсування коротких. Із збільшенням молекулярної маси у полімергомологічному ряді здатність до розчинення в одному і тому самому розчиннику зменшується.

3. Температура. Для більшості полімерів з підвищенням температури ступінь набрякання збільшується, тому що при цьому посилюється рух частинок і підвищення температури сприяє розпушуванню внутрішніх структур. Разом з тим зменшується ступінь граничного набрякання (рис. 14.9).

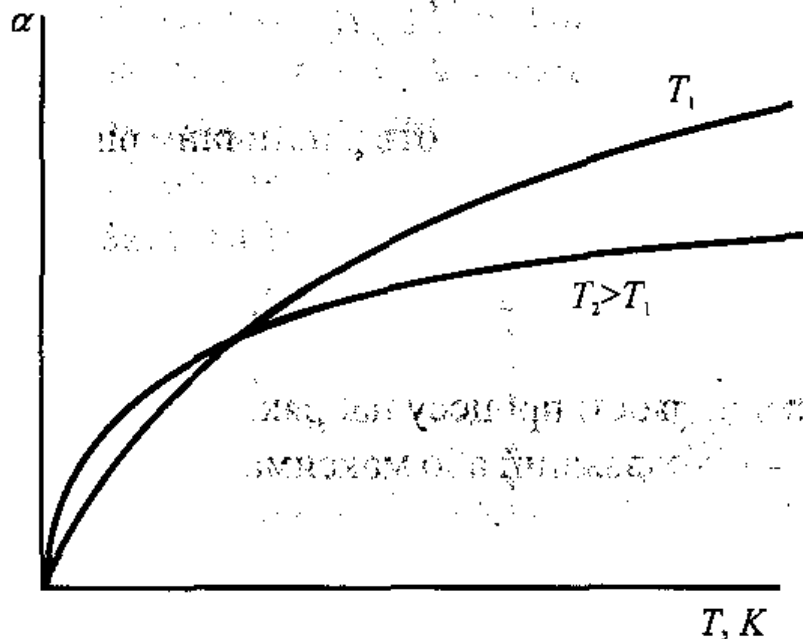


Рис. 14.9. Залежність ступеня набрякання від температури

Якщо набрякання ВМС є екзотермічним процесом, то підвищення температури спричинює зменшення ступеня набрякання, що узгоджується

ся із принципом Ле Шательє. Саме така залежність характерна для набрякання целюлози у розчині лугу.

4. рН середовища. Вплив рН середовища на набрякання добре вивчений для білків. Білки є *поліелектролітами*, що містять у бічних ланцюгах амінокислот багато кислотних і оснóвних функціональних груп. Амінокислоти у водних розчинах знаходяться у формі біполярних йонів:



У кислому середовищі, коли внаслідок надлишку йонів Гідрогену зменшується йонізація карбоксильних груп, молекула білка веде себе як основа і набуває позитивного заряду (рис. 14.10, *а*):

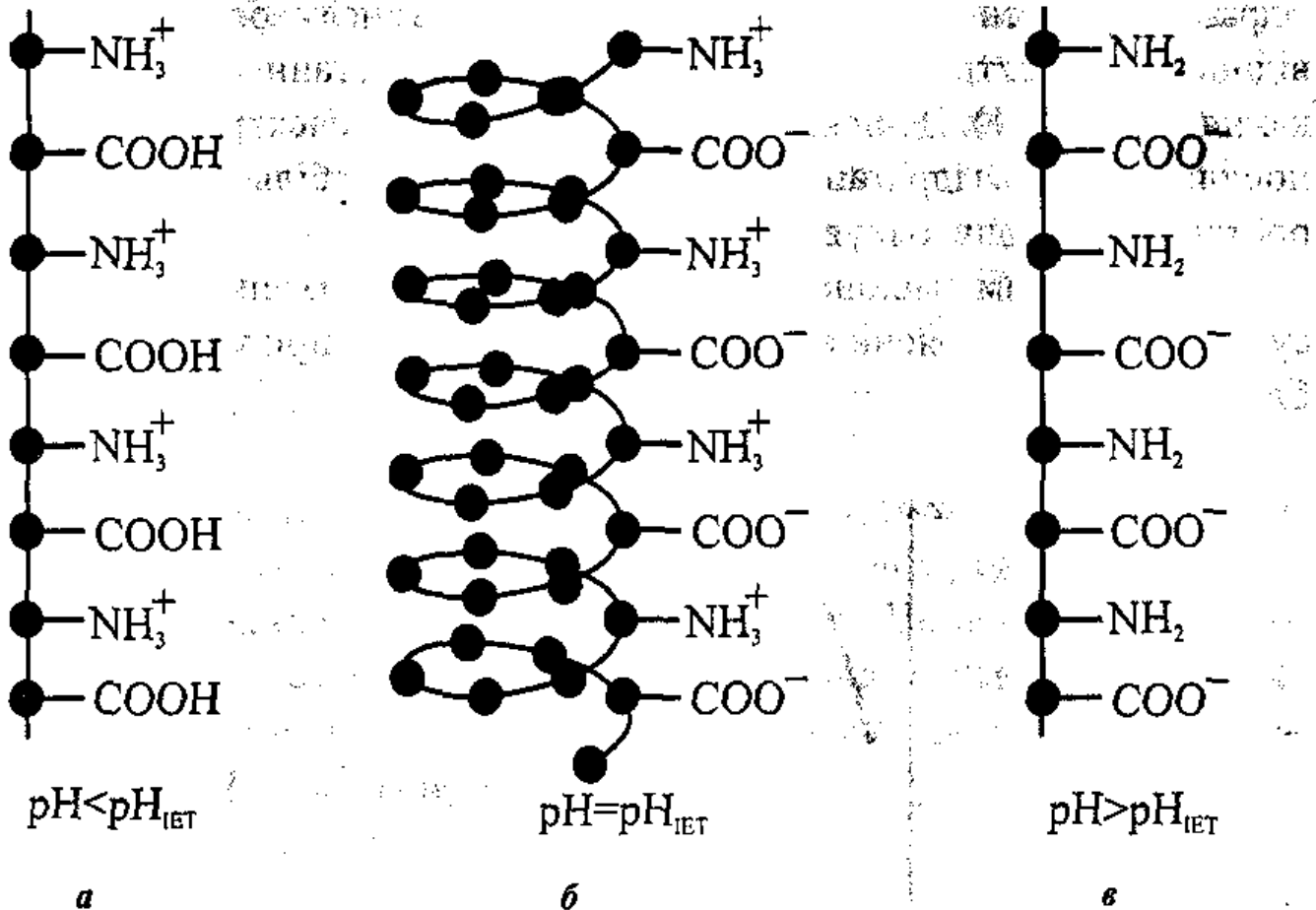
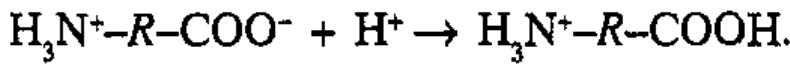
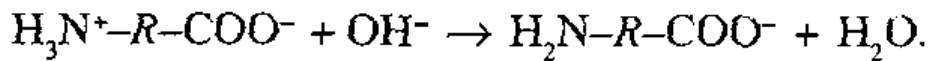


Рис. 14.10. Форма окремих ланок молекули білка за різних значень рН розчину: *а* – катіонна форма; *б* – ізоелектричний стан; *в* – аніонна форма

У лужному середовищі, навпаки, зменшується йонізація аміногруп, молекула білка веде себе як кислота і набуває негативного заряду (14.10, *в*):



Заряд білка залежить від співвідношення в його молекулах карбоксильних та амінних груп, а також від рН середовища. Якщо при йонізації на поверхні білка виникає однакова кількість позитивних і негативних зарядів, тобто сума електричних зарядів дорівнює нулю ($\zeta = 0$), то такий стан білка називають *ізоелектричним* (ІЕС). Значення рН розчину, при якому білок знаходиться в ізоелектричному стані, називають *ізоелектричною точкою* ($\text{pH}_{\text{ІЕС}}$). При цьому значенні рН протилежно заряджені групи $-\text{NH}_3^+$ і $-\text{COO}^-$ притягуються одна до одної, молекула закручується у спіраль і згортається у клубок (рис. 14.10, б). У зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму (рис. 14.10, а і в) за рахунок відштовхування однойменно заряджених груп.

В ізоелектричній точці набрякання мінімальне, оскільки ступінь гідратації йоногенних груп найменша. Зміна рН в кислу або лужну ділянку відносно ізоелектричної точки призводить до зростання ступеня набрякання (рис. 14.11). Це пояснюється тим, що поява електричного заряду посилює ступінь гідратації макромолекул, а також збільшує сили електростатичного відштовхування між ними.

Саме різким зменшенням рН і набряканням тканини за рахунок сусідніх ділянок пояснюють виникнення набряків при укусах комарів, бджіл, мурашок.

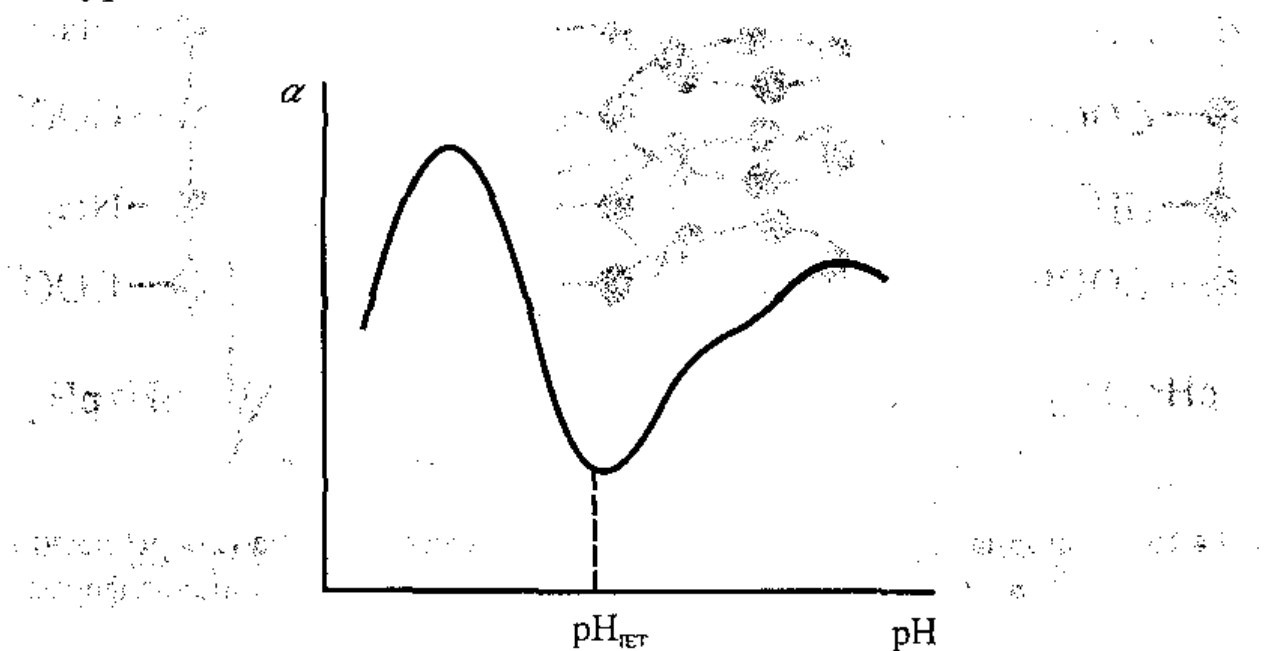


Рис. 14.11. Вплив рН на ступінь набрякання білків

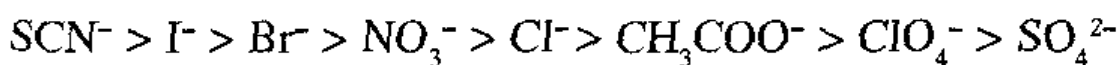
Значення ІЕТ білків залежить від співвідношення в їх молекулах залишків моноамінодикарбонових і діаміномонокарбонових кислот. Більшість природних білків містять значні кількості залишків дикарбонових амінокислот (глутамінової, аспарагінової) і тому належать до кислих білків, тобто їх ІЕТ лежить у кислій ділянці шкали рН. Невелика група основних білків, у молекулах яких переважають вільні групи $-NH_2$ за рахунок підвищеного вмісту залишків діамінових амінокислот (лізину, аргініну, орнітину та ін.), мають ІЕТ у слабколужному середовищі (табл. 14.2).

Таблиця 14.2.

Ізоелектрична точка деяких білків

Білок	pH _{ІЕТ}	Білок	pH _{ІЕТ}
Еритроцити крові	1,70	Міозин м'язів	5,00
Пепсин шлункового соку	2,00	β -Глобулін крові	5,20
Казеїн молока	4,60	Фібриноген крові	5,40
Альбумін сироватки крові	4,64	γ -Глобулін крові	6,40
Білки плазми крові	4,70	Гемоглобін крові	6,80
Желатина	4,70	Гістон клітинних ядер	8,50
Альбумін яйця	4,71	Хімотрипсин соку підшлункової залози	8,60
α -Глобулін крові	4,80	Гліадин пшениці	9,80

5. Електроліти. На набрякання в основному впливають *аніони* нейтральних солей і дуже незначно – катіони, причому одні аніони посилюють набрякання, а інші – пригнічують його. Це пов'язано зі здатністю аніонів до гідратації, тобто до йон-дипольної взаємодії з розчинником. За впливом на процес набрякання білків аніони розміщені в *ліотропний ряд Гофмейстера*:



посилюють
набрякання

не впливають
на набрякання

зменшують
набрякання

Аналіз цього ряду показує, що йони Cl^- займають нейтральне положення і практично не впливають на ступінь набрякання. За наявності аніонів SCN^- і I^- , які практично не гідратуються, набрякання білків максимальне. Аніони CH_3COO^- і особливо SO_4^{2-} є дуже гідратованими і тому зменшують процес набрякання.

6. Ступінь подрібнення. Чим більший ступінь подрібнення, тим більша поверхня стику полімеру з розчинником, завдяки чому прискорюється проникнення молекул низькомолекулярної рідини всередину ВМС.

Значення явища набрякання у медицині. У життєдіяльності рослинних і тваринних організмів, а також людини процеси набрякання відіграють важливу роль. Наприклад, нирки виконують дві основні функції: виведення продуктів обміну (шлаків) та регулювання кількості води в організмі, тобто фільтрацію та концентрування. Сполучна тканина нирок є регулятором водного обміну між тканинами і кров'ю. Внаслідок набрякання сполучна тканина може або вилучати з біологічних рідин надлишок води, або віддавати його тканинам і крові.

У молодому віці процеси обміну в організмі відбуваються особливо енергійно. Кількість води і ступінь набрякання колоїдів тим більші, чим молодший організм. Так, на початку внутрішньоутробного розвитку, коли відбувається інтенсивний поділ клітин, процеси набрякання колоїдів відбуваються настільки інтенсивно, що вміст води досягає 95 % маси плоду. У новонародженого кількість води в організмі становить вже 70–75 %, а у дорослої людини – тільки 60 %. Поступове старіння організму супроводжується зменшенням здатності колоїдів до набрякання і гальмуванням процесів обміну. У похилому віці організм людини “всихається”, зменшується в об'ємі, з'являються зморшки – наслідки втрати колоїдами здатності до набрякання. За деяких запальних і алергічних захворювань спостерігаються набряки легень, мозку, слизових оболонок.

Певні синтетичні ВМС здатні до обмеженого набрякання. Цю їх властивість використовують при виготовленні очних контактних лінз. При набряканні у вологому середовищі ока такі лінзи утримують певну кількість води, яка необхідна для надання їм відповідних оптичних властивостей.

14.8. В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ

В'язкість розчинів полімерів залежить від концентрації розчинника та температури.

За в'язкістю розчини ВМС різко відрізняються від істинних розчинів та колоїдно-дисперсних систем. Навіть розведені розчини полімерів мають велику в'язкість і тому є менш текучими порівняно з низькомолекулярними рідинами. Наприклад, в'язкість розчину каучуку в бензені з масовою часткою каучуку 1 % майже у 18 разів більша за в'язкість бензену. Причина високої в'язкості розчинів ВМС – досить сильна взаємодія гнучких макромолекул полімерів із молекулами розчинника, утворення асоціатів і внутрішніх структур.

Фізичною причиною в'язкості є сили внутрішнього тертя, які діють між прилеглими шарами рідини під час її витікання. При витіканні рідини або розчину низькомолекулярної сполуки з капіляра (рис. 14.12) різні її шари рухаються паралельно один до одного на відстані dx з різною швидкістю dV .

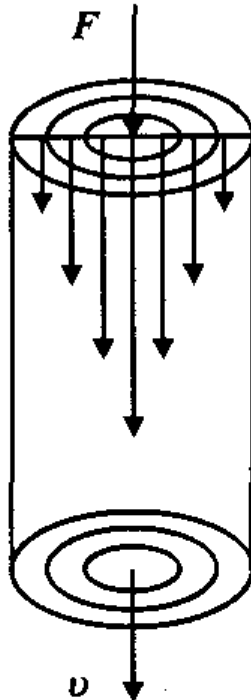


Рис. 14.12. Схема витікання рідини з капіляра для ламінарного потоку

У міру віддалення від стінок капіляра до центра швидкість руху шарів зростає, залишаючись, однак, для кожного шару постійною. Такий потік називають *ламінарним*. При збільшенні швидкості руху шарів

ламінарний потік може перейти у *турбулентний* – шари рідини починають зміщуватись і утворювати завихрення.

Закони в'язкості. Ламінарна течія характерна для чистих рідин, розчинів низькомолекулярних речовин, деяких колоїдів і дуже розведених розчинів ВМС (рис. 14.12) і її характеризують двома основними законами: постулатом Ньютона та законом Пуазейля.

Згідно з *постулатом Ньютона*, сила в'язкого опору рідини (сила тертя F) пропорційна градієнту швидкості течії ($\frac{dv}{dx}$) і площі контакту рухомих шарів (S):

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (14.6)$$

де η – коефіцієнт в'язкості або в'язкість.

Якщо $S = 1 \text{ м}^2$, $dv = 1 \text{ м/с}$, $dx = 1 \text{ м}$, то $F = \eta$. Таким чином, *в'язкість дорівнює силі опору між шарами рідини площею 1 м^2 , що знаходяться на відстані 1 м один від одного, за градієнта швидкості течії, що дорівнює одиниці.*

Розмірність в'язкості у міжнародній системі одиниць – Па·с:

$$[\eta] = \frac{[F][x]}{[S][v]}; \quad [\eta] = \text{Нм} \cdot \text{с} / (\text{м}^2 \cdot \text{м}) = \text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = \text{Па} \cdot \text{с}.$$

Поділивши обидві частини рівняння на S , одержимо вираз:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx}. \quad (14.7)$$

$\frac{F}{S}$ – сила, прикладена до одиниці площі, яку називають *напругою зсуву*.

Коефіцієнт в'язкості даної рідини – величина стала, що характеризує ступінь в'язкості (табл. 14.3).

Таблиця 14.3.

В'язкість деяких рідин ($T = 293 \text{ K}$)

Рідина	В'язкість, мПа·с
Ацетон	0,136
Бензен	0,652
Вода	1,010
Етанол	1,200
Плазма крові	1,500
Цільна кров	4,0–5,0

В'язкість крові людини в нормі 4–5 мПа·с, при патології коливається від 1,7 до 22,9 мПа·с, що впливає на швидкість осідання еритроцитів. Венозна кров має дещо більшу в'язкість, ніж артеріальна. При великому фізичному навантаженні та деяких інфекціях в'язкість крові збільшується, а при черевному тифі та туберкульозі – зменшується.

Величину, зворотну в'язкості, називають *текучістю рідини*.

Закон Пуазейля визначає об'єм рідини, в'язкість якої η , що витікає за час τ крізь капіляр з радіусом r і довжиною l за зовнішнього тиску p :

$$V = \frac{\pi r^4}{8l\eta} p \tau. \quad (14.8)$$

Це рівняння було запропоноване анатомом Ф. Пуазейлем для визначення в'язкості крові. Його використовують також для визначення об'єму крові, що тече в судинах, та для дослідження потоку крові в артеріях і капілярах. Так, з рівняння (14.8) видно, що опір потоку обернено пропорційний r , тому зменшення радіуса капілярних судин з нормального значення $2 \cdot 10^{-4}$ м до $1,5 \cdot 10^{-6}$ м призводить до зростання опору у три рази. У цьому випадку нормальний потік крові підтримується за рахунок підвищення тиску (гіпертонія).

В умовах ламінарної течії в'язкість є сталою величиною і не залежить від зовнішньої сили або тиску, під яким тече кров.

Рух крові у судинній системі в нормі – ламінарний, що забезпечується еластичністю та пружністю судин. Дискіподібна форма і еластичність

оболонки зумовлюють незначну в'язкість еритроцитів. Це важливий чинник зменшення навантаження на серце, яке прокачує кров судинами.

При переході від ламінарної течії до турбулентної в'язкість перестає бути сталою для даної рідини і вже не підлягає закону Ньютона. Турбулентна течія крові є важливою умовою ініціювання процесу її зсідання. Ця течія характерна для рваних ран. Процес зсідання крові зумовлений тут значними силами зсуву поблизу краю рваної рани, що сприяє аглютинації тромбоцитів на нерівній поверхні і досить швидкому утворенню згустку крові. Аналогічний потік крові з розрізаної судини гострим предметом є близький до ламінарного, тому згусток крові утворюється повільніше.

Залежність в'язкості від різних чинників. В'язкість рідин залежить від багатьох чинників: напруги зсуву (тиску), концентрації розчиненої речовини, температури, рН середовища, терміну зберігання дисперсної системи та ін.

1. Вплив напруги зсуву. Рідкі системи, що підлягають законам Ньютона і Пуазейля, називають *ньютонівськими рідинами*. До них належать низькомолекулярні рідини, істинні розчини, деякі колоїди. До ньютонівських рідин наближаються такі біологічні рідини, як ліквор, лімфа, плазма крові. В'язкість таких рідин не залежить від напруги зсуву (тиску) та від градієнта швидкості ($\eta = const$). Якщо на осі абсцис відкласти напругу зсуву p , а на осі ординат – в'язкість η , то для ньютонівських рідин залежність $\eta = f(p)$ має вигляд горизонтальної прямої в межах ламінарної течії (рис. 14.13, а).

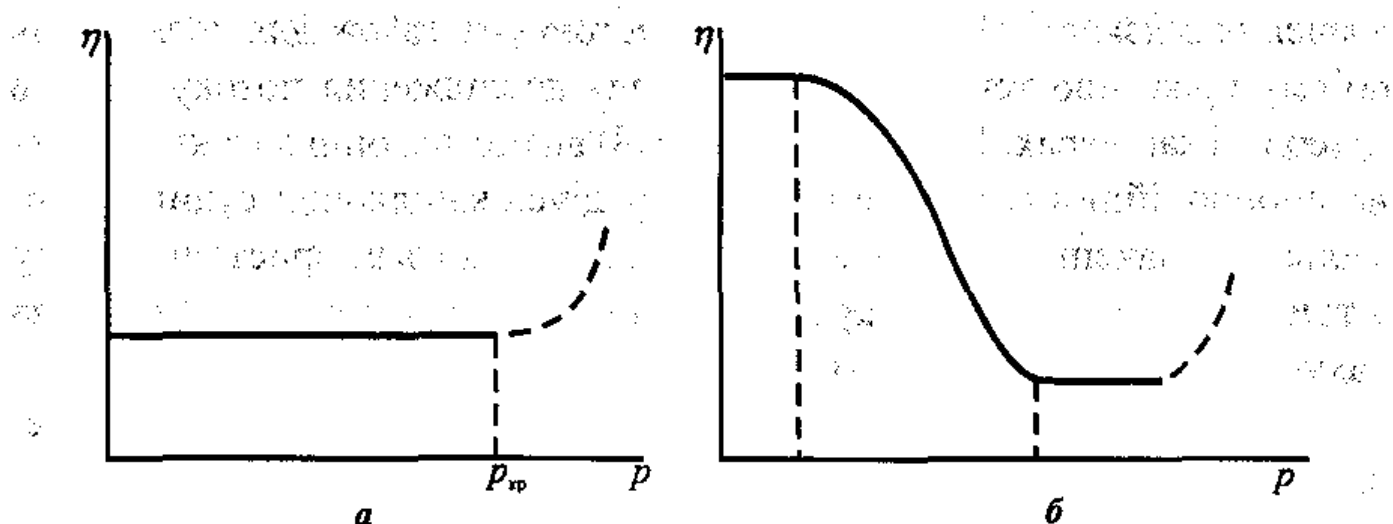


Рис. 14.13. Залежність в'язкості розчинів від напруги зсуву:
 а – низькомолекулярної; б – високомолекулярної сполуки

Після досягнення граничного критичного значення напруги зсуву $p_{кр}$, при якому ламінарна течія переходить у турбулентну, в'язкість збільшується. Це означає, що за турбулентної течії закон Ньютона не виконується і для ньютонівських рідин.

Розчини ВМС навіть низьких концентрацій не підлягають законам Ньютона і Пуазейля, маючи *аномальну в'язкість* (рис. 14.13, б), яка визначається розміром і формою частинок. Аномальна в'язкість ($\eta_{ан}$) складається з орієнтаційної ($\eta_{ор}$) та структурної ($\eta_{стр}$) в'язкостей:

$$\eta_{ан} = \eta_{ор} + \eta_{стр}. \quad (14.9)$$

В'язкість розчину ВМС значно більша за в'язкість розчинника, тому що значна кількість молекул ВМС, які мають анізотричну будову, орієнтується уперек потоку. На противагу в'язкості ньютонівських рідин, в'язкість розчинів ВМС зменшується зі збільшенням напруги зсуву. Під дією напруги зсуву внутрішні структури руйнуються, довгі молекули полімеру орієнтуються у напрямку потоку, зменшують опір і в'язкість зменшується (рис. 14.13, б) до мінімального значення (коли усі просторові сітки практично зруйновані), а далі розчин витікає, підлягаючи законам Ньютона і Пуазейля.

Кров належить до неньютонівських рідин, тому що містить білки та клітини крові, які є структурованими полімерними утвореннями. В'язкість рідкого вмісту клітин – цитоплазми, зумовлена структурою біополімерів, які входять в її склад, також є аномальною. Вона коливається в межах від 2 до 50 мПа·с і залежить від періодів клітинного циклу. Крім того, в'язкість у різних частинах клітини неоднакова.

Пружність кровоносних судин – важливий і вирішальний чинник для нормального кровообігу. Еластичність стінок судин згладжує коливання кров'яного тиску та сприяє економії енергії, яку генерує серце.

Збільшення жорсткості стінок еритроцитів за патологічних процесів зумовлює зростання в'язкості крові і погіршення кровообігу. За наявності запальних процесів у носоглотці рух повітря стає турбулентним, і це вимагає виконання більшої роботи дихальними м'язами.

2. Вплив концентрації. Рівняння залежності в'язкості дисперсних систем від концентрації дисперсної фази запропонував 1906 року *А. Ейнштейн*:

$$\eta = \eta_0 + (1 + k\varphi), \quad (14.10)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища; φ – об'ємна концентрація дисперсної фази; k – константа, яка залежить від форми частинок (для сферичних частинок $k = 2,5$).

Розчини ВМС не підлягають закону Ейнштейна і їх в'язкість завжди більша за теоретично обчислену. Із збільшенням концентрації в'язкість розчинів ВМС різко зростає внаслідок утворення молекулами полімерів внутрішніх просторових структур. При цьому не спостерігається лінійної залежності від концентрації (рис. 14.14, крива 3), що пов'язане з процесом структурування і збільшенням гідродинамічного опору.

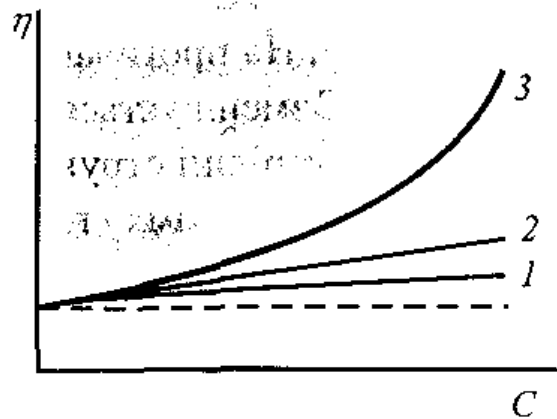


Рис. 14.14. Залежність в'язкості від концентрації розчиненої речовини:

1 – низькомолекулярної; 2 – золю; 3 – високомолекулярної

Зауважимо, що в'язкість розчинів ВМС не є сталою і може зменшуватись із збільшенням швидкості течії розчину. Це пов'язане із руйнуванням асоціатів, розпрямленням макромолекул і їх орієнтацією у напрямку течії. Руйнування відносно неміцних структур можна досягти механічним способом, наприклад, перемішуванням, струшуванням тощо.

3. Вплив температури. З підвищенням температури в'язкість розчинів полімерів звичайно зменшується, тому що збільшується інтенсивність руху молекул, що перешкоджає структуруванню частинок. Така залежність характерна для розчинів полімерів, макромолекули яких мають розгалужену будову. Для полімерів, що містять довгі нерозгалужені полімерні ланцюги, в'язкість може збільшуватись, оскільки з підвищенням температури інтенсивний рух макромолекул перешкоджає їх орієнтації вздовж потоку.

Для клітинної рідини – цитоплазми залежність в'язкості від температури інша: при зміні температури вище 40–50 °С і нижче 12–15 °С в'язкість збільшується.

4. Вплив рН середовища. На в'язкість розчинів ВМС (зокрема, білків) впливає рН середовища (рис. 14.15). Найменшу в'язкість розчини білків мають в ізоелектричній точці ($\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$), оскільки макромолекули згорнуті у щільні клубки і опір течії рідини найменший. Зі збільшенням та зменшенням рН відносно ізоелектричної точки в'язкість розчинів білків зростає у зв'язку зі зміною структури і появою довгих гнучких макромолекул, які створюють більший гідродинамічний опір. За графіком залежності в'язкості від рН середовища (рис. 14.15) визначають ізоелектричну точку білків.

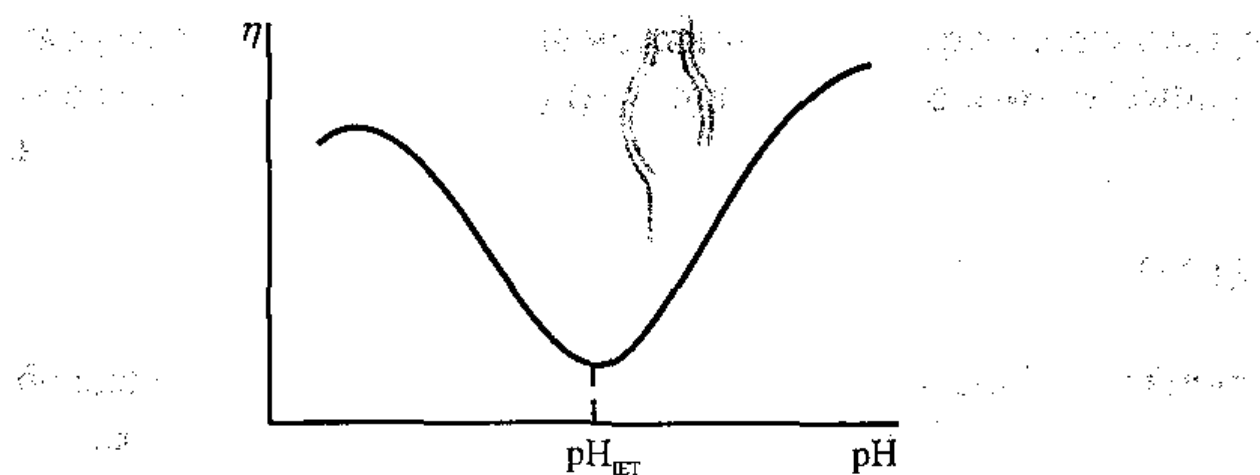


Рис. 14.15. Залежність в'язкості розчину білка від рН середовища

5. Термін зберігання. Часто в'язкість розчинів полімерів зростає при їх зберіганні. Це зумовлене посиленням утворення асоціатів і внутрішніх структур. Графік зміни в'язкості розчину желатини з часом наведено на рис. 14.16.

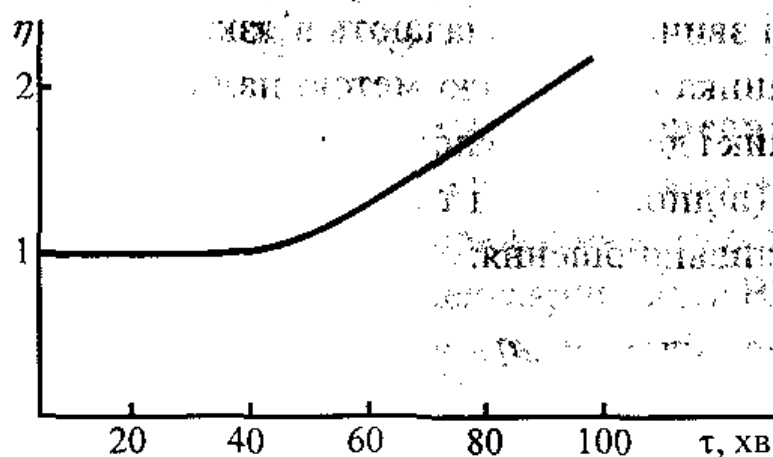


Рис. 14.16. Графік зміни в'язкості розчину желатини з часом

Експериментальне визначення в'язкості рідини. Експериментально в'язкість рідин визначають у приладах – *віскозиметрах*. Найчастіше застосовують капілярний віскозиметр Оствальда (рис. 14.17), у якому в'язкість визначають за часом витікання певного об'єму рідини у капілярі (від мітки 1 до мітки 2). У клінічних лабораторіях в'язкість крові вимірюють віскозиметром Гесса.

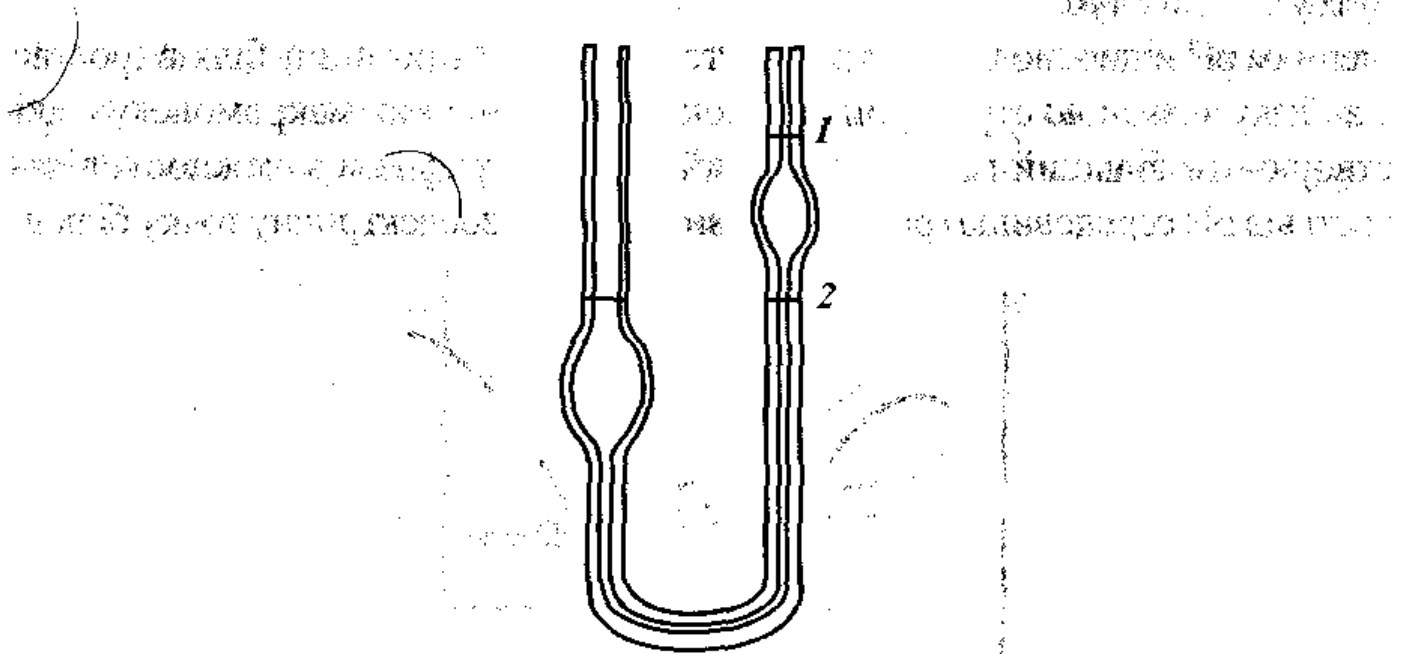


Рис. 14.17. Капілярний віскозиметр Оствальда

Чим більша в'язкість рідини, тим більший час її витікання. Це видно з закону Пуазейля (14.8): якщо вважати, що V , r , l – сталі величини, то в'язкість прямо пропорційна часу:

$$\eta \approx r\tau.$$

На практиці звичайно визначають в'язкість розчину (η) відносно в'язкості розчинника (η_0). З цією метою наливають у віскозиметр по чергово розчинник і досліджуваний розчин, відмірюють секундоміром час їх витікання (відповідно τ_0 і τ). На підставі експериментальних даних одержують співвідношення:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{r_0 \tau_0}{r \tau}.$$

Якщо обидві рідини витікають під тиском власної ваги, то відношення ρ_0/ρ можна замінити відношенням густин ρ_0/ρ , значення яких беруть із таблиць:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{\rho_0 \tau_0}{\rho \tau} \quad (14.11)$$

Звідси одержують формулу для обчислення в'язкості досліджуваного розчину (η):

$$\eta = \frac{\eta_0 \rho \tau}{\rho_0 \tau_0} \quad (14.12)$$

Для дуже розведених розчинів можна знехтувати різницею між густинами розчинника (ρ_0) і розчину (ρ), і тоді рівняння в'язкості записують так:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\tau_0} \tau \quad (14.13)$$

Обчислюють також відносну в'язкість ($\eta_{\text{відн}}$), яка дорівнює відношенню в'язкостей розчину (η) і розчинника (η_0):

$$\eta_{\text{відн}} = \eta / \eta_0 \quad (14.14)$$

В'язкість розчинів полімерів характеризують також питомою в'язкістю ($\eta_{\text{пит}}$):

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{відн}} - 1 \quad (14.15)$$

Віскозиметричний метод визначення середньої молекулярної маси полімеру. Суттєвий вплив на в'язкість розчинів ВМС виявляє молекулярна маса полімеру. Тому вимірювання в'язкості часто використовують для визначення середньої молекулярної маси ВМС. Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси полімеру ґрунтується на рівнянні Штаудінгера, згідно з яким питома в'язкість пропорційна молекулярній масі полімеру та його масовій концентрації в розчині:

$$\eta_{\text{пит}} = k M C, \quad (14.16)$$

де k – константа, характерна для даного полімергомологічного ряду у даному розчиннику; M – молекулярна маса полімеру; C – концентрація в “основних молях” (моль/дм³ у розрахунку на мономерний сегмент досліджуваного полімеру).

Відношення $\eta_{\text{пит}}/C$ дістало назву *зведеної в'язкості* ($\eta_{\text{зв}}$). Із рівняння Штаудінгера (14.16) випливає, що зведена в'язкість дорівнює:

$$\eta_{\text{зв}} = \eta_{\text{пит}}/C = k M. \quad (14.17)$$

Величина зведеної в'язкості для більшості полімерів зростає лінійно із збільшенням концентрації (рис. 14.18).

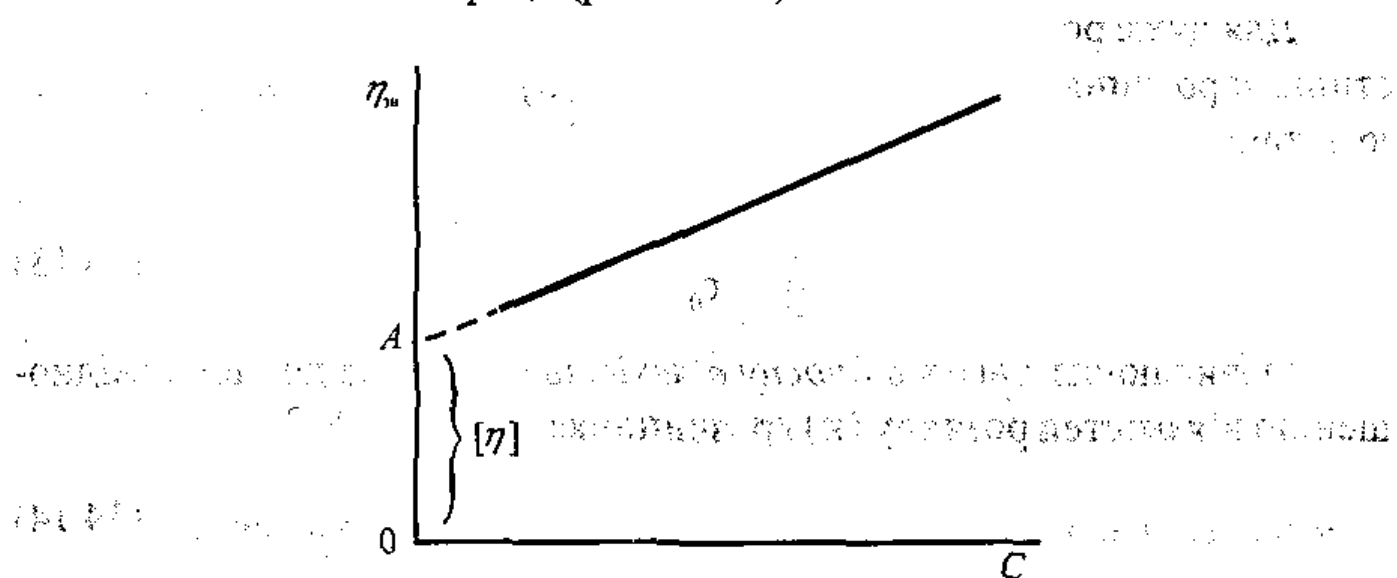


Рис. 14.18. Залежність зведеної в'язкості від концентрації розчину полімеру

Відрізок OA , який відсікає пряма на осі ординат, дає характеристичну в'язкість $[\eta]$. Таким чином, *характеристична в'язкість* – це граничне значення зведеної в'язкості, коли концентрація полімеру прямує до нуля: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{зв}}$, якщо $C \rightarrow 0$.

Характеристична в'язкість розчинів полімерів не залежить від їх концентрації, а визначається тільки природою розчинника і полімеру. Саме тому її використовують для визначення молекулярної маси полімерів. Оскільки

$$[\eta] = k M,$$

$$\text{то} \quad M = [\eta] / k. \quad (14.18)$$

За цим рівнянням визначають молекулярну масу жорстких паличкоподібних полімерів з відносно невеликою молекулярною масою (до 80 тисяч атомних одиниць маси).

Для гнучких глобулярних молекул застосовують узагальнене рівняння Штаудінгера – рівняння Марка – Куна – Хаувінка:

$$[\eta] = k M^\alpha, \quad (14.19)$$

де α – емпірична константа, яка характеризує форму макромолекул, ступінь згортання та гнучкість ланцюга. Для гнучких ниткоподібних молекул, які згорнуті в клубок, α змінюється в межах від 0,5 до 1,0, а для паличкоподібних молекул досягає 1,8.

Характеристична в'язкість часто виступає як показник, еквівалентний молекулярній масі полімеру (табл. 14.4).

Таблиця 14.4.

Значення середньої молекулярної маси та характеристичної в'язкості деяких біополімерів

Біополімер	Середня молекулярна маса	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	Форма молекул
Рибонуклеаза	13683	3,4	Глобулярна
Міоглобін	17836	3,1	Глобулярна
Альбумін сироватковий	67500	3,7	Глобулярна
Гемоглобін	64450	3,6	Глобулярна
Каталаза	250000	3,9	Глобулярна
Міозин	440000	217	Паличкоподібна
Дезоксирибонуклеїнова кислота	6000000	5000	Паличкоподібна

Наведені дані свідчать про те, що глобулярні білки різної молекулярної маси мають приблизно однакову характеристичну в'язкість в межах $(3,0-4,0) \cdot 10^{-3}$ м³/кг, а для білків з паличкоподібною формою макромолекул ця величина значно більша. Таким чином, віскозиметричний метод дозволяє встановити форму макромолекул і конформацію біополімерів.

14.9. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Як відомо, осмотичний тиск розчинів низькомолекулярних речовин підлягає закону Вант-Гоффа і прямо пропорційний осмотичній концентрації розчину (див. розділ 3.7).

Наявність у розчинах ВМС відносно великих гнучких макромолекул суттєво впливає на осмотичний тиск розчинів полімерів. У зв'язку із малою концентрацією частинок в одиниці об'єму, осмотичний тиск розчинів ВМС навіть за досить великих концентрацій невеликий. Подібно до ступеня набрякання і в'язкості, осмотичний тиск має мінімальне значення при рН ізоелектричної точки і зростає при зміщенні рН в обидві сторони від неї. Залежить величина осмотичного тиску і від температури: з підвищенням температури вона зростає за рахунок збільшення ступеня дисоціації йоногенних груп полімерів.

Величину осмотичного тиску розчинів ВМС обчислюють за *рівнянням Галлера*, яке порівняно з рівнянням Вант-Гоффа містить додатковий член, що враховує взаємодію між гнучкими макромолекулами полімеру між собою і з молекулами розчинника:

$$\pi = \frac{CRT}{M} + bC^2, \quad (14.20)$$

де C – масова концентрація полімеру, в г/л; M – середня молекулярна маса полімеру; b – константа, яка характеризує відхилення від закону Вант-Гоффа; вона зростає із збільшенням довжини макромолекули і розгалуженням ланцюга полімеру.

Поділивши ліву і праву частину рівняння на концентрацію C , одержимо вираз

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bC. \quad (14.21)$$

У такому вигляді вираз являє собою рівняння прямої, за допомогою якої графічно знаходять відносну середню молекулярну масу полімеру. Для цього вимірюють осмотичний тиск кількох розчинів ВМС різної масової концентрації і будують графік залежності $\pi/C - C$ (рис. 14.19).

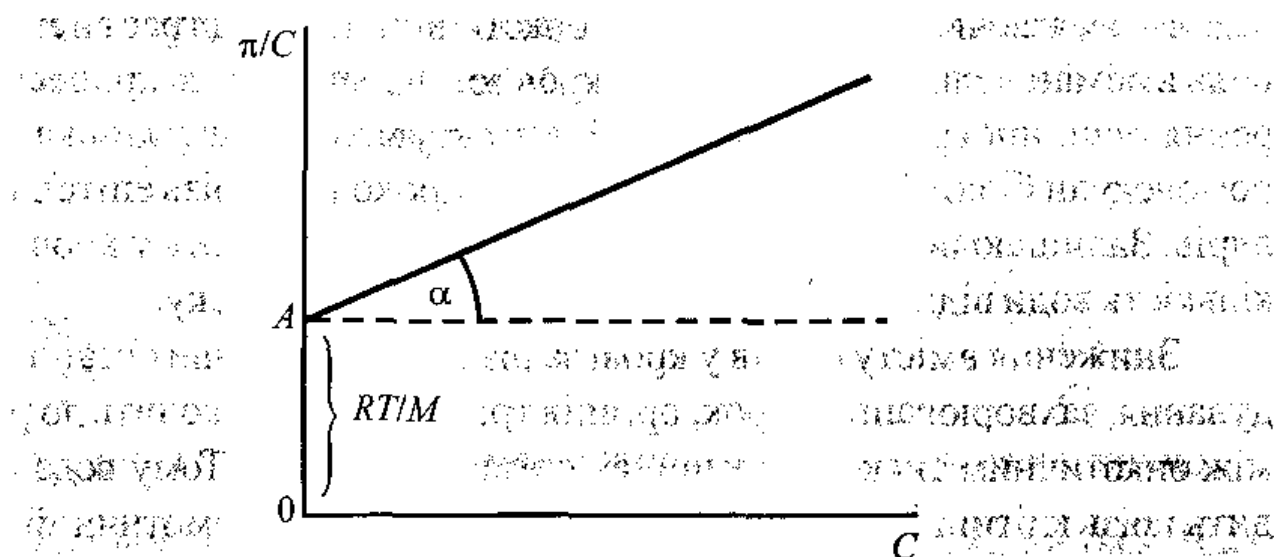


Рис. 14.19. Графік залежності $\pi/C - C$ для розчину полімеру

Відрізок OA , який відсікає пряма від початку координат, дорівнює RT/M , а тангенс нахилу прямої до осі абсцис дає константу b : $b = \text{tg}\alpha$.

Обчислюють середню молекулярну масу полімеру за формулою:

$$M = \frac{RT}{OA}$$

Осмометричним методом визначають середню молекулярну масу полімерів у межах від 20 тис. до 1 млн а. о. м.

Відомо, що наявність у крові великої кількості йонів електролітів, низькомолекулярних і високомолекулярних сполук зумовлює осмотичний тиск в межах 7,7–7,8 атм (780–790 кПа). У рідкій частині крові – плазмі – міститься до 92 % води, 8–10 % сухої речовини, в тому числі 70 % білків (альбумінів, глобулінів і фібриногену), 20 % низькомолекулярних органічних і 10 % неорганічних компонентів. Частину осмотичного тиску крові, яка зумовлена високомолекулярними сполуками, в основному білками, називають онкотичним тиском. Абсолютна кількість білків плазми крові майже в 10 разів перевищує вміст солей, проте онкотичний тиск становить тільки 0,5 % загального осмотичного тиску крові і досягає 3,9–3,95 кПа. Це зумовлено тим, що макромолекули білків дуже великі і число їх у плазмі значно менше, ніж низькомолекулярних речовин. Основна частина онкотичного тиску (80 %) зумовлена альбумінами, оскільки вміст їх у плазмі більший, а молекулярна маса менша, ніж глобулінів і фібриногену.

Незважаючи на малу величину, онкотичний тиск відіграє вирішальну роль в обміні води між тканинами і кров'ю. Він впливає на процеси утворення тканинної рідини, лімфи, сечі, всмоктування води у кишках. Макромолекули білків плазми, як правило, не проходять крізь епітелій капілярів. Залишаючись у кров'яному руслі, вони утримують у крові певну кількість води відповідно до величини онкотичного тиску.

Зниження вмісту білків у крові за різних патологічних станів (голодування, захворювання нирок, органів травлення) призводить до різниці між онкотичним тиском у тканинах організму і крові. Тому вода проходить крізь клітинні мембрани у тканини, де більший осмотичний тиск, і виникають набряки підшкірної клітковини ("голодні", "ниркові" набряки).

З метою забезпечення відповідного осмотичного тиску до складу крові- і плазмозамінників слід вводити колоїдні речовини і ВМС.

14.10. МЕМБРАННА РІВНОВАГА ДОННАНА

Будь-який зразок рідини, взятої з організму, містить однакові кількості позитивно і негативно заряджених йонів. Принцип електронейтральності виконується в організмі для усіх систем, у тому числі таких, що контактують між собою, але відокремлені мембраною, яка проникна для йонів низькомолекулярних електролітів, але непроникна для йонів біополімерів. Це призводить до перерозподілу електролітів по обидві сторони мембрани.

Процес перерозподілу електролітів підлягає виведеному 1911 року *Доннаном рівнянню мембранної рівноваги*.

Розглянемо систему, в якій розчин білка-солі RNa (зліва, всередині клітини) контактує через напівпроникну мембрану із розчином натрій хлориду $NaCl$ (справа, поза клітиною). Внаслідок йонізації $RNa \rightleftharpoons R^- + Na^+$ у розчині білка-солі є катіони Na^+ , які дифундують крізь мембрану, і аніони білка R^- , які мають колоїдні розміри і не проходять крізь мембрану. Розчин $NaCl$ містить йони Na^+ і Cl^- , які легко проходять крізь мембрану в обох напрямках.

На початку досліду концентрація компонентів по обидві сторони мембрани становить: C_1 – концентрація йонів усередині клітини (моль/дм³); C_2 – концентрація йонів у позаклітинній рідині (моль/дм³).

Початковий стан

	<i>I</i>		<i>II</i>
$[Na^+]_1$	C_1		$[Na^+]_2$
$[R^-]_1$	C_1		$[Cl^-]_2$
усередині клітини		мембрана	поза клітиною

Внаслідок різниці концентрацій початковий стан змінюється. Частина йонів Cl^- (x моль) почне дифундувати через мембрану з розчину *II* у розчин *I*, де ці йони відсутні (або їх менше). Одночасно для забезпечення електронейтральності дифундуватиме у розчин *I* така сама кількість моль йонів Na^+ (x моль). Аніони білка дифундувати не можуть і залишаться зліва від мембрани.

У результаті перерозподілу йонів система у рівновазі матиме такий вигляд:

У стані рівноваги

	<i>I</i>		<i>II</i>
$[Na^+]_1$	$C_1 + x$		$[Na^+]_2$
$[R^-]_1$	C_1		$[Cl^-]_2$
$[Cl^-]_1$	x		
усередині клітини		мембрана	поза клітиною

Концентрацію усіх йонів по обидві сторони мембрани можна обчислити, пам'ятаючи, що в стані рівноваги мусить виконуватись дві умови.

1. Принцип електронейтральності, тобто сума концентрацій катіонів дорівнює сумі концентрацій аніонів по обидві сторони мембрани:

$$[Na^+]_1 = [R^-]_1 + [Cl^-]_1;$$

$$[Na^+]_2 = [Cl^-]_2.$$

2. Добуток концентрацій йонів, що дифундують, по обидві сторони мембрани однаковий:

$$[Na^+]_1 \cdot [Cl^-]_1 = [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2;$$

Тому $(C_1 + x) \cdot x = (C_2 - x)^2$;
 $C_1 x + x^2 = C_2^2 - 2C_2 x + x^2$;
 $C_1 x + 2C_2 x = C_2^2$;
 $x(C_1 + 2C_2) = C_2^2$.

Звідси одержують формулу для обчислення концентрації йонів, що дифундують крізь мембрану:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \quad (14.22)$$

Це рівняння дозволяє обчислити рівноважні концентрації йонів, незалежно від їх початкових концентрацій.

1. Нехай початкові концентрації речовин були: $[RNa]_1 = C_1 = 0,1$ моль/дм³ (усередині клітини); $[NaCl]_2 = C_2 = 0,1$ моль/дм³ (поза клітиною).

$$x = \frac{0,1^2}{0,1 + 2 \cdot 0,1} = \frac{0,01}{0,3} = 0,033.$$

Тоді концентрації йонів (моль/дм³) по обидві сторони мембрани дорівнюватимуть:

<i>I</i>	<i>II</i>
$[Na^+]_1 = 0,1 + 0,033 = 0,133$	$[Na^+]_2 = 0,1 - 0,033 = 0,067$
$[R^-]_1 = 0,1$	$[Cl^-]_2 = 0,1 - 0,033 = 0,067$
$[Cl^-]_1 = 0,033$	$\Sigma C_i = 0,134$
$\Sigma C_i = 0,266$	

Отже, сума концентрацій йонів по обидві сторони мембрани неоднакова: в розчині *I* – 0,266 моль/дм³; у розчині *II* – 0,134 моль/дм³. Такий перерозподіл йонів призведе до значного збільшення осмотичного тиску всередині клітини (розчин *I*) порівняно з позаклітинною рідиною (розчин *II*). Цей факт сприяє підтримувannya тургору клітин навіть в ізотонічних розчинах.

2. Якщо відсутній у клітині білок, тобто якщо $C_1 = 0$, то

$$x = \frac{C_2^2}{2C_2} = \frac{C_2}{2},$$

тобто концентрація NaCl по обидві сторони мембрани буде однаковою.

3. Нехай початкові концентрації речовин були: $[RNa]_1 = C_1 = 0,1$ моль/дм³ (усередині клітини); $[NaCl]_2 = C_2 = 0,2$ моль/дм³ (поза клітиною, розчин гіпертонічний).

якщо розчин гіпертонічний

$$x = \frac{0,2^2}{0,1 + 2 \cdot 0,2} = \frac{0,04}{0,5} = 0,08.$$

Тоді рівноважні концентрації йонів по обидві сторони мембрани до-рівнюватимуть:

I		II
$[Na^+]_1 = 0,1 + 0,08 = 0,18$		$[Na^+]_2 = 0,2 - 0,08 = 0,12$
$[R^-]_1 = 0,1$		$[Cl^-]_2 = 0,2 - 0,08 = 0,12$
$[Cl^-]_1 = 0,08$		
$\Sigma C_i = 0,36$		$\Sigma C_i = 0,24$

Таким чином, у гіпертонічних розчинах відбувається не тільки втрата клітиною води, але й перехід деякої частини йонів електроліту ззовні у клітину.

Як бачимо з розглянутих прикладів, концентрація йонів, які дифундують крізь мембрану (в даному випадку йонів Cl⁻), менша у розчині I, що містить аніони білка R⁻, які не дифундують, порівняно з розчином II, що не містить білка.

З рівноваги Доннана випливає, що білок, не здатний дифундувати крізь мембрану, змінює розподіл концентрації електроліту. Мембрана поводить себе так, нібито пропускає електроліт тільки в одному напрямку. Чим більша концентрація білка і чим менша концентрація електроліту в розчині, тим більшою буде різниця у кінцевому розподілі йонів, що спричинить великий вплив на процес осмосу і регуляцію осмотичного тиску (колоїдні поліелектроліти впливають на переміщення солі всупереч осмотичному тиску).

Які наслідки існування рівноваги Доннана для живого організму?

1. Електролітний склад внутрішньотканинної рідини відрізняється від електролітного складу плазми. Причиною такої різниці є різний вміст білків у вигляді поліаніонів. У плазмі, де концентрація білка значно більша

(70 г/дм³) порівняно з внутрішньотканинною рідиною (20 г/дм³), концентрація аніонів, які проходять крізь мембрани (Cl⁻, HCO₃⁻, аніони органічних кислот), є значно меншою, ніж у тканинах.

2. Концентрація катіонів (в основному H⁺) значно більша в еритроцитах, ніж у плазмі, тому що концентрація білка-поліаніона приблизно у 5 разів більша в еритроциті, ніж у плазмі крові. Тому рН в еритроцитах менше (7,19), ніж рН плазми крові (7,4).

3. Існування рівноваги Доннана чинить вплив і на всмоктування ліків, які знаходяться в організмі у вигляді йонів (катіонів чи аніонів). Якщо, наприклад, лікувальний засіб у вигляді аніона давати пацієнту перорально, а концентрація аніонів, що не проходять крізь мембрану, у травній системі значно більша, ніж у плазмі, то діюча речовина (аніон), згідно з рівновагою Доннана, буде знаходитись у більшій концентрації в плазмі, ніж у травній системі.

14.11. ПОРУШЕННЯ СТІЙКОСТІ РОЗЧИНІВ ВМС

Як було зазначено вище, розчини ВМС утворюються самочинно, і є термодинамічно стійкими і оборотними системами. Їх стійкість визначається розчинністю полімеру в даному розчиннику. Зокрема, термодинамічна стійкість біополімерів пов'язана з їх великою гідрофільністю і адсорбцією молекул води. Порушити стійкість розчинів полімерів може будь-який чинник, який погіршує розчинність ВМС у даному розчиннику. Зміну розчинності ВМС можна здійснити такими чинниками: 1) зниженням температури; 2) додаванням розчинника, в якому полімер важко розчиняється; 3) введенням електролітів.

При додаванні електролітів спостерігається перетворення гомогенного розчину ВМС у гетерогенну систему. Процес осадження ВМС принципово відрізняється від коагуляції золів електролітами. Коагуляцію колоїдних розчинів спричинює відносно невелика кількість електроліту і цей процес є необоротним. Виділення ВМС із розчину відбувається при додаванні концентрованого розчину електроліту і пояснюється зменшенням розчинності полімеру внаслідок усунення сольватної обо-

лонки, яка оточує його макромолекули. Процес є оборотним: після видалення електроліту з осаду (промиванням або діалізом) полімер знову може розчинитись. Явище оборотного осадження ВМС під дією концентрованих розчинів електролітів називають *висолюванням*.

При осадженні ВМС із розчинів електролітами вирішальне значення має не заряд йона-коагулятора (як при коагуляції золів), а схильність його до гідратації. Між макромолекулами ВМС і йонами електроліту відбувається конкурентна "боротьба" за диполі води.

Вирішальне значення у висолюванні, як і в набряканні, належить аніонам. Висолювальна дія аніонів відображається *ліотропним рядом Гофмейстера*:



У такий самий ряд, але з меншим висолювальним ефектом, розміщуються і катіони:



Йони електролітів, які найсильніше гідратуються (перші члени ліотропних рядів), виявляють підвищену висолювальну дію. За однакової величини заряду краще гідратуються ті йони, у яких менший радіус. Тому для висолювання білків використовують концентровані розчини сульфатів амонію, натрію, магнію, а також сухий натрій хлорид та ін. Осадити білки можна також додаванням дегідратуючих речовин, зокрема етанолу, ацетону.

Висолювання білків концентрованими розчинами солей є одним із методів фракціонування білкових сумішей на основі різної молекулярної маси компонентів: спочатку осідають білки з великою молекулярною масою (глобуліни), а потім – з меншою (альбуміни). Зниження розчинності білків можна досягти додаванням етанолу, солей і охолодженням. На цьому ґрунтуються методи детального фракціонування білкових сумішей за Коном. Наприклад, із сироватки крові за допомогою цього методу вилучено понад десять білків.

Висолювання білків слід проводити за значень рН середовища, близьких до ізоелектричної точки. За інших значень рН зростає заряд і гідратація білкових молекул, що посилює розчинність.

Специфічне незворотне осадження білків, при якому змінюється їх структура і властивості, називають денатурацією. Денатурація відбувається під впливом різкої зміни температури, дії висококонцентрованих розчинів кислот або лугів, ультразвуку, високого тиску, променевої енергії тощо. При цьому за рахунок руйнування водневих зв'язків і сольових містків порушується просторова форма і орієнтація білкової молекули (вторинна і третинна структура). Це призводить до втрати біологічної активності білків. Прикладом денатурації є варіння курячого яйця, приготування іншої гарячої їжі.

Сильне нагрівання може спричинити не тільки денатурацію білків, але й їх розкладання з виділенням летких продуктів.

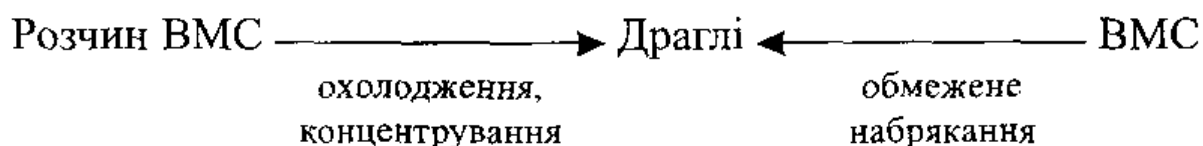
У розчинах ВМС за зміни температури, рН або при додаванні низькомолекулярних речовин іноді спостерігається явище *коацервації* – своєрідної форми коагуляції розчинів ВМС. Коацервація відрізняється від висолювання тим, що речовина дисперсної фази не відділяється від розчинника, а відбувається злиття гідратних оболонок кількох частинок у краплини більших розмірів. Цей процес закінчується розшаруванням системи на два рідкі шари: розчин ВМС у розчиннику і розчин розчинника у ВМС. Шар, що вміщує всю або майже всю високомолекулярну сполуку, називають *коацерватом*.

Коацервація відіграє важливу роль у біологічних процесах, що відбуваються у клітинній речовині – протоплазмі, оскільки коацервати за деякими фізико-хімічними властивостями нагадують протоплазму.

14.12. ДРАГЛІ

За певних умов розчини ВМС втрачають свою текучість, **перетворюючись** в однофазні структуровані системи ВМС і розчинника – **драглі**. Вони можуть утворюватись у двох випадках.

1. Із розчину полімеру при його охолодженні, концентруванні, при додаванні невеликих кількостей електролітів, при зміні рН середовища.
2. При обмеженому набряканні полімеру у низькомолекулярному розчиннику:



Процес утворення драглів із розчинів ВМС називають **драглюванням**. Причиною драглювання є виникнення і зміцнення зв'язків між макромолекулами ВМС з утворенням просторової сітки (каркасу), яка утримує у проміжках весь об'єм (до 99 % загальної маси) розчинника. В результаті система втрачає текучість і набуває властивостей твердого тіла.

На швидкість драглювання розчинів полімерів впливає температура і рН середовища. Підвищення температури перешкоджає драглюванню в результаті збільшення інтенсивності броунівського руху молекул і зменшення числа та тривалості існування зв'язків між макромолекулами. Драглювання білків максимальне за значень рН, близьких до ізоелектричної точки, коли полімер існує в ізоелектричному стані.

Для драглів характерні такі властивості.

1. **Оборотна деформація (еластичність)** – здатність драглів до певної межі оборотно змінювати форму під дією прикладеної сили.

2. **Тиксотропія** – оборотне ізотермічне руйнування структури (при струшуванні, перемішуванні) та її відновлення після припинення механічної дії. Таким чином, тиксотропію можна розглядати як оборотний процес: драглі \rightleftharpoons розчин ВМС. Наприклад, протоплазма лімфоцитів розріджується внаслідок зовнішньої дії, але потім швидко відновлює свою структуру.

3. **Синерезис** – явище ущільнення драглів, що супроводжується зменшенням їх об'єму (із збереженням форми) за рахунок додаткового зміцнення зв'язків між макромолекулами і відокремлення рідкої фази (розчину полімеру меншої концентрації). Синерезис відбувається у драглях тоді, коли система ще не досягла стану рівноваги і в ній продовжуються процеси структурування. Він спостерігається при зберіганні драглів.

Саме з явищем синерезису і дегідратацією пов'язують жилавість і жорсткість м'яса старих тварин, виникнення патологічних пухлин в організмі, зменшення еластичності тканин людини з віком.

Контрольні запитання

1. Які сполуки належать до високомолекулярних? Яка їх будова?
2. Вкажіть найхарактерніші особливості високомолекулярних сполук.
3. Наведіть приклади полімерів, одержаних за допомогою реакції полімеризації і поліконденсації. Чим відрізняються ці методи?
4. Які найважливіші біополімери вам відомі? Яка їх біологічна роль? Чим відрізняється за будовою і властивостями крохмаль від клітковини? Напишіть їх структуру.
5. Наведіть приклади синтетичних полімерів: органічних, елементоорганічних, неорганічних.
6. У чому відмінності у хімічній будові молекул каучуку, гуми і ебоніту? Чи розчиняються останні в бензині і чому?
7. Які агрегатні та фізичні стани типові для ВМС? Поясніть термомеханічну криву полімеру.
8. Які особливості процесу розчинення полімерів і з яких стадій він складається?
9. Охарактеризуйте явище набрякання ВМС. Опишіть методику визначення ступеня набрякання. Які чинники впливають на набрякання полімерів?
10. У чому полягають основні відмінності розчинів ВМС від колоїдних систем та істинних розчинів?
11. Охарактеризуйте ізоелектричний стан та ізоелектричну точку поліелектролітів (білків).
12. Якщо у суміші є два білки, ІЕТ яких лежить при рН 4,7 і 7,8, то до якого електрода вони будуть переміщуватись під час електрофорезу в середовищі з рН 8,5? Який білок має у цьому середовищі більший заряд і за інших однакових умов повинен швидше досягнути відповідного електрода?
13. Чому розчини ВМС характеризуються аномальною в'язкістю? Які чинники впливають на цю величину?
14. Наведіть методику віскозиметричного визначення в'язкості розчинів ВМС.
15. Які зміни відбуваються при: а) висолюванні білка; б) денатурації білка?

16. За яким рівнянням обчислюють осмотичний тиск розчинів ВМС? Чи буде відрізнятися і чому осмотичний тиск розчинів з масовою часткою глюкози 0,1% і білка 0,1%?
17. Наведіть методики віскозиметричного та осмометричного методів визначення молекулярної маси полімерів.
18. Які системи називають гелями? драглями? Яка будова драглів та які їх найхарактерніші особливості?
19. У чому полягає дія електролітів на висолювання білків, желатинування і набрякання драглів?
20. Що таке тиксотропія і синерезис драглів? Що називають старінням гелів?

Розділ 15 МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ. КОЛОЇДНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

15.1. АЕРОЗОЛІ

15.1.1. Поняття про аерозолі та їх класифікація

Аерозолями називають дисперсні системи, які складаються з газоподібного дисперсійного середовища і твердої або рідкої дисперсної фази, інакше кажучи, це суспензія твердих або рідких частинок у газі.

Аерозолі класифікують за агрегатним станом дисперсної фази. Якщо це рідина, то їх називають “туманами”, якщо тверді частинки, то залежно від ступеня дисперсності – “димами” або “пиллом”.

Дисперсність аерозолів значно нижча за ліозолі і знаходиться у межах 10^7 – 10^4 м⁻¹, а форма частинок залежить від агрегатного стану речовини дисперсної фази. У туману краплинки рідини кулясті, у диму форма частинок може бути найрізноманітнішою: голчастою, пластинчастою, зіркоподібною тощо.

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою поділяють на *дими* з частинками розміром 10^{-9} – 10^{-5} м і на *пили*, розмір частинок яких більший за 10^{-5} м. Тумани, як правило, мають досить великі краплини розміром до 10^{-5} м.

15.1.2. Значення аерозолів

Практичне значення аерозолів дуже велике, оскільки утворення і переміщення природних аерозолів (хмар і туманів) значною мірою впливає на клімат регіону.

У сільському господарстві аерозолі застосовують для захисту рослин від шкідників та хвороб, а також для знищення бур'янів. Щоб захистити квітучі дерева від весняних приморозків, їх обкурюють – створюють димові завіси, спалюючи димові шашки.

У техніці і побуті аерозолі застосовують для покриття фарбою або лаком деталей машин, стін будинків та інших поверхонь. Порівнянно з іншими способами покриття, аерозольний метод дає значну економію матеріалів та часу.

Зростає значення аерозолів у побуті. У 60-х роках минулого століття з'явилися і швидко набули популярності аерозольні балончики, в яких рідина (розчин, суспензія або емульсія речовини), яку потрібно розпилити, під тиском фреону надходить у клапан-розпилювач і перетворюється на аерозоль, або спрей. Аерозольні балончики застосовують у парфумерії та з гігієнічною метою (дезодоранти), для розпилення лікарських препаратів, інсектицидів, фарб, лаків, емалей, для чищення віконного скла, скляного посуду тощо.

Аерозолі знайшли застосування у медицині, зокрема, лікування ними виявилось найефективнішим у боротьбі з багатьма захворюваннями верхніх дихальних шляхів. Застосовуючи різноманітні лікарські препарати у вигляді аерозолів (інгаляцій), лікують простудні, інфекційні та алергічні захворювання легенів, бронхів, горла та носа.

Проте необхідно знати і про негативне значення аерозолів для життєдіяльності людини. Промислові аерозолі, які утворюються в процесі видобування руд та вугілля, подрібненні матеріалів, виробництві цементу та спалюванні палива, завдають шкоди природі та загрожують здоров'ю людини.

Прикладом негативного впливу на довкілля є утворення в промислових містах різного типу смогів. Особливо небезпечними є кислотні смоги, бо внаслідок їх взаємодії з хмарами випадають так звані "кислотні дощі". Вони викликають підкислення ґрунту, зменшуючи його ро-

дючість, спричинюють засихання лісів, особливо соснових. Ставки та озера перетворюються у розчини кислот, у яких гине вся живність.

Частинки гірських порід, цементного пилу, вугілля, азбесту та деяких інших речовин, особливо канцерогенних, завдають непоправної шкоди здоров'ю людини, викликають важкі професійні хвороби. Попадаючи з повітрям у легені, вони осідають на альвеолах і зумовлюють легеневі захворювання – *пневмоконіози*. Залежно від природи пилу розрізняють такі види пневмоконіозів: *силікоз*, коли діє кварцовий пил; *антракоз* – вугільний; *азбестоз* – азбестовий пил тощо. Пневмоконіози важко діагностувати, і може минути 10–12 років, поки виявиться руйнівна дія пилу на організм, тому лікування цих захворювань утруднене.

Пневмоконіози спричинюють диспергаційні аерозолі, однак не менш шкідливими для здоров'я людини є і конденсаційні аерозолі. Особливо небезпечні такі, що утворюються в кольоровій металургії, шкідливість яких зумовлена токсичною дією важких металів, що викликають денатурацію білків, зв'язування їх сульфгідрильних груп і зміну механізму біохімічних реакцій у клітинах.

Шкідливо діють на здоров'я людини і патогенні аерозолі, оскільки зараження такими хворобами, як гострі респіраторні захворювання, грип, туберкульоз легенів, легенева чума, менінгіт, орнітоз тощо, відбувається головним чином при вдиханні аерозолів мікробної та вірусної природи.

Отже, вивчення фізико-хімічних властивостей аерозолів, способів їх одержання та руйнування мають суттєве значення для медицини.

15.1.3. Способи одержання аерозолів

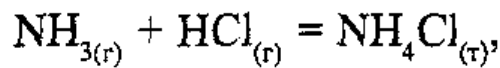
Аерозолі одержують головним чином двома методами – конденсацією та диспергуванням.

Конденсаційні методи одержання аерозолів ґрунтуються на конденсації пересиченої пари, яку одержують під час охолодження системи, або внаслідок перебігу хімічної реакції. Відповідно розрізняють фізичну конденсацію і хімічну (хемоконденсацію).

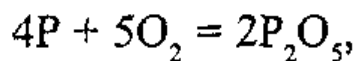
Охолодження, перенасичення і конденсація пари може відбуватися різними шляхами, наприклад, адіабатичним (без обміну тепла з навколишнім середовищем) розширенням газу, який містить пару якої-небудь

рідини. Так утворюються хмари, коли теплі маси повітря піднімаються у вищі шари атмосфери. Фізична конденсація пари відбувається також при її контакті з холодною поверхнею або при змішуванні з холодним газом. Це явище спостерігається при утворенні туману.

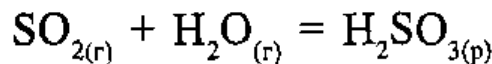
Хімічні реакції, в результаті яких утворюються аерозолі, можуть бути різноманітними. Так, внаслідок окиснення під час згоряння палива виникають димові гази, які містять речовини з досить малим тиском пари. Змішуючись з холодним повітрям, ці продукти конденсуються і утворюють топковий дим. Дим утворюється також при взаємодії газоподібного амоніаку з хлороводнем:



при згорянні фосфору на повітрі:



при взаємодії сульфур(IV) оксиду з паром води:



та під час перебігу інших реакцій.

Таким чином, процеси утворення конденсаційних аерозолів досить поширені в природі і можуть відбуватися як стихійно, так і створюватися штучно.

Методи диспергування. На відміну від конденсаційних, диспергаційні аерозолі мають більші за розміром частинки, які менш однорідні за ступенем дисперсності. Їх одержують механічним подрібненням і розпиленням твердих тіл або рідин, при вибухах, тертях твердих тіл тощо. Розглянемо найпоширеніші методи одержання аерозолів з рідкою дисперсною фазою.

1. Пневморозпилення. Рідину під тиском подають у форсунку, де вона підхоплюється високошвидкісним потоком газу. Він подрібнює струмінь рідини на окремі цівки, які в свою чергу диспергуються на окремі краплинки.

2. Розпилення рідин стисненим повітрям проводять за допомогою пульверизаторів різних конструкцій та аерозольних балончиків.

Цей метод застосовують для одержання парфумерно-косметичних аерозолів, аерозолів лікарських препаратів, інсектицидів тощо.

3. Ультразвукове розпилення. Джерело ультразвуку занурюють у резервуар з рідиною або вміщують його у насадку, крізь яку пропускають рідину. Ультразвукове розпилення дає змогу одержати аерозолі з високою концентрацією дисперсної фази і розміром краплинок $(2-5) \cdot 10^{-6}$ м. Цей метод широко застосовують для розпилення лікарських препаратів, наприклад, водних розчинів антибіотиків в інгаляторах.

4. Електродинамічне розпилення. Це один із сучасних методів одержання рідких аерозолів, який дає можливість утворити найдрібніші та високо заряджені уніполярні (однакового заряду) краплинки.

Розглянемо суть методу. Якщо до металевого капіляра з таким малим діаметром, що рідина не протікає крізь нього (гідростатичний тиск урівноважується силами поверхневого натягу), прикласти високу напругу (20–30 кВ), то з кінця капіляра вивергатиметься віяло найдрібніших монодисперсних заряджених краплинок, кожна з яких має радіус менший за $1 \cdot 10^{-6}$ м і несе до 1000 елементарних зарядів. Зараз промисловість випускає апарати для одержання аерозолів лікарських речовин цим способом.

5. Механічне розпилення рідин здійснюють, наприклад, за допомогою механічних насадок та диска, який обертається з великою швидкістю.

Аерозолі з твердою дисперсною фазою одержують розпиленням задалегідь подрібнених твердих тіл – порошоків.

Дуже часто аерозолі утворюються в процесі одночасного перебігу як диспергаційних, так і конденсаційних процесів. Наприклад, якщо на тонку дротинку подати електричний розряд від конденсатора, то вона вибухне яскравим спалахом. При цьому одна частина її речовини випарується з наступною конденсацією, інша – буде диспергована вибухом. Такі явища спостерігають також при дії променя потужного лазера на речовину або під час вибуху атомної бомби. Аерозолі, що утворюються за таких умов, складаються з двох фракцій, а саме: більш диспергової – конденсаційної і менш подрібненої – диспергаційної.

15.1.4. Властивості аерозолів

Оптичні властивості аерозолів. Вони підпорядковуються тим самим законам, що й властивості ліозолів. Проте внаслідок великої різниці у густині, а відповідно і в показниках заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, світлорозсіювання аерозолів інтенсивніше, ніж ліозолів, і тому вони практично не пропускають світла. Через цю властивість аерозолі широко застосовують для створення маскувальних димових завіс. Найкращу здатність розсіювати та відбивати світло має аерозоль фосфор(V) оксиду, тому його маскувальна здатність береться за стандарт. Більшість туманів та димів видаються білими, оскільки хвилі світла різної довжини приблизно однаково розсіюються або відбиваються відносно великими частинками аерозолів.

Зазначимо, що внаслідок сильного світлорозсіювання аерозолі верхніх шарів атмосфери зменшують інтенсивність сонячної радіації, тим самим впливаючи на кліматичні умови Землі.

Молекулярно-кінетичні властивості. Аерозолі відрізняються від ліозолів тим, що довжина вільного пробігу молекул дисперсійного середовища (газу) може бути більша за розмір частинок дисперсної фази, тому рівняння Стокса можна застосувати лише для грубодисперсних аерозолів.

Внаслідок меншої в'язкості середовища броунівський рух аерозольних частинок інтенсивніший, ніж їх рух у ліозолях.

Для аерозолів характерні такі специфічні кінетичні явища, як *термофорез* та *термопреципітація*.

Переміщення аерозольних частинок у полі градієнта температури, тобто їх рух у напрямку зниження температури, називають термофорезом. Він зумовлений тим, що на частинки з "гарячого боку" діють більш швидкі молекули газу, що призводить до їх зміщення в "холодний бік". Для великих частинок механізм термофорезу складніший, оскільки градієнт температури виникає і в самій частинці. Коли поверхня частинки нагріта нерівномірно, то вздовж неї у напрямку нижчих температур виникає потік газу – так званий *тепловий плин газу*. Цей потік породжує силу, яка діє вздовж поверхні у тому самому напрямку. Тому тепловий плин на поверхні частинки зумовлює її рух у "холодний бік".

Фотофорез є окремим випадком термофорезу. Він пов'язаний з рухом частинок аерозолію під час однобічного освітлення. Частинки дисперсної фази аерозолів, залежно від їх здатності вбирати світлове випромінювання та від тиску газу, можуть рухатися як у напрямку світлового променя, так і назустріч йому, отже, фотофорез може бути як позитивним, так і негативним. Ця обставина має важливе значення для пояснення поведінки аерозолів у стратосфері. У нижній стратосфері, де тиск повітря відносно високий, фотофорез має від'ємний знак, і частинки дисперсної фази рухаються до Сонця. Однак у міру їх підняття та падіння тиску знак фотофорезу змінюється і частинки починають рухатися у протилежному напрямку. Таким чином, вони ніби "замкнені" в тонкому шарі, де відбувається зміна знака фотофорезу. Внаслідок цього в певних ділянках стратосфери формуються стійкі аерозольні шари. Це сприяє накопиченню аерозолів в атмосфері, що впливає на прозорість стратосфери і в кінцевому результаті – на клімат Землі.

Термо- і фотофорез істотно впливають і на процеси утворення хмар, туману та на їх рух в атмосфері.

Термопреципітація – це явище осідання частинок аерозолію на холодній поверхні, наприклад, осадження пилу на стінах та стелі навпроти ламп, на поверхні теплих труб тощо. Вона пояснюється зменшенням кінетичної енергії частинок після осідання.

Електричні властивості. У частинок аерозолів переважно відсутній подвійний електричний шар, однак за відповідних умов вони можуть набувати певного електричного заряду.

Найчастіше частинки аерозолію заряджаються внаслідок адсорбції на їх поверхні йонів газу, які виникають під дією на нього космічних променів, фону природної радіоактивності або йонізуючого випромінювання.

Для одержання заряджених аерозолів не завжди використовують штучні способи йонізації, оскільки багато процесів утворення аерозолів пов'язані з розподілом електричних зарядів. Зокрема, при одержанні аерозолів розпиленням порошків відбувається взаємне тертя частинок, що призводить до виникнення на них заряду. Розпилення рідин також супроводжується одержанням заряджених частинок, оскільки рідини майже завжди містять електроліти і тому на поверхні сорбуються йони того чи іншого знаку. Виникнення заряду може також відбуватися внаслідок орієнтації диполів молекул дисперсної фази в частинці.

Аерозолі, частинки яких мають однаковий за знаком заряд, називають *уніполярними*, різні заряди – *біполярними*. Зрозуміло, що уніполярні аерозолі стійкіші, ніж біполярні.

15.1.5. Коагуляція аерозолів та методи їх руйнування

Аерозолі належать до нестійких дисперсних систем. Вони не мають факторів стабілізації, характерних для ліозолів. Тому, володіючи за високої дисперсності достатньою седиментаційною стійкістю, аерозолі є агрегативно нестійкими системами. Цим і пояснюється відносно невелика тривалість “життя” будь-якого аерозолію.

Внаслідок інтенсивного броунівського руху в системах з газовим дисперсійним середовищем, коагуляція аерозолів відбувається значно швидше, ніж ліозолів. На її швидкість впливає також полідисперсність аерозолів, форма частинок та наявність на них протилежних за знаком зарядів (біполярність).

На практиці аерозолі руйнують кількома основними методами: зміною швидкості та напрямку потоку аерозолію, дією ультразвуку, фільтрацією та дією електричного поля.

Виділення дисперсної фази з аерозолію шляхом зміни швидкості та напрямку його руху проводять у спеціальних апаратах – циклонах – циліндричних резервуарах з конічним днищем (рис. 15.1).

При пропусканні потоку аерозолію крізь циклон у ньому виникають великі відцентрові сили, що примушують тверді частинки втрачати швидкість і

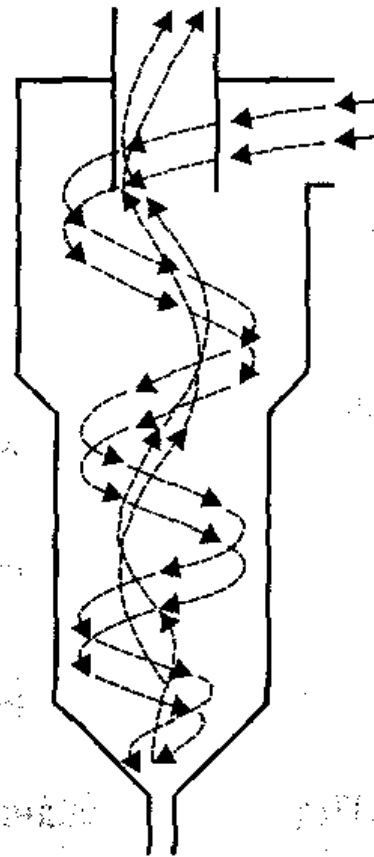


Рис. 15.1. Рух аерозолію в циклоні

осідати на дно апарата. За допомогою циклона вдається осадити частинки з розміром більшим за $1 \cdot 10^{-6}$ м.

Ультразвуковий метод використовують в основному для руйнування туманів, наприклад сульфатнокислого. Процес коагуляції відбувається дуже швидко, впродовж кількох секунд. Метод малоефективний для руйнування дуже розбавлених аерозолів.

Тонке очищення газів від аерозольних частинок досягається фільтруванням. З цією метою широко застосовують паперові, азбестові та тканинні фільтри. Дуже дрібні частинки відокремлюють від газової фази за допомогою фільтрів з поруватих керамічних матеріалів.

Аерозолі можна зруйнувати також дією електричного поля високої напруги (до 50000 В), у якому відбувається йонізація молекул дисперсійного середовища (газу). З цією метою на практиці використовують електрофільтри (рис.15.2).

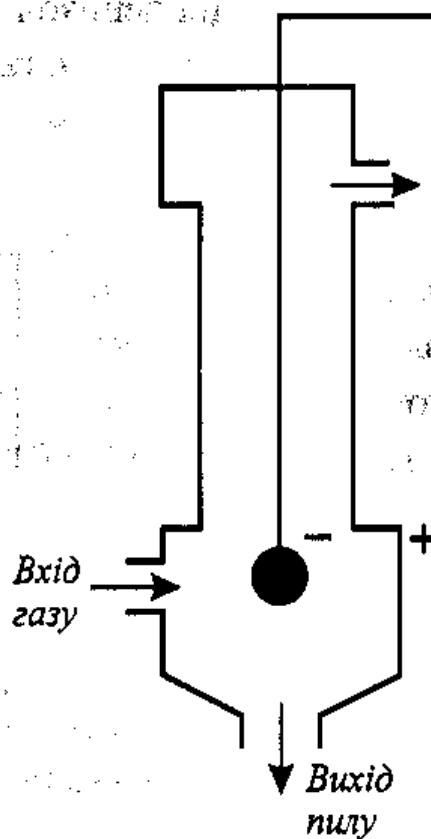


Рис. 15.2. Схема електрофільтра

Під час пропускання крізь них аерозолі, частинки дисперсної фази адсорбують йони газу, набувають заряду і під дією електричного поля осідають на протилежно зарядженому електроді.

15.2. СУСПЕНЗІЇ

Суспензії – це грубодисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою з розміром частинок 10^{-6} – 10^{-4} м. Вони відрізняються від ліофобних колоїдних розчинів лише меншим ступенем дисперсності, і їх так само одержують конденсаційним або диспергаційним методами. Найчастіше використовують диспергування нерозчинних твердих речовин у рідкому середовищі або скаламучення у ньому заздалегідь одержаного порошку.

Від колоїдних розчинів суспензії відрізняються молекулярно-кінетичними та оптичними властивостями. Зокрема, їм не властиві явища дифузії, осмосу та броунівський рух. В'язкість розбавлених суспензій практично не відрізняється від в'язкості дисперсійного середовища. Світло проходить крізь суспензію, не викликаючи опалесценції, оскільки світлові промені не розсіюються частинками дисперсної фази, а заломлюються та відбиваються.

Седиментаційна стійкість суспензій є дуже малою, внаслідок великих розмірів частинок, які можуть знаходитись у завислому стані лише недовгий час, осідаючи під дією сили тяжіння.

Агрегативна стійкість суспензій залежить від величини сил притягання та відштовхування між частинками, їх ступеня сольватації та наявності подвійного електричного шару.

Суспензії стабілізують додаванням до них ліофільних полімерів. При цьому підвищується не тільки агрегативна стійкість, але й сповільнюється процес седиментації, оскільки зростає в'язкість дисперсійного середовища. Стабілізуючу дію виявляють також електроліти та поверхнево-активні речовини. Якщо стабілізатор відсутній, але частинки суспензії добре змочуються дисперсійним середовищем, то на їх поверхні утворюється сольватна оболонка, яка перешкоджає об'єднанню частинок у крупніші агрегати.

Крім сильно вираженої седиментації, для суспензій характерний процес фільтрації. Фільтрація суспензій крізь поруваті мембрани призводить спочатку до їх концентрування, а потім до розділення на тверду та

рідку фази. Підвищення концентрації дисперсної фази в агрегативно стійких суспензіях до гранично можливого значення зумовлює утворення висококонцентрованих суспензій, які називають *пастами*. Як і суспензії, паста агрегативно стійкі за наявності достатньої кількості сильних стабілізаторів, коли частинки дисперсної фази в них добре сольватовані і відокремлені тонкими плівками рідини, яка є дисперсійним середовищем. Відсутність вільної рідкої фази надає таким системам високої в'язкості та певної механічної міцності.

Суспензії мають велике практичне значення. Глинисті, цементні та вапняні розчини, масляні фарби, кольорові лаки широко використовують у будівництві. У сільському господарстві у вигляді суспензій та паст застосовують окремі фунгіциди та інсектициди. Багато лікарських препаратів, наприклад, синтоміцин, стрептоцид, новоцилін, камфору, фенілсаліцилат, ментол, сірку, цинк оксид тощо, використовують у медичній практиці у вигляді суспензій та паст.

15.3. СИСТЕМИ З САМОЧИННИМ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯМ

Деякі речовини, наприклад, мила, детергенти, таніни, барвники, алкалоїди, залежно від концентрації можуть утворювати як істинні, так і міцелярні колоїдні розчини. За малих концентрацій дифільні молекули цих речовин перебувають у розчині у вигляді окремих молекул або йонів, при підвищенні концентрації вони утворюють асоціати колоїдних розмірів – *міцели*.

Процес міцелоутворення відбувається самочинно і оборотно, тобто в системі можливі рівноважні переходи:

Молекулярний розчин \rightleftharpoons Міцелярна система \rightleftharpoons Структурована міцелярна система (гель)

Для таких систем запропоновано кілька назв. Одна з них, що відображає низьке значення міжфазової енергії на межі середовища з міцелярною фазою, – *ліофільні колоїдні системи*. Друга назва – *асоціативні колоїди* – пов'язана з механізмом утворення дисперсної фази.

Застаріла назва таких систем – *напівколоїди* – підкреслює їх відмінність від нерівноважних ліофобних колоїдів.

Із зазначених вище речовин, здатних до міцелоутворення, найбільш поширена і добре вивчена група колоїдних поверхнево-активних речовин.

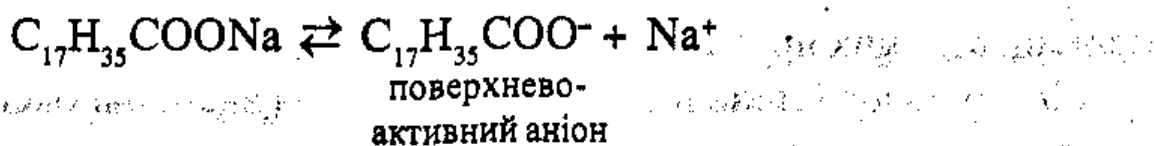
15.3.1. Колоїдні поверхнево-активні речовини (КПАР)

Колоїдними поверхнево-активними речовинами називають сполуки, здатні не тільки концентруватись на межі поділу фаз, що властиво всім поверхнево-активним речовинам, але й утворювати міцелярні системи. Ці речовини використовують як мийні та дезінфікуючі засоби, як емульгатори у виробництві фармацевтичних та косметичних препаратів, як піноутворювачі та флотореактанти тощо. Вони застосовуються у біологічних дослідженнях, наприклад, для деструкції біологічних мембран (натрій дезоксихолат, тритон X-100 тощо), емульгування нерозчинних рідин.

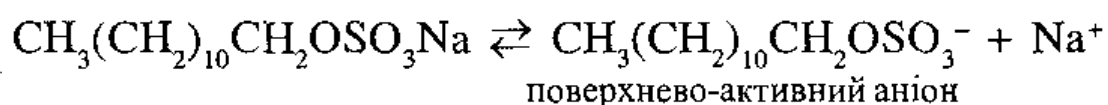
Колоїдні ПАР класифікують за різними ознаками. За розчинністю у дисперсійному середовищі їх поділяють на *гідро-* та *олеофільні* КПАР, а за здатністю молекул до йонізації – на *йоногенні* та *неіоногенні*.

Йоногенні колоїдні ПАР, у свою чергу, поділяють на *аніоноактивні*, *катіоноактивні* та *амфолітні*. *Аніоноактивні речовини внаслідок йонізації утворюють у водних розчинах поверхнево-активні аніони, які здатні до агрегації і утворення міцел.* Аналогічний процес відбувається і в розчині катіоноактивних речовин. *Амфолітні колоїдні поверхнево-активні сполуки дисоціюють з відщепленням невеликих поверхнево-інактивних катіонів та аніонів.* Залежно від рН розчину ці речовини можуть виявляти як аніоноактивні (у лужному середовищі), так і катіоноактивні (у кислотному середовищі) властивості.

Прикладом аніоноактивних речовин є натрій стеарат, молекули якого йонізуються за схемою:



Аналогічно відбувається йонізація алкілсульфатів – сульфоестерів вищих спиртів та їх солей:



До аніоноактивних сполук належать також алкіл- та арилсульфонати, наприклад, натрій додецилсульфонат ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$), солі жовчних кислот, зокрема, натрій холат та ін.

Катіоноактивні КПАР – це солі амінів, четвертинних амонійних основ та алкілпіридинієвих солей: $[\text{R}(\text{CH}_2\text{N})^+\text{Cl}^-]$, $[\text{RNH}_3]^+\text{Cl}^-$ тощо. Поверхнево-активні йони цих речовин заряджені позитивно.

Аніоно- та катіоноактивні КПАР не можуть бути одночасно присутніми у водному розчині, оскільки між їх великими поверхнево-активними йонами відбувається взаємодія з утворенням малорозчинних у воді сполук.

До амфолітних КПАР належать амінокислоти $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$, сульфобетаїни та деякі інші речовини, наприклад, додецил- β -аланін $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$. Інтерес до цих сполук викликаний тим, що багато з них виявляють бактерицидну дію. У зв'язку з складністю одержання та високою вартістю амфолітні колоїдні поверхнево-активні сполуки ще не дістали широкого застосування.

Неіоногенні КПАР (НКПАР) – це дифільні речовини, молекули яких у водних розчинах не дисоціюють на йони. Їх одержують взаємодією етилену оксиду зі спиртами, фенолами, жирними кислотами та іншими речовинами, що містять полярні групи. При цьому утворюються сполуки типу $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$. Чим довший у них оксиетиленовий ланцюг, тим сильніші їх гідрофільні властивості.

До групи неіоногенних КПАР належать такі естери, як монопальмітат та моностеарат сахарози. Вони відзначаються високою поверхневою активністю та змочувальною здатністю. Стеарати сахарози нетоксичні, оскільки гідролізують з утворенням стеаринової кислоти та сахарози. Їх використовують як емульгатори і добавки при виготовленні фармацевтичних препаратів, а також у харчовій промисловості.

У технології ліків широке застосування знайшли оксиетильовані похідні естерів жирних кислот і сорбіту.

15.3.2. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ)

Вивчення розчинів колоїдних ПАР показало, що їх фізико-хімічні властивості (поверхневий натяг, електропровідність, осмотичний тиск, каламутність тощо) значно змінюються при переході від дуже низьких концентрацій до середніх та високих. Так, на рис. 15.3 зображена залежність молярної електричної провідності розчину натрій олеату від його концентрації.

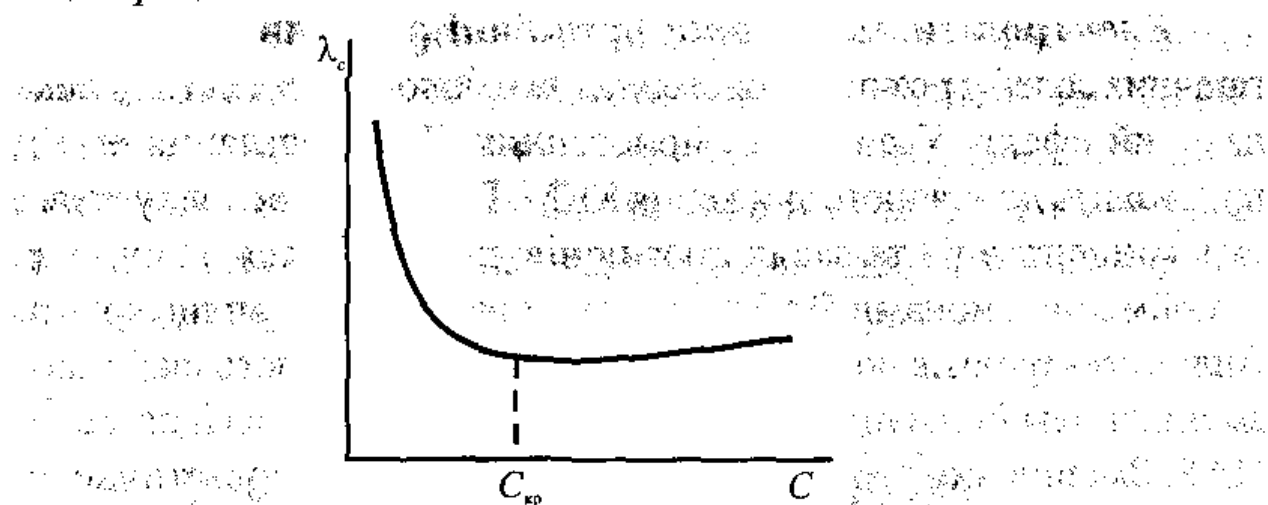


Рис. 15.3. Залежність молярної електричної провідності натрій олеату від концентрації

Різка зміна характеру кривої поблизу $C_{кр}$ свідчить, що стан молекул розчиненої речовини змінюється. Для пояснення цього явища Дж. Мак-Бен висунув гіпотезу, що в колоїдних розчинах ПАР певної концентрації значне зменшення електричної провідності пов'язане з утворенням колоїдних агрегатів. Факт утворення міцелярних структур у розчинах колоїдних ПАР був підтверджений даними вимірювання осмотичного тиску, поверхневого натягу, розсіювання світла, тиску пари тощо.

Найважливішою характеристикою напівколоїдних систем є критична концентрація міцелоутворення (ККМ). Так називають мінімальну концентрацію розчиненої речовини (моль/дм³), за якою можна експериментально виявити у розчині колоїдно-дисперсну фазу. Величина ККМ для різних речовин знаходиться у межах концентрацій $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, наприклад, ККМ натрій холату становить $1,3 \cdot 10^{-2}$, а моностеарату сахарози – $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Величину ККМ визначають різними методами: вимірюванням електричної провідності, поверхневого натягу, показника заломлення, густини розчину тощо.

На величину ККМ впливають такі чинники.

Довжина ланцюга ПАР. У гомологічних рядах зі збільшенням молекулярної маси ПАР величина ККМ зменшується обернено пропорційно поверхневій активності g ($\text{ККМ} \approx 1/g$). Для сусідніх членів гомологічного ряду відношення ККМ має значення коефіцієнта β з рівняння Дюкло – Траубе (див. розд. 12.7): $\text{ККМ}_n / \text{ККМ}_{n+1} = \beta \approx 3,2$.

Електроліти та полярні органічні речовини. Введення неорганічних солей у розчини йоногенних та неіоногенних ПАР викликає неоднаковий ефект. У розчинах йоногенних ПАР додавання електролітів призводить до значного зниження ККМ. При цьому основну роль відіграють концентрація та заряд протиіонів, що вводяться. Йони, заряджені однойменно з йонами ПАР у міцелах, практично не впливають на ККМ. Вплив електролітів пояснюють стисненням дифузійного шару протиіонів, зменшенням йонізації молекул ПАР та частковою дегідратацією йонів ПАР. Зменшення заряду міцели послаблює електростатичне відштовхування і полегшує асоціацію молекул ПАР. Введення електролітів практично не впливає на міцелоутворення неіоногенних ПАР.

На величину ККМ впливає додавання полярних органічних речовин: спиртів, кетонів тощо. Характер впливу зумовлений величиною їх молекулярної маси: низькомолекулярні сполуки (метанол, ацетон) підсилюють розчинну дію середовища і підвищують величину ККМ, а спирти з довгим вуглеводневим радикалом – знижують.

Температура. У випадку йоногенних ПАР підвищення температури призводить до незначного збільшення величини ККМ, для неіоногенних ПАР – до зменшення.

15.3.3. Будова міцели колоїдних ПАР

Єдиної думки щодо будови міцел колоїдних ПАР у розчинах немає. За теорією Дж. Мак-Бена, в розчинах колоїдних електролітів утворюються *пластинчасті міцели* (рис. 15.4, з). Існування пластинчастих

міцел підтверджено рентгенографічними дослідженнями В. Філіпова, який встановив, що однакові кінці дифільних молекул, які утворюють міцелу, обернені один до одного, причому неполярні частини молекул утворюють свого роду вуглеводневу фазу.

Дж. Мак-Бен і В. Філіпов вважали, що розміщення вуглеводневих частин молекул у міцелах відповідає упорядкованій структурі. На думку Г. Гартлі, міцели мають сферичну форму (рис. 15.4, б), а своєрідна вуглеводнева фаза менш упорядкована і наближається за властивостями до рідини. Гідрофільні групи розміщуються на поверхні міцел, а неполярні ланки обернені всередину їх об'єму. Внутрішню частину таких міцел можна розглядати як мікрокраплину рідкого вуглеводню. П. Дебай, на підставі даних про розсіювання світла, підтвердив, що міцели можуть мати як сферичну, так і паличкоподібну (циліндричну) форми. Остання утворюється з великої кількості плоских шарів, в яких полярні групи розміщені по циліндричній поверхні (рис. 15.4, в).

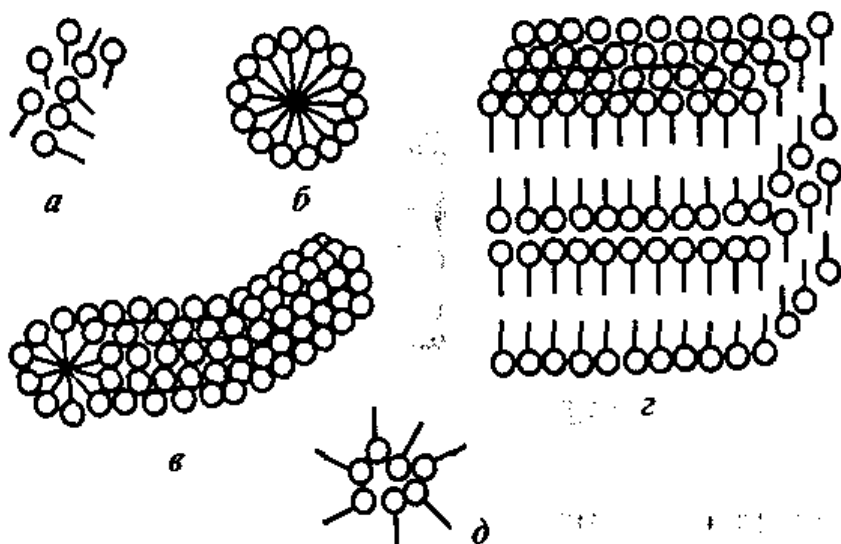


Рис. 15.4. Стадії міцелоутворення в розчинах ПАР: а – мономер, б – сферична міцела, в – циліндрична міцела, г – пластинчаста міцела, д – зворотна міцела

У неполярних середовищах до агрегації молекул ПАР призводить взаємодія їх полярних груп. Внаслідок цього утворюються так звані зворотні міцели (див. рис. 15.4, д), в яких молекули поверхнево-активних речовин повернуті своїми гідрофобними частинами до розчинника.

Методами вимірювання світлорозсіювання та дифузії були визначені розміри міцел. Маса міцел, залежно від типу ПАР, коливається в межах від кількох тисяч до кількох сотень тисяч а.о.м, а кількість молекул, що складають міцелу (число агрегації), знаходиться у межах від кількох десятків до кількох сотень.

Зі збільшенням концентрації ПАР понад критичну концентрацію міцелоутворення будова міцел ускладнюється, розміри їх зростають. У результаті в системі утворюється суцільна гелеподібна структура.

Слід зазначити, що багато природних речовин, які мають поверхнево-активні властивості, наприклад фосфоліпіди, можуть утворювати у водних розчинах не тільки двошарові, але й багатошарові структури. Молекули цих речовин повернуті одна до одної гідрофобними кінцями, а полярними (гідрофільними) – до молекул води (рис. 15.5).

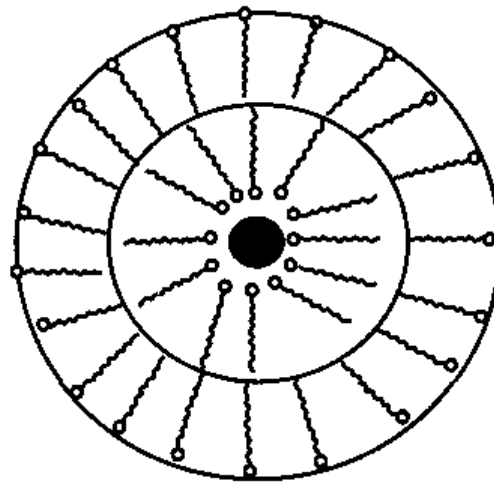


Рис. 15.5. Схема будови ліпосоми

Такі утворення називають *ліпосомами*. Вони можуть включати у свою структуру молекули води, білків тощо і є з одного боку зручним об'єктом дослідження як моделі клітинних мембран, а з іншого – їх використовують для перенесення лікарських речовин до уражених органів чи тканин. У наш час у медичній практиці як лікарські препарати застосовують *протеоліпосоми*, тобто ліпосоми, що мають у своїй структурі різні білки.

15.3.4. Солюбілізація

Специфічні властивості колоїдних ПАР зумовлюють розчинність у воді різних органічних сполук, які у ній зазвичай нерозчинні. Процес переходу нерозчинних у чистих рідинах сполук в колоїдний стан у присутності колоїдних ПАР називають *солюбілізацією*, або *колоїдним розчиненням*. Речовина, що розчиняється, має назву *солюбілізат*, поверхнево-активна речовина – *солюбілізатор*, а прозорий стійкий розчин, який утворюється, – *солюбілізована система*.

Процес солюбілізації є оборотним і самочинним, оскільки він супроводжується зменшенням енергії Гіббса. Утворенні системи термодинамічно стійкі і належать до колоїдних систем. Це пов'язано з тим, що їх міцели за своїми розмірами відповідають колоїдній дисперсності.

Механізм солюбілізації залежить від природи розчинюваних речовин і може здійснюватися одним з трьох можливих способів (рис. 15.6, а, б, в).

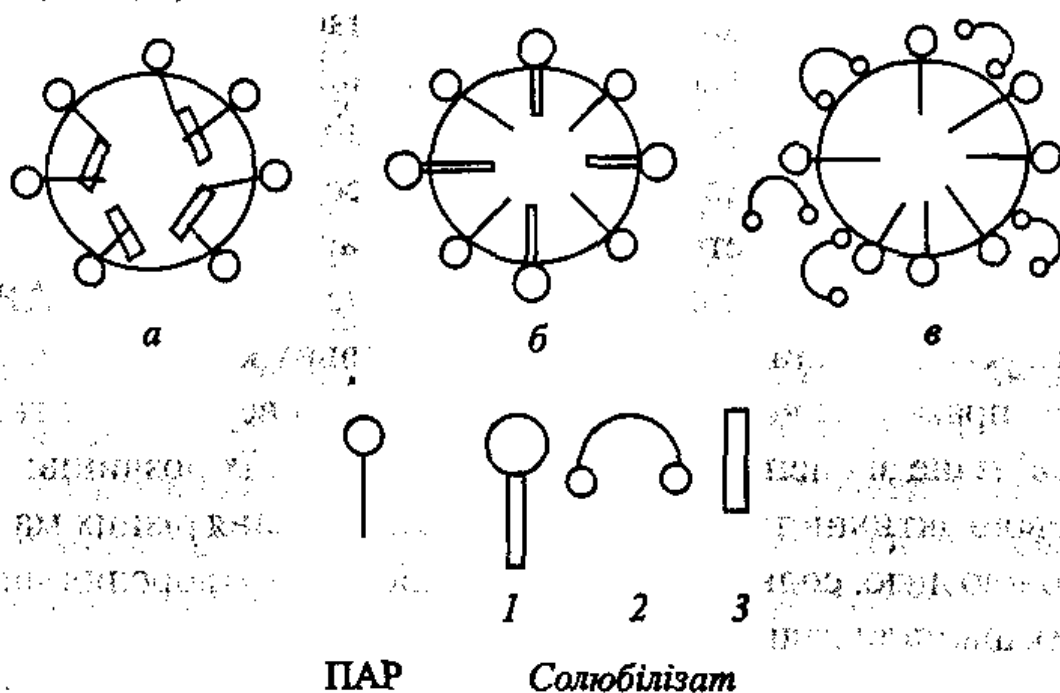


Рис. 15.6. Можливі механізми солюбілізації: 1 – речовина з полярною групою і гідрофобною частиною; 2 – речовина без гідрофобної частини; 3 – неполярна речовина

Солюбілізація неполярних сполук – бензену, толуену, гексану тощо (рис. 15.6, 3, а) відбувається шляхом їх проникнення у вуглеводневу час-

тину сферичної міцели. Нерозчинні полярні речовини з однією полярною групою (рис. 15.6, 1, б) при солюбілізації розташовуються у міцелі так, щоб їх вуглеводневий радикал знаходився всередині міцели, а полярна група – на її поверхні. Сполуки, що мають кілька полярних груп (рис. 15.6, 2, в), імовірно адсорбуються на поверхні міцели. Солюбілізація можлива лише за концентрації ПАР більшої за ККМ. Вміст солюбілізованої речовини зростає зі збільшенням концентрації ПАР. Певній температурі та концентрації ПАР відповідає певне насичення розчину солюбілізованою речовиною.

Міцелярні розчини колоїдних ПАР мають важливе значення у біології та медицині. Так, завдяки винятково великій солюбілізуючій активності біологічно-активних колоїдних електролітів (холату та дезоксихолату натрію) відбувається емульгування жирів їжі – першого акту їх засвоєння. Міцели солей жовчних кислот відіграють важливу роль у транспорті та адсорбції ліпідів, вони є солюбілізаторами холестерину, а також забезпечують виведення деяких ліків з організму.

Широкого застосування колоїдні ПАР набули в хіміко-фармацевтичній промисловості. Так, використовуючи неіоногенні поверхнево-активні речовини одержують препарати стероїдів для парентерального та зовнішнього вживання. Естерами сахарози солюбілізують вітаміни А та Е, оксиетильованими естерами сорбіту – барбітурати, ацетилсаліцилову кислоту тощо. Наявність в організмі міцел колоїдних ПАР змінює швидкість усмоктування ліків і зменшує їх вільну концентрацію.

Отже, практичне використання колоїдних поверхнево-активних речовин пов'язане зі специфічними властивостями їх розчинів: високою поверхневою активністю, покращенням змочування різних матеріалів, емульгуючою дією, солюбілізацією і здатністю до утворення міцних поверхневих шарів та гелів.

З іншого боку ці речовини стійкі до біологічного розкладання, тому, потрапивши в воду або ґрунт, вони забруднюють навколишнє середовище.

15.4. ЕМУЛЬСІЇ

Емульсії – це вільно-дисперсні системи, які складаються з двох рідин, що не змішуються, одна з яких диспергована у вигляді краплинок у іншій. Ступінь дисперсності емульсій у багатьох випадках нижчий, ніж у колоїдних системах, і знаходиться в межах від 10^7 – 10^5 м⁻¹, тому емульсії відносять до грубодисперсних систем. Рідини, що утворюють емульсію, повинні відрізнятися полярністю. Однією з рідин найчастіше буває вода (скорочено позначають “В”), другою – будь-яка неполярна органічна рідина (бензен, толуен, етер, бензин, олія тощо), яку умовно позначають “О” – олія.

15.4.1. Класифікація емульсій

Емульсії – це вільно-дисперсні системи, які складаються з двох рідин, що не змішуються, одна з яких диспергована у вигляді краплинок у іншій. Ступінь дисперсності емульсій у багатьох випадках нижчий, ніж у колоїдних системах, і знаходиться в межах від 10^7 – 10^5 м⁻¹, тому емульсії відносять до грубодисперсних систем. Рідини, що утворюють емульсію, повинні відрізнятися полярністю. Однією з рідин найчастіше буває вода (скорочено позначають “В”), другою – будь-яка неполярна органічна рідина (бензен, толуен, етер, бензин, олія тощо), яку умовно позначають “О” – олія.

Залежно від того, яка рідина є дисперсною фазою, емульсії поділяють на два типи. До першого типу належать емульсії, в яких краплинки олії рівномірно розподілені у водному середовищі. Їх інакше називають *прямими*, або *емульсіями олії у воді* і скорочено позначають *O/B*, в емульсіях другого типу дисперсною фазою є краплинки води і їх називають *зворотними*, або *емульсіями води в олії* і позначають *B/O*.

Емульсії також класифікують за об’ємною концентрацією дисперсної фази. За цією ознакою емульсії поділяють на три групи:

- 1) *розбавлені* – з об’ємною концентрацією дисперсної фази до 0,1 %;
- 2) *концентровані* – з концентрацією дисперсної фази 0,1 – 74,0 % об.;
- 3) *висококонцентровані* – з вмістом дисперсної фази вищим від 74,0 % об.

Від концентрації дисперсної фази залежать усі основні властивості емульсій, у першу чергу стійкість, та методи стабілізації.

Розбавлені емульсії (рис. 15.7, а) різко відрізняються від концентрованих (рис. 15.7, б) та висококонцентрованих (рис. 15.7, в) ступенем дисперсності краплинок дисперсної фази, які наближаються до розмірів колоїдних частинок. Розбавлені емульсії монодисперсні, тобто всі краплинки дисперсної фази мають приблизно однаковий розмір. У концентрованих емульсіях частинки дисперсної фази мають різні розміри, тому їх називають *полідисперсними*. У випадку висококонцентрованих емульсій

форма частинок значно відрізняється від кулястої, вони деформуються і набувають вигляду многогранників (поліедрів), між стінками яких знаходяться тонкі шари рідини, що є дисперсійним середовищем.

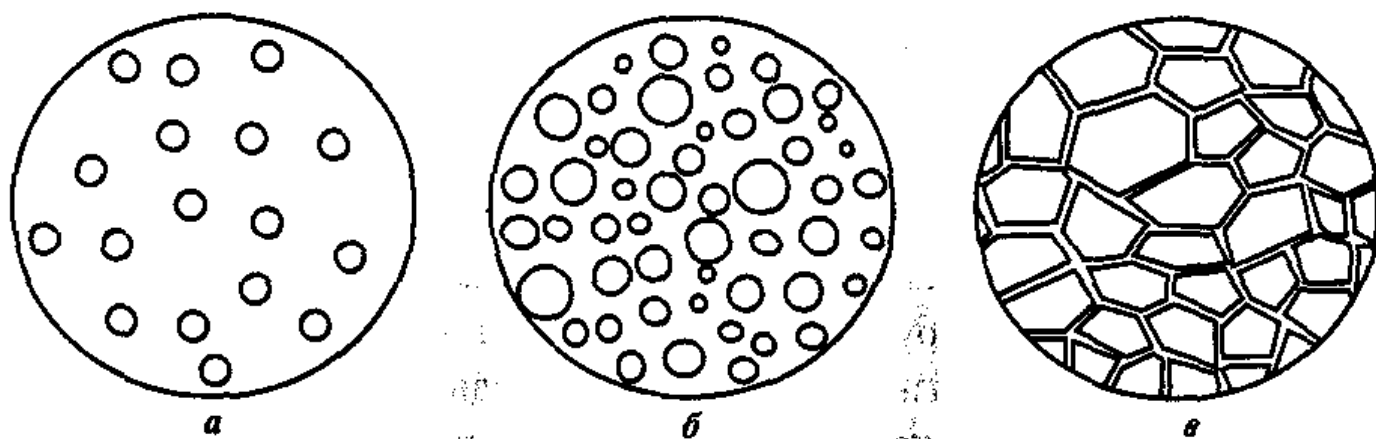


Рис. 15.7. Види емульсій: *a* – розбавлена, *б* – концентрована, *в* – висококонцентрована

15.4.2. Методи визначення типу емульсій

Тип емульсії можна визначити різними методами. Найчастіше використовують *кондуктометричний метод*. Як відомо (розд. 11), питома електрична провідність води та її розчинів набагато вища від електричної провідності нерозчинних у ній органічних рідин. Тому, якщо електрична провідність емульсії достатньо висока, то це емульсія типу *O/B*, у випадку низької електричної провідності навпаки – *B/O*. Цей метод зручний для визначення типу емульсії, взятої у малих кількостях.

Тип емульсії можна встановити, використовуючи *метод флуоресценції*. Емульсії *B/O* під дією ультрафіолетового випромінювання набувають забарвлення, видимого в темній камері, на відміну від емульсій *O/B*, які звичайно не флуоресціюють.

Широко розповсюджений *метод забарвлення емульсій*. Його суть полягає у додаванні до емульсії барвника, який розчиняється тільки в одній з рідин, тобто у воді або олії. Після перемішування краплину емульсії розглядають під мікроскопом. Залежно від того, чи забарвлене поле зору (дисперсійне середовище), чи тільки краплинки дисперсної фази, можна зробити висновок про тип емульсії.

Щоб визначити тип емульсії, інколи використовують *метод розбавлення*. Якщо емульсія розбавляється водою, то вона є дисперсійним середовищем і ми маємо емульсію типу *O/B*, і відповідно – типу *B/O*, якщо вона добре розбавляється олією.

Є ще один простий метод встановлення типу емульсії – *змочування фільтрувального паперу*. Якщо при нанесенні краплини емульсії на фільтрувальний папір вона швидко розпливається по його поверхні, а в центрі залишається невелика краплинка, то у більшості випадків це емульсія *O/B*.

15.4.3. Емульгатори та механізм їх дії

Оскільки емульсії є гетерогенними системами з великою питомою поверхнею поділу, то вони термодинамічно нестійкі. У них самочинно відбувається процес злиття краплинок дисперсної фази, який зумовлює розшарування емульсій. Таке явище називають *коалесценцією*.

Стійкість емульсій проти коалесценції тісно пов'язана з концентрацією дисперсної фази та ступенем дисперсності. Розбавлені високодисперсні емульсії досить стійкі, а для одержання стійких концентрованих емульсій вже необхідне застосування емульгаторів.

Емульгатори – це розчинні колоїдні ПАР, ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, які сприяють процесу емульгування та надають емульсіям стійкості.

За своєю природою емульгатори поділяють на *гідрофільні* та *гідрофобні* (табл. 15.1). Природа емульгатора визначає не тільки стійкість, але й тип емульсії. Згідно з *правилом Банкрофта*, дисперсійним середовищем в емульсії буде та рідина, до якої емульгатор має спорідненість. Це означає, що гідрофільні емульгатори, які краще розчиняються у воді, ніж у неполярних рідинах, сприяють утворенню емульсій типу *O/B*. Гідрофобні емульгатори, які не розчиняються у воді і мають спорідненість до олії, стабілізують емульсію типу *B/O*.

Таблиця 15.1.

Класифікація емульгаторів

Ступінь дисперсності емульгатора	Природа емульгатора	
	гідрофільні	гідрофобні
Грубодисперсні (порошки)	CaCO ₃ , CaSO ₄ , Fe ₂ O ₃ , глина	HgI ₂ , PbO, сажа
Колоїдно-дисперсні (ВМС)	Желатин, казеїн, альбумін, крохмаль, декстрин, гуміарабік	Смоли, каучук, холестерин
Молекулярно-йонні (ПАР)	Мила лужних металів, барвники	Мила багатовалентних металів

Емульсії обох типів одержують за наявності твердих емульгаторів – тонко подрібнених порошків солей металів, оксидів, різних видів глин тощо. Тип емульсії залежить від властивостей поверхні емульгатора. Механізм стабілізуючої дії цих емульгаторів полягає в утворенні на краплинках дисперсної фази структурно-механічного бар'єру з частинок емульгатора, який запобігає коалесценції.

Колоїдні поверхнево-активні емульгатори добре стабілізують як емульсії *O/V*, так і емульсії *V/O*. Їх дія залежить від співвідношення полярних гідрофільних ділянок молекули і неполярних вуглеводневих залишків (ліпофільних ділянок), так званого *гідрофільно-ліпофільного балансу* (ГЛБ). Якщо величина ГЛБ знаходиться в межах 3–6, то такі емульгатори стабілізують емульсію *V/O*, якщо в межах 8–20, то – емульсію *O/V*.

Для одержання емульсій медичного призначення широко застосовують оксиетильовані неіоногенні ПАР – плуроніки та твіни. За допомогою плуроніків стабілізують дисперсії лікарських препаратів, які вводять у систему кровообігу. Вони були використані для емульгування перфлуорувуглеводнів у процесі виготовлення “штучної крові”. Твіни найчастіше застосовують для одержання лікарських емульсій зовнішнього вживання.

Розглянемо ще природні емульгатори – лецитин та холестерин, які можуть одночасно знаходитись у біологічних об'єктах. Лецитин – це добрий емульгатор емульсій *O/V*, холестерин – емульсій *V/O*. Коли вони знаходяться разом, тип стійкої емульсії залежить від їх співвідношення. Якщо співвідношення кількості лецитину до кількості холестерину більше

восьми, утворюється емульсія O/B , якщо менше – емульсія B/O . Це явище відіграє велику роль у біологічних процесах.

Серед інших природних емульгаторів добре вивчені сапоніни та білки – альбуміни, казеїн тощо. Вони стабілізують пряму емульсію. Стабілізуюча дія білків пояснюється їх адсорбцією на межі поділу фаз, що призводить до утворення на поверхні краплинок міцного захисного шару та заряду внаслідок йонізації груп $-COOH$ та $-NH_2$. Як стабілізатор емульсій B/O застосовують високомолекулярні сполуки, розчинні в олійній фазі, наприклад, каучук. У харчовій та фармацевтичній промисловостях з цією метою використовують стеарат та пальмітат сахарози, а також поліоксиетильовані етери.

Емульгуючі властивості мають і деякі низькомолекулярні ПАР. Найбільшу емульгуючу дію мають такі, молекули яких містять полярну йоногенну групу та вуглеводневий залишок з 12–18 атомами Карбону. Представником таких емульгаторів є мила – солі вищих жирних кислот. Мила лужних металів як сполуки, розчинні у воді, стабілізують пряму емульсію; мила лужноземельних та багатовалентних металів є стабілізаторами зворотних емульсій. Молекули лужного мила, адсорбуючись на краплинках олії, утворюють на їх зовнішній поверхні відносно товстий адсорбційно-сольватний шар, який перешкоджає зіткненню та злиттю краплинок олії. При цьому на їх поверхні розташовані полярні гідрофільні групи $-COONa$, які у воді йонізують і надають краплинкам олії негативного заряду. Однойменний заряд усіх крапель, у свою чергу, сприяє збільшенню стійкості емульсії (рис. 15.8, а). Крім того, мила знижують міжфазовий поверхневий натяг, полегшуючи процес емульгування.

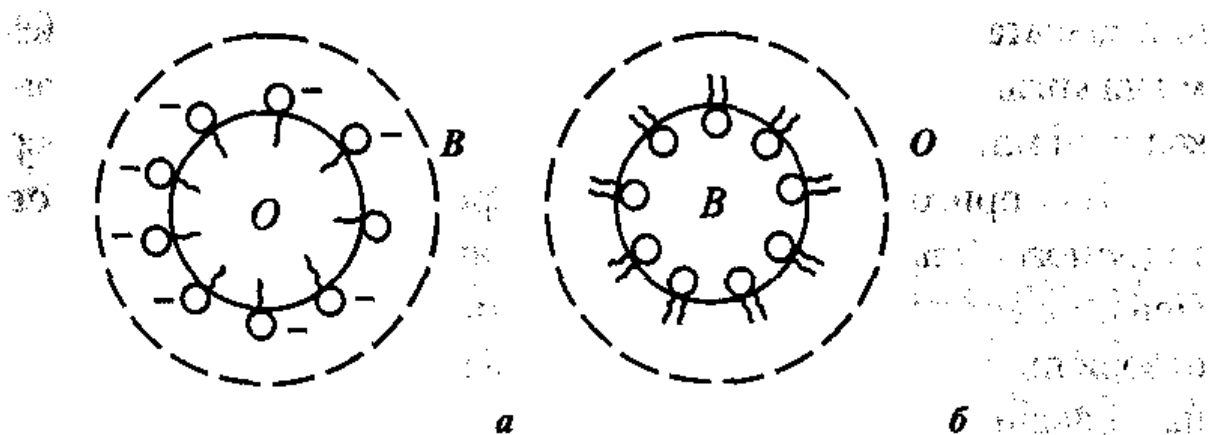


Рис. 15.8. Схема стабілізації емульсії O/B милом лужного металу (а) і емульсії B/O – милом лужноземельного металу (б)

Мила лужноземельних металів, розчиняючись в олії, утворюють адсорбційно-сольватний шар вже на зовнішній поверхні краплин води, захищаючи їх від коалесценції (рис. 15.7, б).

Отже, стабілізуюча дія поверхнево-активних емульгаторів зумовлена тим, що вони:

- 1) знижують міжфазовий поверхневий натяг;
- 2) утворюють навколо краплин дисперсної фази захисну оболонку;
- 3) надають краплинам емульсії однойменного заряду.

Специфічною властивістю більшості емульсій є їх здатність перетворюватись на емульсію протилежного типу, при цьому дисперсна фаза першої емульсії стає дисперсійним середовищем другої, і навпаки. Цей процес називають "*оберненням фаз емульсії*", який можна викликати додаванням емульгатора, що стабілізує протилежний тип емульсії. Так, якщо до емульсії *O/V* додати кальцій олеат – нерозчинне у воді мило, то ця емульсія перетвориться на емульсію води в олії. *Обернення фаз* емульсії може відбуватися також при збільшенні концентрації дисперсної фази, зміні температури, а також тривалій механічній дії.

15.4.4. Способи одержання та руйнування емульсій

У більшості випадків емульсії одержують *диспергуванням*, що досягається інтенсивним збовтуванням або перемішуванням рідин за наявності вибраного емульгатора. Часто емульсії одержують у спеціальних апаратах, протискуючи рідини крізь сито з дуже маленькими отворами чи крізь вузькі щілини. Стійку емульсію отримують, використовуючи колоїдні млинки, а також за допомогою ультразвукового диспергування.

Для приготування високодисперсних емульсій застосовують метод *гомогенізації*, або вторинного зменшення розмірів краплин емульсії. Цей процес здійснюють, протискуючи вихідну емульсію крізь невеликі отвори під дуже високим тиском. При цьому ступінь дисперсності можна збільшити у кілька десятків разів. Апарат, в якому він відбувається, називають *гомогенізатором*.

Одержання емульсій методом конденсації застосовують рідше. Так, емульсію олії у воді отримують при пропусканні її пари крізь воду. Охолоджуючись і конденсуючись, краплинки олії утворюють дисперсну фазу.

За певних умов може відбуватися процес самочинного емульгування. У цьому випадку емульсія утворюється без зовнішнього перемішування. Самочинне емульгування спостерігається, коли міжфазовий поверхневий натяг на межі вода – олія знижений до дуже малої величини введенням емульгатора. Наприклад, жири, що потрапляють до організму з їжею, емульгуються в кишках солями жовчних кислот і у вигляді високодисперсної емульсії типу *O/V* всмоктуються їх стінками. Жовчні кислоти, зменшуючи поверхневий натяг до $1 \cdot 10^{-3}$ Н/м, сприяють самочинному диспергуванню.

На практиці часто виникає необхідність зруйнувати емульсію і виділити її складові частини. Одним із найпростіших методів є механічне деемульгування. Його суть полягає у руйнуванні адсорбційних оболонок на частинках дисперсної фази під час розмішування, збовтування чи центрифугування.

Розведені емульсії, стабільність яких зумовлена наявністю на частинках дисперсної фази подвійного електричного шару, можуть бути деемульговані додаванням електролітів, наприклад, кислот, які його руйнують. Додавання речовин з поверхневою активністю, більшою від застосованого емульгатора, які не мають емульгуючих властивостей, призводить до витіснення емульгатора з поверхні краплинок дисперсної фази та руйнування емульсії.

Деякі емульсії можна зруйнувати заморожуванням, нагріванням або накладанням електричного поля високої напруги.

15.4.5. Практичне значення емульсій

Емульсії використовують у найрізноманітніших галузях науки і народного господарства. Вони мають велике практичне значення у будівництві, текстильній, шкіряній, харчовій, хімічній промисловостях, їх широко застосовують у медицині, фармації та парфумерії. До емульсій належать молоко, вершки, майонез, маргарин, яєчний жовток, латекси,

бітумні емульсії, препарати для жирування шкір тощо. В організмі жири і ліпіди переносяться кров'ю у вигляді емульсій і комплексів з β -глобуліном, забезпечуючи жирове живлення. В медицині багато лікарських речовин застосовують у вигляді емульсій, причому *емульсії O/V використовують для внутрішнього вживання та для ін'єкцій, а емульсії V/O – у більшості випадків як зовнішні засоби*. Інколи емульгуванням вдається замаскувати неприємний смак масел, олій та смол, наприклад, риб'ячого жиру, рицинової олії тощо.

15.5. ПІНИ

Піни – це висококонцентровані гетерогенні системи, в яких дисперсною фазою є бульбашки газу, а дисперсійним середовищем – рідина або тверде тіло. Якщо дисперсійним середовищем є рідина, таку систему називають рідкою піною, а якщо тверде тіло – твердою піною. Дисперсійне середовище (рідке або тверде) утворює між бульбашками газу з розміром від кількох міліметрів до сантиметра тонкі плівки. Газові бульбашки взаємно стискають одна одну, втрачають правильну сферичну форму, а сама піна набуває комірчастої структури, подібної до сот. Така структура пін наближує їх до висококонцентрованих емульсій (рис. 15.8).

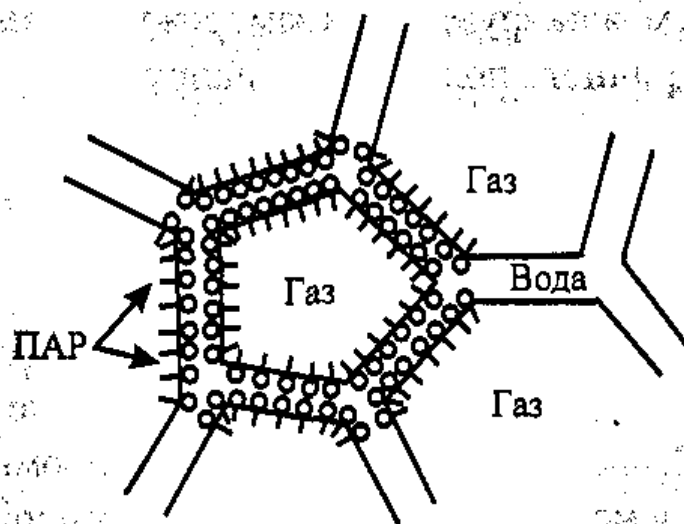
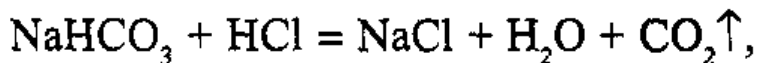


Рис. 15.9. Схематичне зображення структури піни

Як і всі системи, що мають надлишок вільної поверхневої енергії, піни термодинамічно нестійкі. Стійкість їх оцінюють за часом, протягом якого самочинно руйнується стовп піни на половину початкової висоти, а також за часом “життя” бульбашки газу.

Як правило, піни одержують *методом диспергування*. Для цього посудину частково заповнюють рідиною і збовтують, або інтенсивно її перемішують. Рідина захоплює повітря, внаслідок чого на її поверхні утворюється піна. Для утворення пін використовують також барботування, при якому газ пропускають у рідину крізь перфоровану перегородку. Цей спосіб використовують при пінній флотації для збагачення цінних руд.

Піни можна одержати також *конденсаційним методом*, при якому в результаті хімічної реакції у рідині утворюється газоподібна фаза. Так, у кислотних вогнегасниках відбувається хімічна реакція між хлоридною кислотою і натрій гідрогенкарбонатом:



внаслідок якої газоподібна фаза створює піну.

У чистих рідинах газові бульбашки швидко коалесціюють і піна практично не утворюється. Стійку піну можна одержати тільки за наявності стабілізатора – *піноутворювача*, від природи і концентрації якого в основному залежить час існування піни. Піноутворювачі поділяють на дві групи: I та II роду.

До піноутворювачів першого роду належать нижчі спирти, органічні кислоти тощо. Вони мають малу піноутворюючу здатність, оскільки знаходяться в об'ємі розчину і в адсорбційному шарі в молекулярному стані, не утворюють на поверхні поділу фаз механічно міцних структур, а лише зменшують величину поверхневого натягу і тим самим знижують термодинамічну нестійкість пін. Піни, що містять такі стабілізатори, нестійкі і швидко руйнуються.

Піноутворювачами другого роду є мила, алкалоїди, таніни, деякі барвники. Піни з цими стабілізаторами стійкі, оскільки вони адсорбуються на поверхні поділу фаз і утворюють міцні драглеподібні плівки.

Піни та явище піноутворення мають важливе практичне значення. Їх використовують у процесах флотації, для інтенсифікації виробничих

процесів, для гасіння пожеж, при очищенні поверхні від забруднень, у харчовій, парфумерній та фармацевтичній промисловостях. Деякі лікарські засоби використовують у вигляді пінних аерозолів та пінних препаратів для лікування опіків, запалень шкіри, як кровоспинні засоби.

Широкого застосування набули тверді піни, а саме: піноскло, пінобетон, пінопласти тощо. Усі вони характеризуються малою об'ємною масою, високими звуко- і теплоізоляційними властивостями. Тому такі матеріали використовують для тепло- і звукоізоляції, а деякі пінопласти – для іммобілізації травмованих кінцівок.

Інколи піноутворення може бути небажаним явищем. У таких випадках застосовують засоби піногасіння, які ґрунтуються на руйнуванні адсорбційних шарів, що стабілізують піну. Як піногасники використовують такі поверхнево-активні речовини, як жири, масла, етери, спирти тощо, які витискують стабілізатори з поверхні поділу фаз і тим самим зменшують стійкість пін. Є також механічні, термічні, ультразвукові та інші способи піногасіння.

Контрольні запитання

1. Як класифікують аерозолі за агрегатним станом дисперсної фази? Що таке смог?
2. Чим відрізняється процес світлорозсіювання в аерозолях порівнянно з ліофобними колоїдами?
3. Які переваги аерозольної лікарської форми?
4. Порівняйте кінетичну та агрегативну стійкість суспензій з відповідними характеристиками ліофобних колоїдів.
5. Що таке асоціативні колоїди? Які речовини їх утворюють?
6. Яку будову мають міцели ПАР у розбавленому та концентрованому водному розчині?
7. Що таке ККМ? Якими методами можна визначити цю величину?
8. Що таке солюбілізація і для чого її застосовують?
9. Які колоїдні ПАР називають аніоноактивними, а які катіоноактивними? У чому полягає їх відмінність?

10. Поясніть механізм солюбілізації.
11. Наведіть класифікацію емульсій. Чим відрізняються розбавлені емульсії від концентрованих і висококонцентрованих?
12. Як класифікують емульгатори?
13. Який механізм стабілізації емульсій поверхнево-активними емульгаторами?
14. Як визначити тип емульсії?
15. Що таке піни та яке їх застосування у медицині?

Список використаної літератури

1. *Ангельські С., Якубовські З., Домінчак М.* Клінічна біохімія. – Сопот: Персей, 2000. – 451 с.
2. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 640 с.
3. *Білодід О. І., Голуб О. А., Корнілов А. М. та ін.* Вступ до хімічної номенклатури. – К.: Школяр, 1997. – 48 с.
4. *Голуб А. М.* Загальна та неорганічна хімія: В 2 т. – К.: Вища шк., 1971. – Т.1. – 442 с, Т.2. – 416 с.
5. *Голуб А. М., Скопенко В. В.* Основи координаційної хімії. – К.: Вища шк. Головне вид-тво, 1977. – 304 с.
6. *Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М.* Загальна хімія. – К.: Вища шк., 1991. – 431 с.
7. *Губський Ю. І.* Біологічна хімія. Київ – Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508 с.
8. *Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 487 с.
9. *Ершов Ю. А., Попков В. А та ін.* Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1992. – 560 с.
10. *Ершов Ю. А., Плетнева Т. В.* Механизмы токсического действия неорганических соединений. – М.: Медицина, 1989. – 272 с.
11. *Ємчик Л. Ф., Кміт Я. М.* Медична біофізика. – Львів: Місіонер, 1988. – 216 с.
12. *Захарченко В. Н.* Коллоидная химия. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1989. – 238 с.
13. *Зеленин К. Н.* Химия. – СПб.: Специальная литература, 1997. – 688 с.
14. *Кабачний В. І., Осіпенко Л. К. та ін.* Фізична і колоїдна хімія. – Х.: Прапор, Видавництво УкрФА, 1999. – 368 с.
15. *Карнаухов А. И., Безнис А. Т.* Бионеорганическая химия. – К.: Вища шк., 1992. – 223 с.
16. *Kedryna T.* Chemia ogólna z elementami biochemii. – Kraków.: ZKR, 1995. – 425 с.

17. *Ленский А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – М.: Высш. шк., 1989. – 256 с.
18. *Луцевич Д. Д.* Довідник з хімії. – Львів.: НВФ “Українські технології”, 2005. – 420 с.
19. *Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В. та ін.* Аналітична хімія. – К.: Здоров’я, 2003. – 296 с.
20. *Мискиджьян С. П., Кравченко Л. П.* Полярография лекарственных препаратов. – К.: Вища шк., 1976. – 232 с.
21. *Мороз А. С., Ковальова А. Г.* Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 280 с.
22. *Неорганическая химия. В 2-х т. /Под ред. Г. Эйхгорна/.* – М.: Мир, 1978, – Т.1. – 528 с., Т.2. – 620 с.
23. *Пономарев В. Д.* Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1982, – Ч.1. – 288 с., Ч.2. – 288 с.
24. *Романова Н. В.* Загальна та неорганічна хімія. – К.: Ірпінь: ВТФ “Перун”, 1998. – 480 с.
25. *Садовничая Л. П., Хухрянский В. Г., Цыганенко А. Я.* Биофизическая химия. – К.: Вища шк., 1986. – 271 с.
26. *Строев Е. А.* Биологическая химия. – М.: Высш. шк., 1986. – 479 с.
27. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 600 с.
28. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2-х т.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – Т.1. – 528 с., Т.2. – 620 с.
29. *Химическая энциклопедия. В 5-ти т. – М.: Сов. энцикл., Т.2. 1990. – 671 с.*
30. *Хмельницкий Р. А.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
31. *Чанг Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 662 с.

Предметний покажчик

- Абсорбція 577
 Автокаталіз 340, 460
 Автопротоліз 146
 Аденди (див. Ліганди)
 Адитивність електролітів 663
 Адсорбент 577
 Адсорбат 577
 Адсорбція 566
 – вибіркова 589
 – газів 576, 578
 – з розчинів 586
 – ізотерма 586
 – йонна 589
 – йонообмінна 590
 – молекулярна 586
 – негативна 574
 – позитивна 574
 Аерозолі 730
 – властивості 735
 – коагуляція 737
 – одержання 732
 Активність
 – йонів 135
 – поверхнева 574
 – ферментна 482
 Активатори ферментів 459, 478
 Актор 447
 Акцептор 51
 Албокупреїни 240
 Алкалоз 175
 Алкогольдегідрогеназа 241
 Альдостерон 188
 Алюміній 279, 311
 Амілаза 249, 274, 469
 Амінокислоти 80
 Амінопептидаза 242
 Амоніак 266
 Амфоліти 227, 567
 Амфотерність 227
 Аналіз
 – кількісний 284
 – якісний 284
 – – біоелементів 220, 223, 246
 Ангідраза 247
 Анемії 239, 245, 253, 274
 Анізотропія 635
 Аніоніти 591
 Антагонізм електролітів 664
 Антагоністи Кальцію 219
 Антацидні препарати 279
 Антидоти 258, 259
 Антиоксиданти 272, 453
 Антиокисники 458
 Антисептики 271, 272, 275, 278
 Апофермент 479
 Аргіназа 242, 249, 477
 Аргентометрія 353
 Атеросклероз 242
 Атмосфера йонна 134
 АТФ 169, 269, 272
 АТФ-гідролази 223
 Ацидоз 175
 Бар'єр енергетичний 437
 Білки
 – висолювання 725
 – віскозиметрія 714

- денатурація 679
- ізоелектрична точка (ІЕТ) 704
- конформація 686
- структура 686
- ферум-сульфуровмісні 237
- Біоаерозолі 731
- Біоелементи
 - вміст в організмі 24
 - добові потреби 249–252
 - класифікація 26
 - незамінні 26
 - необхідні 250, 252
- Біоенергетика 400
 - вивільнення енергії 406
 - гліколіз 407
 - стаціонарний стан 401
 - теорема Пригожина 405
- Біокаталізатори (див. Ферменти)
- Біологічне
 - окиснення 263
 - фосфорилування 269
- Біметали 26, 211, 225
- Біополімери
 - білки 685
 - в'язкість розчинів 707
 - набрякання 696
 - нуклеїнові кислоти 686
 - полісахариди 688
- Біопотенціали
 - дії 273, 540
 - спокою 215, 505
- Біотики 29
- Ванадій 248
- Висолування 725
- Вівідіаліз 625
- Віскозиметр 714
- Вітаміни
 - групи В 81, 268
 - В₁₂ 244
 - С 242, 253
 - РР 243
- Вода
 - апірогенна 271
 - вміст в організмі 87
 - добуток йонний 139, 180, 500
 - константа йонізації 148, 499
 - мінеральна 183
 - окиснюваність 343
 - радіоліз 453
 - структура 88, 89
 - твердість 335
- Водневий показник (рН)
 - біологічних рідин 141
 - методи визначення 141, 142
- В'язкість
 - закони 708
 - зведена 716
 - питома 715
 - розчинів ВМС 711
 - характеристична 716
- Гелі 668
- Гем 235
- Гемоглобін 234
- Гемодіаліз 624, 625
- Гемоліз 126
- Гемосорбція 593
- Гемованадин 248
- Гемопоез 244
- Гемоціанін 239
- Гетерокоагуляція 664

- Гібридизація 52
- Гідрати 131
- Гідроген 260
- Гідроген пероксид 264
- Гідрозолі 610, 620
- Гідроліз солей 151, 228
- Гідрофільність 261
- Гідрофобність 261
- Гіпс 214
- палений 214
- Гіпергідратація 187
- Гіпертонія 242
- Гірка сіль 213, 222
- Глауберова сіль 212
- Глобін 235, 260
- Гомоліз 257, 448
- Гомеостаз 82, 170
- Гранула 616
- Двигун вічний
- першого роду 372
- Дегідратація 187
- Дентатність лігандів 50
- Десорбція 577
- Дим 606, 613, 735
- Димексид 271
- Дисоціація 131
- Диспергування 603
- Дисперсні системи 603
- Дисперсність 604
- Дифузія 119
- Дихання 262
- Діабет
- цукровий 242, 247, **253**
- Діаліз 623
- Діалізатор 623, 624
- Діоксини 274
- Добуток
- активності 179
- йонний 130, 139
- розчинності 130, 177, 500
- Драгли 726
- Драгливання 727
- Ебуліометрія 114
- Екстрагування 106
- Електрична провідність **488**
- Електрод(и)
- водневий 514
- газові 520
- другого роду 518
- індикаторні 547
- йонселективні 525
- каломельний 519
- окисно-відновні 521
- першого роду 517
- порівняння 547
- скляний 528
- стандартний (нормальний) **514**
- стибієвий 544
- ферментні 531
- хінгідронний 523, 542
- хлоросрібний 518
- Електродіаліз 626
- Електроліти 129
- амфотерні 194
- біологічна роль 129, **186**
- малорозчинні 177
- сильні 133
- слабкі 135
- Електронегативність (відносна) 37, 43

- Електроосмос 653
- Електропровідність
- гранична 495
 - молярна 495
 - питома 656
- Електрорушійна сила 203, 510, 511
- Електрофорез 647
- Елемент(и) гальванічний(і)
- Вестона 513
 - ЕРС 510, 511
 - концентраційний 533
 - окисно-відновний 522
 - Якобі – Данієля 510
- Елемент(ти) хімічний(і)
- біогенні 24, 210–225
 - неперехідні 41
 - органогенні 27, 257
 - перехідні 41, 225
 - поширені 21
 - радіоактивні 21
 - рідкісні 21
 - токсичні 227
- Емульгатор
- механізм дії 751
 - типи 752
- Емульсії 749
- Ендогенні метаболіти 264, 266, 273
- Ензимотерапія 485
- Енергія
- активації 434
 - вільна 564
 - внутрішня 369
 - Гельмгольца 393
 - Гіббса 392
 - йонізації 34
 - поверхнева 563
- Ентальпія
- гідратації 213, 383
 - згоряння 377
 - нейтралізації 384
 - розчинення 383
 - сольватації 213
 - утворення 377
- Ентропія 388
- Ефект
- двофазний 250
 - парниковий 260
 - тепловий реакції 366
 - Тіндалля 633
- Ємність буферна 169
- Закон(и)
- Авогадро 22
 - Бугера – Ламберта – Бера 632
 - Вант-Гоффа 122
 - в'язкості 708
 - Генрі 102
 - Гесса 380
 - Дальтона 103
 - Кірхгофа 386
 - Кольрауша 495
 - Лапласа – Перрена 631
 - періодичний 30
 - розбавляння
 - Оствальда 136, 497
 - Пуазейля 709
 - Рауля 112
 - розподілу Нернста 106
 - Сеченова 105
 - термодинаміки
 - – другий 386

- – перший 371
- – третій 390
- Фіка 119
- Заряд ядра 32
- Захворювання ендемічні 28
- Захисне число 672
- Захист колоїдний 671
- Здатність коагулююча 661
- Зоб ендемічний 243
- Золі 610
 - властивості 628
 - звикання 664
 - ліофільні 610
 - ліофобні 610
 - одержання 610
 - очищення 623
 - стійкість 658
- Ізомерія 468
- Інсектициди 274
- Інсулін 241, 242, 268
- Ізотерма
 - адсорбції 579
 - набрякання 701
 - поверхневого натягу 568
- Ізотонічний коефіцієнт 117
- Інгібітори 458, 482
- Індикатори
 - вибір 324
 - інтервал переходу 323
 - теорії 322
- Йод 275
- Йодометрія 344
- Йони
 - внутрішньоклітинні 214, 215
 - позаклітинні 214
 - потенціалвизначальні 616
- коагулятори 662
- пептизатори 621
- Йонофори 70, 217
- Йоніти 591
- Калій 21, 215, 288
- Кальцій 211, 218, 288
- Кальцитонін 219
- Кадмій 249
- Карбон 257
- Карбоангідраза 241, 243, 248
- Карбоксигемоглобін 236, 246 258
- Карбоксипептидаза 241, 243
- Каталаза 248, 264, 469
- Каталіз
 - гетерогенний 459
 - гомогенний 459
 - ферментний 460
- Каталізатор 457
 - активність 458
 - специфічність 459
- Катіоніти 591
- Кислоти 131, 144, 150
- Кислотність середовища 138
- Кислотність шлункового соку 330
 - загальна 331
 - зв'язана 331
- Кінетична стійкість ДС 658
- Класифікація аналітична
 - аніонів 286
 - катіонів 286
- Кластери 68
- Коагуляція
 - взаємна 664
 - гетерокоагуляція 664
 - кінетика 665

- концентраційна 668
- нейтралізаційна 669
- повільна 665
- правила 661
- прихована 665
- поріг 661
- теорії 666
- швидка 665
- Коалесценція 751
- Коацервація 726
- Кобальт 243, 296
- Коефіцієнт
 - активності 135
 - Вант-Гоффа 117
 - дифузії 119
 - температурний 386
- Комплекс(и)
 - активований 231, 438
 - багатоядерні 68
 - високоспінові 53, 56
 - внутрішні 66, 75
 - зовнішні 75
 - інертні 74
 - клатратні 70
 - лабільні 74
 - низькоспінові 53, 56
 - сандвічеві 69
 - фермент-субстратний 470
 - циклічні 63
- Комплексон(и) 66
- Комплексоутворювач 49
- Конденсація
 - капілярна 579
 - фізична 613
 - хімічна 614
- Константа
 - гідролізу 153
 - дисоціації 136
 - кислотності 146
 - кондуктометричної комірки 490
 - йонізації 323
 - нестійкості КС 73
 - Міхаеліса – Ментен 474
 - основності 77, 146
 - розчинності 130
 - стійкості КС 73
 - хімічної рівноваги 415
 - швидкості реакції 426
- Контракція 697
- Концентрація
 - способи вираження 95
 - осмотична 122
 - критична коагуляції 661
- Комплексонометрія 359
- Конус Тіндаля 633
- Корони (див. Краун-етери)
- Коферменти 268, 481
- Краун-етери 70, 217
- Кріометрія 114
- Крива(і)
 - амперметричного титрування 559
 - кислотно-основного титрування 324
 - кондуктометричного титрування 500
 - полярографічного аналізу 552
 - потенціальна 667
 - потенціометричного титрування 547
 - розчинності 109

- Криптанди 71
- Ксантинооксидаза 246, 281
- Купрум 239, 252, 295
- Ліази 468
- Лігази 468
- Ліозолі 610
- Ліотропний ряд Гофмейстера 663
- Магній 211, 218, 252, 291
- Макроаналіз 28
- Манган 242, 294
- Метгемоглобін 234
- Мікроелементи 27, 251
- Маса молярна
– еквівалента 98, 206
- Мембрани
– біологічні 12, 215, 562
– напівпроникні 623, 720
- Металоферменти 465, 478
- Методи кількісного аналізу
– комплексометрії 359
– Мора 354
– нейтралізації 315, 321
– оксидиметрії 191, 315, 336
– осадження 353
– Фаянса 355
– Фольгарда 356
- Міграція
– хімічних елементів 24
– біогенна 24
- Мікроаналіз 287
- Мікроелементи 27, 251
- Мікроскопія електронна 640
- Міоглобін 234
- Міцела (склад)
– агрегат 615
– гранула 616
– ядро 616
- Міцелоутворення
– критична концентрація 743
– механізм 740
- Молекули
– активні 437, 439
– дифільні 568
– полярні 695
- Молібден 245, 266
- Моляльність (моляльна концентрація) 97
- Молярна маса еквівалента 206
- Молярність (молярна концентрація) 97
- Набрякання ВМС
– види 697, 698
– кінетика 699
– ступінь 706
– стадії 697
– тиск 698
– чинники 702
- Напівколоїди 741
- Натяг поверхневий 564
- Натрій 211, 215, 288
- Нефелометрія 635
- Нікель 247, 297
- Нітрати 266, 307
- Нітрити 266 306,
- Нітрогеназа 246
- Одиниця клінічна 330
- Окиснення 194
- Окисник 194
- Окисен 260
- Оксигемоглобін 234, 239, 263, 479

- Оксигенази 263, 468
- Оксидоредуктази 468
- Окиснення вільнорадикальне 27
- Оксидази 239, 263, 479
- Осмоляльність 122
- Осмоетрія 123
- Осмос 120
- Основи 131, 145, 150
- Отрути 83, 484
- каталітичні 459
- Параметри
- екстенсивні 367
 - інтенсивні 368
- Пепсин 460, 468
- Пептизатор 621
- Пептизація
- адсорбційна (безпосередня) 621
 - промиванням розчинником 622
 - хімічна (посередня) 622
- Пергідроль 271
- Період напіврозпаду 432, 434
- Перманганатометрія 336
- Пероксидаза 248, 264
- Пестициди 274
- Пил 730
- Піна 756
- Піноутворювач 757
- Піруваткінази 468
- Плазмін 485
- Плазмоліз 126
- Поверхнево-активна речовина 566
- Подвійний електричний шар 642
- Показник
- водневий 139
 - гідроксильний 139
 - константи дисоціації 143, 148, 499
 - титрування 323
- Поліборати 277
- Полісахариди 411, 688
- Поліцитемія 245
- Плюмбум 280, 312
- Полярографія 552
- Порядок реакції 428
- Постулат Ньютона 708
- Потенціал
- адсорбційний 646
 - дифузійний 536
 - електродний 506
 - електрокінетичний (дзета-) 643
 - ізобарно-ізотермічний 393
 - ізохорно-ізотермічний 393
 - контактний 535
 - критичний 662
 - мембранний 536
 - стандартний 508
 - окисно-відновний 338, 339
 - перебігу (течії) 655
 - півхвилі 554
 - поверхні (електротермодинамічний) 643
 - седиментації (осідання) 656
 - термодинамічний 392
 - хімічний 398
- Потенціалвизначальні йони 616
- Правило
- Вант-Гоффа 435
 - вирівнювання полярності 587
 - Дюкло – Траубе 575
 - Ейлера – Корфа 669
 - йонної сили 134

- Ключковського 39
- Панета – Фаянса 616
- Шульце – Гарді 662
- Провінції біохімічні 28
- Промотори 459
- Протиіони 590
- Протоліти 145
- Процес(и)
 - адіабатний 369
 - гетеролітичні 452
 - екзергонічний 408
 - екзотермічний 375
 - ендергонічний 375
 - ендотермічний 375
 - ізобарний 368
 - ізотермічний 368
 - ізохорний 368
 - необоротний 369
 - оборотний 369
- Радикали вільні 273, 447, 452
- Радіуси
 - атомів 33
 - йонів 33
- Рахіт 243, 270
- Реактиви 286
- Реакції
 - бімолекулярні 427
 - внутрішньомолекулярні 196
 - гетерогенні 422
 - гомогенні 425
 - диспропорціонування 196
 - другого порядку 433
 - йонні 451
 - ланцюгові 447
 - молекулярні 451
 - міжмолекулярні 196
 - мікрокристалоскопічні 289, 291
 - мокрим шляхом 285
 - мономолекулярні 427
 - нульового порядку 429
 - оборотні 442
 - одержання КС 63
 - окисно-відновні 191, 618
 - паралельні 444
 - першого порядку 430
 - поєднані (спряжені) 445
 - порядок 428
 - послідовні 443
 - протолітичні 145, 262
 - псевдомолекулярні 428
 - радикальні 452
 - специфічні 286
 - сухим шляхом 285
 - складні 441
 - тримолекулярні 427
 - фосфорилування 279
 - фотохімічні 454
 - ферментні 471
 - хелатоутворення 78
 - швидкість 471
 - якісні 285
 - – аніонів *p*-елементів 301–310
 - – катіонів *d*-елементів 292–300
 - – катіонів *s*-елементів 288–292
 - – катіонів *p*-елементів 311
 - – специфічність 286
 - – чутливість 286
- Резерв крові лужний 172
- Речовини
 - захисні 671
 - поверхнево-неактивні 568

- поверхнево-активні 566
- поверхнево-індиферентні 568
- Рівновага**
 - адсорбційна 562
 - мембранна Доннана 720
 - седиментаційно-дифузійна 630
 - хімічна 414
- Рівняння**
 - адсорбції 573
 - Арреніуса 439
 - Больцмана 389
 - Вант-Гоффа 418, 629
 - Галлера 718
 - Гельмгольца – Смолуховського 648
 - Гендерсона – Гассельбаха 163
 - Гіббса 574
 - Гольдмана 539
 - де Бройля 641
 - Доннана 720
 - Ейнштейна 711
 - Ільковича 556
 - кінетичні 425
 - Кірхгофа 386
 - Клаузіуса – Клапейрона 102
 - Кольрауша 495
 - Ленгмюра 579
 - Марка – Куна – Хаувінка 717
 - Менделєєва – Клапейрона 102
 - Міхаеліса – Ментен 473
 - Нернста 508, 521
 - Нікольського 527
 - Петерса 521
 - Позняка 699
 - Релея 634
 - Стокса – Ейнштейна 628
 - термохімічні 375
 - Фрейндліха 584
 - Штаудінгера 715
- Рідини(а)**
 - внутрішньоклітинна 184, 216
 - позаклітинна 184, 216
 - фізіологічні 138
- Розподіл**
 - гіпсометричний 631
 - хімічних елементів 25
- Розчини**
 - буферні 161
 - типи 91
 - вираз концентрації 95
 - високомолекулярних сполук 694
 - газоподібні 90
 - гіпертонічні 125
 - гіпотонічні 125
 - ізотонічні 125
 - істинні 573, 603, 607
 - колігативні властивості 111
 - колоїдні 628, 740
 - концентрація
 - – моляльна 97
 - – моляльна 97
 - тверді 91, 108
 - теорії 92
- Розчинники**
 - малополярні 108
 - неполярні 93
 - полярні 93
- Ряд**
 - ліотропний Гофмейстера 663
 - Ірвінга – Уільямса 76

- розчинності солей за аніоном 228
- станд. електродних потенціалів 516
- Рух броунівський 628
- Рухливість
 - електрофоретична 648
 - електроосмотична 654
 - йона 537
- Сатурнізм 281
- Світлорозсіювання 633
- Седиментація 630
- Селен 272
- Сенсибілізатор 455
- Середовище дисперсійне 603
- Сила
 - йонна 134
 - електрорушійна (див. ЕРС)
- Силікоз 279
- Силіцій 278
- Синергізм
 - біоелементів 248
 - електролітів 663
- Синерезис 727
- Система(и)
 - буферні 162
 - буферні організму 170
 - – білкова 172
 - – гемоглобінова 173
 - – гідрогенкарбоната 171
 - – фосфатна 170
 - відкрита 367, 405
 - гетерогенна 422
 - гомогенна 422
 - дисперсні
 - – класифікація 606
 - – коагуляція 658
 - – ліофільні 610
 - – ліофобні 610
 - – оптичні властивості 631
 - – стійкість 658
 - закрыта 367
 - ізольована 367
 - термодинамічна 367
- Сірководень 267
- Сольвати 1321
- Сольватація 213
- Солюбілізація 747
- Сорбція 576
- Спирт нашатирний 266
- Сполуки
 - високомолекулярні 676
 - – в'язкість 708
 - – набрякання 696
 - – ізоелектрична точка 704
 - комплексні 46–84
 - – ізомерія 60
 - – класифікація 64
 - – склад 49
 - – стійкість 72, 76
 - – одержання 63
 - – номенклатура 64
 - – просторова будова 57
- Спорідненість до електрона 36
- Стала
 - Авогадро 629
 - Больцмана 389, 629
 - ебуліометрична 115
 - кріометрична 115
 - Планка 16
 - Фарадея 495, 508

- Стан
 – ізоелектричний 644
 – кислотно-основний 175
 – хімічної рівноваги 414
 Станум 280, 311
 Стійкість
 – агрегативна 605
 – кінетична (седиментаційна) 631
 Ступінь
 – гідролізу 153
 – дисоціації 118, 132
 – дисперсності 604
 – набрякання 699
 – окиснення 193
 – полімеризації 683
 Субстрат 402, 453
 Сульфур 267
 Сульфідна кислота 267
 Супероксиддисмутази 239
 Суспензії 739
 Стабілізація золів 671
 Сфера координаційна 49
 Тектогідрати 212
 Температура
 – абсолютна 440
 – замерзання рідини 114
 – кипіння рідини 114
 – склування ВМС 692
 – текучості ВМС 692
 Теорія(ї)
 – адсорбції 579
 – Арреніуса 131
 – активних зіткнень 439
 – Баландіна 464
 – БЕТ 584
 – Бренстеда – Лоурі 144
 – будови ПЕШ 644
 – гетерогенного каталізу 469
 – Дебая і Хюккеля 134
 – Дерягіна – Ландау – Фервея
 – Овербаха (ДЛФО) 666
 – коагуляції 666
 – координаційна 49
 – кристалічного поля 53
 – Льюїса 150
 – Менделєєва – Зелінського 464
 – Міхаеліса – Ментен 469
 – окисно-відновних реакцій 192
 – проміжних комплексів 462
 – протонна 144
 – сильних електролітів 133
 – Фішера 470
 – Хіншелвуда 450
 Теплоємність
 – ізобарна 385
 – ізохорна 385
 – молярна 385
 – питома 385
 Теплота
 – гідратації 383
 – згоряння 377
 – набрякання 697
 – нейтралізації 384
 – розчинення 384
 Термолізін 241
 Термопреципітація 736
 Термофорез 735
 Тироксин 243, 275
 Тиск
 – осмотичний 121

- — колоїдних розчинів 629
- — крові 719
- — розчинів ВМС 718
- насиченої пари 111
- онкотичний 124
- парціальний 103
- поверхневий 569
- Титан 248
- Титрант 315
- Титрування
 - зворотне 320
 - кислотно-основне 321
 - комплексонометричне 359
 - кондуктометричне 498
 - непряме 345
 - потенціометричне 547
 - пряме 318
- Точка
 - ізоелектрична 704
 - еквівалентності 322
- Трансферини 238
- Транспорт газів в організмі 174
- Трансферази 468
- Тринсферин 247
- Трийодтиронін 243, 275
- Трилон Б 67
- Трипсин 247, 460
- Туман 613
- Тургор 124
- Ультрамiкроскопія 637
- Ультрамiкроаналіз 287
- Ультрафільтрація 627
- Ультрамiкроелементи 27
- Ультрамiкроаналіз 287
- Уреаза 247
- Фаза дисперсна 603
- Фазові стани ВМС 69
- Фактор
 - еквівалентності 98
 - стеричний 242
- Феритин 238
- Ферменти (ензими) 220, 465
 - активність 467, 475
 - будова 406
 - класифікація 468
 - механізм дії 469
 - номенклатура 467
 - специфічність дії 466
- Ферредоксин 237, 246
- Ферум 233–239, 292, 252
- Фіксанал 318
- Фіксація азоту 265
- Фітин 68, 272
- Флуктуація 609
- Флуор 183, 276,
- Флюороз 276
- Формули
 - електронні 38
 - електронно-графічні 40
- Фосфатцементи 272
- Фосфор 268
- Фотосинтез 407
- Фотофорез 736
- Фулерен 71
- Хелати 66
- Хелатотерапія 68
- Хемосорбція 577
- Хімотрипсин 460
- Хіміотерапія 281
- Хімія аналітична 284
- Хімія біонеорганічна 29
- Хлор 273

- Хром 247
- Хвороба(и)
- базедова 275
 - Вільямса 240
 - ендемічні 246, 278
- Хроматографія 594
- Церулоплазмін 239
- Цинк 240, 252, 298
- Цистеїн 268
- Ціанокобаламін 226
- Цитохроми 236, 259, 261
- Цитохромоксидази 484
- Частка
- масова 95
 - мольна 96
 - об'ємна 96
- Число
- захисне 672
 - координаційне 50
- Швидкість
- набрякання 701
 - хімічної реакції 422
- Шар
- адсорбційний 616
 - дифузний 616
 - поверхневий 569
 - подвійний електричний (ПЕШ) 506
- Явища електрокінетичні
- другого роду 647
 - першого роду 647
- Ядро атома 32

Значення деяких фундаментальних сталих

Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг	Стала Больцмана	$k = RN_A^{-1}$	$1,380066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
Електрична стала	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф·м ⁻¹	Стала Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Елементарний заряд	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл	Універсальна газова стала	R	$8,31441$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Маса електрона	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг	Стала Авогадро	N_A	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Молярний об'єм ідеального газу	$V_0 = RT_0/p_0$	$22,4138$ л·моль ⁻¹	Стала Фарадея	F	$96484,56$ Кл·моль ⁻¹
Нормальна атмосфера	p	101325 Па	Швидкість світла у вакуумі	c	$2,99792 \cdot 10^8$ м·с ⁻¹

Множники і префікси для утворення десяткових кратних і дільних одиниць

мега	М	10^6	санті	с	10^{-2}
кіло	к	10^3	мілі	м	10^{-3}
гекто	г	10^2	мікро	мк	10^{-6}
деці	д	10^{-1}	нано	н	10^{-9}

Знаки деяких математичних дій

a , поділене на b	$\frac{a}{b}$; a/b ; ab^{-1}	корінь n -ого ступеня з a	$\sqrt[n]{a}$; $a^{1/n}$
абсолютна величина	$ a $	натуральний логарифм a	$\ln a$
модуль числа a в ступені n	a^n	границя	\lim
знак добутку	\prod	границя $f(x)$ при x , що прямує до a	$\lim_{x \rightarrow a} f(x)$
знак суми	\sum	відсоток	%
десятковий логарифм a	$\lg a$	середнє значення a	$\langle a \rangle$; \bar{a}
корінь квадратний з a	\sqrt{a} ; $a^{1/2}$	експонента a	$\exp a$, e^a