

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ



А. Г. Каплаушенко, А. І. Авраменко, Ю. Г. Самелюк,
О. Р. Пряхін, Б. О. Варинський, Д. В. Довбня

МЕДИЧНА ХІМІЯ

Підручник для студентів медичних факультетів

Запоріжжя

2025

УДК 54(075.8)

М 42

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ
та рекомендовано для використання в освітньому процесі
(протокол № 1 від «01» вересня 2025 р.)*

Автори: Каплаушенко А. Г., Авраменко А. І., Самелюк Ю. Г., Пряхін О. Р.,
Варинський Б. О., Довбня Д. В.

Рецензенти:

І. В. Драпак - завідувачка кафедри загальної, біонеорганічної, фізикоїдної хімії Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького, д-р фарм. наук, професор.

Л. С. Логойда - завідувачка кафедри фармацевтичної хімії Тернопільського національного медичного університету, д-р фарм. наук, професор.

М42 **Медична хімія:** підручник для студентів медичних факультетів / А. Г. Каплаушенко, А. І. Авраменко, Ю. Г. Самелюк [та ін.]; за ред. проф. А. Г. Каплаушенка – Львів: Видавець ФОП Марченко Т. В., 2025. - 275 с.
ISBN 978-617-8194-74-1

Підручник складено відповідно до програми з медичної хімії для проведення занять зі студентами медичних факультетів, спеціальностей І2 «Медицина», І3 «Педіатрія», І1 «Стоматологія», І6 «Технології медичної діагностики та лікування». Підручник побудовано виходячи із загальних тем медичної хімії. Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни «Медична хімія».

ISBN 978-617-8194-74-1

УДК 54(075.8)

©Колектив авторів, 2025.

© Видавець ФОП Марченко Т. В., 2025.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	8
ТЕМА 1. РОЗЧИНИ. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ	9
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ.....	9
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ.....	9
Розчини й їх класифікація.....	9
Фізична і хімічна теорія розчинів; теплові явища при розчиненні.....	11
Концентрація розчинів.....	14
Електролітична дисоціація.....	16
Гідроліз солей.....	20
Колігативні властивості розчинів.....	22
Роль осмосу у біологічних системах. Властивості напівпроникних мембран.....	26
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	28
ТЕМА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА БУФЕРНІ СИСТЕМИ	29
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ.....	29
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ.....	30
Теорія розчинів слабких електролітів.....	32
Теорія розчинів сильних електролітів.....	33
Електролітична теорія кислот і основ.....	35
Електронна теорія.....	35
Протолітична теорія.....	36
Іонний добуток води.....	37
Водневий показник.....	37
Розрахунок рН розчинів сильних і слабких електролітів.....	38
Роль іонів водню у біологічних процесах.....	39
Визначення водневого показника.....	39
Буферні розчини.....	40
Класифікація буферних розчинів.....	41
Механізм дії буферних систем.....	43
Буферна ємність.....	44
Буферні системи організму.....	45
Застосування знань з теми в медичній практиці.....	51
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	52
ТЕМА 3. ЕЛЕКТРОХІМІЯ	53
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ.....	53
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ.....	54
Електропровідність розчинів електролітів.....	54

Питома електропровідність.....	56
Еквівалентна електропровідність розчинів	59
Кондуктометричний метод аналізу	60
Електродні потенціали та електрорушійна сила.....	65
Гальванічні елементи.....	67
Рівняння Нернста	69
Класифікація електродів.....	71
Електрохімічні методи аналізу	79
Окисно-відновні потенціали в біологічних системах.....	85
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	93
ТЕМА 4. БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ	95
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ	95
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ	96
Класифікація біогенних елементів	96
Біологічна роль деяких <i>s</i> -елементів	99
Біологічна роль деяких <i>p</i> -елементів	108
Біологічна роль деяких <i>d</i> -елементів	118
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	126
ТЕМА 5. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ	127
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ	127
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ	128
Перші відомості про комплекси і методи їх вивчення	128
Координаційна теорія Вернера	129
Координаційне число.....	133
Внутрішня і зовнішня сфери комплексної сполуки	134
Багатоядерні комплекси	135
Типи комплексних сполук.....	136
Стійкість комплексних сполук в розчині	142
Біологічна роль і застосування в медицині	147
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	149
ТЕМА 6. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА І БІОЕНЕРГЕТИКА ...	150
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ	150
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ	152
Основні поняття термодинаміки	152
Робота в термодинамічних процесах. Нульовий закон термодинаміки	153
Перший закон термодинаміки	154
Термохімія	155
Закони термохімії. Наслідки із закону Гесса.....	156
Залежність теплового ефекту реакції від температури	158

Другий закон термодинаміки.....	159
Третій закон термодинаміки	163
Термодинамічні потенціали. Критерії рівноваги та спрямованості процесів в закритій системі.....	164
Термодинаміка хімічної рівноваги. Хімічний потенціал.....	166
Хімічна рівновага. Константа рівноваги	167
Залежність константи рівноваги від температури.....	169
Принцип Ле-Шательє	169
Термодинаміка відкритих систем.....	170
Біоенергетика.....	171
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	175
ТЕМА 7. ХІМІЧНА КІНЕТИКА.....	177
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ.....	177
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ	178
Швидкість хімічної реакції	180
Фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції	181
Закон діючих мас	182
Константа швидкості хімічної реакції	183
Молекулярність елементарних реакцій	183
Порядок реакцій.....	184
Методи визначення порядку реакції	186
Залежність швидкості реакції від температури. Коефіцієнти Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.....	188
Каталіз. Ферментативний каталіз.....	191
Фотохімічні реакції.....	193
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	194
ТЕМА 8. ФІЗИКОХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. ОСНОВИ АДСОРБЦІЙНОЇ ТЕРАПІЇ.....	195
МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ.....	195
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ.....	195
Поверхневі явища. Основні поняття	195
Структура і класи поверхнево-активних речовин	199
Адсорбція.....	201
Адсорбція на межі поділу рідина-газ. Рівняння Гіббса.....	201
Орієнтація молекул ПАР в поверхневому шарі. Структура біологічних мембран	204
Мономолекулярна теорія адсорбції. Рівняння Ленгмюра.....	207
Адсорбція на межі розподілу тверде тіло-газ	209
Адсорбція на межі розподілу тверде тіло-розчин.....	209
Адсорбція неелектролітів та слабких електролітів.....	210

Адсорбція сильних електролітів.....	211
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	214
ТЕМА 9. ФІЗИКО–ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	216
МЕДИКО–БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ	216
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ	216
Визначення колоїдної хімії як науки. Її значення для медицини.....	216
Ознаки об’єктів колоїдної хімії	217
Класифікація колоїдних систем.....	218
Основні методи одержання колоїдних систем і будова міцели	219
Методи фізичної конденсації.....	220
Методи хімічної конденсації	220
Методи диспергування	223
Метод пептизації.....	224
Очищення золів	225
Корпускулярно-кінетичні властивості дисперсних систем	226
Осмотичні властивості колоїдних розчинів	229
Седиментація в дисперсних системах.....	230
Особливості оптичних властивостей колоїдних систем	232
Електричний заряд і електрокінетичні властивості дисперсних систем.....	236
Електрокінетичний потенціал.....	237
Електрокінетичні властивості дисперсних систем	238
Фактори стійкості і коагуляція колоїдних систем.	241
Колоїдний захист	241
Швидкість коагуляції.....	243
Застосування знань колоїдної хімії в медицині	245
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	246
ТЕМА 10. РОЗЧИНИ ВМС	247
МЕДИКО–БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ.....	247
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ	248
Сучасна уява про розчини ВМС	248
Класифікація розчинів ВМС	248
Набрякання ВМС	251
Властивості розчинів ВМС	253
Реологічні властивості розчинів ВМС	255
Оптичні властивості розчинів ВМС.....	256
Молекулярно-кінетичні властивості розчинів ВМС	257
Поліелектроліти. Мембранна рівновага Доннана.....	257
Застосування розчинів ВМС	261

Органічні синтетичні ВМС	265
Фазові і фізичні стани полімерів	266
Процеси, що відбуваються в розчинах ВМС під впливом зовнішніх факторів	267
Визначення молекулярної маси полімерів	271
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	273

ПЕРЕДМОВА

Курс «Медичної хімії» вивчається студентами медичних факультетів на першому курсі. Співробітниками кафедри фізколоїдної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету підготовлено підручник, в якому повноцінно та в доступній формі викладено теоретичний матеріал. Розподіл матеріалу відповідає навчальній програмі та тематичному плану лекцій і практичних занять. В даний посібник входять теми: «Вчення про розчини. Колігативні властивості розчинів», «Кисотно-основні рівноваги. Буферні системи», «Електрохімія», «Біогенні елементи», «Комплексні сполуки», «Хімічна термодинаміка і біоенергетика», «Хімічна кінетика, біокаталіз», «Фізико-хімія поверхневих явищ. Основи адсорбційної терапії», «Фізико-хімічні властивості дисперсних систем», «Розчини високомолекулярних сполук».

Матеріал кожної теми викладений таким чином, що спочатку наведена теоретична частина, в якій відображені питання медико-біологічного значення, а також зв'язки з іншими дисциплінами: біологічною хімією, нормальною фізіологією, патофізіологією та іншими. Пропоновані ситуаційні задачі дають можливість закріпити теоретичний матеріал та навчити студентів використовувати ці знання на практиці.

Досвід викладання медичної хімії демонструє, що не завжди вдається узгодити порядок реалізації лабораторних робіт з послідовністю викладення лекційного курсу і студенти повинні самостійно готуватися до виконання практичного завдання. Тому теоретична частина закладає необхідний об'єм знань для свідомого виконання експериментальних робіт. Підвищення рівня семінарських і лабораторних робіт досягається використанням таких форм занять, котрі розкриваючи та закріплюючи теоретичні знання, навчають науковому мисленню, розвивають творчу ініціативу, прививають навички поводження з приладами, хімічними речовинами та посудом.

Студент повинен знати теоретичне обґрунтування і цілеспрямованість експерименту та вміти аналізувати отриманні результати. При складанні підручника автори керувалися тим, що визначення цілей та задач лабораторних робіт і семінарських занять наблизить постановку навчального процесу до реальних наукових досліджень.

Тема 1. РОЗЧИНИ. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ



Хід розвитку будь-якої науки складається з двох різних періодів: спочатку всі наукові дослідження мають описовий характер чи характер систематики; потім вони набувають раціонального чи філософського характеру.

Якоб Гендрік Вант-Гофф

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Розчини й сам процес розчинення мають велике значення в природі, в нашому житті, в науці і техніці. Найчастіше ми маємо справу не з чистими речовинами, а з сумішами або розчинами. Вода морів, річок, озер, ґрунтові води, питна вода - це розчини. Повітря - це розчин газів. Більшість мінералів - тверді розчини. Соки рослин, напої - це розчини. Засвоєння їжі пов'язане з розчиненням поживних речовин. Розчинами є кров, лімфа, ліки, лаки, фарби. Розчини використовуються в промисловості: текстильній, металообробній, фармацевтичній, парфумерно-косметичній, при виробництві пластмас, синтетичних волокон, мила та ін.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Розчини й їх класифікація

Розчинами називають гомогенні системи, в яких одна речовина розподілена в середовищі іншої (інших) речовин. Розчини складаються з розчинника і розчиненої речовини (речовин). Ці поняття умовні. Якщо однією зі складових розчинів речовин є рідина, а іншими - гази або тверді речовини, то розчинником зазвичай вважають рідину. В інших випадках розчинником вважають той компонент, якого більше. За наявності в системі води або спирту етилового, саме вони приймаються за розчинники.

Газоподібні, рідкі та тверді розчини. Залежно від агрегатного стану розчинника розрізняють газоподібні, рідкі та тверді розчини. Газоподібним розчином є, наприклад, повітря і інші суміші газів. Морська вода - найбільш поширений рідкий розчин різних солей і газів у воді. До твердих розчинів належить багато металевих сплавів.

Істинні і колоїдні розчини. За ступенем дисперсності розрізняють істинні і колоїдні розчини (колоїдні системи). При утворенні істинних розчинів розчинена речовина знаходиться у розчиннику у вигляді атомів, молекул або іонів. Розмір частинок в таких розчинах дорівнює 10^{-9} - 10^{-10} м. Колоїдні розчини відносяться до гетерогенних систем, в яких частинки однієї речовини (дисперсна фаза) рівномірно розподілені в іншій (дисперсійне середовище). Розмір частинок в дисперсних системах знаходиться в межах від 10^{-8} м до 10^{-3} і більше м. Варто зазначити, що вданому розділі ми будемо розглядати властивості істинних розчинів, мова про дисперсні системи піде в 9-му розділі даного підручника.

Ненасичені, насичені і пересичені розчини. Процес розчинення пов'язаний з дифузією, тобто з мимовільним розподілом часток однієї речовини між частинками іншої. Так, процес розчинення твердих речовин, що мають іонну будову, в рідинах можна представити таким чином: під впливом розчинника руйнується кристалічна решітка твердої речовини, а іони розподіляються рівномірно по всьому об'єму розчинника. Розчин залишиться ненасиченим до тих пір, поки в нього може переходити ще певна кількість речовини.

Розчин, в якому речовина при даній температурі (та/або тиску для газоподібних речовин) більше не розчиняється, тобто розчин, що знаходиться в стані рівноваги з твердою фазою розчиненої речовини, за даної температури, називається *насиченим*. Розчинність даної речовини дорівнює його концентрації в насиченому розчині. При строго визначених умовах (температура, розчинник) розчинність є величиною постійною.

Якщо розчинність речовини збільшується з ростом температури, то охолоджуючи насичений при більш високій температурі розчин, можна отримати *пересичений* розчин, тобто такий розчин, концентрація речовини в якому вище концентрації насиченого розчину (при даних температурі і тиску). Пересичені розчини дуже нестійкі. Легке струшування ємності або введення в розчин навіть мікрокристалів речовини, що знаходиться в розчині, викликає кристалізацію надлишку розчиненої речовини, і розчин стає насиченим.

Розбавлені і концентровані розчини Не варто плутати ненасичений і насичений розчини з розведеним і концентрованим. Поняття розведений, або розбавлений і концентрований розчини - відносні і між ними не можна провести чіткої межі. Вони визначають співвідношення між кількостями розчиненої речовини і розчинника. У загальному випадку, розбавлені розчини - це розчини, які містять невеликі кількості розчиненої речовини в порівнянні з кількістю розчинника, концентровані - з великим вмістом розчиненої речовини.

Наприклад, якщо при 20°C розчинити в 100 г води 25 г NaCl, то отриманий розчин буде концентрованим, але ненасиченим, оскільки розчинність хлориду натрію при 20°C становить 36 г в 100 г води. Максимальна маса AgI, яка розчиняється при 20°C в 100 г H₂O дорівнює $1,3 \cdot 10^{-7}$ г. Отриманий за цих умов розчин AgI буде насиченим, але дуже розбавленим.

Фізична і хімічна теорія розчинів; теплові явища при розчиненні

Фізична теорія розчинів була запропонована В. Оствальдом (Німеччина) і С. Арреніусом (Швеція). Відповідно до цієї теорії частинки розчинника і розчиненої речовини (молекули, іони) рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчину внаслідок процесів дифузії. При цьому між розчинником і розчиненою речовиною відсутня хімічна взаємодія.

Хімічна теорія говорить, що між молекулами речовини, що розчиняється і розчинником відбувається хімічна взаємодія з утворенням нестійких сполук (сольватів) розчиненої речовини з розчинником які перетворюються одна в одну.

Відповідно до **сучасної теорії** в розчині можуть існувати не тільки частинки розчиненої речовини і розчинника, а й продукти фізико-хімічної взаємодії розчиненої речовини з розчинником - сольвати. *Сольвати* - це нестійкі сполуки змінного складу. Якщо розчинником є вода, їх називають *гідратами*. Сольвати (гідрати) утворюються за рахунок іон-дипольної, донорно-акцепторної взаємодій, утворення водневих зв'язків та ін. Наприклад, при розчиненні NaCl у воді між іонами Na⁺, Cl⁻ і молекулами розчинника виникає іон-дипольна взаємодія. Утворення гідратів аміаку при його розчиненні в воді відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків. Гідратна вода іноді настільки міцно зв'язується з розчиненою речовиною, що виділяється разом з нею з розчину. Кристалічні речовини, що містять молекули води, називаються *кристалогідратами*, а вода, що входить до складу таких кристалів, називається *кристалізаційною*. Прикладами кристалогідратів є мідний купорос CuSO₄·5H₂O, алюмокалієві галуни KAl(SO₄)₂·12H₂O. Варто додати, що при розчиненні ацетону у воді виникнення сольватів відбувається за рахунок диполь-дипольної взаємодії.

Теплові ефекти при розчиненні. В результаті зміни структури речовин при переході їх з індивідуального стану в розчин, а також в результаті взаємодій, що відбуваються, змінюються властивості системи. На це вказують, зокрема, теплові ефекти розчинення. При розчиненні відбуваються два процеси: руйнування структури речовини, що розчиняється і взаємодія молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника. Як було зазначено вище, взаємодія розчиненої речовини з розчинником називається *сольватацією*. На

руйнування структури речовини, що розчиняється витрачається енергія (у вигляді теплоти – ендотермічний процес), а взаємодія частинок розчиненої речовини з частинками розчинника (сольватація) - процес екзотермічний (відбувається з виділенням теплоти). Таким чином, процес розчинення може бути екзотермічним або ендотермічним, в залежності від співвідношення цих теплових ефектів. Наприклад, при розчиненні сірчаної кислоти спостерігається сильне розігрівання розчину (екзотермічний процес), тобто виділення теплоти, а при розчиненні нітрату калію - сильне охолодження розчину (ендотермічний процес).

Розчинність і її залежність від природи речовин. Розчинність - найбільш вивчена властивість розчинів. На думку авторів на розчинність речовин впливає наявність та характер атомів хімічних елементів з точки зору їх здатності притягувати спільні електронні пари (електронну густину) хімічного зв'язку (електронегативність або електропозитивність). Розчинність речовин в різних розчинниках коливається в широких межах. У табл. 1.1 приведена розчинність деяких речовин у воді, а в табл. 1.2 - розчинність йодиду калію в різних розчинниках.

Таблиця 1.1

Розчинність деяких речовин у воді при 20°C

Речовина	Розчинність, г на 100 г H ₂ O	Речовина	Розчинність, г на 100 г H ₂ O
NH ₄ NO ₃	177	H ₃ BO ₃	6
NaCl	36	CaCO ₃	0,0006
NaHCO ₃	10	AgI	0,0000002

Таблиця 1.2

Розчинність йодиду калію в різних розчинниках при 20°C

Розчинник	Розчинність, % (мас.)	Розчинник	Розчинність, % (мас.)
Аміак (рідк.)	64	Ацетон	1,3
Вода	59	Бутанол	0,2
Метанол	15	Нітробензол	0,0002

Розчинність залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, а також від зовнішніх умов (температури, тиску). У використовуваних в даний час довідкових таблицях пропонується поділяти речовини на добре розчинні, малорозчинні і нерозчинні. Такий поділ є не зовсім повним, оскільки абсолютно нерозчинних речовин немає. Навіть срібло і золото розчинні у воді,

проте їх розчинність вкрай незначна. Тому в даному підручнику ми будемо використовувати лише дві категорії речовин: добре розчинні і малорозчинні. Врешті-решт не застосовується для інтерпретації розчинності поняття «легко» і «важко» розчинний, оскільки ці терміни характеризують кінетику процесу розчинення, а не його термодинаміку.

Залежність розчинності від природи розчиненої речовини і розчинника. Зараз немає теорії, за допомогою якої можна було б не тільки вирахувати, але навіть і передбачати розчинність. Це пояснюється відсутністю загальної теорії розчинів.

Розчинність твердих речовин в рідинах залежить від типу зв'язку в їх кристалічних решітках. Наприклад, речовини з атомними кристалічними решітками (вуглець, алмаз та ін.) мало розчинні у воді. Речовини з іонними кристалічними ґратками, як правило, добре розчинні у воді. Це корелюється зі сказаним вище про вплив електронегативності та/або електропозитивності атомів на розчинність.

Правило, встановлене з багатовікового досвіду дослідження розчинності говорить: «Подібне добре розчиняється в подібному». Речовини з іонним або полярним типом зв'язку добре розчиняються в полярних розчинниках. Наприклад, солі, кислоти, спирти добре розчинні у воді. У той же час неполярні речовини, як правило, добре розчиняються в неполярних розчинниках.

Для неорганічних солей характерна різна розчинність у воді. Так, більшість солей лужних металів і амонію добре розчинні у воді. Добре розчинні нітрати, нітроти та галогеніди (крім галогенідів срібла, ртуті, свинцю і талію) і сульфати (крім сульфатів лужноземельних металів, срібла і свинцю). Для перехідних металів характерна невелика розчинність їх сульфідів, фосфатів, карбонатів і деяких інших солей.

Розчинність газів в рідинах також залежить від їх природи. Наприклад, в 100 об'ємах води при 20°C розчиняється 2 об'єми водню, 3 об'єми кисню. У тих же умовах в 1 об'ємі H₂O розчиняється 700 об'ємів аміаку. Таку велику розчинність NH₃ можна пояснити його хімічною взаємодією з водою.

Вплив температури на розчинність газів, твердих речовин і рідин. При розчиненні газів у воді внаслідок гідратації молекул газу, що розчиняється виділяється теплота. Тому відповідно до принципу Ле Шательє при підвищенні температури розчинність газів знижується.

Температура по-різному впливає на розчинність твердих речовин у воді. У більшості випадків розчинність твердих речовин зростає з підвищенням температури. Наприклад, розчинність нітрату натрію NaNO₃ і нітрату калію KNO₃ при нагріванні збільшується (процес розчинення протікає з поглинанням теплоти). Розчинність NaCl при збільшенні температури зростає незначно, що

пов'язано з майже нульовим тепловим ефектом розчинення даної солі. Розчинність гашеного вапна у воді з підвищенням температури зменшується, оскільки ентальпія гідратації переважає над величиною ΔH руйнування кристалічної решітки цієї сполуки, тобто процес розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є екзотермічним.

У більшості випадків взаємна розчинність рідин також зростає з підвищенням температури.

Вплив тиску на розчинність газів, твердих речовин і рідин. На розчинність твердих і рідких речовин в рідинах тиск практично не впливає, так як зміна об'єму при розчиненні є незначною. При розчиненні газоподібних речовин в рідині відбувається зменшення об'єму системи, тому підвищення тиску призводить до збільшення розчинності газів. У загальному вигляді залежність розчинності газів від тиску підпорядковується закону У. Генрі (Англія, 1803 г.): розчинність газу при постійній температурі прямо пропорційна його тиску над рідиною.

Закон Генрі справедливий лише при невеликих тисках для газів, розчинність яких порівняно невелика і за умови відсутності хімічної взаємодії між молекулами газу, що розчиняється, і розчинником.

Вплив сторонніх речовин на розчинність. За присутності у воді інших речовин (солей, кислот і лугів) розчинність газів зменшується. Розчинність газоподібного хлору в насиченому водному розчині NaCl в 10 разів менше, ніж в чистій воді.

Ефект зниження розчинності в присутності солей називається висолюванням. Зниження розчинності обумовлено гідратацією солей, що викликає зменшення числа вільних молекул води. Молекули води, зв'язані з іонами електроліту, вже не є розчинником для інших речовин. Даний аспект буде висвітлюватись в розділі 10, при обговоренні фізико-хімічних основ розчинів високомолекулярних сполук.

Концентрація розчинів

Існують різні способи числового вираження складу розчинів: масова частка розчиненої речовини, молярність, моляльність, титр та ін.

Масова частка – це відношення маси розчиненої речовини m до маси всього розчину. Для бінарного розчину, що складається з розчиненої речовини і розчинника:

$$W = \frac{m_{p-ни}}{m_{p-ну}},$$

де: W – масова частка розчиненої речовини, $m_{p-ни}$ – маса розчиненої речовини, $m_{p-ну}$ – маса розчину.

Масову частку виражають в частках від одиниці або у відсотках. Наприклад, $W = 0,5$ або $W = 50\%$.

Варто пам'ятати, що маса є адитивною функцією (маса цілого дорівнює сумі мас складових). Об'єм розчину не завжди підпорядковується цьому правилу. За наведеним правилом можна також обрахувати об'ємну частку розчиненої речовини або розчинника.

Мольна частка розчиненої речовини – безрозмірна величина, що дорівнює відношенню кількості (молів) розчиненої речовини n до загальної кількості (молів) розчиненої речовини n і розчинника n' :

$$W_m = \frac{n_{p-ни}}{\sum n_{p-н}},$$

де: W_m – мольна частка розчиненої речовини (або розчинника), $n_{p-ни}$ – кількість розчиненої речовини (або розчинника), моль; $\sum n_{p-н}$ – сума кількостей речовин в розчині, моль. Мольний відсоток є відповідною часткою, помноженою на 100.

Молярна концентрація або молярність – це кількість розчиненої речовини в 1 літрі розчину:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV},$$

де: C_M – молярна концентрація розчиненої речовини, моль / л; n – кількість розчиненої речовини, моль; V – об'єм розчину, л; m – маса розчиненої речовини, г, M – молярна маса розчиненої речовини, г / моль.

Молярна концентрація позначається числом і буквою «М», наприклад розчин калію гідроксиду з молярністю 3 моль / л позначається як 3М КОН. Якщо в 1 л розчину міститься 0,1 моль речовини, то він називається децимолярним, 0,01 моль - сантимольним, 0,001 моль – мілімолярним...

Відповідно до даного визначення можна обрахувати молярну концентрацію еквіваленту.

Моляльна концентрація або моляльність – це кількість розчиненої речовини, що відповідає 1 кг розчинника:

$$C_m = \frac{n}{m_{(p-ка)}} = \frac{m_{(p-ни)}}{M \cdot m_{(p-ка)'}}$$

де: C_m – моляльна концентрація розчиненої речовини, моль / кг;
 n – кількість розчиненої речовини, моль; $m_{(p-ка)}$ – маса розчинника, кг;
 $m_{(p-ни)}$ – маса розчиненої речовини, г, M – молярна маса розчиненої речовини, г / моль.

Титр – це число грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину, тобто:

$$T = \frac{m_{(p-ни)}}{V_{(p-ну)'}}$$

де: T – титр розчиненої речовини, г / мл; $m_{(p-ни)}$ – маса розчиненої речовини, г; $V_{(p-ну)}$ – об'єм розчину, мл.

Електролітична дисоціація

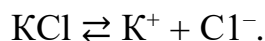
Речовини, молекули яких в розчинах або розплавах повністю або частково розпадаються на іони, називаються *електролітами*. Розчини й розплави електролітів проводять електричний струм (є провідниками другого роду), в даному випадку носіями електричного заряду виступають іони.

Речовини, молекули яких в розчинах або розплавах на іони не розпадаються і електричний струм не проводять, називаються *неелектролітами*.

До електролітів відносяться більшість неорганічних кислот, основ і майже всі солі, до неелектролітів - багато органічних сполук, наприклад, спирти, ефіри, вуглеводи та ін.

У 1887 р шведський вчений С. Арреніус висунув гіпотезу електролітичної дисоціації, згідно з якою при розчиненні електролітів у воді відбувається їх розпад на позитивно і негативно заряджені іони.

Дисоціація - оборотний процес: паралельно з дисоціацією протікає зворотний процес з'єднання іонів (асоціація). Тому при написанні рівнянь реакції дисоціації електролітів, особливо в концентрованих розчинах або розчинах слабких електролітів, ставлять знак оборотності. Наприклад, дисоціацію хлориду калію в концентрованому розчині варто записувати у вигляді:



Розглянемо механізм електролітичної дисоціації. Найлегше в полярних розчинниках дисоціюють речовини з іонним типом зв'язку (і знову згадуємо про електронегативність та/або електропозитивність). При їх розчиненні,

наприклад, у воді полярні молекули H_2O притягуються своїми позитивними полюсами до аніонів, а негативними полюсами - до катіонів. В результаті зв'язок між іонами слабшає, і електроліт розпадається на гідратовані іони, тобто іони, зв'язані з молекулами води (за рахунок іон-дипольної взаємодії). Аналогічним чином дисоціюють електроліти, утворені молекулами з ковалентним полярним зв'язком (HCl , HBr , H_2S).

Таким чином, гідратація (сольватація) іонів є основною причиною дисоціації. В даний час загальноприйнятним є вважати, що у водному розчині більшість іонів гідратовані. Наприклад, іон водню H^+ утворює гідрат складу H_3O^+ , який називається іоном гідроксонію. Крім H_3O^+ , згідно з останніми дослідженнями, в розчині є також іони H_5O_2^+ ($\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$), H_7O_3^+ ($\text{H}_3\text{O}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і H_9O_4^+ ($\text{H}_3\text{O}^+\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). При складанні рівнянь процесів дисоціації і написанні рівнянь хімічних реакцій в іонній формі для спрощення запису іон гідроксонію H_3O^+ зазвичай замінюють на негідратований іон H^+ . Варто, однак, пам'ятати, що ця заміна є умовною, оскільки у водних розчинах протон не може існувати самостійно, тому що практично миттєво протікає реакція:



Оскільки не встановлено точне число молекул води, зв'язаних з гідратованими іонами, при написанні рівнянь реакції дисоціації використовуються символи негідратованих іонів:



Ступінь дисоціації; асоційовані та неасоційовані електроліти.

Кількісною характеристикою дисоціації електроліту на іони в розчині є ступінь дисоціації. Ступінь дисоціації α - це відношення числа молекул речовини, що розпалися на іони N' до загального числа молекул речовини N :

$$\alpha = N' / N$$

Ступінь дисоціації виражають у відсотках або в частках одиниці. Якщо $\alpha = 0$, то дисоціація відсутня, а якщо $\alpha = 1$, то молекули електроліту повністю розпадаються на іони. Відповідно до сучасних уявлень теорії розчинів електроліти діляться на дві групи: асоційовані (слабкі) і неасоційовані (сильні).

Для неасоційованих (сильних) електролітів в розведених розчинах α дорівнює або наближається до 1 (100%), тобто в розчинах вони існують виключно у вигляді гідратованих іонів.

Асоційовані електроліти можна умовно розділити на такі групи: *слабкі електроліти*, існують в розчинах зазвичай у вигляді недисоційованих молекул; ступінь їх дисоціації є незначною; *іонні асоціати* утворюються в розчинах в результаті електростатичної взаємодії іонів; як вище вже зазначалося, асоціація існує в концентрованих розчинах добре дисоціюючих електролітів; прикладами асоціатів є іонні пари (K^+Cl^- , CaCl^+), іонні трійники (K_2Cl^+ , KCl_2^-) і іонні

квадруполі (K_2Cl_2 , KCl_3^{2-} , $K_3Cl_2^+$); іонні і молекулярні комплекси (або координаційні сполуки, мова про які піде в п'ятому розділі даного підручника), (наприклад, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(CN_6)]^{3-}$) які незначною мірою дисоціюють у воді.

Характер дисоціації електроліту залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, концентрації розчину, температури. Ілюстрацією цього положення може бути зміна властивостей хлориду натрію в різних розчинниках, табл. 1.3.

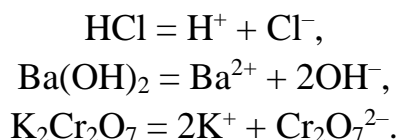
Таблиця 1.3

Властивості хлориду натрію у воді та в бензолі при різних концентраціях і температурі 25°C

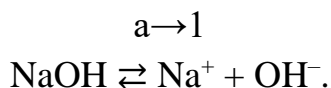
Концентрація електроліту, С, моль/л	Розчинник	Тип електроліту
0,001	Вода	Неасоційований (сильний)
3,0	Вода	Іонний асоціат
0,00001	Бензол	Слабкий

До сильних електролітів у водних розчинах відносяться більшість солей, луги, мінеральні кислоти (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ та ін.). До слабких електролітів належать майже всі органічні кислоти, деякі неорганічні кислоти, наприклад, H_2S , HCN , H_2CO_3 , $HClO$ і вода.

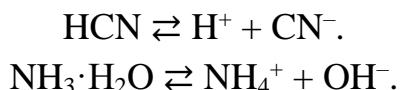
Дисоціація сильних і слабких електролітів. Рівняння дисоціації сильних електролітів в розбавлених водних розчинах можна представити таким чином:



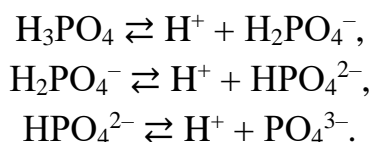
Між правою і лівою частинами рівняння реакції дисоціації сильного електроліту можна поставити і знак оборотності, але тоді вказується, що $a \rightarrow 1$. Наприклад:



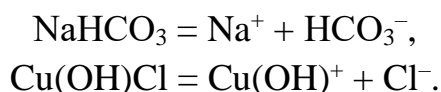
Процес дисоціації асоційованих електролітів оборотний, тому в рівняння їх дисоціації необхідно обов'язково поставити знак оборотності:



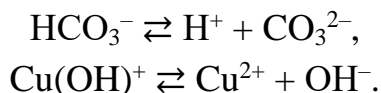
Дисоціація асоційованих багатоосновних кислот відбувається ступінчасто:



Дисоціація кислих солей утворених слабкими кислотами і основних солей, утворених сильними кислотами в розведених розчинах відбувається наступним чином. Перший етап характеризується ступенем дисоціації, близьким до одиниці:



Ступінь дисоціації для другого етапу набагато менше одиниці:



Очевидно, що зі збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації асоційованого електроліту зменшується.

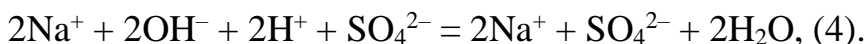
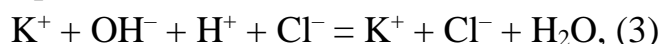
Реакції іонного обміну в розчинах. Відповідно до теорії електролітичної дисоціації всі реакції у водних розчинах електролітів відбуваються не між молекулами, а між іонами. Для відображення суті таких реакцій використовують так звані іонні рівняння. При складанні іонних рівнянь слід керуватися наступними правилами:

1. Малорозчинні і мало дисоційовані речовини, а також гази записуються в молекулярній формі.
2. Сильні електроліти, практично повністю дисоційовані у водному розчині, записують у вигляді іонів.
3. Сума електричних зарядів у правій і лівій частинах іонного рівняння повинна бути рівною.

Розглянемо ці положення на конкретних прикладах. Напишемо два рівняння реакцій нейтралізації у молекулярній формі:



В іонній формі рівняння (1) і (2) мають такий вигляд:



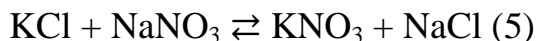
Скоротивши однакові іони в обох частинах рівнянь (3) і (4), перетворимо їх в одне скорочене іонне рівняння взаємодії лугу з кислотою:



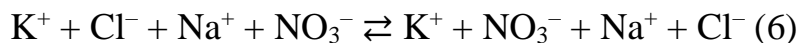
Таким чином, сутність реакції нейтралізації зводиться до взаємодії іонів H^+ та OH^- , у результаті якої утворюється вода (в розділі 6 буде зазначено, що тепловий ефект реакції нейтралізації рівних еквівалентів кислот і основ не залежить від їх природи).

Реакції між іонами у водних розчинах електролітів протікають практично до кінця, якщо у реакції утворюється осад, газ або слабкий електроліт (наприклад, H_2O).

Розглянемо тепер реакцію між розчинами хлориду калію і нітрату натрію:



Оскільки речовини, що утворюються, добре розчинні у воді і не видаляються зі сфери реакції, то реакція є оборотною. Іонне рівняння реакції (5) записується наступним чином:



Згідно теорії електролітичної дисоціації дана реакція не відбувається, оскільки в розчині всі розчинні речовини присутні виключно у вигляді іонів, рівняння (6). Але якщо змішати гарячі насичені розчини KCl і NaNO₃, то випаде осад NaCl. Це пов'язано з тим, що при температурі 30°C і вище, найнижча розчинність серед розглянутих солей спостерігається у хлориду натрія. Таким чином, на практиці слід враховувати, що процеси, зворотні в одних умовах (в разі розбавлених розчинів), стають незворотними при якихось інших умовах (гарячі насичені розчини).

Окремим випадком реакції обміну в розчинах є гідроліз.

Гідроліз солей

Досвід показує, що не тільки кислоти і основи, але і розчини деяких солей мають лужну або кислу реакцію. Зміна реакції середовища відбувається у результаті гідролізу розчиненої речовини.

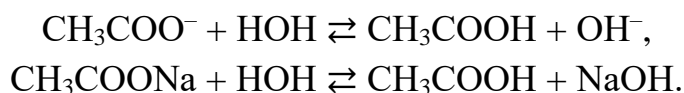
Гідроліз – це обмінна взаємодія розчиненої речовини (наприклад, солі) з водою.

Електролітична дисоціація солей та води є причиною гідролізу. Гідроліз відбувається у тих випадках, коли іони, які утворюються при дисоціації солі, здатні чинити сильну поляризуючу дію на молекули води (катіони) або утворювати з ними водневі зв'язки (аніони), що призводить до утворення малодисоційованих електролітів.

Рівняння гідролізу солей прийнято записувати в іонній і молекулярній формах, при цьому необхідно враховувати правила написання іонних рівнянь реакцій обміну, що розглянуті вище.

Перш ніж приступити до розгляду рівнянь реакцій гідролізу, необхідно відзначити, що *солі, утворені сильною основою і сильною кислотою* (наприклад, NaNO₃, BaCl₂, Na₂SO₄), при розчиненні у воді гідролізу не піддаються. Іони таких солей не утворюють з H₂O слабких електролітів, і розчини цих солей мають нейтральну реакцію.

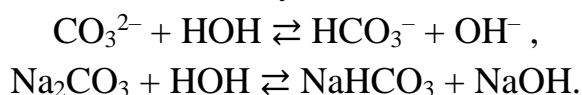
Різні випадки гідролізу солей: солі, утворені сильною основою і слабкою кислотою, наприклад, CH₃COONa, Na₂CO₃, Na₂S, KCN гідролізуються по аніону. Як приклад, розглянемо гідроліз CH₃COONa, що приводить до утворення малодисоційованої оцтової кислоти:



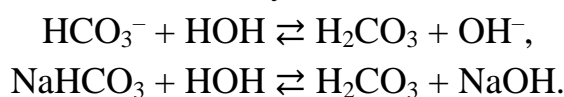
Оскільки у розчині з'являється надлишок гідроксид іонів, то розчин приймає лужну реакцію.

Гідроліз солей багатоосновних кислот протікає ступінчасто, і при цьому утворюються кислі солі, точніше, аніони кислих солей. Наприклад, гідроліз Na_2CO_3 може бути виражений наступними рівняннями:

1 ступінь:

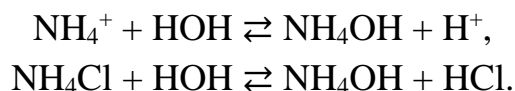


2 ступінь:



У результаті гідролізу за першим ступенем іони OH^- в значній мірі пригнічують другу ступінь гідролізу, у результаті гідроліз за другим ступенем протікає у незначній мірі.

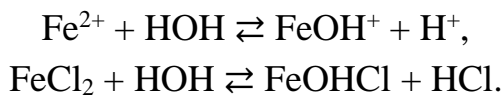
Солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою, наприклад, NH_4Cl , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ гідролізуються по катіону. Прикладом слугує процес



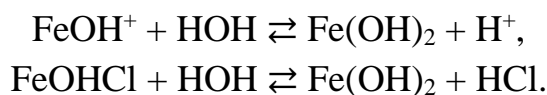
Гідроліз обумовлений утворенням слабого електроліту - NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). У результаті рівновага електролітичної дисоціації води зміщується, і у розчині з'являється надлишок іонів H^+ . Таким чином, розчин NH_4Cl буде проявляти кислу реакцію.

При гідролізі солей, утворених багатоокислотними основами, утворюються основні солі, точніше, катіони основних солей. Розглянемо як приклад гідроліз хлориду заліза (II):

1 ступінь



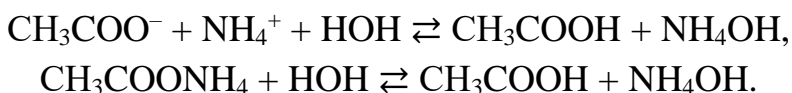
2 ступінь



Гідроліз по другому ступеню протікає незначно у порівнянні з гідролізом за першим ступенем і вміст у розчині продуктів гідролізу за другим ступенем дуже мало.

Солі, утворені слабкою основою і слабкою кислотою, наприклад, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HCOONH_4 , гідролізуються і по катіону, і по аніону.

Наприклад, при розчиненні у воді $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ утворюються малодисоційовані кислота і основа:

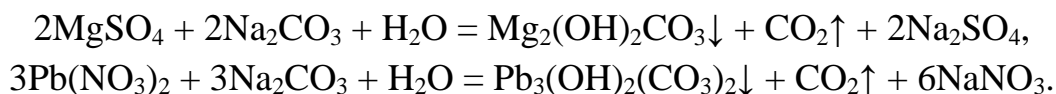


У цьому випадку реакція розчину залежить від сили кислоти та основи, що утворюються у результаті гідролізу. Оскільки у розглянутому прикладі CH_3COOH і NH_4OH приблизно рівні за силою, то розчин солі буде нейтральним.

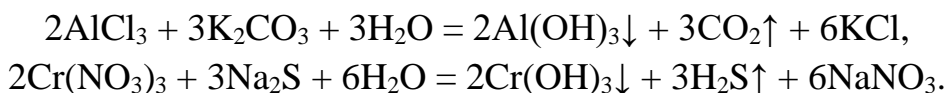
При гідролізі HCOONH_4 реакція розчину буде слабкокислою, оскільки мурашина кислота сильніше оцтової. Гідроліз ряду солей, утворених дуже слабкими основами і слабкими кислотами, наприклад, сульфідів алюмінію, протікає незворотно:



Ряд обмінних реакцій у розчинах супроводжуються гідролізом і протікають незворотно. А) При взаємодії розчинів солей двовалентних металів (крім кальцію, стронцію, барію і заліза) з водними розчинами карбонатів лужних металів у результаті часткового гідролізу в осад випадають основні карбонати:



Б) При змішуванні водних розчинів тривалентних алюмінію, хрому та заліза з водними розчинами карбонатів і сульфідів лужних металів не утворюються карбонати і сульфідів тривалентних металів - протікає їх необоротний гідроліз і в осад випадають гідроксиди:



Колігативні властивості розчинів

Чотири властивості розбавлених розчинів нелеткої речовини у леткому розчиннику традиційно об'єднуються під назвою колігативні властивості. До них відносимо:

1. Зниження тиску пари розчинника над розчином.
2. Підвищення температури кипіння розчину по відношенню до чистого розчинника.
3. Зниження температури замерзання розчину відносно розчинника.
4. Явище осмосу та осмотичного тиску.

Ці властивості називаються колігативними тому, що вони залежать від кількості наявних молекул або іонів розчиненої речовини, а не від природи розчинених частинок. Рівняння, що описують колігативні властивості, виведені з умови, що частинки у розчині не взаємодіють між собою (є *ідеальними*

розчинами), тобто ведуть себе аналогічно ідеальним газам. Строго кажучи, властивостями ідеального розчину не володіє жоден реальний розчин. Але більшість реальних розчинів при малих значеннях концентрацій розчиненої речовини практично поведуться як ідеальні, і рівняння, що описують колігативні властивості, досить точні для більшості розбавлених розчинів.

Залежність колігативних властивостей від природи розчинника виражається у кріоскопічній та ебуліоскопічній константах, індивідуальних для кожного розчинника.

Колігативні властивості відігравали важливу роль для розвитку хімії, оскільки вони дозволяли судити про кількість частинок що містяться у розчиненій речовині, а, отже, про його молекулярну масу і ступінь іонізації в розчині. Колігативні властивості дозволили Арреніусу показати, що у розчині міститься більше частинок, ніж було у наявності молекул розчиненої речовини, а, отже, що молекули розчиненої речовини у розчині розпадаються на іони. У даний час колігативні властивості використовуються головним чином для визначення молекулярних мас невідомих речовин.

Зниження тиску насиченої пари розчинника. Тиск насиченої пари розчинника (тобто пари, яка перебуває у стані рівноваги з рідиною) над чистим розчинником називається тиском або пружністю насиченої пари чистого розчинника. Якщо у деякому розчиннику розчинити нелетку речовину, то рівноважний тиск парів розчинника при цьому знижується, тому що присутність будь якої нелеткої речовини, розчиненої у цьому розчиннику, ускладнює перехід частинок розчинника у парову фазу. Експериментально доведено, що таке зниження тиску парів безпосередньо залежить від кількості розчиненої речовини. У 1887 р Ф. М. Рауль описав кількісні закономірності колігативних властивостей.

Закон Рауля полягає у наступному: тиск насиченої пари розчинника над розчином, що містить нелетку розчинену речовину, є прямо пропорційним мольній частці розчинника в даному розчині:

$$p = p_0 \cdot \chi_{p-k}$$

$$p = p_0 \cdot n_{p-ка} / (n_{p-ни} + n_{p-ка}), \text{ де}$$

де: p – тиск пари розчинника над розчином, Па; p_0 – тиск пари розчинника над чистим розчинником, Па; χ_{p-k} – мольна частка розчинника; $n_{p-ни}$ і $n_{p-ка}$ – відповідно кількість розчиненої речовини і розчинника, моль.

Іноді закону Рауля дають інше формулювання: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$(p_0 - p)/p_0 = \chi_{p-ни}$$

$$(p_0 - p)/p_0 = n_{p-ни}/(n_{p-ни} + n_{p-ка})$$

При цьому приймаємо, що $\chi_{p-ни} + \chi_{p-ка} = 1$

Для розчинів електролітів дане рівняння набуває дещо інший вигляд, в його склад входить ізотонічний коефіцієнт i :

$$p_0 - p = \Delta p$$

$$\Delta p = i \cdot p_0 \cdot \chi_{p-ни}, \text{ де}$$

де: Δp – зміна тиску пари розчинника над розчином у порівнянні з чистим розчинником; $X_{p-ни}$ – мольна частка речовини в розчині; i – ізотонічний коефіцієнт.

Ізотонічний коефіцієнт (або фактор Вант-Гоффа) - це параметр, що не має розмірності та характеризує поведінку будь - якої речовини, що здатна дисоціювати, в розчині. Тобто, ізотонічний коефіцієнт вносить поправку на збільшення кількості часток в розчині в наслідок процесу дисоціації. Даний коефіцієнт також зв'язаний зі ступенем дисоціації і виражається наступним чином:

$$i = 1 + \alpha(n-1)$$

де: n – кількість іонів, що утворюються в наслідок дисоціації однієї молекули електроліту; α – ступінь дисоціації електроліту.

Підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчину у порівнянні з чистим розчинником. Рівноважний тиск парів рідини має тенденцію до збільшення з ростом температури, рідина починає кипіти, при зрівнянні тиску її пари і зовнішнього (атмосферного) тиску. При наявності нелеткої речовини, тиск парів розчину знижується, і розчин буде закипати при більш високій температурі, у порівнянні з температурою кипіння чистого розчинника. Температура замерзання рідини також визначається тією температурою, при якій тиск парів над рідкою і твердою фазами зрівнюються.

Ф. М. Рауль довів, що підвищення температури кипіння, так само як і зниження температури замерзання розведених розчинів нелетких речовин, прямо пропорційно моляльній концентрації розчину і не залежить від природи розчиненої речовини:

$$\Delta T_{кип} = E \cdot m_{p-ни},$$

$$\Delta T_{крист} = K \cdot m_{p-ни}, \text{ де}$$

де: E – ебуліскопічна константа розчинника, K – криоскопічна константа розчинника, $m_{p-ни}$ – моляльність розчиненої речовини у розчині.

Розчини електролітів не підпорядковуються закону Рауля. Але для врахування всіх невідповідностей використовують запропонований Вант-Гоффом ізотонічний коефіцієнт i , що враховує процес дисоціації молекул розчиненої речовини на іони:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot m_{\text{р-ни}}$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = i \cdot K \cdot m_{\text{р-ни}}$$

Осмос. Деякі матеріали мають здатність до напівпроникності, тобто їм властиво пропускати частинки певного виду і не пропускати частинки іншого виду. Так, переміщення молекул розчинника (виходячи до того, що вони, як правило мають менші розміри), через напівпроникну мембрану у розчин з більшою концентрацією (розчиненої речовини) з більш розведеного описує таке явище як *осмос*.

Осмотичний тиск розчину. Уявімо два таких розчини, які розділені напівпроникною мембраною, як показано на малюнку нижче. Розчини прагнуть до вирівнювання концентрацій, тому вода буде проникати в розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, тим самим зменшуючи її концентрацію. Для того, щоб осмос призупинити, необхідно докласти зовнішній тиск до розчину (рис. 1.1). Такий тиск, який потрібно прикласти, називається осмотичним тиском.

Вант-Гофф запропонував наступне визначення: *осмотичний тиск розчину дорівнює такому тиску, який мала би розчинена речовина, якщо б вона за даної температури була в газоподібному стані і займала такий же об'єм, який займає розчин.*

Осмотичний тиск і концентрація розчину дозволяє зв'язати рівняння Вант-Гоффа, яке нагадує рівняння ідеального газу:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \text{ де}$$

де: C – молярна концентрація розчину, моль/л; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К); T – абсолютна температура розчину, К.

Перетворимо рівняння наступним чином:

$$C = n/V = m/(M \cdot V)$$

$$\pi = m \cdot R \cdot T / M \cdot V \text{ чи}$$

$$\pi \cdot V = m \cdot R \cdot T / M$$

Явище самовільного переходу розчинника через напівпроникну перегородку у розчин називається осмосом.

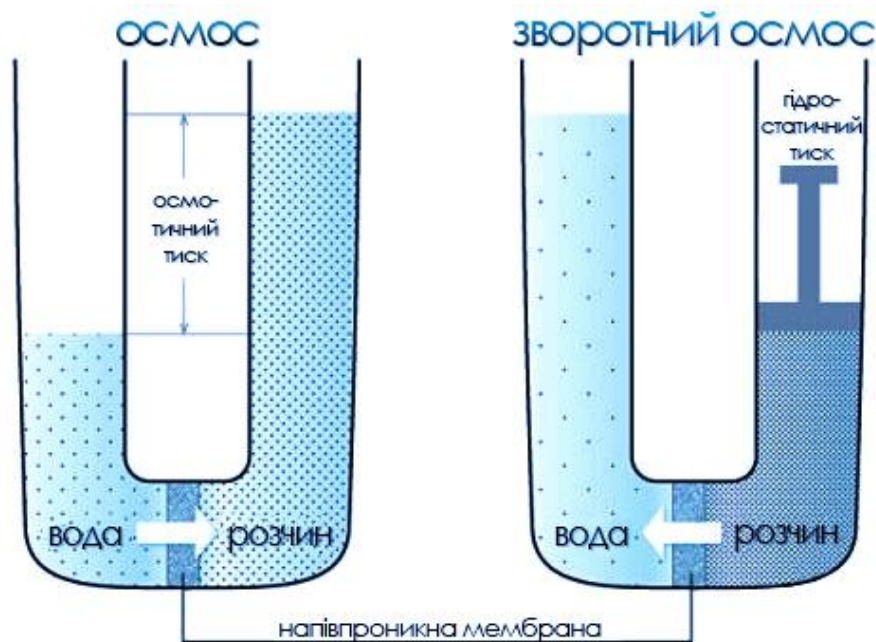


Рис. 1.1 Принцип дії осмотичного тиску

Для розчинів електролітів:

$$P = iCRT$$

де: i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Роль осмосу у біологічних системах. Властивості напівпроникних мембран

Онкотичний тиск. Гемоліз і плазмоліз. Осмос відіграє велику роль у фізіологічних процесах організму. Засвоєння їжі, обмін речовин тісно пов'язані з різною здатністю клітинної мембрани для проникнення води і розчинених речовин. Мембрана має напівпроникні властивості. Осмотичний тиск відіграє роль механізму, що подає клітинам поживні речовини і воду. Осмотичний тиск крові в нормі становить 700-800 кПа. Цьому осмотичному тиску відповідає осмотична концентрація в плазмі крові, що при 37°C знаходиться в межах 0,287-0,303 моль / л.

Онкотичний тиск - це частина осмотичного тиску крові, обумовлена високомолекулярними сполуками, зокрема білками і становить 3,5-3,9 кПа.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*. Ізотонічними щодо крові є, наприклад, 0,9% розчин NaCl, 5% розчин глюкози та ін. Розчини з більшим значенням осмотичного тиску є *гіпертонічними*, а відповідно з меншим осмотичним тиском - *гіпотонічними*. Тому згідно із законом осмосу клітина, яка занурена в гіпертонічний розчин, піддається *плазмолізу* (зморщуванню), а в гіпотонічному розчині буде спостерігатися *гемоліз* (набрякання і розрив). При необхідності надходження в організм більшої кількості рідини або для розведення лікарських препаратів для

парентерального (тип введення, що передбачає обминання шлунково-кишкового тракту – внутрішньовенне, внутрішньом’язове, внутрішньосуставне, тощо) введення, а також для очних крапель потрібно застосовувати ізотонічні стерильні розчини, щоб уникнути плазмолізу еритроцитів. Для промивання ран в медичній практиці використовують гіпертонічні розчини, наприклад 10% розчин NaCl. Осмотичний тиск клітинного соку рослин змінюється від $2,0 \cdot 10^5$ Па (у болотних рослин) до $4,5 \cdot 10^6$ Па (у степових). Внаслідок осмосу вода і поживні розчини підіймаються з ґрунту по корінню і далі по стовбуру рослини на значну висоту. Тканинні рідини ссавців мають осмотичний тиск $6,7-8,1 \cdot 10^5$ Па. Осмотичний тиск крові ссавців близько до осмотичного тиску океанської води.

Осмотичний тиск всередині живих клітин обумовлює міцність і пружність тканин, і завдяки йому здійснюється сольовий обмін живої тканини з навколишнім середовищем.

Кріометрія, ебуліометрія і осмометрія; їх використання в медико-біологічних дослідженнях. Вимірювання осмотичного тиску (осмометрія), підвищення температури кипіння (ебуліометрія або ебуліоскопія), зниження температури замерзання (кріометрія або кріоскопія) використовуються для визначення деяких фізико-хімічних величин. Зокрема, вимірявши $\Delta T_{\text{зам}}$, можна визначити молекулярну масу неелектроліту, а також ступінь дисоціації електроліту. У біологічних дослідженнях $\Delta T_{\text{зам}}$ називається депресією температури замерзання. Вимірювання депресії біологічних рідин (крові, лімфи, сечі) дозволяє розраховувати їх осмотичну концентрацію, тобто сумарну концентрацію всіх частинок. У нормі депресія крові становить 0,56 К.

$$i = 1 + \alpha(n-1) = \Delta T_{\text{кип.експ}} / \Delta T_{\text{кип.теор}} = \\ = \Delta T_{\text{зам.експ}} / \Delta T_{\text{зам.теор}} = P_{\text{осм.експ}} / P_{\text{осм.теор}}$$

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Поясніть за допомогою принципу зміщення хімічної рівноваги: підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

2. Що називається тиском насиченої пари? Як він змінюється над розчином у міру збільшення концентрації нелеткого неелектроліту?

3. Не роблячи розрахунків, вкажіть, який з трьох розчинів з однаковою масовою часткою - хлориду барію, хлориду магнію, хлориду кальцію - має мінімальну і максимальну температуру замерзання. Відповідь мотивуйте.

4. Барбітурова кислота, похідні якої мають велике значення в медицині, складається (по масі) з 42.11% вуглецю, 3.58% водню, 42.11% кисню і 12.28% азоту. Температура кипіння розчину, що містить 10.21 г барбітурової кислоти в 360 г CCl_4 , на 1.25 К вище температури кипіння чистого CCl_4 . Яка молярна маса і молекулярна формула барбітурової кислоти ($E_{\text{CCl}_4} = 5.02$).

5. Багато моносахаридів відповідають простій формулі $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$. Виведіть молекулярну формулу ксилози, водний розчин якої з масовою часткою речовини 1.96% замерзає при $-0,248^\circ\text{C}$.

6. Чому дорівнює температура замерзання водного розчину, що містить глюкозу з масовою часткою 3%, якщо $K_{\text{води}} = 1,86$.

7. Яку масу сахарози слід розчинити в 250 г води, щоб отримати розчин, киплячий при $100,2^\circ\text{C}$. При якій температурі буде замерзати цей розчин?

8. Зниження температури замерзання плазми крові дорівнює $0,56^\circ\text{C}$. Розрахуйте масу води, яку необхідно додати до 100 г 10% розчину NaCl , для отримання розчину, ізотонічний крові при 37°C .

9. Як можна обчислити величину осмотичного тиску розчину нелеткого неелектроліту, якщо відома депресія ($\Delta T_{\text{зам.}}$) розчину?

Тема 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА. БУФЕРНІ СИСТЕМИ



*Хіміки – це ті, хто насправді
розуміють всесвіт.*

Лайнус Полінг

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Кисотно-основний стан (КОС) є одним з найважливіших показників гомеостазу – постійності внутрішнього середовища організму. В силу своєї загальної поширеності і багатой кількості серйозних симптомів незначних відхилень в КОС, порушення кислотно-основної рівноваги часто пропускаються і виявляються лише фахівцями-реаніматологами у випадках, коли ситуація організму наближається до критичної.

Фізіологічні механізми регуляції кислотно-основного стану в основному представлені дихальними і нирковими.

Дихальна система - протягом 1-2 хв видаляє або затримує CO_2 в прямій залежності від рН артеріальної крові. У стані спокою організм виділяє CO_2 . При цьому з крові виводиться приблизно еквівалентне число іонів водню. При метаболічному ацидозі підвищення в крові вмісту H^+ призводить до стимуляції дихального центру і гіпервентиляції (при респіраторному ацидозі буде гіповентиляція, що і слугує причиною підвищення концентрації CO_2 і H^+ в крові). Навпаки, при метаболічному алкалозі збільшення вмісту основ супроводжується гіповентиляцією (при респіраторному алкалозі буде гіпервентиляція).

Функція нирок полягає у видаленні нелетких кислот. За добу нирки повинні видаляти 40-60 ммоль іонів водню. Якщо вміст таких кислот зростає, то при нормальному функціонуванні нирок виділення H^+ з сечею може значно збільшуватися. Навпаки, при підвищенні рН виведення нирками H^+ зменшується.

Нирки реабсорбують весь профільтований бікарбонат HCO_3^- і утворюють додатковий бікарбонат в епітелії збиральних трубочок. 85% профільтованого HCO_3^- реабсорбується в проксимальних каналцях, 10% у висхідній петлі, решта 5% титрується іонами водню, які виділяються в просвіт збірних трубочок. А в результаті цього в епітелії збірних трубочок утворюється HCO_3^- . Швидкість секреції іонів водню залежить від ряду чинників, включаючи рН в просвіті, системне pCO_2 , рівня мінералокортикоїдів, різниці потенціалів по обидві сторони мембрани епітелію збірних трубочок та ін.

У нормі різниця потенціалів знаходиться в межах від 30 до 60 мВ. Вона збільшується при реабсорбції натрію, і у відповідь на це в просвіт виходять іони водню.

При падінні рН у збірних трубочках збільшується вміст амонію. NH_4^+ утворюються в мітохондріях епітелію проксимальних трубочок в реакції дезамінування глутаміну. Утворення NH_4^+ є мішенню фізіологічної регуляції, контролюючи секрецію кислот незалежно від секреції іонів водню. Швидкість утворення NH_4^+ зростає при метаболічному ацидозі, гіпокаліємії, недостатності глюкокортикоїдів, втраті функціональної маси нирок і пригнічується при гіперкаліємії.

Загалом підвищення рівня H^+ компенсується трьома чинниками: буферизація, гіпервентиляція та підвищення реабсорбції і утворення HCO_3^- у нирках. Зниження рівня H^+ і підвищення аніонів - буферизація, гіповентиляція та зниження реабсорбції HCO_3^- . Компенсаторний механізм дії буферних систем детально розглядається в даному розділі.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Постійність кислотно-основної рівноваги, як відомо, є однією з основних умов нормальної життєдіяльності організму. Від величини рН залежить стабільність мембран, функції ферментів, дисоціація електролітів, нервово-м'язова збудливість і провідність, комплексоутворення та ін. процесів. Кислотно-основна система є співвідношенням між концентраціями активних мас водневих і гідроксильних (основних) іонів. Його характеризують за допомогою рН - негативний десятковий логарифм концентрації водневих іонів. Зрушення рН на $\pm 0,1$ в порівнянні з фізіологічною нормою призводить до розладу дихання і кровообігу, на $\pm 0,3$ - втраті свідомості, а в діапазоні $\pm 0,4$ - загибелі організму. В процесі життєдіяльності організму утворюються як кислоти, так і лужні продукти метаболізму, причому перших утворюється майже в 20 разів більше, ніж других. Тому механізми, що забезпечують підтримку

постійність кислотно-основної системи організму, спрямовані на нейтралізацію і виведення, передусім кислих продуктів метаболізму.

Існує два варіанта порушення кислотно-основного балансу, а саме:

Ацидоз – типовий патологічний процес, що характеризується абсолютним або відносним збільшенням вмісту в організмі кислих і зменшенням лужних речовин (рис. 2.1). Газовий ацидоз виникає при збільшенні pCO_2 в артеріальній крові (наприклад, при альвеолярній гіповентиляції), негазовий ацидоз - при накопиченні в організмі кислих продуктів тканинного метаболізму (наприклад, при цукровому діабеті).

Алкалоз – типовий патологічний процес, що характеризується абсолютним або відносним збільшенням в організмі лужних або зменшенням кислих агентів (рис. 2.1). Газовий алкалоз розвивається при надмірному виділенні вуглекислоти (наприклад, при висотній хворобі), негазовий алкалоз – при надмірному вступі лужних або виділенні кислих речовин (наприклад, при неприборканій блювоті).

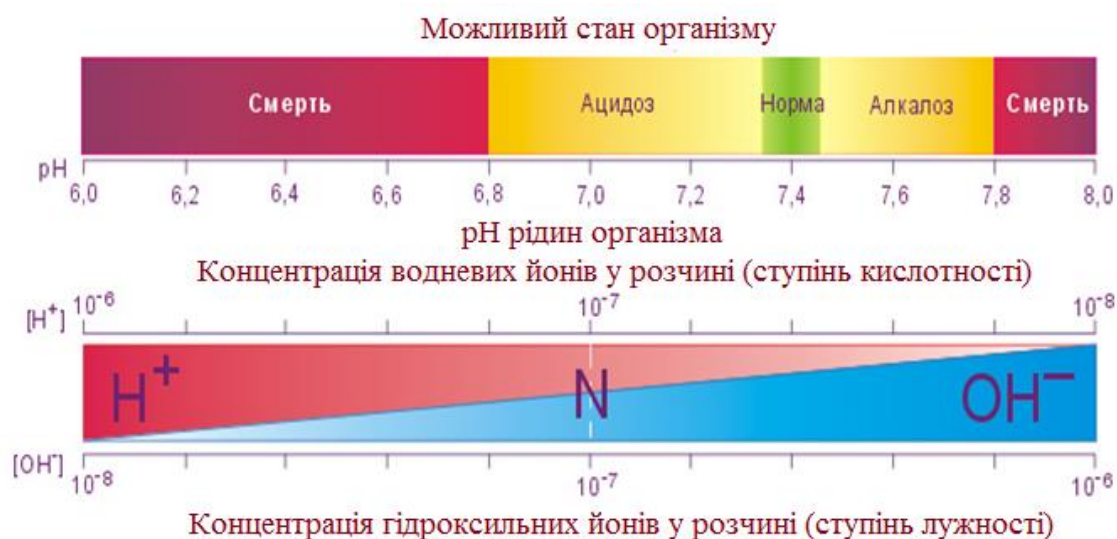


Рис 2.1. Типові порушення кислотно-лужного балансу організму

Механізми регуляції кислотно-основної системи організму дуже ефективні і здатні компенсувати значні зміни рН. Підтримка кислотно-основної системи організму забезпечується буферними системами крові і тканин, також функціонуванням фізіологічних механізмів компенсації: легенів, нирок, печінки, ШКТ, кісткової тканини, шкіри.

Тому вивчення кислотно-основної рівноваги, а також буферних систем є актуальним.

Теорія розчинів слабких електролітів

У 1887 р. С. Арреніус створив теорію електролітичної дисоціації.

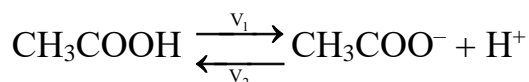
Основні положення:

1. Електроліти при розчиненні або розплавленні розпадаються на іони.
2. У розчині електролітів сольватовані (гідратовані) іони рухаються хаотично. При пропусканні через розчин електричного струму катіони рухаються до катоду (–), а аніони – до аноду (+).
3. Дисоціація (іонізація) – процес оборотний.
4. Слабкі електроліти в розчинах дисоціюють неповністю.

Ступінь електролітичної дисоціації α показує долю молекул, що розпалися на іони. Ступінь електролітичної дисоціації розраховується як відношення числа молекул, що розпалися на іони (n), до загального числа молекул розчиненої речовини (N_0):

$$\alpha = \frac{n}{N_0} \cdot 100 \% .$$

Ступінь дисоціації виражається в долях одиниці або у відсотках. Якщо $\alpha = 30\%$ то це означає, що з кожних 100 молекул електроліту на іони розпадається 30 ($\alpha = 0,3$). Наприклад:



Згідно з законом діючих мас швидкість прямої реакції $V_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}]$, а відповідно швидкість зворотної реакції $V_2 = k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]$. У розчині встановлюється рівновага між процесами дисоціації і асоціації: $V_1 = V_2$, тому константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту, називається константою хімічної рівноваги ($K_{\text{х.р.}}$), або як її називають в даному випадку дисоціації ($K_{\text{д}}$):

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{д}}$$

В чисельнику дроби – добуток концентрації іонів, продуктів дисоціації, а в знаменнику – концентрація недисоційованих молекул.

Згідно теорії електролітичної дисоціації основними характеристиками слабого електроліту є міра його дисоціації α і константа дисоціації (іонізації) $K_{\text{д}}$.

Ступінь дисоціації залежить від природи електроліту і розчинника, температури, присутності в розчині інших іонів, а також від концентрації.

Константа дисоціації залежить тільки від природи розчинника, електроліту і температури, але не залежить від концентрації. Тому, для характеристики слабого електроліту зручніше користуватися константою

дисоціації. Чим більше K_d , тим краще цей електроліт розпадається на іони, тим сильнішим є електроліт.

Між K_d і α існує взаємозв'язок. Якщо позначити концентрацію електроліту, що розпадається на два іони, через C , а міру його дисоціації в цьому розчині через α , то концентрація кожного з іонів буде $C \cdot \alpha$, а концентрація недиссоційованих молекул $C(1-\alpha)$. Тоді рівняння константи дисоціації набуває вигляду: $K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$. Це рівняння є математичним вираженням закону розведення Оствальда.

Для розчинів, в яких дисоціація електроліту дуже мала ($\alpha < 1$), рівняння закону Оствальда спрощується:

$$K_d \approx C\alpha^2, \text{ або } \alpha \approx \sqrt{K_d/C}$$
$$\alpha \approx \sqrt{K_d \cdot V},$$

де: C – концентрація бінарного електроліту (моль/л), $V = \frac{1}{C}$ – розведення (л/моль).

Закон розведення Оствальда формулюється таким чином: *«Для слабкого бінарного електроліту міра дисоціації прямо пропорційна кореню квадратному з розведення або зворотно пропорційна кореню квадратному його концентрації»*.

На практиці для характеристики слабкого електроліту часто використовують показник константи дисоціації pK . $pK = -\lg K_d$. Чим більше pK , тим слабкішим є електроліт.

Теорія розчинів сильних електролітів

Розроблена в 1923 р. П. Дебаєм і Е. Гюккелем.

Основні положення: Сильні електроліти у водних розчинах повністю дисоціюють, тобто ступінь дисоціації $\alpha = 1$ або 100%. В розчинах електролітів іони взаємодіють з полярними молекулами розчинника, при цьому утворюються сольватні оболонки (гідратні оболонки, якщо розчинник – вода, рис. 2.2). Оболонки гідратів збільшують розмір іонів і тому зменшується здатність іона переносити електричний заряд, а також брати участь в хімічних реакціях:

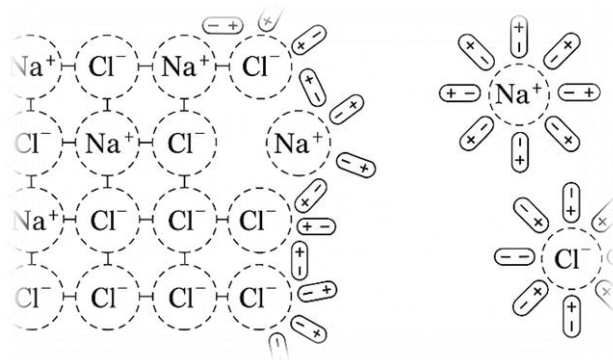


Рис. 2.2. Утворення гідратних оболонок диполями води з іонами натрію та хлору

Іони взаємодіють один з одним, навколо кожного гідратованого іона виникає «іонна атмосфера» з гідратованих іонів протилежного знаку, що гальмує дію кожного іона.

Виникнення оболонок гідратів і іонних атмосфер дозволяє говорити лише про уявну міру дисоціації, оскільки вона не відповідає дійсній мірі розпаду електроліту на іони. У зв'язку з цим для розчинів сильних електролітів вводиться величина, що називається активною концентрацією (активністю). Під *активністю* електроліту розуміють умовну ефективну концентрацію, відповідно до якої електроліт поводить себе в хімічних реакціях, колігативних властивостях розчинів, при перенесенні електричних зарядів.

Активність пов'язана з істинною концентрацією розчиненої речовини співвідношенням:

$$a = f_a \cdot C$$

де: C – аналітична концентрація, моль/л; a – активність електроліту, моль/л; f_a – коефіцієнт активності (величина безрозмірна); $f_a = \alpha_{\text{уявна}}$.

Коефіцієнт активності f_a характеризує відхилення деяких властивостей реального розчину сильного електроліту з концентрацією C від властивостей розчину при нескінченному розведенні або ідеального розчину, тобто за відсутності міжіонних взаємодій. Наприклад, якщо $f_a = 1$, то й рух іонів в розчині вільний, відсутня взаємодія іонів і в цьому випадку $a = C$; якщо $f_a < 1$, це свідчить про електростатичні взаємодії між іонами.

Коефіцієнт активності f_a залежить від величини заряду іона, природи розчинника, температури і концентрації іонів.

Іншою кількісною характеристикою міжіонних електростатичних взаємодій є іонна сила розчину I :

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_i z_i^2)$$

де: C – концентрація 1-го іону в моль/л, z – заряд i -го іону.

Між іонною силою розчину I і коефіцієнтом активності f_a існує взаємозв'язок:

$$\lg f_a = -0,5 z^2 \sqrt{I},$$

де: z – заряд іону. Чим більше іонна сила розчину і величина заряду іонів, тим менше значення коефіцієнту активності, і навпаки.

Іонна сила плазми крові людини близька до 0,15 моль/л

Електролітична теорія кислот і основ

Перша із відомих теорій, що розділила речовини на кислоти і основи, була запропонована С. Арреніусом. Згідно з Арреніусом, *кислоти - це речовини, при дисоціації яких у водному розчині утворюються іони водню H^+* , в той же час *основи - речовини, при дисоціації яких утворюються іони гідроксиду OH^-* .

Проте ця теорія не враховувала взаємодії часток розчиненої речовини з розчинником. Варто зробити уточнення, що при дисоціації кислот і лугів утворюються *лише* протони та гідроксильні групи (щоб відокремити їх від кислих та основних солей). Так, наприклад, неможливо було, спираючись на теорію Арреніуса, пояснити, чому при розчиненні деяких солей у воді середовище могло бути кислим або лужним, а при переході до неводних розчинників багато речовин повністю змінювали свої кислотно-основні властивості.

На початку ХХ століття практично одночасно з'явилися дві теорії кислот і основ: теорія Бренстеда-Лоурі і теорія Льюїса, розвинена пізніше Пірсоном. Найбільш загальною теорією кислот і основ є теорія Усановича. Проте, круг явищ, з якими зустрічається хімія, найбільш задовільно описується з позиції протолітичної теорії Бренстеда-Лоурі. Ця теорія вдало пояснює практично усі процеси в розчинах (в тому числі дозволяє пояснити механізм буферної дії сольових буферів), а при розгляді неводних систем ця теорія отримала загальне визнання.

Електронна теорія

За твердженням Льюїса *кислоти – речовини або частки, що приймають пару електронів*, отже *основи – речовини або частки, що віддають пару електронів*. При цьому між молекулами утворюються ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом. До кислот відносять молекули, утворені атомами з незаповненою електронною **оболонкою** (BF_3 , SO_3), катіоні-комплексоутворювачі (Fe^{3+} , Co^{2+} та ін.), галогеніди з ненасиченими зв'язками ($TiCl_4$), молекули з поляризованими подвійними зв'язками (CO_2 , SO_2); до основ

- молекули, що містять вільні електронні пари (NH_3 , H_2O), аніони кислот, органічні сполуки з подвійними і потрійними зв'язками, ароматичні сполуки.

Розширивши класи речовин, теорія Льюїса не дає кількісного критерію оцінки сили кислот і основ, які могли би слугувати основою для фізико-хімічних розрахунків кислотно-основних рівноваг, наприклад, визначення рН кислот і основ Льюїса, окисників і відновників.

Протолітична теорія

Теорія Бренстеда-Лоурі дає найбільш точне уявлення про кислоти і основи. Згідно до цієї теорії *кислоти – речовини або іони, здатні віддавати іон водню (протон), основи – речовини або іони, здатні приймати протони*. Або кислоти – донори протонів, основи – акцептори протонів. Є речовини, здатні бути і донорами, і акцепторами протонів, їх називають амфолітами, наприклад гідросульфат-аніон. Кислоти і основи можуть бути молекулярними, катіонними і аніонними (таблиця. 2.1 і 2.2).

Таблиця 2.1

Кислоти (за теорією Бренстеда–Лоурі)

Тип кислоти	Приклад	Реакція кислотно-основної взаємодії у водному розчині
Молекулярні кислоти	HCl , H_2CO_3 , HNO_3 , HCOOH , H_2S	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <i>к-та1 осн2 осн1 к-та2</i>
Катіонні кислоти	NH_4^+ , H_3O^+	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ <i>к-та1 осн2 осн1 к-та2</i>
Аніонні кислоти	HSO_4^- , HCO_3^- , HC_2O_4^-	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ <i>к-та1 осн2 осн1 к-та2</i>

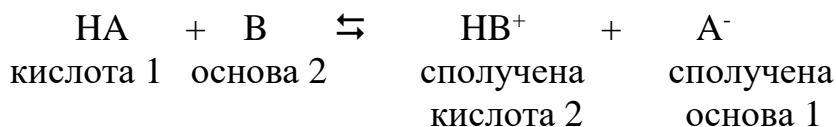
Таблиця 2.2

Основи (за теорією Бренстеда–Лоурі)

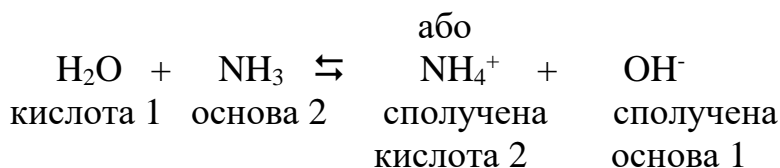
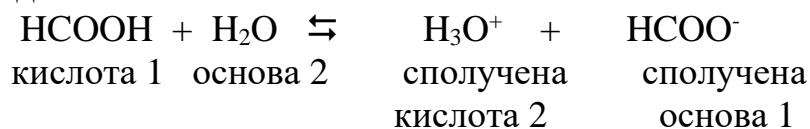
Тип основ	Приклад	Реакція кислотно-основної взаємодії у водному розчині
Молекулярні основи	NH_3 , CH_3NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ <i>осн1 к-та2 к-та1 осн2</i>
Катіонні основи	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{OH}^-$
Аніонні основи	Cl^- , NO_2^- , HCOO^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ <i>осн1 к-та2 к-та1 осн2</i>

Усі реакції кислотно-основної взаємодії згідно теорії Бренстеда-Лоурі полягають у перенесенні протону. В результаті такого перенесення утворюється

пара нових часток, одна з яких здатна віддавати протон, а інша – його приймати. Таким чином, при взаємодії кислоти і основи утворюються сполучені з ними кислоти і основи, які ще називають *кореспондуючими парами*:

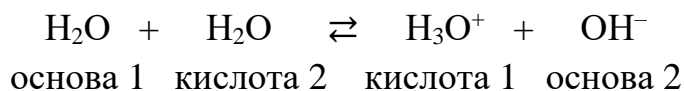


Наприклад:



Іонний добуток води

Вода – дуже слабкий електроліт. Дисоціація H_2O – це протолітична реакція:



або спрощено:



Константа дисоціації води при 298К, визначена кондуктометричним методом, дорівнює:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

Молекули води знаходяться у великому надлишку, її концентрація $[\text{H}_2\text{O}]$ може вважатися постійною і складає 55,6 моль/л ($1000 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 55,6 \text{ моль}$). Об'єднуємо ці дві постійні величини $K_d(\text{H}_2\text{O})$ в одну, отримуємо:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$$

Величину $K_{\text{H}_2\text{O}}$ називають іонним добутком води. Ця величина є постійною при даній температурі. Із зростанням температури іонний добуток води збільшується.

Якщо $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$, то це нейтральне середовище. Якщо $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, тобто $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$, то розчин має кисле середовище. Якщо $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, тобто $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$, то розчин має лужне середовище.

Водневий показник

На практиці використання концентрації водневих іонів $[\text{H}^+]$ для характеристики середовища не є зручним. Тому з цією метою використовують

негативний десятковий логарифм активності (активної концентрації) водневих іонів, що називається водневим показником рН середовища:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \text{ або } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Аналогічно гідроксильний показник:

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) \text{ або } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Наприклад, якщо $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л (кисле середовище), то $\text{pH} = 2$, а коли $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ моль/л (лужне середовище), то $\text{pH} = 9$. В нейтральному середовищі $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л и $\text{pH} = 7$. З цих прикладів слідує, що:

якщо $\text{pH} = 7$, то це нейтральне середовище;

якщо $\text{pH} < 7$, то це кисле середовище;

якщо $\text{pH} > 7$, то це лужне середовище.

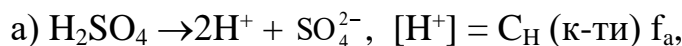
Логарифмуючи вираження $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ і провівши математичні перетворення, отримуємо: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Шкала $[\text{H}^+]$ і рН

$[\text{H}^+]$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
← Кислотні властивості							Лужні властивості →							

Розрахунок рН розчинів сильних і слабких електролітів

1. Для розчинів сильних кислот і основ:



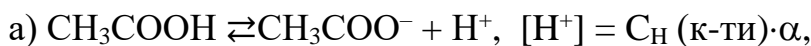
де: C_{H} – молярна концентрація еквіваленту, f_a – коефіцієнт активності; для розбавлених розчинів $f_a \approx 1$.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{H}} (\text{к-ти}) f_a.$$



$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{H}} (\text{осн.}) f_a; \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

2. Для розчинів слабких кислот та основ:



де: $C_{\text{H}} (\text{к-ти}) \cdot \alpha$ – кількість продисоційованих молекул слабкої кислоти.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{H}} (\text{к-ти}) \cdot \alpha.$$



де: $C_{\text{H}} (\text{осн.}) \cdot \alpha$ – кількість продисоційованих молекул слабкої основи.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{H}} (\text{осн.}) \cdot \alpha; \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Роль іонів водню у біологічних процесах

Біологічні рідини містять сильні і слабкі кислоти: HCl , H_2CO_3 , піровиноградну, молочну кислоти та інші.

Розрізняють три види кислотності у біологічних рідинах:

1. Загальна кислотність - це загальна концентрація сильних і слабких кислот. Загальну кислотність зазвичай визначають методом кислотно-основного титрування.

2. Активна кислотність дорівнює активності (концентрації) вільних іонів водню в розчині. Мірою активної кислотності служить значення рН розчину.

3. Потенційна кислотність дорівнює концентрації непродисоційованих молекул слабких кислот і розраховується по різниці значень загальна і активна кислотність.

Будь-яка біологічна рідина в нормі має певне значення активної кислотності, тобто рН (таблиця. 2.3).

Таблиця 2.3

Інтервал значень рН найважливіших біологічних рідин

Шлунковий сік	0,9 – 2,0
Сеча	5,0 – 8,0
Слина	5,6 – 7,9
Плазма крові	7,36 – 7,44
Слізна рідина	7,6 – 7,8
Сік підшлункової залози	8,6 – 9,0

Цілий ряд патологічних процесів, що протікають в організмі, може приводити до зміни рН деяких біологічних рідин. Тому визначення рН біологічних рідин (шлунковий сік, сеча і ін.) використовуються при діагностиці і контролі за ефективністю терапії.

Визначення реакції середовища і знання концентрації іонів H^+ у біорідинах часто є необхідним у біохімічних дослідженнях (дослідження активності ферментів).

Визначення водневого показника

Колориметричне визначення рН базується на зміні кольору кислотно-основних індикаторів, забарвлення яких залежить від рН середовища. Індикатори можуть бути одноколірними, такими, що мають забарвлення тільки в лужному середовищі, а в кислому середовищі – безбарвні (фенолфталеїн, нітрофеноли), і двоколірними, такими, що мають різне забарвлення в кислій і лужній середовищах (метилпомаранчевий, феноловий червоний та ін.).

Кожен індикатор характеризується показником титрування і інтервалом (зоною) переходу забарвлення.

Показник титрування pT – це значення pH в межах інтервалу переходу забарвлення, при якому спостерігається найбільш різка зміна кольору індикатора. Інтервалом переходу забарвлення індикатора називається інтервал значень pH (ΔpH), в межах якого відбувається помітна оком зміна забарвлення індикатора. Межа інтервалу переходу приблизно є рівною $pT_{\text{індикатора}} \pm 1$. При визначенні pH розчину можна використати тільки той індикатор, в інтервал переходу забарвлення якого входить pH досліджуваного розчину (таблиця. 2.4).

Таблиця 2.4

Кислотно-основні індикатори

Індикатор	$pT_{\text{інд.}}$	Інтервал переходу забарвлення		
		забарвлення I	ΔpH	забарвлення II
Метилловий помаранчевий	3,7	червона	3,1–4,4	жовта
Метилловий червоний	5,7	червона	4,2–6,3	жовта
Лакмус	7,0	червона	5,0–8,0	синя
Фенолфталеїн	9,2	безбарвна	8,2–10,0	малинова

Зазвичай спочатку визначають приблизне значення pH за допомогою універсального індикатора. Універсальний індикаторний папір – це фільтрувальний папір, просочений універсальним індикатором. До нього додається кольорова шкала зі значеннями pH для кожного забарвлення.

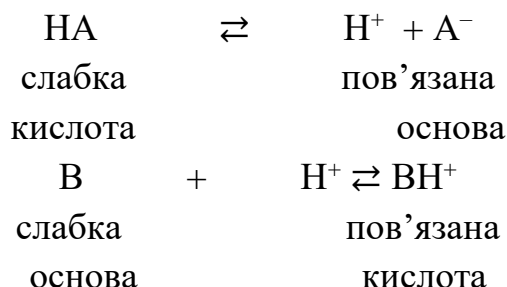
Точність визначення не перевищує 0,5 од. pH . По приблизному значенню pH підбирають індикатор для точнішого визначення.

Потенціометричне (іонометричне) визначення pH ґрунтується на вимірі електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного ланцюга, складеного з індикаторного напівелементу (електроду визначення), потенціал якого залежить від pH середовища (скляний, водневий, хінгідронний) і електроду порівняння (хлорсрібного, каломельного), що має постійний потенціал. Вимірювальна шкала іономера (pH -метра) градуйована як в мілівольтах, так і в од. pH . Точність визначення до 0,01 од. pH . Можна використати для визначення pH каламутних і забарвлених рідин. Дане питання буде більш детально розглянуте в розділі 3.

Буферні розчини

Буферні розчини – це розчини, величина pH яких залишається на постійному рівні (мало змінюється) при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або лугів, а також при їх розбавленні.

З точки зору протолітичної теорії простий буферний розчин складається із слабкої кислоти і зв'язаної з нею основи або слабкої основи і зв'язаної з нею кислоти. В цьому випадку буферна дія розчинів характеризується наявністю кислотно-основної рівноваги:



Утворювані зв'язані кислотно-основні пари HA/A^- і B/BH^+ називають буферними системами. Тобто, в них одночасно присутня як кислота, так і основа (кореспондуюча пара), які між собою не взаємодіють.

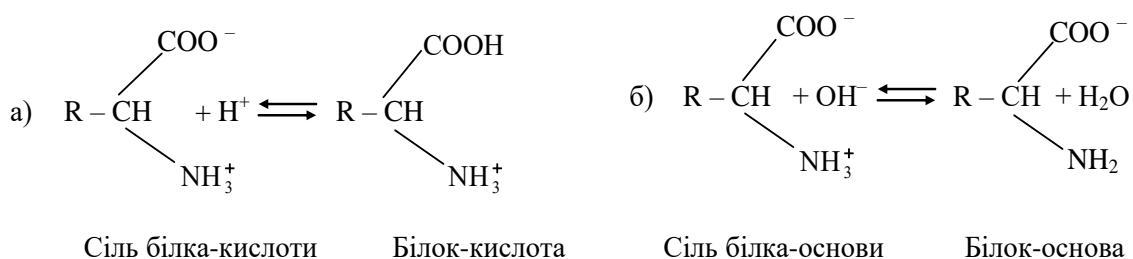
Класифікація буферних розчинів

1. **Кислотні.** Складаються із слабкої кислоти і солі цієї кислоти. Наприклад, ацетатна буферна система ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), гідрокарбонатна буферна система ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

2. **Основні.** Складаються із слабкої основи і його солі. Наприклад, аміачна буферна система ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

3. **Сольові.** Складаються з кислоти і середньої солі або двох кислих солей. Наприклад, карбонатна буферна система ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), фосфатна буферна система ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$).

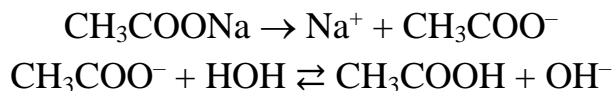
4. **Амінокислотні і білкові.** Якщо сумарний заряд молекули амінокислоти або білку дорівнює нулю (ізоелектричний стан), то розчини цих сполук не є буферними. Їх буферна дія починає проявлятися тоді, коли до них додають деяку кількість кислоти або лугу. Тоді частина білку (амінокислоти) переходить з ізоелектричного стану у форму «білок-кислота» або відповідно у форму «білок-основа».



де: R - макромолекулярний залишок білка.

Розрахунок рН буферних систем. Для розрахунку рН у буферному розчині на прикладі ацетатного буфера розглянемо процеси, що в ньому протікають, а також їх вплив один на одного.

Ацетат натрію практично повністю дисоціює на іони, ацетат-іон піддається гідролізу, як іон слабкої кислоти:



Ацетатна кислота, що також входить у буфер, дисоціює лише в незначному ступені:



Слабка дисоціація CH_3COOH ще більше пригнічується в присутності CH_3COONa (принцип ЛеШательє), тому концентрацію недисоційованої ацетатної кислоти приймаємо рівною її початковій концентрації: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}]$.

З іншого боку, гідроліз солі також пригнічений. Тому можна вважати, що концентрація ацетат-іонів у буферній суміші практично дорівнює початковій концентрації солі без урахування концентрації ацетат-іонів, що утворюються в результаті дисоціації кислоти: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{сіль}]$.

Згідно закону діючих мас, рівновага між продуктами дисоціації кислоти ацетатної і недисоційованими молекулами відповідає рівнянню:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Підставивши загальну концентрацію кислоти і солі в рівняння константи дисоціації, отримаємо:

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]},$$

звідси для кислотних буферних систем:

$$\text{pH} = \text{p}K_{(\text{кислоти})} + \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]}$$

Це рівняння називають рівнянням Гендерсона - Гассельбаха.

Після аналогічного виведення для основних буферних систем:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}K_{(\text{основа})} + \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]}, \\ \text{pH} &= 14 - \text{p}K_{(\text{основа})} - \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]} \end{aligned}$$

де: $\text{p}K_{(\text{кислоти})}$, $\text{p}K_{(\text{основи})}$ – відповідно показник константи кислотності або основності (негативний десятковий логарифм константи електролітичної дисоціації слабкої кислоти; слабкої основи);

[сіть] – концентрація солі [кислота] - концентрація кислоти [основа] – концентрація основи, моль/л.

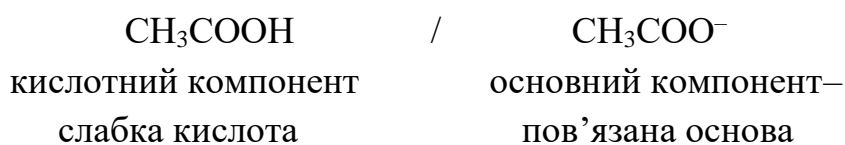
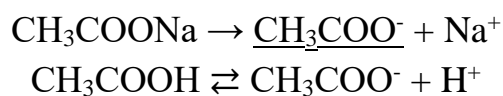
З цих рівнянь видно, що рН кислотної (основної) буферної системи залежить від природи слабого електроліту ($pK_{(кислоти)}$, $pK_{(основи)}$) і від співвідношення концентрацій солі і кислоти (основи).

Слід зазначити, що буферні системи ефективно підтримують рН в діапазоні: $pK_{(кислоти)} \pm 1$ для кислотних систем; $14 - (pK_{(основи)} \pm 1)$ для основних систем.

Механізм дії буферних систем

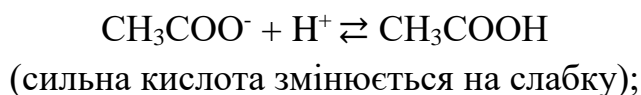
1. Розбавлення. При розбавленні водою відбувається зменшення концентрації обох компонентів у буферній системі однаковою мірою, тому величина їх співвідношення не зміниться. $pK_{(кислоти)}$ і $pK_{(основи)}$ є постійними при цій температурі і не залежать від розбавлення. Дійсно, одночасне зниження концентрацій кислоти і солі в ацетатній буферній системі від 0,1М до 0,001М при розбавленні водою змінює рН буферного розчину з 4,63 до 4,73 (ця незначна зміна рН при розбавленні буферного розчину в 100 разів обумовлена деякою зміною коефіцієнта активності солі). Отже, розбавлення мало змінює рН буферних систем.

2. Додавання кислот і основ. При додаванні до системи невеликої кількості сильної кислоти або лугу, певний надлишок протонів або, відповідно гідроксильних груп нейтралізується частками основи або кислоти буферної системи. Наприклад, ацетатний буфер, що містить сильний електроліт – ацетат натрію (дисоціює повністю), а також слабкий електроліт – ацетатну кислоту (майже не дисоціює):



Механізм буферної дії:

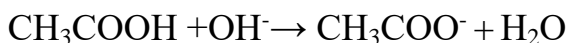
а) При додаванні до ацетатного буфера невеликої кількості НСІ, відбувається взаємодія іонів H^+ з основним компонентом буферного розчину:



Таким чином, якщо до ацетатного буфера додати X моль/л HCl , то рівняння для розрахунку pH буферної системи набирає вигляду:

$$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{кислоти})} + \lg \frac{[\text{сіль}] - X}{[\text{кислота}] + X}$$

б) При додаванні невеликої кількості NaOH , OH^- – іони нейтралізуються кислотним компонентом буферного розчину:



(утворюється малодисоціююча молекула води).

Отже, якщо до ацетатного буфера додати Y моль/л NaOH , то рівняння для розрахунку pH буферної системи набирає вигляду:

$$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{кислоти})} + \lg \frac{[\text{сіль}] + Y}{[\text{кислота}] - Y}$$

Буферна ємність

Здатність буферного розчину зберігати значення pH при додаванні невеликих кількостей сильної кислоти або лугу характеризує буферна ємність.

Буферна ємність (B) – це число моль-еквівалентів сильної кислоти або лугу, додавання якого до 1 л буферного розчину змінює його pH на одиницю.

Ємність кислотного ($B_{\text{кисл.}}$) або основного (лужного) буферу ($B_{\text{осн.}}$) і розраховується за формулами:

$$B_{\text{кисл.}} = \frac{C_n(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})}, \quad B_{\text{осн.}} = \frac{C_n(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})},$$

де: $V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ – об'єми доданих кислоти або лугу, л.; $C_n(\text{HA})$, $C_n(\text{B})$ – молярні концентрації еквіваленту відповідної кислоти або лугу, моль/л; $V(\text{б.р.})$ – об'єм початкового буферного розчину, л.; pH_0 , pH – значення кислотності буферного розчину до і після додавання кислоти або лугу; $|\text{pH} - \text{pH}_0|$ – різниця pH по модулю.

Буферна ємність по відношенню до кислоти ($B_{\text{кисл.}}$) визначається концентрацією (кількістю еквівалентів) компонента з основними властивостями; буферна ємність по відношенню до основи ($B_{\text{осн.}}$) визначається концентрацією (кількістю еквівалентів) компонента з кислотними властивостями у буферному розчині.

Максимальна буферна місткість при додаванні сильних кислот і основ досягається при співвідношенні компонентів буферного розчину рівному одиниці, коли $\text{pH} = \text{pK}$, при цьому $B_{\text{осн.}} = Y$. (рис. 2.3).

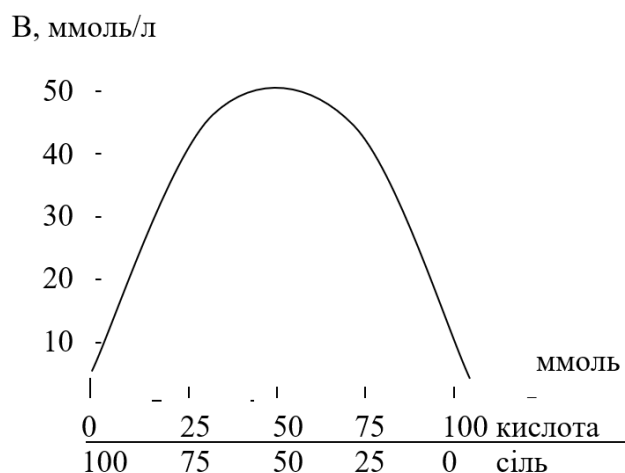


Рис. 2.3 Зміна буферної ємності залежно від співвідношення [сіль]/[кислота]

Тому, застосування будь-якої буферної суміші обмежене певною областю рН (областю буферування), а саме:

$$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{кислоти})} \pm 1 \text{ для кислотних систем, або}$$

$$\text{pH} = 14 - (\text{pK}_{(\text{основи})} \pm 1) \text{ для основних систем.}$$

Буферна ємність залежить не лише від відношення концентрацій компонентів буферного розчину, але і від загальної концентрації буферної суміші.

Буферні системи організму

Головним джерелом іонів водню в організмі є водний розчин вуглекислоти, що утворюється в результаті метаболізму (обміну речовин, в кількості 15000 ммоль/добу).

Гідратація вуглекислого газу призводить до утворення вугільної кислоти:



У меншій мірі кількість іонів H^+ (30-80 ммоль/добу) обумовлена надходженням в організм, а також утворенням в ньому таких кислот як сульфатної (в результаті обміну амінокислот що містять Сульфур), фосфорної (при метаболізмі фосфорвмісних сполук), органічних кислот, що утворюються при неповному окисленні ліпідів і вуглеводів.

Організм звільняється від кислот завдяки процесам дихання і сечовиділення, тобто в організмі існує взаємозв'язок між метаболічними процесами і газообміном. У оцінці кислотно-основного стану організму важливе не лише визначення значення рН, але і характеристика механізмів, що забезпечують регуляцію цього параметра.

Якби в організмі не було буферних механізмів і респіраторної (дихальної) компенсації, то тоді навіть звичайні, щоденні навантаження кислотами супроводжувались би значними коливаннями величини рН.

Постійність рН рідких середовищ організму підтримується в живих організмах буферними системами. Головними з них є гідрокарбонатна, гемоглобінова, фосфатна і білкова буферні системи. Дія усіх буферних систем в організмі взаємозв'язана, що забезпечує біологічним рідином постійне значення рН. У організмі людини і тварин буферні системи знаходяться в крові (плазмі і еритроцитах), в клітинах і міжклітинних просторах інших тканин (таблиця. 2.5).

Таблиця 2.5

Основні буферні системи організму

Буферна система	Буферна ємкість, ммоль/л	Локалізація
Гідрокарбонатна $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	$V_k = 40$ $V_l = 2$	Плазма, еритроцити, міжклітинна рідина, ниркова тканина, слина
Гемоглобінова Hb/Hb^- Оксигемоглобінова $\text{HbO}_2/\text{HbO}_2$	$V_l > V_k$ $V_k > V_l$	Основна буферна система еритроцитів
Фосфатна $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$V_k = 2$ $V_l = 0.5$	Плазма, еритроцити, ниркова тканина, слина
Білкова $\text{HProt}/\text{Prot}^-$	$V_k = 10$ (альбуміни) $V_k = 3$ (глобуліни) $V_k < 1$ (фібрини) $V_k > V_l$	Плазма крові, слина

До буферних систем плазми крові належать гідрокарбонатна, білкова та фосфатна системи. Серед них провідна роль належить гідрокарбонатній, яка бере участь у швидкому зв'язуванні надлишку іонів водню та у виведенні вуглекислого газу через легені. Білкова буферна система, головним чином завдяки альбумінам, здатна ефективно зв'язувати як кислоти, так і основи. Фосфатна система відіграє відносно меншу роль у підтриманні рН плазми, однак вона важлива для внутрішньоклітинного середовища. Сукупно на буферні системи плазми крові припадає близько 44% загальної буферної ємності крові.

Буферні системи еритроцитів представлені переважно гемоглобіною, гідрокарбонатною та системою органічних фосфатів (фосфатною). Гемоглобінова система є провідною в еритроцитах, оскільки гемоглобін,

особливо в дезоксигенованій формі, здатний ефективно зв'язувати іони водню, регулюючи рН під час транспорту газів. Гідрокарбонатна система в еритроцитах діє спільно з аналогічною системою плазми, забезпечуючи швидкий обмін іонів між середовищами. Система органічних фосфатів, хоч і має додаткове значення, все ж відіграє роль у внутрішньоклітинному буферуванні. У сукупності буферні системи еритроцитів становлять близько 56% буферної ємності крові (див. табл. 2.6).

Таблиця 2.6

Буферна ємність окремих буферів крові

Назва буферної системи	% відносної буферної ємності
Гемоглобін і оксигемоглобін	35%
Органічні фосфати	3%
Неорганічні фосфати	2%
Білки плазми	7%
Гідрокарбонат плазми	35%
Гідрокарбонат еритроцитів	18%

Найбільш важливим буферним агентом організму є *гідрокарбонатна буферна система*, що забезпечує біля 55% буферної ємності крові. Більше того, ця система займає основне положення серед усіх інших важливих механізмів гомеостазу іонів водню, включаючи гемоглобінову буферну систему (яка забезпечує 35% буферної ємності крові), а також секрецію іонів водню у нирках. Безпосередньо виміряти дуже низьку концентрацію вугільної кислоти в крові практично неможливо. При рівновазі з розчиненим CO_2 в рівняння замість $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ вводять $[\text{CO}_2]$.

Рівняння Гендерсона-Гассельбаха приймає наведений вигляд:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}, \text{ де } \text{pK} = -\lg K_{\text{д}_1} (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1$$

Практично, в крові вимірюють парціальний тиск вуглекислого газу CO_2 . Концентрацію розчиненого в плазмі CO_2 розраховують, помноживши на константу розчинності CO_2 . Якщо результат виражений в кілопаскалях (кПа), то константа дорівнює 0,23, якщо в мм. рт. ст. - 0,03.

Тому, якщо виражати в кПа, рівняння набуває наступної форми:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{P}_{\text{CO}_2} \cdot 0,23]}$$

Парціальний тиск CO₂ в плазмі крові в нормі складає ~ 5,3 кПа (40 мм.рт.ст.), що відповідає концентрації CO₂ ~ 1,2 ммоль/л. Підтримка сталості цього рівня залежить від рівноваги між вивільненням CO₂ в результаті реакцій обміну речовин і його втратами з організму через альвеоли.

У клітинах ниркових каналців і в еритроцитах частина CO₂, що затримана легеньми, використовується для утворення гідрокарбонат-іонів. Нирки грають провідну роль в підтримці сталості концентрації бікарбонатів в циркулюючій крові. Еритроцити здійснюють тонку регуляцію бікарбонатів в плазмі крові.

При тиску плазми крові в 5,3 кПа ці дві функціональні фактори підтримують в нормі постійну позаклітинну концентрацію гідрокарбонат-іонів 24 ммоль/л. Співвідношення в позаклітинній рідині [HCO₃⁻] / [CO₂] (обидві величини в ммоль/л) складають 20:1. За рівнянням Гендерсона-Гассельбаха це співвідношення відповідає величині рН плазми крові, рівної 7,4:

$$pH = 6,1 + \lg \frac{24}{1,2} = 6,1 + \lg 20 = 6,1 + 1,3 = 7,4$$

Таким чином, активна реакція плазми артеріальної крові у здорових людей відповідає рН= 7,40.

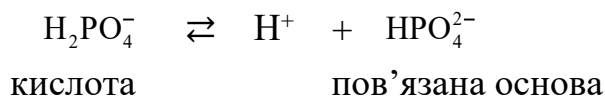
Зниження співвідношення [HCO₃⁻] / [CO₂] < 20 є причиною ацидозу. Ацидоз може бути обумовлений підвищенням утворенням іонів водню Н⁺ або посиленням виділенням з організму гідрокарбонатів.

Підвищення співвідношення [HCO₃⁻] / [CO₂] > 20 призводить до алкалозу.

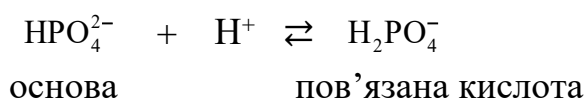
Оскільки в плазмі крові основну роль в зв'язуванні іонів Н⁺ відіграє гідрокарбонат-аніон, його концентрація в плазмі обумовлює резервну лужність крові.

Фосфатна буферна система міститься як в крові, так і в клітинній рідині інших тканин, особливо у нирках.

У клітинах вона представлена КН₂РО₄ і К₂НРО₄. У плазмі крові і міжклітинному просторі NaH₂РО₄ і Na₂НРО₄. Основну роль в механізмі дії цієї системи відіграє іон Н₂РО₄⁻:



Збільшення концентрації Н⁺ призводить до зміщення реакції вліво, тобто до утворення кислоти:



Білкові буферні системи є амфолітами, оскільки до їх складу входять амінокислоти, що містять групи з кислотними властивостями (-COOH і -NH₃⁺) і основними властивостями (-COO⁻ і -NH₂). Механізм дії такої буферної системи можна представити наступним чином:

кислотна буферна система:



білок-кислота



сіль білка-кислоти

(зв'язана основа)

Основна буферна система:



білок-основа



сіль білка-основи

(зв'язана кислота)

де: R – макромолекулярний залишок білка.

Роль білків плазми крові в гомеостазі іонів водню є дуже незначною.

Гемоглобінова буферна система знаходиться тільки в еритроцитах. Механізм її дії пов'язаний з приєднанням і віддачею кисню. У зв'язку з цим гемоглобін (Hb) має окислену HbO₂ і відновлену Hb форми:



кислота зв'язана основа

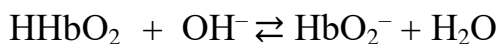


кислота зв'язана основа

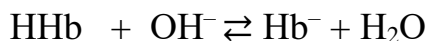
Механізм дії ґрунтований на реакціях:



основа



кислота



кислота



основа

З представлених вище схематичних реакцій видно, що додавання сильної кислоти або сильного лугу викликає захисну реакцію буферної системи по збереженню постійного значення рН середовища, що пояснюється зв'язуванням H^+ , що додаються, і OH^- і утворенням малодисоціюючих електролітів.

Гемоглобінова буферна система в організмі ефективно функціонує тільки у поєднанні з гідрокарбонатною системою (рис. 2.4). Оскільки аеробні процеси обміну речовин в еритроцитах майже не відбуваються, вони виробляють відносно мало CO_2 . З плазми крові відповідно до концентраційного градієнта CO_2 дифундує в еритроцити, де фермент карбоангідраза каталізує її взаємодію з водою, що призводить до утворення вугільної кислоти. У міру дисоціації H_2CO_3 іони H^+ , що звільнюються, в основному взаємодіють з гемоглобіном як буферною системою. У еритроцитах збільшується концентрація гідрокарбонат-іонів, які дифундують в позаклітинну рідину відповідно до концентраційного градієнту.

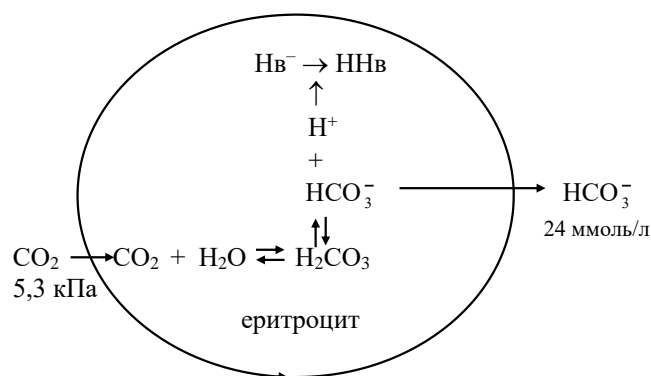


Рис. 2.4. Утворення гідрокарбонатів в еритроцитах

Таким чином, велика частина CO_2 що потрапила в кров, з'являється в плазмі зовсім не у вигляді кислоти, а як гідрокарбонат-іони. Саме присутність в еритроцитах гемоглобінової буферної системи і карбоангідрази дає можливість еритроцитам виконати цей процес.

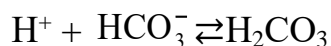
Дії усіх буферних систем організму взаємозв'язані. Іони H^+ , що надійшли ззовні або, що утворилися в процесі обміну речовин зв'язуються в слабо дисоціюючі сполуки, тому в рідинах організму міститься значно менше вільних іонів H^+ , чим надходить. Проте при захворюваннях органів системи дихання, кровообігу, печінки, нирок, при отруєннях, голодуванні, опіковій хворобі, неприборканій блювоті, проносах, що виснажують, може мати місце порушення кислотно-основної рівноваги.

Воно може супроводжуватися або збільшенням концентрації іонів водню в рідинах організму і такий стан дістав назву *ацидозу*, або зменшенням концентрації іонів водню, і такий стан дістав назву *алкалозу*.

Ацидоз зустрічається частіше, оскільки в організмі при розпаді багатьох речовин утворюються кислоти. Як вказувалося вище, буферні системи крові і нирок стабілізують рН крові і тим самим усього внутрішнього середовища організму.

Розберемо детальніше механізм захисту проти ацидозу.

Іон водню, що з'явився, при ацидозі нейтралізується гідрокарбонат-іоном буферної системи крові з утворенням слабо дисоціюючої вугільної кислоти :



Надмірна кількість останньої розщеплюється до H_2O і CO_2 .



Видалення CO_2 через легені означає заміщення іонів водню молекулами води за рахунок гідрокарбонат-іонів. Це виснажує буферну систему, проте у нирках виробляється нова кількість гідрокарбонат-іонів.

Застосування знань з теми в медичній практиці

Буферна система крові нормалізує рН після попадання надлишку основ або кислот впродовж 30 с. Легеням для цього потрібно 1-2 хв. Участь легенів в регуляції КОС полягає в прямій або рефлекторній зміні збудливості дихального центру, внаслідок чого посилюється або послаблюється вентиляція легенів і таким чином регулюється виділення вуглекислого газу, що еквівалентно контролю за видаленням з організму іонів H^+ .

Регуляторні системи, пов'язані з дихальною функцією, відіграють важливу роль в підтримці кислотно-основного стану, контролюючи парціальний тиск CO_2 ($p\text{CO}_2$) в артеріальній крові. Показник $p\text{CO}_2$ характеризує парціальний тиск вуглекислого газу. Як тільки утворюється надлишок вуглекислого газу, він захоплюється еритроцитами і доставляється в легені. Діоксид вуглецю взаємодіє з водою, тобто піддається гідратації з утворенням вугільної кислоти, яка потім дисоціює на іони водню і бікарбонату.

Ці реакції є швидко оборотними. В результаті дегідратації вугільної кислоти знову утворюються вуглекислий газ і вода. Реакції протікають повільніше, якщо вони не каталізуються, або не піддаються додатковій компенсаторній терапії.

Завдання лікаря полягає в тому, щоб своєчасно забезпечити пацієнтові належну компенсаторну терапію, тим самим не допустити безповоротного розвитку таких патологічних станів як ацидоз або алкалоз.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Вичислити $[H^+]$ і рН розчину 0,003 М НСІ при температурі 298К.
2. Вичислити рН 0,01 М розчину NH_4OH при температурі 298К, якщо ступінь дисоціації гідроксиду амонію дорівнює 0,042.
3. Вичислити ступінь дисоціації молочної кислоти $[H^+]$ і рН 0,1 М розчину молочної кислоти при температурі 298К, якщо константа дисоціації молочної кислоти (K_d) дорівнює $1,38 \cdot 10^{-4}$.
4. Вичисліть ступінь дисоціації і концентрацію кислоти ацетатної, а також концентрацію іонів водню в її розчині, рН якого дорівнює 3,87. Константа дисоціації кислоти ацетатної при температурі 298К дорівнює $1,75 \cdot 10^{-5}$.
5. До 2 л 0,1 М розчину CH_3COOH додали 49,2 г CH_3COONa . Вичисліть рН буферного розчину ($K_d CH_3COOH = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
6. Чому дорівнює рН буферного розчину, що містить в 1 л по 0,1 моль NH_4OH і NH_4Cl ($pK NH_4OH = 4,75$)? Як зміниться рН при розбавленні розчину водою в 10 разів?
7. Щоб змінити рН на одиницю, до 10 мл ацетатного буферного розчину потрібно було додати 0,52 мл 1М розчину $NaOH$. Знайти буферну ємність за лугом (моль/л·од. рН) цього буферного розчину.
8. До 16 мл 0,1 М розчину Na_2HPO_4 додали 40 мл 0,04 М розчину NaH_2PO_4 . Визначити:
 - а) рН отриманого буферного розчину ($K_d (H_2PO_4^-) = 1,6 \cdot 10^{-7}$;
 - б) як зміниться рН цього розчину при додаванні 6 мл 0,1М розчину НСІ;
9. Чи можна приготувати фосфатний буферний розчин з рН=8,5.
10. Чому дорівнює рН буферного розчину, що утворився при змішуванні 30 мілілітрів 0,1 М розчину кислоти ацетатної (CH_3COOH) і 50 мілілітрів 0,3 М розчину ацетату калію (CH_3COOK)?
11. Яка буферна ємність за кислотою, якщо збільшення до 40 мл буферного розчину 15 мл 0,1 М розчину НСІ викликало зміну рН на одиницю?
12. Визначити буферну ємність системи, що складається з 0,06 моль-еквівалентів солі і 0,06 моль-еквівалентів основи, якщо до 1 л буфера додали 10 мл 0,1 н НСІ ($pK_{осн.} = 4,75$).
13. Яка буферна ємність і рН розчину, що містить по 1 моль/дм³ ацетатної кислоти і ацетату натрію? ($CH_3COOH=1,8 \cdot 10^{-5}$)
14. Скільки мл 0,1 М розчину кислоти хлоридної потрібно додати до розчину, що містить 1 г карбонату натрію в 250 мл води, щоб отримати розчин з рН=11?
15. Скільки грамів твердого форміату натрію необхідно розчинити в 25 мл 0,03 М розчину кислоти форміатної, щоб отримати в розчині рН=4?

Тема 3. ЕЛЕКТРОХІМІЯ



Не буває нічого занадто фантастичного для того, щоб бути правдою, якщо це співпадає із законами природи.

Майкл Фарадей.

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Електрохімія займає провідне місце серед розділів медичної хімії, оскільки значна частина життєвих процесів організму пов'язана з електричними явищами та передаванням заряду. Формування мембранних потенціалів, проведення нервових сигналів, скорочення м'язових волокон і регуляція серцевого ритму відбуваються завдяки впорядкованому переміщенню іонів крізь біологічні мембрани.

У медицині знання електрохімічних закономірностей застосовують у роботі електрокардіографів, електроенцефалографів та кардіостимуляторів. Лабораторна діагностика широко використовує методи потенціометрії, амперометрії та полярографії для визначення вмісту електролітів, глюкози, кисню та інших важливих показників крові та біологічних рідин.

Велике значення мають і електрохімічні сенсори, вбудовані у сучасні медичні прилади, наприклад глюкометри, які дозволяють пацієнтам самостійно контролювати рівень глюкози. Дослідження у цій галузі сприяють створенню нових лікарських форм, біосумісних імплантатів і технологій спрямованого транспорту ліків під впливом електричних полів.

Отже, електрохімія є важливим містком між хімією та медициною, забезпечуючи глибше розуміння біоенергетичних процесів і відкриваючи нові можливості для діагностики та лікування.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Електропровідність розчинів електролітів

З позиції життєдіяльності організму найбільший інтерес представляє поведінка водних розчинів електролітів в електричному полі. Здатність проводити струм у розчинах електролітів неоднакова і залежить від багатьох факторів, зокрема від кількості іонів і їх рухливості.

Речовини розрізняють за провідністю електричного струму. Суворо кажучи, всі речовини здатні проводити електричний струм, але в практичних цілях їх ділять на *провідники і непровідники* (діелектрики або ізолятори), так як перші мають провідність, в мільйони разів більше, ніж другі. Залежно від природи частинок носіїв зарядів розрізняють два типи провідників. У *провідників першого роду* носієм заряду є електрони. До них відносять метали в твердому і розплавленому стані, графіт. До *провідників другого роду* відносять електроліти у водному розчині й в розплавленому стані, гази при достатньому ступені іонізації.

Електропровідність металів обумовлена переміщенням електронів, тому називається електронною провідністю. У розчинах електролітів електричний струм переносять іони, отже маємо тут справу з іонною провідністю.

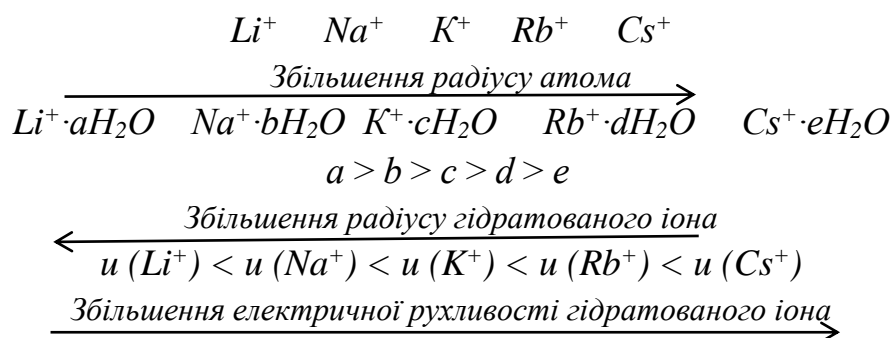
Електрична рухливість іонів в розчині. Швидкість спрямованого руху іона, тобто шлях, пройдений іоном в розчині під дією електричного поля в напрямку до електроду за одиницю часу, залежить від діючої на іон сили:

$$V = u \cdot E$$

де: V – швидкість руху іона, м/с; E – напруженість поля, В/м; u – коефіцієнт пропорційності, що називають електричною рухливістю іона або просто рухливістю іона, м²/(В • с).

Рухливість іона характеризує його здатність долати опір середовища при направленому русі в електричному полі. Розглянемо основні фактори, що впливають на рухливість іона у водних розчинах при наявності електричного поля:

Заряд і радіус іону, тобто його природа. Вплив цих характеристик іону взаємопов'язаний, але неоднозначно: чим більший заряд і чим менше радіус іона, тим сильніше гідратується іон, тим товща його гідратна оболонка, отже, тим нижче рухливість іона в розчині. Згідно з цим в ряду однозарядних іонів Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , який характеризується послідовним зростанням іонного радіусу, радіус гідратованого іона, навпаки, зменшується, електрична рухливість іонів зростає від Li^+ до Cs^+ :



Відсутність різких відмінностей в рухливості багатозарядних і однозарядних іонів також пояснюється більшою гідратацією багатозарядних іонів, що збільшує розмір і знижує їх рухливість в електричному полі не дивлячись на більший заряд.

Природа розчинника, його діелектрична проникність і в'язкість. Чим полярнішим є розчинник, тим краще сольватується іон, тим більші розміри гідратованого іона і, отже, меншою є його рухливість. В'язкість розчинника обумовлює опір середовища іону, що рухається: чим більше в'язкість, тим меншою є рухливість іона.

Температура розчину. При підвищенні температури зменшуються в'язкість розчинника і товщина сольватованих (гідратованих) оболонок іонів, а також знижується міжіонна взаємодія. Все це призводить до збільшення рухливості іонів.

Іонна сила розчину. Чим більше іонна сила, тим сильніше міжіонна електростатична взаємодія і створювані їми гальванічні ефекти. Це приводить до зменшення електропровідності в порівнянні з розведеним розчином, що містить таку саму кількість заряджених часток.

Концентрація іонів. Чим більше концентрація іонів в розчині, тим сильніше електростатична взаємодія іонів (теорія сильних електролітів Дебая-Гюкеля), що знижує їх рухливість. Концентрація іонів залежить від сили електроліту його кількості в розчині. При розведенні розчинів сильних електролітів рухливість відповідних іонів зростає, оскільки зменшується їх концентрація, а отже, знижується міжіонна взаємодія в розчині. У розчинах слабких електролітів (зазвичай $\alpha < 0,03$) рухливість іонів практично не залежить від розведення, тому що концентрація іонів в цих розчинах завжди є незначною.

Оскільки рухливість іонів залежить від багатьох факторів, і перш за все від їх концентрації в розчині, то для характеристики властивостей іонів використовуються значення граничної електричної рухливості іонів в даному розчиннику при даній температурі.

Межова рухливість іона в даному розчиннику залежить тільки від природи іона і температури.

Розрізняють граничні рухливості катіонів та аніонів, оскільки в електричному полі ці частинки рухаються в протилежних напрямках.

Кількість електричного струму, що переноситься катіонами і аніонами є різною. Позначимо швидкість катіона «U», швидкість аніона «V».

Частка електрики, що переноситься одним сортом іонів називається *числом переносу*. Позначається n_A і n_K .

Частка електрики, що переноситься катіоном, називається *числом перенесення катіону*:

$$n_K = \frac{U}{U + V}$$

Частка електрики, що переноситься аніоном, називається *числом переносу аніона*:

$$n_A = \frac{V}{U + V}$$

Похідна числа Фарадея на максимальну абсолютну швидкість руху іона в гранично розведеному розчині називається *рухливістю іона або іонною електропровідністю* і позначається l з відповідним підставним індексом (l_A і l_K).

$$\text{Рухливість аніону: } l_A = F \cdot V$$

$$\text{Рухливість катіону: } l_K = F \cdot U$$

Виходячи з того, що рухливості іонів залежать від природи розчинника, природи іона і температури то, відповідно l_A і l_K не залежать одне від одного.

З викладеного випливає що:

$$n_A + n_K = 1$$

Отже, відношення чисел перенесення катіонів та аніонів дорівнює відношенню їх абсолютних швидкостей або рухливостей.

$$\frac{n_K}{n_A} = \frac{l_K}{l_A} = \text{const}$$

Сума рухливостей катіонів та аніонів обумовлює електропровідність розчину.

Питома електропровідність

Кількість електричного струму, що проходить за одиницю часу через розчин електроліту при електрорушійній силі рівній одиниці, є мірою електропровідності розчину.

Згідно із законом Ома, сила струму I прямо пропорційна електрорушійній силі E і обернено пропорційна опору R :

$$I = \frac{E}{R}$$

Застосувавши цю формулу до зазначеного вище визначення електропровідності і позначивши електропровідність буквою L , отримаємо

$$L = \frac{1}{R}$$

Відповідно до наведеного рівняння зазначаємо, що електропровідність є величиною, зворотною опору.

Електропровідність – це здатність речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля.

Одиниця опору – *Ом*. За одиницю електропровідності прийнятий зворотний *Ом* – електропровідність провідника, опір якого дорівнює *одному Ом*.

Опір R будь-якого провідника виражається формулою:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

де: ρ – питомий опір (опір провідника довжиною 1 см з поперечним перерізом 1 см²); l – довжина провідника, s – його поперечний переріз.

Підставивши в формулу електропровідності значення R з попереднього рівняння, отримаємо:

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l}$$

З наведеного рівняння випливає, що $\frac{1}{\rho}$ є величиною, зворотною питомому опору, тобто питома електропровідність, позначають грецькою буквою χ (каппа). Так як $\frac{1}{\rho} = \chi$, формула питомої електропровідності набуває вигляду:

$$L = \chi \frac{s}{l}$$

Як видно з формули, електропровідність провідника прямо пропорційна питомій електропровідності і площі його поперечного перерізу і обернено пропорційна довжині провідника.

Питома електропровідність означає електропровідність 1 м³ електроліту, або електропровідність електроліту, який знаходиться між електродами площею 1 м² і розташованими на відстані 1 м один від одного:

$$\chi = L \frac{1}{s} \text{ Ом}^{-1} * \frac{\text{см}}{\text{см}^2} = L \frac{1}{s} \text{ Ом}^{-1} * \text{см}^{-1}$$

Електропровідність розчинів електролітів залежить, з одного боку, від концентрації іонів, а з іншого – від швидкості їх руху.

Переносниками електричних зарядів в розчинах є іони, отже електропровідність розчину тим більше, чим більшою є концентрація іонів. При

даній концентрації іонів електропровідність розчинів знаходиться в прямій залежності від швидкості їх руху.

Залежність питомої електропровідності розчину від концентрації електроліту представлена на рисунку 3.1.

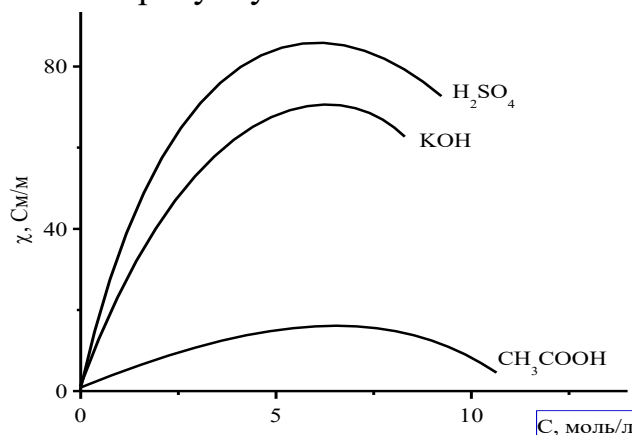


Рис. 3.1 Залежність питомої електричної провідності від концентрації електролітів у водних розчинах

Як видно з графічної залежності, питома електропровідність збільшується до певного рівня зі збільшенням концентрації розчину. При досить великих концентраціях, досяжних у випадках добре розчинних речовин, спостерігається зворотна залежність, тобто питома електрична провідність досягає максимуму і з подальшим збільшенням концентрації починає знижуватись. Це явище пояснюється тим, що при великих концентраціях сильно зростає взаємодія між іонами, а сили, гальмуючі рухи іонів у електричному полі, ростуть разом із зростанням концентрації. У слабких електролітів, в їх концентрованих розчинах помітно знижується ступінь дисоціації, отже, кількість іонів, які переносять електричний струм зменшується. Тому, в більшості випадків, залежність питомої електричної провідності від концентрації електроліту проходить через максимум.

При зниженні концентрації електроліту до дуже малих значень (при $c \rightarrow 0$) питома електрична провідність розчинів електролітів прагне до питомої електричної провідності чистої води ($10^{-6} - 10^{-5}$ См/м).

Збільшення температури розчину слабого електроліту підвищує електричну провідність, так як підвищується рухливість іонів і його ступінь електролітичної дисоціації.

Питома електропровідність є функцією багатьох факторів, з неї починається експериментальне визначення електричної провідності. Але більш повну характеристику властивості розчинів надає не питома, а *еквівалентна електрична провідність*.

Еквівалентна електропровідність розчинів

Для пояснення процесів, що відбуваються в розчинах і обумовлених властивостями розчиненої речовини, замість питомої електричної провідності часто використовують молярну електричну провідність, позначену символом λ . Виміри λ в системі СІ в $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

$$\lambda_v = \chi / C$$

де: λ_v – молярна електрична провідність, $\text{См}/\text{м}$; C – концентрація електроліту в розчині, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Фізичний сенс еквівалентної провідності полягає в наступному: *еквівалентна провідність чисельно дорівнює електричній провідності розчину електроліту з товщиною 1 м, поміщений між електродами, що містить 1 кмоль еквіваленту розчиненої речовини (у випадку молярної електричної провідності – один моль розчиненої речовини).*

Оскільки на практиці молярна концентрація C виражається в $\text{моль}/\text{л}$ ($1 \text{ моль}/\text{л} = 10^3 \text{ моль}/\text{м}^3$), то:

$$\lambda_v = \chi / C = \chi / 1000C$$

одиниці виміру ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$).

Еквівалентна електропровідність розчину будь-якого електроліту зростає зі зменшенням концентрації. При деякій прикладній величині, коли іони не взаємодіють один з другим, λ_v досягає максимального значення λ_∞ , яке називається *еквівалентною електричною провідністю при нескінченному розведенні*.

Збільшення еквівалентної електропровідності зі збільшенням розведення для сильних та слабких електролітів відбувається по різним причинам (рис 3.2).

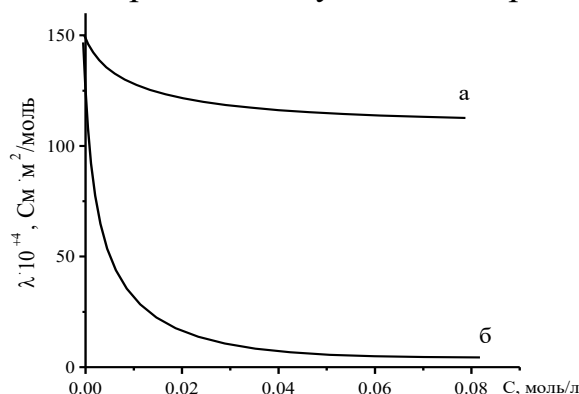


Рис. 3.2 Залежність еквівалентної електропровідності від концентрацій для сильних (а) і слабких (б) електролітів

В розчинах слабких електролітів λ_v збільшується за рахунок збільшення кількості іонів, так як ступінь електролітичної дисоціації α зі зменшенням

концентрації розчину наближається до одиниці. Еквівалентна електрична провідність при даному розрідженні λ_v завжди менше величини питомої молярної електричної провідності λ_∞ . Відношення $\lambda_v / \lambda_\infty$ характеризує: для слабого електроліту – ступінь його дисоціації при даній концентрації розчину:

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty$$

При дуже великому розбавленні повна дисоціація слабого електроліту не досягається, експериментальне значення λ_∞ для слабого електроліту не може бути виміряною. Значення цих величин виявляються розрахунковими методами.

Провівши серію дослідів з електролітами Ф. Кольрауш прийшов до висновку, що електропровідність при нескінченному розведенні складається з незалежних одне від одного електропровідностей аніонів і катіонів (так званих рухомостей іонів), і сформулював *закон про незалежність рухів іонів*.

$$\lambda_\infty = (U + V) \cdot F = I_K + I_A$$

Еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні адитивно складається з електропровідностей або рухливостей аніону та катіону. Цей закон називають законом Кольрауша, або законом адитивності електропровідності при нескінченному розведенні або законом незалежності руху іонів. Оскільки рухливості іонів пропорційні абсолютній швидкості, вони залежать від температури, і від природи розчинника.

Кондуктометричний метод аналізу

Залежність електричної провідності від природи електроліту та його концентрації дозволяє використовувати цю властивість для вивчення поведінки електролітів у розчинах, для дослідження механізмів реакцій, що протікають за участю електролітів, для кількісного визначення ряду речовин.

Кондуктометрія – це метод аналізу, заснований на визначенні електричної провідності рідких середовищ.

В основі кондуктометрії лежить вимірювання електричного опору досліджуваних об'єктів. Кондуктометрія застосовується, наприклад, для визначення сумарного вмісту електролітів у різних біологічних середовищах (у плазмі та сироватці крові, кишковому соці, сечі, тканинній рідині), для контролю якості мінеральних вод та різних напоїв, чистоти фармацевтичних препаратів. У всіх випадках опір зразка порівнюється зі стандартною величиною.

Кондуктометричне вимірювання вмісту електролітів проводиться за допомогою калібрувального графіка залежностей електричної провідності розчину від сумарної концентрації електролітів.

Кондуктометрія є одним з найбільш точних методів визначення констант дисоціації фізіологічно важливих слабких електролітів, ізоелектричних крапок, амінокислот, пептидів та білків. Кондуктометрія застосовується для вивчення проникності біологічних мембран, для порівняння об'єму клітин і міжклітинного простору, наприклад, об'єму еритроцитів в крові.

Кондуктометричне титрування розчинів електролітів. Сутність лінійної залежності концентрації розріджуваних розчинів електролітів та їх електричної провідності робить можливим використання кондуктометрії при титруванні аналізованого розчину для визначення крапки еквівалентності.

Кондуктометричним титруванням *називається титриметричний метод аналізу, в якому крапка еквівалентності визначається за зміною електричної провідності розчину під час титрування.*

Кондуктометричне титрування, при якому індикатором служить електропровідність об'єму розчину, використовується для визначення крапки еквівалентності. В основі методу лежить уявлення про те, що в розчині, завдяки реакціям, що в ньому відбуваються, іони, що рухаються з однією швидкістю, замінюються іонами, які рухаються з іншою швидкістю. В залежності від природи речовин, що беруть участь у реакції, момент еквівалентності характеризується зміною провідності розчинів.

Залежність електричної провідності розчину від об'єму титранта, що додається до досліджуваного розчину, зображується графічно. Отриманий графік називається *кривою кондуктометричного титрування*. Криві мають точку злому, яка відповідає точці еквівалентності.

При титруванні можуть протікати різні хімічні реакції: нейтралізація, осадження, комплексоутворення, окисно-відновні. Спільними вимогами до них є досить різка відмінність електропровідних властивостей речовин, присутніх в системі до і після крапки еквівалентності. Частіше за все ця умова виконується в реакціях нейтралізації.

Приклади кривих титрування кислотного балансу наведені на рис. 3.3. Під час титрування об'єм розчину не повинен значно змінюватися, для чого концентрація титранта повинна бути значно вищою концентрації розчину, який титрували.

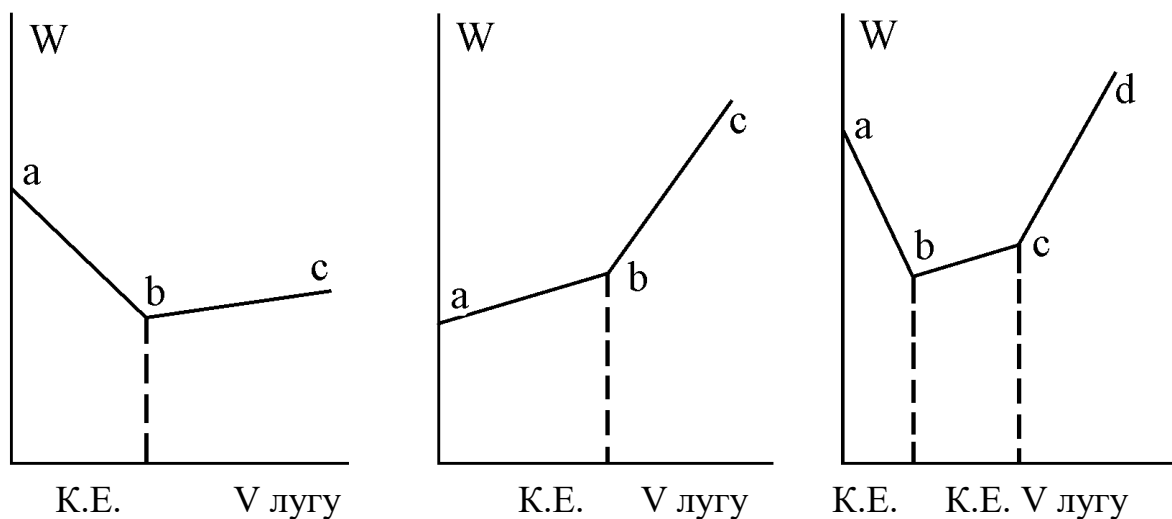


Рис. 3.3 Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти (а), слабкої (б) і суміші сильної та слабкої кислоти (в) розчином сильного лугу

На відміну від методу індикаторного титрування, проведення методом вимірювання дозволяє проводити титрування в каламутних та кольорових розчинах, в яких зміна кольору індикатора маскується, в тому числі й в біологічних рідинах.

Електропровідність клітин і тканин організму в нормі та патології. Застосування кондуктометрії в медицині. Живі організми є гетерогенними системами. Цитоплазма клітин має високу електропровідність завдяки наявності в ньому великої кількості іонів, мембрани мають низьку електропровідність (тобто великий опір), так як будуються з ліпідів і білків. Тому сучасна наука розглядає живий організм з точки зору електрохімії як системи, що складається з клітин і міжклітинного простору, заповнених розчинами електролітів.

Спільну електропровідність визначають неорганічні іони: калій, натрій, хлор, карбонати, фосфати; а також іони органічних кислот, білків та інших органічних сполук. Великий вплив на електричну провідність біологічних середовищ надають між- та внутрішньоклітинні мембрани, особливо при використанні постійного струму. У цьому випадку на мембранах під дією постійного електричного поля за рахунок перерозподілу іонів виникає наростаюча до деякої міри електрорушійна сила (ЕРС) протилежного напрямку, що зменшує електричну провідність системи в цілому.

В медико-біологічних дослідженнях електропровідність клітин і тканин вимірюється на різних частотах. Частотний характер залежності провідності дозволяє судити про розміри та форми клітин, про проникність мембран, порівняти об'єм клітин і міжклітинного простору, визначити вміст іонів і води в клітинах.

Метод електропровідності зручний тому, що не вносить істотних змін в фізико-хімічні процеси клітин та є об'єктивним методом дослідження. Він набув застосування у вивченні впливу вбивчих факторів (травми, опіки, опромінення різного типу), на протікання фізіологічних процесів. При роботі з шкідливими факторами, а також при омертвінні тканин провідність підвищується, що свідчить про збільшення вмісту іонів, отже, підвищенні проникності мембран.

Вивчення електропровідних властивостей тканин і органів живих організмів має велике значення для розуміння особливостей їх будови та функціонування в нормі та патології.

З даних табл. 3.1 витікає, що системи, до складу яких входять іони, володіють різною електропровідністю.

Таблиця 3.1

Питома електропровідність різних систем організму

<i>Система</i>	<i>Питома електропровідність, Ом⁻¹·м⁻¹</i>
<i>Плазма крові</i>	<i>1,47-1,6</i>
<i>Шлунковий сік</i>	<i>1,0-1,25</i>
<i>Спинномозкова рідина</i>	<i>1,8</i>
<i>Сеча</i>	<i>1,6-2,3</i>
<i>М'язова тканина</i>	<i>0,66</i>
<i>Кров</i>	<i>0,54</i>
<i>Нервова тканина</i>	<i>4,0·10⁻²</i>
<i>Жирова тканина</i>	<i>2,0·10⁻²</i>
<i>Суха шкіра</i>	<i>3,0·10⁻⁴</i>
<i>Кістка</i>	<i>5,0·10⁻⁷</i>

Так, питома електрична провідність сечі в нормі знаходиться в межах 1,6-2,3 См/м. При захворюваннях нирок (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) електрична провідність може зменшуватися до 0,9-1,4 См/м, що пов'язано зі зменшенням концентрації хлориду натрію і збільшенням вмісту білка. При діабеті електрична провідність в сечі також знижується до 0,9-1,4 См/м через підвищення вмісту цукру, що є неелектролітичним.

Електрична провідність шлункового соку залежить головним чином від вмісту в ньому вільної соляної кислоти. В нормі питома електрична провідність шлункового соку складає 1,0-1,25 См/м. Збільшення показника більше 1,25 См/м показує гіперкислотність. Електрична провідність в діапазоні 0,8-1,0 См/м – на гіпокислотність, а значення менше 0,8 См/м – свідчать про безкислотність.

При запальних процесах на клітинному рівні, на перших стадіях осередку, відбувається зменшення питомої електричної провідності в результаті набрякання клітин і зменшення міжклітинного об'єму, структура клітин ще не порушена. На більш пізніх стадіях запального процесу виникають структурні порушення, які викликають зміну проникності мембран, що приводить до збільшення провідності.

Електрична провідність крові змінюється в процесі згортання. При появі в крові фібрину і після згортання крові, електрична провідність знижується до тих пір, поки не починаються *ретракція* та *фібриноліз*, що супроводжуються виділенням сироватки з консистенції, розчиненням і деяким збільшенням електричної провідності крові. На визначення електричної провідності крові засноване вивчення кровонаповнення органів і судин. Електрична провідність цільної крові менша, ніж інших клітинних рідин, тому при наповненні судин кров'ю їх електричний опір підвищується.

Визначення електричної провідності тканини широко використовується в діагностиці. Електрична провідність більшості тканин і середовищ організму лежить в основі таких фізіотерапевтичних методів лікування, як іонофорез, електростимуляція, діатермія, ультрависокочастотна терапія.

При *іонофорезі* лікарські речовини вводяться в організм через неушкоджену шкіру, через пори потових залоз за допомогою постійного струму; в місцях застосування електродів утворюються шкірні депо іонів, звідки лікарський препарат поступово рухається до вогнища ураження. В залежності від заряду іонних лікарських препаратів, введення може виникати з позитивного або негативного електродів. Вимірювання електричного опору шкіри має велике практичне значення для клінічної рефлексології, так як дозволяє об'єктивно визначити місце розташування біологічно активних (акупунктурних) крапок на нашому тілі.

Методика вивчення кровообігу в печінці, серці, нирках, кровотоку в судинах на основі проведення вимірювань отримала назву реографії. Оскільки кров має меншу електропровідність, ніж інші клітинні рідини, при наповненні судин та серцевої крові їх опір підвищується. Це дає можливість визначити першу комбінацію опору за часом, який характеризує швидкість кровонаповнення. Призначені в даний час багатоканальні реографи допомагають вивчити перерозподіл крові між органами в різних умовах. Таким чином досліджується кровообіг в печінці, нирках, серці, кровотоці в магістральних та дрібних судинах.

Таким чином, метод електропровідності широко використовується в біології та медичній практиці для вирішення діагностичних та дослідницьких задач.

Електродні потенціали та електрорушійна сила

В електрохімії реакції служать джерелом отримання електричної енергії або, протікають за рахунок підведеної ззовні електрики.

Електрохімічні реакції відрізняються від хімічних за термодинамічними та кінетичними параметрами, тобто відбуваються на межі поділу фаз і пов'язані з перенесенням електричних зарядів через межу у вигляді окремих процесів окислення та відновлення.

При контакті двох фаз заряджені частинки переходять з однієї фази в іншу і на перетині поділу виникає *подвійний електричний шар* (рис. 3.4), що складається з електричних зарядів, рівних за величиною, але протилежних за знаком. Розподіл зарядів в такому шарі в першу чергу залежить від природи металу.

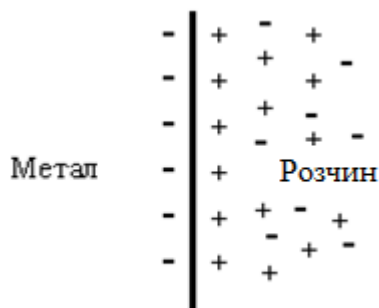


Рис. 3.4 Будова подвійного електричного шару

При зануренні металевої платівки (наприклад цинку, металу, що не є активним але знаходиться до водороду в ряді електрохімічних напруг) у воду частина позитивних іонів, які знаходяться в вузлах кристалічної решітки, в результаті взаємодії з диполями води переходять у розчин. Негативний заряд, що виникає при цьому на поверхні поділу фаз за рахунок електронів, утримує іони, які перейшли в розчин. В результаті *утворюється подвійний електричний шар*. *Подвійним електричним шаром (ПЕШ) називається упорядкований розподіл протилежно заряджених частинок на межі розділу фаз*. Енергія, необхідна для переходу іонів металу в розчин, визначається роботою виходу іона – це енергія, яку потрібно витратити, щоб вирвати іон з кристалічної металевої решітки. На межі розділу метал-розчин утворюється подвійний електричний шар, в якому і виникає *потенціал*.

Електростатичне тяжіння, яке з'являється між іонами, переміщеними в розчин, і протилежно зарядженою платівкою металу, перешкоджає подальшій течії цього процесу. В системі встановлюється динамічна рівновага. Це означає, що розчинення металу не закінчується, але протікає з такою швидкістю, як і зворотній процес – виділення іонів із розчину на поверхню металу. Стан

рівноваги залежить від співвідношення енергії виходу з металу та енергії гідратації. В залежності від цього знак заряду потенціалу може бути позитивним або негативним.

Якщо метал занурений не в чисту воду, а у водний розчин його солі, то залежно від природи металу та концентрації (активності) його іонів в розчині, в першу чергу швидкість переходу катіонів металу до розчину буде меншою, ніж швидкість їх осадження на поверхні металу. У цьому випадку виникає рівноважний ПЕШ, в якому метал і розчин заряджаються різнопланово. Відповідно, в результаті переходу катіонів металу через поверхню поділу металу – розчин завжди утворюється ПЕШ та виникає електродний потенціал. Величина електродного потенціалу, що виникає на межі метал – розчин, залежить від: природи металу (енергії його кристалевої решітки, енергії іонізації атомів металу та енергії гідратації його катіонів); активності потенціал визначаючих іонів в розчині; температури розчину.

В залежності від природи прилеглих фаз і характерів процесів, що протікають на кордоні їх поділу, розрізняють наступні види електричних потенціалів: *електродний потенціал; контактний потенціал; дифузний потенціал; мембранний потенціал (Донана); редокс-потенціал (окисно-відновний потенціал); ζ -потенціал (дзета).*

Електродний потенціал виникає на межі метал – розчин в результаті протікання окисно-відновних реакцій на міжфазному кордоні.

Контактний потенціал виникає на межі приєднання двох металів. Подвійний електричний шар виникає внаслідок виходу електронів з одного металу та переходу їх в інший. Величина контактного потенціалу залежить від стану, в якому знаходиться метал.

Дифузійний потенціал виникає на межі поділу двох різних розчинів, що відрізняються концентрацією (активністю) або природою розчиненої речовини. Подвійний електричний шар утворюється внаслідок різниць у рухливості та швидкості дифузії іонів.

Мембранний потенціал (Донана) виникає на мембрані з вибірковою проникністю, що розділяє два різних розчини, в результаті спрямованого переходу іонів через цю мембрану.

Редокс-потенціал (окисно-відновний) містить сполучену окисно-відновну пару і виникає в результаті окисно-відновних реакцій на межі фаз за рахунок переходу електронів через неї.

Дзета потенціал (ζ) - це потенціал, який виникає при переміщенні частинок дисперсної фази під дією постійного електричного поля.

Всі перераховані види потенціалів зустрічаються в тваринних та рослинних організмах і відіграють велику роль у забезпеченні їх життєдіяльності.

Гальванічні елементи

Пристрій, в якому відбувається перетворення хімічної форми енергії в електричну, називається *гальванічним елементом* або *це система, в якій хімічна енергія окисно-відновного процесу перетворюється в електричну*. При цьому процеси окислення та відновлення в системі розділені. Зворотне перетворення реалізується при електролізі розчинів та розплавів.

Гальванічний елемент це пристрій, що складається з двох і більше електродів.

Електрод – це система, що складається з металу, який приймає участь в окисно-відновному процесі та інертних речовин, на поверхні яких протікає окисно-відновний процес.

В гальванічному елементі (*ланцюзі*) один з електродів виступає як *анод*, а другий – *катод*.

Анод це електрод, на якому протікає реакція окислення, тобто віддача електронів. У гальванічному ланцюзі анод заряджений *негативно*, і він віддає електрони у зовнішньому ланцюзі. Анодом завжди є електрод, на якому легше відбувається окислення. На відміну від аноду, анодний розчин через накопичення в ньому зайвих катіонів *заряджається позитивно*.

Катод це електрод, на якому протікає реакція відновлення, тобто відбувається *приєднання електронів*. В гальванічному ланцюзі катод заряджений *позитивно*, і він отримує електрони із зовнішнього ланцюга. Катодом є електрод менш активного металу, катіони якого легше відновлюються. На відміну від катода, катодний розчин в гальванічному ланцюзі заряджається *негативно* за рахунок накопичення в ньому аніонів. При електролізі (коли електрична енергія перетворюється на хімічну) характер процесів, що протікають на електродах, зберігається, а *знаки анода і катода змінюються на протилежні*.

Прикладом гальванічної системи може служити гальванічний елемент Якобі Даніеля (рис. 3.5), що складається з цинкового та мідного електродів, занурених в розчини солей цих металів.

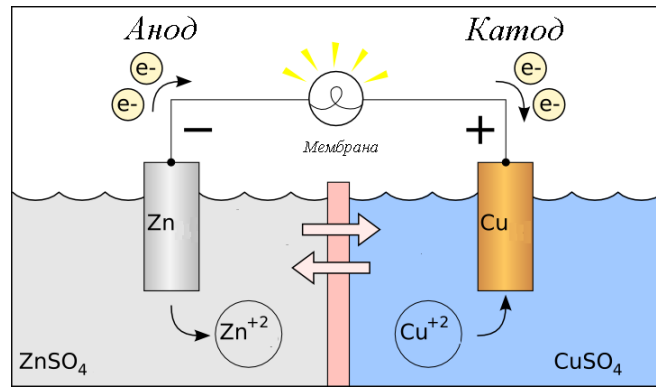
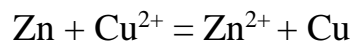
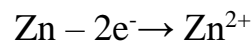


Рис. 3.5 Схема гальванічного елемента Якобі–Данієля

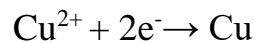
Електричний струм у цьому гальванічному ланцюзі виникає в результаті реакції відновлення іонів міді цинком:



На цинковому електроді протікає процес окислення:



А на мідному електроді процес відновлення:



Електрони накопичуються на цинковому електроді, і він заряджений негативно. По зовнішньому ланцюгу електрони переходять на мідний (позитивний) електрод. Виникаючий в мережі потік електронів – електричний струм – може бути використаний для здійснення роботи. Таким чином, електрична енергія гальванічного елемента є наслідком відповідних електрохімічних процесів, що протікають на обох електродах. Для гальванічного елемента Якобі–Данієля ці процеси записуються наступним чином:



Згідно з правилом правого плюса, ліворуч знаходиться негативний електрод, справа – позитивний. Електроди позначаються хімічними символами, межі поділу між електродом і розчином – вертикальною, а між двома розчинами – або штриховою лінією (коли існує дифузний потенціал), або двома вертикальними рисами (коли дифузний потенціал відсутній).

Здатність гальванічної мережі до перенесення електричних зарядів характеризується *електрорушійною силою (ЕРС)*.

Різниця потенціалів двох електродів визначається ЕРС гальванічного ланцюга:

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

де: E – електрорушійна сила; φ_+ та φ_- – потенціали позитивного та негативного електродів.

ЕРС гальванічного елементу завжди позитивна величина. Тому з потенціалу позитивного вираховують потенціал негативного електрода ($E > 0$).

Рівняння Нернста

Потенціал електрода визначається трьома основними факторами: його природою, концентрацією потенціалвизначаючих іонів та температурою. Всі ці три фактори об'єднані рівнянням Нернста. Це рівняння є основним рівнянням електрохімії.

Розглянемо, як визначається величина і знак ЕРС. Корисна робота зворотного процесу (в даному випадку електрична) дорівнює зменшенню енергії Гіббса, а саме:

$$A_{el} = nFE = -\Delta G.$$

де: n – кількість електронів, F – число Фарадея, E – ЕРС.

Для зворотно протікаючих реакцій можна записати: $A_{el} = A_{max}$ то в загальному вигляді:

$$nFE = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_2^{v_2}}{a_1^{v_1}}$$

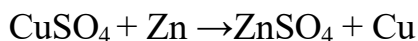
де: K – константа рівноваги реакції; a_1 , a_2 – початкові (нерівноважні) активності реагентів.

Звідси:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

Отримана загальна характеристика для електрорушійної сили гальванічного елемента дозволяє визначити електродинамічні сили на основі хімічних перетворень.

Для окисно-відновного процесу, що йде по реакції:



ЕРС можна розрахувати за рівнянням:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ZnSO}_4} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{CuSO}_4}}$$

Оскільки $a_{\text{Zn}} = 1$ і $a_{\text{Cu}} = 1$ рівняння набуває вигляду:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ZnSO}_4}}{a_{\text{CuSO}_4}}$$

З цього виходить, що величина E залежить від стандартної ЕРС E_0 і співвідношення активності потенціалу визначаючих іонів.

Для електродних потенціалів рівняння Нернста може мати наступний вигляд для електроду оберненого до катіонів:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_+$$

Або для електроду оберненого до аніону:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_-$$

З цих рівнянь виходить що величина потенціалу залежить від стандартного електродного потенціалу E_0 та активності (для розріджених розчинів це концентрація) потенціалвизначаючих іонів. Якщо удосконалити рівняння Нернста і підставити значення постійних величин за стандартних умов ($R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$); $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл}/\text{моль}$; стандартна температура $T = 298\text{К}$) і провести перерахунок з натурального в десятинний логарифм, можна отримати більш спрощене (робоче) рівняння Нернста:

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{йону}}$$

У рівнянні Нернста E^0 – стандартний електродний потенціал. Стандартним електродним потенціалом називається потенціал, що виникає на межі метал – розчин з активністю потенціалвизначаючих іонів у розчині $1 \text{ моль}/\text{л}$ та температурі 298К .

Величина E^0 є мірою можливості окисленої форми елемента або іону приймати електрони, тобто відновлюватися. Іноді різниця між концентрацією та активністю іона в розчині нехтується, і в рівнянні Нернста під знаком логарифму фігурує концентрація іонів у розчині. Величина електродного потенціалу визначає напрямок процесу, що протікає на електроді при роботі гальванічного елемента. Абсолютне значення стандартного електродного потенціалу окремо взятого електроду виміряти або розрахувати неможливо, але можна визначити його значення відносно щодо будь-якого електроду, взятого в якості еталону. Згідно за Міжнародною згодою таким стандартом є *стандартний водневий електрод*.

В електрохімії використовується шкала стандартних потенціалів, визначених щодо потенціалу стандартного водневого електроду, значення якого умовно прийнято вважати рівним нулю.

Стандартні електродні потенціали електродів у водних розчинах складають ряд напруг (табл. 3.2).

Ряд напруги – це розташування металів у порядку збільшення їх стандартних електродних потенціалів.

Таблиця 3.2

Стандартні окисно-відновні потенціали

<i>Електрод</i>	<i>Електродна реакція</i>	<i>Потенціали E°,</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Li / Li⁺</i>	<i>Li⁺ + e⁻ = Li</i>	<i>-3,045</i>
<i>Rb / Rb⁺</i>	<i>Rb⁺ + e⁻ = Rb</i>	<i>-2,925</i>
<i>K / K⁺</i>	<i>K⁺ + e⁻ = K</i>	<i>-2,924</i>
<i>Ba / Ba²⁺</i>	<i>Ba²⁺ + 2e⁻ = Ba</i>	<i>-2,905</i>
<i>Sr / Sr²⁺</i>	<i>Sr²⁺ + 2e⁻ = Sr</i>	<i>-2,888</i>
<i>Ca / Ca²⁺</i>	<i>Ca²⁺ + 2e⁻ = Ca</i>	<i>-2,866</i>
<i>Na / Na⁺</i>	<i>Na⁺ + e⁻ = Na</i>	<i>2,714</i>
<i>Mg / Mg²⁺</i>	<i>Mg²⁺ + 2e⁻ = Mg</i>	<i>-2,363</i>

Прод. табл. 3.2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Al / Al³⁺</i>	<i>Al³⁺ + 3e⁻ = Al</i>	<i>-1,660</i>
<i>Mn / Mn²⁺</i>	<i>Mn²⁺ + 2e⁻ = Mn</i>	<i>-1,179</i>
<i>Cr / Cr²⁺</i>	<i>Cr²⁺ + 2e⁻ = Cr</i>	<i>-0,913</i>
<i>Zn / Zn²⁺</i>	<i>Zn²⁺ + 2e⁻ = Zn</i>	<i>-0,760</i>
<i>Fe / Fe²⁺</i>	<i>Fe²⁺ + 2e⁻ = Fe</i>	<i>-0,440</i>
<i>Co / Co²⁺</i>	<i>Co²⁺ + 2e⁻ = Co</i>	<i>-0,277</i>
<i>Ni / Ni²⁺</i>	<i>Ni²⁺ + 2e⁻ = Ni</i>	<i>-0,250</i>
<i>Sn / Sn²⁺</i>	<i>Sn²⁺ + 2e⁻ = Sn</i>	<i>-0,136</i>
<i>Pb / Pb²⁺</i>	<i>Pb²⁺ + 2e⁻ = Pb</i>	<i>-0,126</i>
<i>H₂ / H⁺</i>	<i>2H⁺ + 2e⁻ = H₂</i>	<i>0,000</i>
<i>Cu / Cu²⁺</i>	<i>Cu²⁺ + 2e⁻ = Cu</i>	<i>+0,337</i>
<i>Hg / Hg⁺</i>	<i>Hg⁺ + 1e⁻ = Hg</i>	<i>+0,788</i>
<i>Ag / Ag⁺</i>	<i>Ag⁺ + e⁻ = Ag</i>	<i>+0,799</i>
<i>Pt / Pt²⁺</i>	<i>Pt²⁺ + 2e⁻ = Pt</i>	<i>+1,188</i>
<i>Au / Au⁺</i>	<i>Au⁺ + e⁻ = Au</i>	<i>+1,692</i>

В ряді напруг ті метали, які віддають електрони легше, ніж водень, стоять зліва від водню і мають негативні значення стандартних електродних потенціалів. Ті метали, які віддають електрони важче, ніж водень, стоять праворуч від водню і мають позитивні значення стандартних електродних потенціалів. Чим менше значення $E^\circ(M^{2+}/M)$, тим активнішим є метал.

Класифікація електродів

В залежності від природи електродної реакції розрізняють електроди наступних типів:

- електроди першого та другого роду;
- окисно-відновні;
- іонселективні;

По функціям:

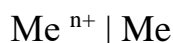
- електроди порівняння;
- електроди визначення рН.

Електроди першого роду – це метал або неметал, занурений в розчин, що містить його іони, тобто це електрод, інвертований щодо одного сорту іонів – катіону або аніону.

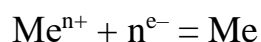
а) відносно катіонів: *Zn, Cu*, водневий та ін.

б) відносно аніонів: кисневий, хлорний, селеновий та ін.

Схема:



Рівняння реакції:



Рівняння електродного потенціалу (*Нернста*):

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{йону}}$$

Різновидом електродів першого роду є газові електроди. Більш важливий представник – водневий електрод (рис. 3.6), з потенціалом, що дорівнює нормальному водневому електродному потенціалу.

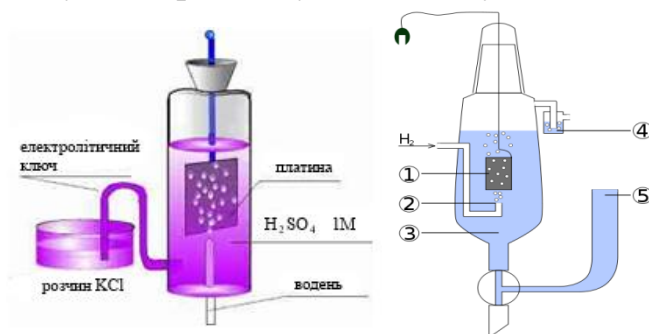


Рис. 3.6 Різноманітні конструкції водневих електродів

Газовий водневий електрод складається з платинованої платівки (1), зануреної в розчин кислоти (3) і що омивається током газоподібного водню (2). Конструктивно може виглядати по-різному. Платину можна замінити паладієм (Pd), іридієм (Ir), золотом (Au).

Схематично водневий електрод можна записати:



Потенціал виникає в результаті реакції:



Потенціал водневого електроду залежить від активності іонів H^+ в розчині й тиску водню. Тому для електродного потенціалу нестандартного водневого електроду можна записати:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad \text{або} \quad E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

Оскільки $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$, то $E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}$

Стандартний водневий електрод представляє собою платинову платівку, що покрита платиновою рихлою платиною і опущена в розчин кислоти, в якій активність іонів водню дорівнює 1 моль/л і через яку весь час пропускається дуже чистий газоподібний водень під тиском 1 атм ($101\,325 \text{ Па}$). Потенціал стандартного водневого електроду прийнято вважати за нуль. Варто відмітити, що водневий електрод не дуже зручний у роботі, але важливий в термодинамічному відношенні, оскільки він слугує первинним стандартом, щодо якого визначаються потенціали інших електродів.

На практиці замість водневого електроду в якості електроду порівняння широко використовують хлорсрібний електрод, робота якого буде розглянута далі.

Електроди другого роду складаються з металу, покритого шаром малорозчинної солі цього металу і зануреного в розчин добре розчиненої солі, що містить той же аніон, що і малорозчинна сполука. У практиці найчастіше застосовують хлорсрібний або каломельний електроди. Вони мають ідентичну структуру і єдиний механізм виникнення потенціалу.

Каломельний електрод. Робота з водневим електродом є досить незручною, тому в якості електроду порівняння часто використовується більш простий у застосуванні каломельний електрод (рис. 3.7), величина електродного потенціалу якого відносно стандартного водневого електроду точно відома і залежить тільки від температури. Каломельний електрод складається з ртуті покритої каломеллю Hg_2Cl_2 , вся ця система занурена в розчин KCl визначеної концентрації.

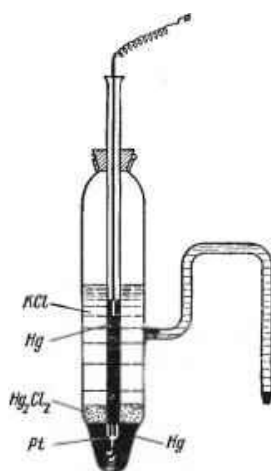


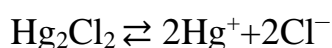
Рис. 3.7 Будова каломельного електроду

Будова каломельного електроду наведено на рисунку 3.7, електропровідний контакт здійснюється за допомогою азбестової нитки.

Для каломельного електроду зазвичай використовують насичений розчин KCl . Це дозволяє записати схему такого електроду таким чином:



На каломельному електроді протікає напівреакція:



Потенціал виникає на кордоні поділу $2Hg - 2Hg^{2+}$, виходячи з того, що каломель частково дисоціює. Розчинність ртуті низка, тому переважає запозичення іонів ртуті на електроді, який заряджається позитивно. Чим більше концентрація KCl , тим гірше дисоціює Hg_2Cl_2 , тим нижче концентрація іонів $2Hg^{2+}$ і, отже, тим нижче потенціал електроду.

Значення електродного потенціалу каломельного електроду є відомим з великою точністю в широкому діапазоні зміни концентрацій і температур. Якщо концентрація розчину хлориду калію дорівнює 1 моль/л, то електродний потенціал каломельного електроду при $298K$ дорівнює $+0,281 V$. У разі використання насиченого розчину KCl електродний потенціал каломельного електроду при $298K$ дорівнює $+0,246 V$.

Рівняння Нернста для каломельного електроду має вигляд:

$$E_{Hg, \frac{Hg_2Cl_2}{Cl^{-}}} = E^0 - 0,059 \lg a_{Cl^{-}}$$

$$E_{Hg, Hg_2Cl_2 / Cl^{-}} = E^0 - 0,059 \lg a_{Cl^{-}}$$

Хлорсрібний електрод. Хлорсрібний електрод (рис. 3.8) складається із срібного дроту (8), вкритого шаром малорозчинної солі $AgCl$ (3), зануреної в розчин KCl (1) відомої концентрації (зазвичай насиченого розчину KCl) і сольового містка (2), що з'єднує цю систему із досліджуванним розчином. Система є герметичною, що забезпечується ущільнювачами (5 та 7). Срібний

дріт з'єднаний зі штекером провідником (6). Рівень розчину KCl контролюється через бічний отвір (4).

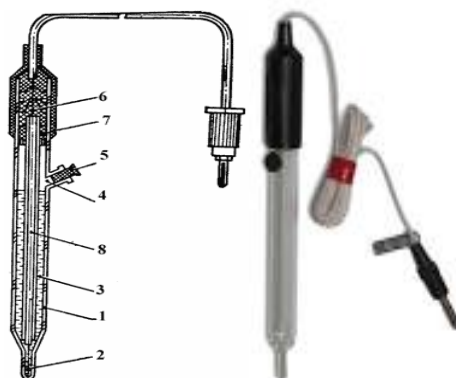
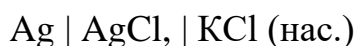
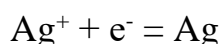


Рис. 3.8. Будова хлорсрібного електроду

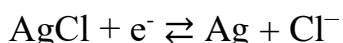
Електрохімічний ланцюг хлорсрібного електроду записується так:



В хлорсрібному електроді на міжфазному кордоні протікає наступна реакція відновлення іонів срібла:



Активність твердих речовин $AgCl$ і Ag є постійною, отже потенціал хлорсрібного електроду залежить тільки від активності іонів Cl^- в розчині. Якщо активність іонів хлору підтримується на постійному рівні, потенціал хлорсрібного електроду є постійною величиною. Найпростіше підтримувати постійну активність іонів хлориду в розчині, використовуючи насичений розчин хлориду калію, в якому a (активність Cl^-), постійна величина, сумарна реакція має вигляд:



Потенціал хлорсрібного електроду визначається рівнянням:

$$E_{Ag, AgCl/Cl^-} = E^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

Потенціал такого електроду є стійким, завжди постійним, тому електроди другого роду використовуються як електроди порівняння. Відносно цих електродів вимірюються потенціали будь-якого електроду.

Для хлорсрібного електрода $E = 222 \text{ мВ}$ або $0,22 \text{ В}$.

Окисно-відновні електроди. Окисно-відновний електрод складається з інертного металу, зануреного в розчин, що містить окиснену і відновлену форму елемента або речовини. Процеси отримання і віддачі електронів атомами або іонами відбуваються не на поверхні металу, а тільки в розчині електроліту. Розрізняють прості й складні окисно-відновні електроди. В простій системі електродна реакція полягає в зміні заряду іонів.

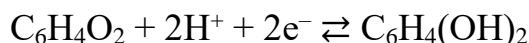
Якщо занурити платиновий (або інший інертний) метал у розчин, що містить дво- та тризарядні іони, і з'єднати його провідником із іншим електродом, то можливо, або відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} за рахунок електронів, отриманих від платини, або окислення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} за рахунок віддачі електронів платині. Сама платина в електродному процесі не бере участь, виконуючи роль лише переносника електронів. Такий електрод, що складається з інертного метала, розміщеного в розчині електроліту, що містить один елемент у різних ступенях окиснення, називається окисно-відновним (*red/ox*).

Потенціал, що виникає характеризує окисну здатність розчину. Величина потенціалу визначається рівнянням Нернста–Петерса:

$$E_{Pt/Ox,Red} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Складні *red/ox* електроди – це системи, в яких не тільки змінюється ступінь окиснення, але і склад реакційних часток. У реакціях беруть участь іони водню і молекули води.

Хінгідронний електрод представляє собою платиновий дріт, занурений в ємність з розчином хінгідрону $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – суміш хінону $C_6H_4O_2$ та гідрохінону $C_6H_4(OH)_2$, здатних до взаємного перетворення в рівноважному окисно-відновному процесі, в якому беруть участь іони водню:



Потенціал електроду у рівновазі виражається рівнянням Нернста:

$$E_{x_2} = E_{x_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_x}{a_{H^+}}$$

Відповідно, константа рівноваги електродна реакція залежить від активності іонів водню хінону і гідрохінону. Якщо прийняти $a_{x_{in.}} = a_{x_2}$, то для потенціалу хінгідронного електроду застосовується наступне рівняння:

$$E_{x_2} = E_{x_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = E_{x_2}^0 - 0,059 pH$$

Із цього рівняння виходить, що потенціал хінгідронного електроду є лінійною функцією від *pH* розчину.

Знання величин електродних потенціалів дозволяє визначити можливість і напрямок самостійного протікання будь-якої окисно-відновної реакції при одночасній наявності в розчині двох або більше окисно-відновних пар.

Іонселективні електроди (мембранні) це електроди, дія яких заснована на виникненні мембранного потенціалу на мембрані з селективною чутливістю. Електричний потенціал виникає на межі тонкого шару провідника та розчину в результаті іонного обміну.

Принцип дії мембранного електроду полягає в тому, що мембрана є селективною (тобто такою, що здатна обмінюватися цим іоном з розчином) по відношенню до певних іонів. Ця мембрана розділяє два розчини з різною активністю іону. Різниця потенціалів, що встановлюється між двома сторонами мембрани, вимірюється за допомогою двох електродів. При відповідному складі та побудові мембрани її потенціал залежить лише від активності іона (по обидві сторони мембрани), по відношенню до якого мембрана є селективною.

Основна вимога, яка пред'являється до таких електродів: специфічність, селективність до певного виду іонів. Іонселективні електроди можуть бути зворотними як до катіону, так і до аніону.

Відповідно до природи активного матеріалу мембрани розрізняють на: *первинні іонселективні електроди* – а) електроди з жорсткою матрицею – скляний; б) електроди з твердою мембраною; *іонселективні електроди з рухомими носіями* – електроди з рідкими мембранами на основі іонообмінників та нейтральних переносників; *сенсibiliзованні (активовані)* – газочутливі ферментні електроди. При цьому класичні електроди з внутрішнім розчином та електродом порівняння є електродами першого покоління, а електроди з твердим струмовідведенням (твердотільні) – електродами другого покоління.

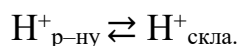
Скляний електрод є найбільш використовуваним мембранним електродом (рис. 3.9).



Рис. 3.9 Скляний електрод

Електрод являє собою скляну трубку, на кінці якої знаходиться тонкостінна напайка зі спеціального струмопровідного алюмосилікатного скла, з введеними різними катіонами (K^+ , Na^+ , Li^+). Кулька заповнена 0,1М розчином HCl , в розчин занурений для струмопроводу хлорсрібний електрод, потенціал якого постійний і не впливає на величину потенціалу скляного електроду. При зануренні скляного електроду в досліджуваний розчин, в поверхневий шар мембрани інтенсивно проникають іони водню, витісняючи іони лужного металу, що містяться в склі. Мембрана насичується воднем. Електродна реакція

зводиться до обміну іонами між двома фазами – розчином і склом. Потенціал направлений так, що зменшує прагнення іонів водню переходити в скло. При певній концентрації іонів водню в розчині встановлюється рівновага. Перехід іонів H^+ з розчину в скло буде здійснюватися з тією ж швидкістю, що і зворотній перехід зі скла в розчин. Цю рівновагу можна представити наступним чином:



Різниця потенціалів на поверхнях мембрани залежить від активності іонів H^+ в досліджуваному розчині. Оскільки внутрішній розчин має постійну активність цих іонів, концентрація іонів водню в склі можна вважати постійною, а рівновага для розрахунку потенціалу скляного електроду буде мати вигляд:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = E^0 - 0,059 pH$$

Перед роботою скляний електрод калібрують по буферним розчинам, так як його потенціал з часом змінюється. Потенціал стандартного скляного електроду залежить від сорту електродного скла. Інтервал значень pH складає від 2 до 12, що дозволяє вимірювати концентрацію іонів водню в будь-яких середовищах і за будь-яких умов.

Змінюючи склад скла, можна отримати мембрани, що володіють зниженою селективністю до іонів H^+ і високою селективністю до інших іонів. Створені електроди для виявлення іонів натрію, калію.

Так за допомогою скляного електроду можна проводити біохімічні дослідження каламутних та фарбованих рідин. Для роботи з біологічними рідинами не потрібно вводити сторонні речовини (індикатори). Електрод є нечутливим до окисно-відновних процесів, індиферентним до поверхнево-активних речовин, таким, що не адсорбує білки. Це дозволило скляним електродам міцно увійти в практику медико-біологічних досліджень.

Тверді електроди. В якості мембран у твердих електродах використовуються монокристали (LaF_3 , Ag_2S) і мембрани, отримані пресуванням або плавкою порошкових сполук або їх сумішей (Ag_2S , $Ag_2S - AgCl$, $Ag_2S - CuS$), з іонною провідністю по катіону або аніону. Для кристалічних мембран характерна висока специфічність, обумовлена тим, що розмір, форма та розподіл заряду дозволяють задіяти це місце тільки для певного рухомого іону. Найбільш відмінним електродом з кристалічною мембраною є фторид-селективний електрод, широке розповсюдження отримав сульфідсрібний електрод для визначення іонів срібла та сульфід-іонів. В даний час серед електронів з кристалічними мембранами поширені *тверді електроди (електроди з твердим контактом)*, виготовлені без внутрішнього розчину.

Рідинні електроди мають в якості мембрани розчин іонообмінника або «нейтрального переносника» в органічному розчиннику, що не змішується з водою; рідина мембрани утримується на пористому полімері й селективно реагує з визначеним іоном. Електроди з рідкими мембранами дозволяють проводити пряме потенціометричне визначення деяких катіонів: K^+ , Ca^{2+} , суміші Ca^{2+} і Mg^{2+} . А також ряду аніонів: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- . Розроблено ряд іоноселективних електродів для визначення іонних поверхнево-активних речовин.

Газочутливі електроди мають газопроникну мембрану з пористого гідрофобного пластика для відділення аналізованого розчину від тонкої плівки проміжного розчину електроліту. Він взаємодіє з визначеним газом, при цьому змінюється параметр проміжного розчину, наприклад рН, що і фіксує іонселективний електрод. Відгук іонселективного електроду є пропорційним парціальному тиску компонента, що визначається в аналізованому газі. Відомі електроди для визначення SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 . Газочутливі електроди не належать до істинно мембранних електродів, оскільки через мембрану не протікає електричний струм.

Ферментні електроди – це датчики, в яких іонселективний електрод покритий плівкою, що містить фермент, здатний викликати реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням речовин (іонів, молекул), на які реагує електрод. Існують електроди для визначення глюкози, сечі, тощо.

На сьогодні випускаються близько 30 типів іоноселективних електродів, за допомогою яких можна визначити більше 50 катіонів та аніонів, а також молекулярних сполук.

Модифікування іонселективних електродів дозволило отримати ряд сучасних, так званих, біологічних сенсорів як: ферментативні, бактеріальні, імуноелектроди, що дозволило з їх допомогою визначати концентрації органічних речовин.

Електрохімічні методи аналізу

Відповідно до областей електрохімічних вимірювань електрохімічні методи аналізу розділяють на: кулонометричні (або кулонометрія), потенціометричні (або потенціометрія), вольтамперометричні (або вольтамперометрія).

Кулонометрія. Кулонометрія об'єднує методи аналізу, засновані на законі Фарадея, відкритому в 1834 р., що встановлює зв'язок між кількістю речовини, яка виділяється на електродах в процесі електрохімічної реакції, і кількістю витраченої при цьому електроенергії.

Кулонометричні методи засновані на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електроперетворення речовини, яку визначають (*пряма кулонометрія*), або на отримання проміжного реагенту, який кількісно реагує з обумовленою речовиною (*непряма кулонометрія*).

Кулонометричне титрування зазвичай проводять, підтримуючи постійну силу струму. Цей метод застосований для визначення електроактивних і електропасивних речовин. У процесі титрування речовина, яка визначається реагує з титрантом, що утворюється в результаті електрохімічної реакції на електроді. Такий титрант називають *електрогенерованим кулонометричним титрантом*, а електрод, на якому його отримують – *генераторним*. Другим електродом схеми генерації є так званий допоміжний електрод. Його зазвичай ізолюють від аналізованого розчину, поміщаючи в трубку з дном із пористого скла, так як продукт реакції на допоміжному електроді нерідко заважає кулонометричному визначенню. Індикаторними електродами можуть бути платиновий і каломельний або хлорсрібний електроди. В якості хімічної реакції між кулонометричним титрантом і речовиною, яку визначають може бути використана будь-яка хімічна реакція, що застосовується в титриметрії – реакції кислотно-основної взаємодії, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення. Для визначення точки кулонометричного титрування придатні практично всі способи встановлення кінцевої крапки в титриметрії: використання візуальних індикаторів (крохмалю, фенолфталеїну) і інструментальних методів.

До переваг кулонометричного титрування слід віднести те, що немає необхідності в приготуванні, стандартизації та зберіганні титранту, тому що він утворюється в процесі титрування і відразу ж витрачається. Метод кулонометричного титрування характеризується високою чутливістю і точністю (0,05-0,1%), дозволяючи прямим титруванням визначати речовини в розчині, навіть при концентрації до 10^{-6} моль/л, що набагато перевищує можливості інших титриметричних методів. Метод легко автоматизується.

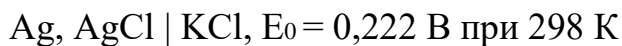
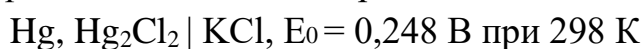
Потенціометрія. Потенціометричне титрування. *Потенціометрія* – це метод аналізу, заснований на вимірюванні електродних потенціалів і електрорушійних сил гальванічних елементів. Потенціометричний метод аналізу зручний тим, що для аналізу беруться невеликі об'єми досліджуваного матеріалу (0,05-0,1 мл), це дозволяє досліджувати спинномозкову рідину, біопсію ракових пухлин, нирки та ін. Точність складає 0,02-0,05 моль/л. Метод можна застосовувати при дослідженнях найрізноманітніших об'єктів – багатокомпонентних систем, каламутних і забарвлених розчинів, в'язких середовищ, багатоосновних кислот і багатокислотних основ.

Потенціометрія дозволяє визначити, оцінити відносні константи дисоціації слабких електролітів та амінокислот, групи амінокислот.

Для вимірювання pH потенціометричним методом необхідно скласти гальванічний ланцюг з електрода, потенціал якого залежить від pH . Такі електроди називаються електродами визначення або *індикаторними електродами*.

Як індикаторні можуть бути використані: скляний, платиновий, водневий, хінгідронний електроди.

Другим електродом гальванічного ланцюга для вимірювання pH повинен бути *електрод порівняння*, що має в цих умовах постійне значення електродного потенціалу. В якості таких можуть бути використані *каломельний, хлорсрібний, стандартний водневий* електроди.



В даний час для лабораторних досліджень найбільш часто використовують як електрод порівняння – хлорсрібний, так як він більш зручний за конструкцією.

Потенціометричне титрування проводять в тих випадках, коли хімічні індикатори використовувати не можна або за відсутності відповідного індикатора.

Потенціометричне титрування – метод об'ємного аналізу, в якому крапка еквівалентності визначається по зміні EPC гальванічного ланцюга в ході титрування аналізованого розчину.

Потенціометричне титрування здійснюється спеціальними приладами – pH -метрами (потенціометрами, що проградуєвані в одиницях pH) (рис. 3.10).



Рис. 3.10 Види pH -метрів

У процесі титрування змінюється концентрація іонів, що реєструється на шкалі вимірювального приладу потенціометра. Записавши дані потенціометра в одиницях pH або mV , будують графік їх залежності від об'єму титранту,

визначають крапку еквівалентності і об'єм титранту, витраченого на титрування.

На практиці потенціометричне титрування здійснюється наступним чином: до порції аналізованого розчину, в який занурені електроди визначення і електрод порівняння, поступово додають титрант з бюретки, постійно вимірюючи ЕРС отриманого гальванічного елемента. В результаті отримують криву потенціометричного титрування (рис. 3.11), тобто залежність ЕРС гальванічного елемента від доданого об'єму титранту. Поблизу крапки еквівалентності відбувається стрибкоподібна зміна ЕРС, пов'язана з якісною зміною складу розчину в колбі для титрування.

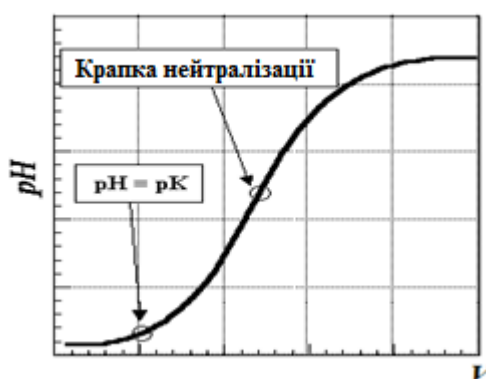


Рис. 3.11 Крива потенціометричного титрування

Це так звана *інтегральна крива потенціометричного титрування*. Крапка перегибу на кривій відповідає крапці еквівалентності. Її знаходять графічним шляхом: знаходженням середини відрізка між дотичними двох гілок кривої. Більш точно можна визначити крапку еквівалентності, диференціюючи криву потенціометричного титрування в координатах $\Delta E / \Delta V - V$. На крапку еквівалентності вказує максимум отриманої кривої, а відлік по осі абсцис, відповідний цьому максимуму, дає об'єм титранта, використаного на титрування до крапки еквівалентності.

Вольтамперометрія. Полярографія. Термін «вольтамперометрія» з'явився в електрохімічних вимірах в 40-х роках ХХ століття. Він поєднує методи дослідження залежності струму поляризації від напруження поляризації, що накладається на досліджувану електрохімічну комірку, коли робочий електрод має потенціал, що значно відрізняється від його рівноважного значення.

Вольтамперометрія за різноманітністю методів є найбільшою областю електрохімічних методів аналізу і в теперішній час її методи широко використовуються для визначення концентрації речовин в розчинах, розплавах

і в різноманітних фізико-хімічних, електрохімічних, в тому числі фармацевтичних дослідках.

Вольтамперометричний метод аналізу базується на вивченні поляризаційних або вольтамперних кривих (вольтамперограм) – залежностей сили струму від прикладеної напруги. Вольтамперограми реєструють в електрохімічній комірці за допомогою поляризованого індикаторного електроду і неполяризованого електроду порівняння, занурених в аналізований розчин. На легкополяризованому електроді відбувається електровідновлення або електроокиснення речовини (деполяризатора).

Метод *полярографії* розробив в 1922 році чеський академік Ярослав Гейровський, який після трьох років спільно з японським хіміком М. Шиката сконструював прилад для автоматичного проведення полярографічного аналізу, названий *полярографом* (рис. 3.12).



Рис. 3.12 Сучасні типи полярографів

В класичному *полярографічному* методі в якості робочого електроду використовують ртутний крапельний електрод (ртуть витікає із тонкого капіляру). Електродом порівняння слугує насичений каломельний. Область концентрації аналізованих речовин складає $10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л. При подачі на електроди поступово зростаючого напруження спочатку через електролізер протікає дуже слабкий струм, названий *остаточним*. Він лінійно залежить від величини прикладеної напруги. Після досягнення потенціалу виділення, характерного для даної електроактивної речовини – деполяризатора, починається електроліз. Сила струму різко збільшується. При цьому середня концентрація деполяризатора у поверхні ртутного крапельного електрода зменшується, а швидкість дифузії відповідно зростає. Ділянка полярограми, яка відповідає відновленню певного сорту іонів називається полярографічною хвилею (рис. 3.13).

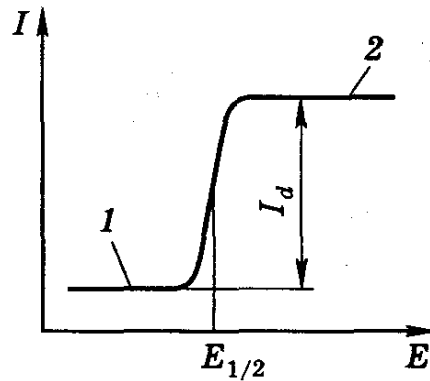


Рис. 3.13 Класична полярографічна крива: 1 – остаточний струм, 2 – дифузійний струм

Якісний полярографічний аналіз базується на визначенні *потенціалів напівхвилі* ($E_{1/2}$) – потенціалів, при яких струм дорівнює половині величини дифузного струму. Потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$) не залежить від сили струму і концентрації відновлюючого іону, залежить від його природи. Визначення ($E_{1/2}$) складає основу якісного полярографічного аналізу, так як кожному виду іонів або молекул відповідає визначене значення потенціалу напівхвилі. Майданчик дифузійного струму добре відрізняється на полярографічній кривій, якщо потенціали напівхвиль речовин відрізняються один від одного більш ніж на 0,1 – 0,2 В. На підставі цього можна визначити природу частинок, які окиснюються, або відновлюються.

Кількісний полярографічний аналіз базується на вимірюванні висоти хвилі, яка відповідає струму відновлення або окиснення.

Ця величина пропорційна концентрації відновлюваних або окиснювальних часточок і описується рівнянням А. Ільковича:

$$I_d = 605 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

де: I_d – струм, мкА, z – заряд іона; D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – маса ртуті, яка витікає із капіляру за 1 с, мг; t – час утворення краплі (періоду капання), с.

Якщо в розчині знаходиться кілька електрохімічно-активних сполук, на полярограмі буде не одна хвиля, а кілька за кількістю іонів, що відновлюються (рис. 3.14). Можна отримати полярографічний спектр іонів і потім за вимірюванням $E_{1/2}$ ідентифікувати невідому речовину.

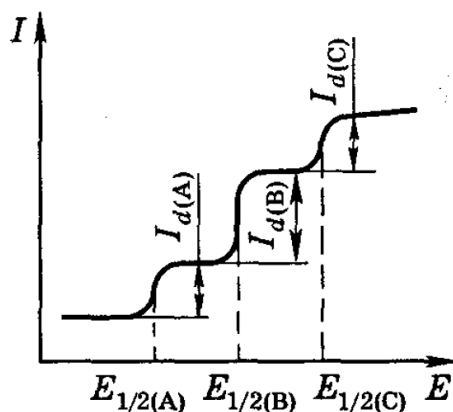


Рис. 3.14 Полярограма при наявності в розчині декількох речовин, що відновлюються, А, В і С

Застосування полярографічного методу в медико-фармацевтичних дослідженнях базується на надзвичайній чутливості методу, можливості працювати з дуже розведеними розчинами (до 10^{-10} моль/л) і їх невеликими кількостями. За допомогою полярографічного аналізу в препаратах визначають наявність і концентрацію вітамінів, гормонів, амінокислот. Метод застосовують для ранньої діагностики захворювань, викликаних зміною концентрації кисню і мікроелементів в тканинах, продуктах життєдіяльності. Метод дозволяє вивчити кінетику швидких і повільних реакцій, залежність реакційної здатності біологічно активних речовин від їх хімічної структури.

Окисно-відновні потенціали в біологічних системах

Уявлення про окисно-відновні потенціали лежать в основі багатьох важливих фізіологічних процесів. У нормально функціонуючому організмі людини існує баланс між окисниками (прооксидантами, вільними радикалами), що утворюються в ряді фізико-хімічних процесів в організмі, і відновниками (компонентами системи антиоксидантного захисту). Порушення цього балансу при захворюваннях різної етіології можуть призводити до окислювальних стресів і ослаблення імунітету або до уповільнення радикальних процесів, тобто до порушень процесів очищення внутрішнього середовища організму від продуктів розпаду.

Окисно-відновні процеси, що мають електронну природу, можна розділити на дві групи.

Перша група процесів пов'язана з перенесенням електронів між речовинами без участі кисню і водню. Ці процеси здійснюються за участю гетеровалентних і гетероядерних комплексів. Перенесення електронів відбувається в комплексних сполуках одного і того ж металу або атомів різних металів, але в різному ступені окислення. Початком перенесення електронів є

перехідні метали, які виявляють кілька стійких ступенів окислення, і для перенесення електронів і протонів не потрібні великі енергетичні витрати, перенесення може здійснюватися на великі відстані. Оборотноість процесів дозволяє багаторазово брати участь в циклічних процесах. Дані процеси виявлені в обмінних процесах, синтезі білків, в ферментативному каталізі. Дана група перетворень бере участь в підтримці антиокислювального гомеостазу і в захисті організму від окисного стресу. Активними регуляторами вільно-радикальних процесів, системою утилізації активних форм кисню, перекису водню, беруть участь в окисленні субстратів типу каталази, пероксидази, дегідрогенази. Ці системи здійснюють антиоксидантну, антиперекисну дію.

Друга група це окисно-відновні процеси, пов'язані з участю кисню і водню. Наприклад, окиснення альдегідної групи субстрату в кислотну групу:



В основі окисно-відновних процесів лежать окисно-відновні реакції, тобто реакції, пов'язані з передачею або приєднанням електронів. Під час окисних або відновних реакцій змінюється електричний потенціал окисної або відновної речовини: одна речовина, віддає свої електрони і заряджається позитивно, окиснюється, інша, набуваючи електронів і заряджаючись негативно – відновлюється. Різниця електричних потенціалів між ними і є *окисно-відновним потенціалом (ОВП)*.

Окисно-відновний потенціал є мірою хімічної активності елементів або їхніх сполук в зворотних хімічних процесах, пов'язаних зі зміною заряду іонів в розчинах.

Він характеризує ряд активності електронів в окисно-відновних реакціях, тобто реакціях, пов'язаних з приєднанням або передачею електронів. Чим вище концентрація компонентів, здатних до окиснення, по відношенню до концентрації компонентів, здатних відновлюватися, тим вище показник окисно-відновного потенціалу.

Такі речовини як кисень і хлор здатні приймати електрони і мають високий електричний потенціал, отже, окиснювачем може бути не тільки кисень, але й інші речовини (зокрема, хлор), а речовини типу водню, навпаки, охоче віддають електрони і мають низький електричний потенціал. Найбільшою здатністю окиснювати володіє кисень, а відновлювати – водень. Значення *окисно-відновного потенціалу* для кожної окисно-відновної реакції може мати як позитивне, так і негативне значення. Якщо відновний потенціал системи має позитивне значення, то в цій системі сильніше виражені окисні властивості, а якщо негативне, то переважають відновні властивості. При взаємодії двох сполучених окисно-відновних систем окислювачем завжди є та система, відновний потенціал якої більше.

У природній воді значення окисно-відновного потенціалу коливається від -400 до $+700$ мВ, що визначається всією сукупністю у ній окисних і відновних процесів.

Окислювальні процеси знижують показник кислотно-лужної рівноваги. Чим вище значення окисно-відновного потенціалу, тим нижче величина pH . Відновлювальні процеси навпаки сприяють підвищенню величини pH . У свою чергу показник pH впливає на величину окисно-відновного потенціалу.

В організмі людини енергія, що виділяється в ході окисно-відновних реакцій, витрачається на підтримання гомеостазу (відносна динамічна сталість складу і властивостей внутрішнього середовища і стійкість основних фізіологічних функцій організму) і регенерацію клітин організму, тобто на забезпечення процесів життєдіяльності організму.

Значення окисно-відновного потенціалу внутрішнього середовища організму людини, який вимірюється на платиновому електроді відносно хлорсрібного електрода порівняння, в нормі завжди менше нуля, тобто має негативні значення, які зазвичай знаходяться в межах від -100 до -200 мВ.

Таким чином, зростаючий інтерес до вивчення ролі окисно-відновних процесів, протікаючих в організмі, як до компоненту гомеостазу, і до зв'язку цих процесів з різними патологічними станами продовжує мати першорядне значення для медицини.

Дифузійний і мембранні потенціали

Перебіг багатьох біологічних процесів пов'язаний зі зміною концентрацій (активностей) іонів в клітинах і тканинах живих організмів. Нерівномірний розподіл іонів в будь-якому рідкому середовищі зазвичай призводить до їх направленої руху і виникнення *дифузійного потенціалу*.

Дифузійним називається потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів, які містять один і той же електроліт різної концентрації, або двох розчинів різних електролітів внаслідок відмінності в рухливості їх катіонів та аніонів (рис. 3.15).

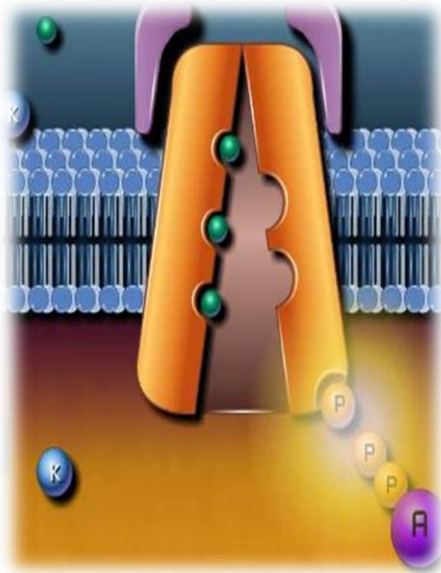


Рис. 3.15 Дифузійний потенціал

Для розуміння механізму виникнення дифузійного потенціалу розглянемо процес, що протікає на межі двох розчинів соляної кислоти різної концентрації: $C_{1(HCl)} > C_{2(HCl)}$. При зіткненні розчинів іони H^+ і Cl^- з більш концентрованого розчину завдяки дифузії будуть переміщуватися в розбавлений розчин. Так як рухливість іонів H^+ значно більша, ніж іонів Cl^- , то в розбавлений розчин в одиницю часу переміститься більше іонів H^+ , ніж іонів Cl^- . В результаті цього розбавлений розчин близько поверхні розділу матиме позитивний заряд за рахунок більш швидких іонів H^+ , а концентрований розчин – буде негативним за рахунок повільніших іонів Cl^- .

Таким чином, на межі поділу двох розчинів HCl утворюється *ПЕШ*, який поступово рухається в сторону розведеного розчину й існує до тих пір, поки концентрації іонів HE вирівнюються по всьому об'єму, і не зникне їх спрямований рух.

Величина дифузійного потенціалу може бути розрахована за рівнянням Гендерсона:

$$E = \frac{U_+ - V_-}{U_+ + V_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

де: U_+ і V_- – рухливості катіонів та аніонів, $m^2/(V \cdot c)$; C_1 , C_2 – концентрації електроліту в дотичних розчинах, моль/л.

Величина дифузійного потенціалу знаходиться приблизно на рівні 0,1 В. Величина дифузійного потенціалу особливо велика в розчинах кислот і лугів, оскільки іони H^+ і OH^- мають високу рухливість; значно меншу – в розчинах солей.

У біологічних системах дифузний потенціал проявляється при механічному пошкодженні клітин. Електроліти дифундують з місця пошкодження в неушкоджені ділянки. Іони з місця пошкодження переміщуються в міжклітинну рідину, в результаті виникає дифузний потенціал. При цьому порушується вибірковість їх проникності. Виникає потенціал пошкодження що дорівнює 30-40 мВ.

В результаті вирівнювання концентрацій дифузний потенціал на кордоні двох розчинів поступово зменшується. Стабілізувати потенціал, що виникає на межі поділу рідина – рідина, можна, якщо дотичні розчини розділити мембраною з вибірковою проникністю. Внаслідок вибіркової пропускну здатності мембрани виникає мембранний потенціал (рис. 3.16).

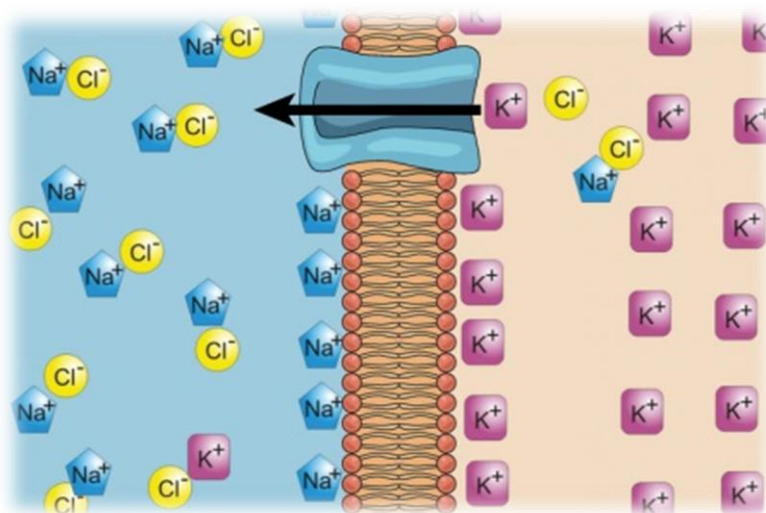


Рис. 3.16 Механізм виникнення мембранного потенціалу

Мембранним потенціалом називається потенціал, що виникає між сторонами мембрани з вибірковою проникністю, що розділяє два розчини різного складу.

Полегшена дифузія здійснюється через іонні канали. Іонна асиметрія використовується для генерації збудження в нервових і м'язових клітинах. Однак наявність іонної асиметрії по обидві сторони мембрани є важливою і для тих клітин, які не здатні генерувати збудливий потенціал.

Склавши гальванічний ланцюг, в якому розчини розділені мембраною з вибірковою проникністю, занурені два електроди порівняння можна визначити величину мембранного потенціалу (рис. 3.17)

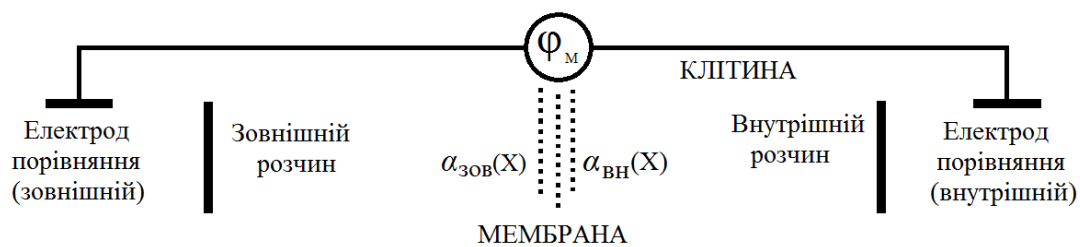


Рис. 3.17 Гальванічний ланцюг для визначення мембранного потенціалу

Величина мембранного потенціалу залежить від властивостей мембрани, від різниці активностей іонів в розчинах, розділених мембраною. Для різних іонів проникність мембрани характеризується коефіцієнтами проникності, які в свою чергу залежать від здатності пропускати певні види іонів, які є потенціалвизначаючими.

Для клітин нервової системи важливе значення має відмінність в концентраціях іонів калію і натрію всередині й зовні клітини. Тому ці іони є потенціалвизначаючими для клітин нервової системи.

Відповідно до градієнту концентрацій, іони калію і натрію мимовільно пересуваються по іонним каналам.

У мембрані, в стані спокою, як правило, відкриті канали для проходження іонів калію і практично закриті натрієві канали. У стані збудження, навпаки, в більшості відкриті канали для проходження іонів натрію і майже повністю закриті для іонів калію. Таким чином, проникність клітинної мембрани залежить від її стану, а саме від стану спокою або збудження і характеризується відношенням коефіцієнтів проникності для цих іонів.

Різниця в активності іонів натрію і калію по обидва боки клітинної мембрани і виборча проникність призводить до встановлення мембранного потенціалу. Із внутрішньоклітинного розчину в стані спокою іони калію, переходять через клітинну мембрану в зовнішній розчин. Це призводить до того, що зовнішня поверхня мембрани заряджається позитивно за рахунок іонів калію, що вийшли, а внутрішня поверхня – негативно за рахунок надлишку органічних аніонів, що залишилися всередині клітини. Внаслідок цього, виникаючий мембранний потенціал спокою перешкоджає подальшому виходу іонів калію з внутрішньоклітинного в зовнішній розчин і встановлюється рівновага.

Потенціалом спокою називається мембранний потенціал, що виникає між внутрішньою і зовнішньою сторонами клітинної мембрани, що знаходиться в збудженому стані.

Визначається потенціал спокою за допомогою двох мікроелектродів порівняння, які вводяться всередину клітини і в зовнішній розчин. Значення

потенціалу спокою для різних клітин знаходиться в межах від -70 до -90 мВ. Знак мінус говорить про те, що внутрішня поверхня мембрани заряджена негативно.

При впливі на клітину хімічним, електричним або механічним способом вона переходить в збуджений стан, при цьому проникність її мембрани для іонів натрію стає значно вищою, ніж для калію. Як наслідок, іони натрію із зовнішнього розчину, спрямовуються через клітинну мембрану у внутрішній розчин. Позитивний заряд, створений іонами натрію, із зовнішньої поверхні мембрани перезаряджає її внутрішню поверхню, змінюючи знак заряду з мінуса на плюс, чим і викликає швидко *деполяризацію мембрани*. Після припинення порушення мембрана знову стає проникною для іонів калію і непроникною для іонів натрію. Виходячи з клітки, іони калію, відповідно до градієнту концентрації, переносять із собою позитивний заряд доти, поки на мембрані не відновиться потенціал спокою, тобто не відбудеться *реполяризація* мембрани.

Таким чином, при порушенні клітинної мембрани її потенціал з від'ємного значення (-80 мВ) змінюється на позитивний ($+50$ мВ), а потім знову повертається до початкового значення. Амплітуда коливання потенціалу становить приблизно $120-140$ мВ.

Потенціалом дії називається деполяризація і реполяризація мембранного потенціалу, що виникає при порушенні клітинної мембрани.

Потенціал дії, виникнувши на одній ділянці клітини, викликає порушення сусідніх ділянок і поширюється по всій поверхні мембрани. Дія калієво-натрієвого насосу в мембрані клітини призводить до того, що кількість іонів калію і натрію, що проходять через мембрану під час генерації потенціалу дії по обидва боки мембрани залишаються майже незмінними. Використовуючи енергію АТФ, калієво-натрієвий насос виводить з клітини іони натрію і переносить в неї іони калію (в співвідношенні $3:2$) проти градієнта концентрацій цих іонів.

Дослідження біомембран м'язових і секреторних клітин показало, що у багатьох з них потенціал спокою виникає за рахунок переміщення іонів натрію, а потенціал дії має кальцієву природу. В цьому випадку генерація потенціалу дії відбувається при порушенні в результаті відкривання кальцієвих каналів і переміщення іонів кальцію всередину клітини, що призводить до скорочення м'язів або до викиду секрету.

Внаслідок порушення роботи клітин змінюється іонна проникність клітинних мембран. Подібне може бути викликано, наприклад, дією деяких отрут. У нервових клітинах при порушенні блокуються канали для проходження іонів натрію, що призводить до припинення генерації і передачі

потенціалу дії вздовж нервового волокна. Цим і пояснюється токсична дія отрут на нервову систему організму.

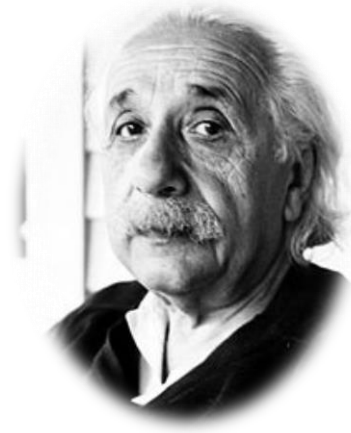
Вибірча проникність мембран щодо певного виду іонів і залежність мембранного потенціалу від концентрації цих потенціалвизначаючих іонів лежать в основі багатьох сучасних методів діагностики і лікування захворювань. Так, робота серця, мозку, м'язів пов'язана з генеруванням мембранного потенціалу. Електричні потенціали, що виникають при діяльності серця, можна реєструвати за допомогою електрокардіографа на електрокардіограмі. ЕКГ – найважливіша характеристика серцевої діяльності. Біоелектричні потенціали мозку реєструються на електроенцефалограмі, м'язів – на електроміограмі, шлунку – на електрогастрограмі, тощо.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Чому розчини електролітів називають провідниками другого роду?
2. Що таке електрична провідність?
3. Що таке питома електрична провідність χ і як її визначають?
4. Що таке молярна електрична провідність λ і як її розраховують?
5. Від яких факторів залежать величини χ і λ ?
6. Що називають абсолютною швидкістю руху іонів U^+ (V^-) електричною провідністю (рухливістю) іонів λ^+ (λ^-), граничною електричною провідністю іонів (λ_∞).
7. Що таке ступінь дисоціації і константа дисоціації слабкого електроліту, які чинники на них впливають, як визначають ці величини методом кондуктометрії?
8. Що таке кондуктометричний метод аналізу?
9. Що таке кондуктометричне титрування?
10. Як впливає електропровідність на клітини і тканини організму?
12. Де використовують метод кондуктометрії?
13. Що розуміють під терміном електродні потенціали і електрорушійна сила?
14. Будова подвійного електричного шару?
15. Що таке електродний потенціал. Види електродних потенціалів.
16. Що розуміють під терміном «електрод» в електрохімії?
17. Що називають гальванічним елементом? Будова гальванічного елемента.
18. Рівняння Нернста для гальванічного елемента.
19. Що називають стандартним рівноважним електродним потенціалом?
20. Як класифікуються електроди в електрохімії?
21. Які електроди відносять до електродів I роду? Будова електрода і механізм дії. Як записується рівняння Нернста для цього типу електродів?
22. Які електроди відносять до електродів II роду? Будова електрода і механізм дії. Як записується рівняння Нернста для цього типу електродів?
23. Які електроди відносять до окисно-відновних електродів? Будова електрода і механізм дії. Як записується рівняння Нернста для цього типу електродів?
24. Які електроди відносять до іоноселективних електродів? Види іоноселективних електродів.

25. Скляний електрод. Будова електрода і механізм дії. Як записується рівняння Нернста для цього типу електродів?
26. Який метод дослідження називають кулонометрією?
27. Який метод дослідження називають потенціометрією?
28. Які електроди використовують в якості електродів порівняння? Чому?
29. Які фізико-хімічні характеристики електролітів можна визначати потенціометричним методом?
30. Вкажіть, де ще використовують метод потенціометрії?
31. Який метод дослідження називають полярографією?
32. Що таке окисно-відновний потенціал? Медико-біологічна роль окисно-відновного потенціалу.
33. Що таке дифузний потенціал? Медико-біологічна роль дифузійного потенціалу.
34. Що таке мембранний потенціал? Медико-біологічна роль мембранного потенціалу.
35. Що таке потенціал спокою?
36. Що таке потенціал дії?

Тема 4. БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ



*Наука не є, і ніколи не буде
закінченою книгою.*

Альберт Ейнштейн

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Частину земної поверхні, яку займають рослинні і тваринні організми, перероблену ними та космічним випромінюванням, та пристосовану до життя, називають біосферою (по Вернадському).

Прийнято вважати, що концентрація елементів в живій речовині прямо пропорційна його вмісту в середовищі існування з урахуванням розчинності її сполук. До складу біосфери входить 100 млрд тон живої речовини. Близько 50% маси земної кори займає кисень, приблизно 25% – кремній. Вісімнадцять елементів (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, S, P, N, S, Cl, F, Mn, Ba) складають 99,8% маси земної кори. Живі організми приймають активну участь в перерозподілі хімічних елементів в земній корі. Мінерали, природні хімічні речовини, утворюються в біосфері в різних кількостях, завдяки діяльності живих речовин (утворення залізних руд, гірських порід, основою яких є сполуки кальцію). Крім цього, мають вплив техногенні забруднення навколишнього середовища. Зміни, які відбуваються у верхніх шарах земної кори, впливають на хімічний склад живих організмів. В організмі людини можна виявити майже всі елементи, які є в земній корі та морській воді. Шляхи надходження елементів в організм досить різноманітні. Згідно з біогеохімічною теорією Вернадського існує «біогенна міграція атомів» за ланцюжком: повітря → ґрунт → вода → їжа → людина, в результаті якої практично всі елементи, які оточують людство, в більшій чи меншій мірі проникають всередину організму.

Вміст деяких елементів в організмі людини в порівнянні з навколишнім середовищем є підвищеним – це називають біологічним концентруванням елементу. Наприклад вміст вуглецю в земній корі 0,35%, в живих організмах він посідає друге місце (21%). Однак ця закономірність простежується не завжди. Так вміст кремнію в земній корі 27,6%, а в живих організмах його мало, алюмінію – 7,45%, а в живих організмах – $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Біогенні елементи, сумарний вміст яких складає приблизно 0,01%, відносять до мікроелементів. Вміст кожного з них 0,001% (10^{-3} – $10^{-5}\%$). Більшість мікроелементів в основному містяться в тканинах печінки. Це депо мікроелементів. Деякі з них проявляють спорідненість до конкретних тканин (йод – до щитовидної залози, фтор – до емалі зубів, цинк – до підшлункової залози, молібден – до нирок).

Елементи, вміст яких менше $10^{-5}\%$, відносять до ультрамікроелементів. Данні про кількість і біологічну роль багатьох елементів ще до кінця не з'ясовані.

Отже, встановлена біогенність 30 елементів. Відносно постійний вміст в організмі людини 70 елементів (в межах порядку). Відмічаються сильні відхилення рівня (декілька порядків) домішок та відносно низький рівень домішок у сільських жителів. Постійність вмісту необхідних елементів вірогідніше всього визначається ефективними механізмами гомеостазу.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Класифікація біогенних елементів

Вивчення впливу різних хімічних елементів на організми тварин та людини, а також дослідження хімічних елементів як постійних складових частин тканин та біологічних рідин живих організмів розпочалося в другій половині XIX ст. Однак, на наукову основу проблема біологічної ролі хімічних елементів була поставлена академіком В. І. Вернадським, що в подальшому знайшло продовження в роботах його учнів. Вивчаючи геохімічні перетворення в земній корі, встановлено, що зміни, які відбуваються у верхніх шарах земної кори, мають вплив на хімічний склад живих організмів та протікання в них біологічних реакцій, а живі організми в свою чергу зумовлюють закономірні міграції хімічних елементів в природі.

З усіх елементів періодичної системи елементів особливо важливу роль в здійсненні різних фізіологічних та патологічних процесів мають: 10 металів – Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Mo, Cu; 6 органічних – H, C, N, O, P та S, які складають основу біологічно важливих молекул і макромолекул.

В теперішній час допускається, що в живих організмах зустрічаються всі відомі хімічні елементи, тому з удосконаленням методик визначення відомості про наявність в живій речовині хімічних елементів будуть розширюватися.

На відміну від хімічних елементів, які складають основну масу речовини, так званих макроелементів (С, О, Н, N, P, S, Ca, Na, Mg), мінеральні речовини, вміст яких в організмі дуже невеликий та складає $10^{-3} - 10^{-12} \%$, отримали назву мікроелементів. До останніх відносяться Mn, Cu, Zn, Co, Ni, I, F, Mo та багато інших. Елементи, які містяться в організмах в дуже низьких концентраціях (менше $10^{-12}\%$), інколи називають ультрамікроелементами. Однак ця класифікація не вказує на роль та значення в організмі того чи іншого елемента. Незначний вміст мікроелементів в організмі зовсім не вказує на те, що ці речовини є випадковими домішками чи забрудненнями. Навпаки, важлива біологічна роль багатьох найбільш вивчених мікроелементів з кожним роком виявляється все повнішою.

Макроелементи підтримують осмотичний тиск, рН середовища, іонну рівновагу, кислотну – основну рівновагу, тощо.

Мікроелементи разом з ферментами, гормонами, вітамінами та іншими біологічно активними речовинами беруть участь в процесах росту, розмноження, обміні нуклеїнових кислот, білків, жирів, вуглеводів.

Біологічні функції мікроелементів в живому організмі пов'язанні головним чином з процесами комплексоутворення, які проходять між біологічними лігандами та іонами відповідних металів (ці питання будуть розглянуті в 5-му розділі).

Утворення металоорганічних комплексів має важливе біологічне значення, оскільки вони приймають саму активну участь в обмінних процесах, які протікають в організмі. Відомо, що здатність мікроелементів до каталітичної дії підвищується в мільйони разів, якщо вони утворюють органічні комплекси. Багато шкідливих речовин, які потрапляють в організм ззовні, видаляються із організму за допомогою лігандів, які зв'язують їх в комплекси. Крім того, комплексні сполуки широко використовуються в якості лікарських препаратів.

Порушення балансу макро- і мікроелементів призводить до різних змін в організмі. Наприклад, діти відстають у фізичному розвитку, якщо в їх організмі спостерігається недостатня кількість якогось із таких елементів, як К, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Co, Cr. Зниження імунного захисту спостерігається при порушенні в організмі балансу елементів, таких як К, Ca, Cu, Mn, Co, Se, а стан зубів залежить від вмісту в організмі Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, P. Тому до складу їжі мають входити мінеральні речовини, за рахунок яких організм реалізує свою потребу в хімічних елементах.

Нестача або надлишок тих чи інших хімічних елементів в організмі людини дозволяє лікарю зробити висновок про те, чи правильно харчується пацієнт, чи безпечно середовище, в якому він проживає, чи добре функціонують його шлунково – кишковий тракт, нирки, печінка.

Безперечно, в організмі людини присутні практично всі елементи періодичної системи.

По мірі того, як розвиваються дослідження в області ролі різноманітних елементів в організмі людини, виявляється все більша кількість елементів, які мають біологічну функцію.

Класифікація біогенних елементів по Вернадському. *Біогенними елементами* – називають елементи необхідні організму для побудови і життєдіяльності клітин та органів. В складі живих речовин знайдено більше 70 елементів. Наприклад, метали в організмі людини складають близько 3% по масі. Якщо прийняти масу людини за 70 кг, то маса металів в тілі людини складає 2,1 кг.

Таблиця 4.1

Маса метала в грамах, за умови, що середня маса тіла людини становить 70 кг

Елемент	Маса, г
Кальцій	1700
Калій	250
Натрій	70
Магній	42
Залізо	5
Цинк	3

Загальна класифікація біогенних елементів:

А) За їх функціональною роллю:

- 1) органогени, в організмі їх 97,4% (C, H, O, N, P, S),
- 2) елементи електролітного фону (Na, K, Ca, Mg, Cl). Ці іони металів складають 99% загального вмісту металів в організмі;
- 3) мікроелементи – це біологічно активні атоми центрів ферментів, гормонів (Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn).

Б) За концентрацією елементів в організмі біогенні елементи виділяють в такі групи:

- 1) макроелементи;
- 2) мікроелементи;
- 3) ультрамікроелементи.

Більшість *d*-елементів відносяться до мікроелементів.

Таблиця 4.2

Положення *d*-елементів в періодичній системі та їх біогенність

Період	Групи							
	IB	ІІВ	ІІІВ	IVB	VB	VIB	VІІВ	VІІІВ
4	(Cu)	(Zn)	Sc	[Ti]	[V]	[Cr]	(Mn)	(Fe)(Co)[Ni]
5	[Ag]	Cd	Y	Zr	Nb	(Mo)	Tc	Ru Rh Pd
6	Au	Hg	La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt

() – метали життя [] – біогенні елементи

Біогенні елементи, вміст яких перевищує 0,01% від маси тіла, відносять до **макроелементів**. До них відносяться 12 елементів: органогени, іони електролітного фону та залізо. Вони складають 99,99% живого субстрату. Ще більше вражає те, що 99% живих тканин мають у складі тільки 6 елементів: С, Н, О, N, P, Са.

Елементи К, Na, Mg, Fe, Cl, S відносять до **олігобіогенних** елементів. Вміст їх варіює від 0,1 до 1%.

Біогенні елементи, сумарний вміст яких складає величину близьку до 0,01%, відносять до **мікроелементів**. Вміст кожного з них 0,001% (10^{-3} – 10^{-5} %). Більшість мікроелементів містяться в основному в тканинах печінки. Це депо мікроелементів. Деякі мікроелементи проявляють спорідненість до конкретних тканин (йод – до щитовидної залози, фтор – до емалі зубів, цинк – до підшлункової залози, молібден – до нирок).

Елементи, вміст яких менш ніж 10^{-5} %, відносять до **ультрамікроелементів**. Данні про кількість та біологічну роль багатьох елементів до кінця не з'ясовані.

Біологічна роль деяких *s*-елементів

Біогенні елементи розділяють на три блоки: *s*-, *p*-, *d* – блоки. Хімічні елементи, в атомах яких заповнюються електронами, *s*-підрівень зовнішнього рівня, називають *s*-елементами. Будова їх елементного рівня ns^{1-2} . Невеликий заряд ядра, великий розмір атома сприяють тому, що атоми *s*-елементів віддають електрони, отже є типовими активними метали; показником цього є невисокий потенціал їх іонізації.

Катіони ІІ А групи мають менший радіус і більший заряд, а отже, проявляють більш високу поляризуючу дію. Атоми цих елементів прагнуть прийняти конфігурацію попереднього інертного газу. При цьому елементи ІА і

IIA груп утворюють відповідно іони M^+ і M^{2+} . Хімія таких елементів є в основному іонною хімією, за винятком літію та берилію, які володіють більш сильною поляризуючою дією.

Обговорення біогенних елементів тісно пов'язано з такою темою, як «Комплексоутворення в біологічних системах» яка буде розглянута нижче.

У водному розчині іони здатні в незначній мірі до реакцій комплексоутворення, утворення донорно-акцепторних зв'язків з монодентатними лігандами (з водою – аквакомплекси) і навіть з полідентатними лігандами (ендогенними і екзогенними комплексонами). Більшість комплексів, що утворюються мають невисоку стійкість. Більш міцні комплекси утворюються з циклічними поліефірами – краунефірами, які представляють собою плаский багатокутник. Іони s -елементів мають зв'язок одразу з декількома атомами кисню циклічних молекул, які називають макрогетероциклічними сполуками. Це мембраноактивні комплексони (іонофори) – сполуки, які переносять іони s -елементів через ліпідні бар'єри мембран. Молекули іонофорів мають внутрішню молекулярну порожнину, в яку може увійти іон певного розміру, геометрії за принципом ключа і замка. Порожнина облямована активними центрами (ендорецепторами). Залежно від природи металу може відбуватися Ван-дер-Ваальсова взаємодія (електростатична, з утворенням водневих зв'язків) з лужними металами (валіноміцин з K^+) і ковалентна – з лужноземельними металами. При цьому утворюються супрамолекули – складні асоціати, що складаються з двох або більше хімічних часток, які утримуються разом міжмолекулярними силами.

Двозарядні іони елементів II A групи є більш сильними комплексоутворювачами. Для них найбільш характерним є утворення координаційних зв'язків з донорними атомами кисню, а для магнію – також з азотом (порфіринова система).

Механізм дії антибіотику тетрацикліну - ендогенного комплексону, полягає в руйнуванні рибосом мікроорганізмів за рахунок зв'язування іонів магнію тетрацикліном. Це визначає лікувальний ефект даного антибіотика.

Біологічні функції s -елементів є дуже різноманітними: активація ферментів, участь в процесах згортання крові, в різних реакціях організму, пов'язаних зі зміною проникності мембран по відношенню до іонів калію, натрію і кальцію, участь в утворенні мембранного потенціалу, в запуску внутрішньоклітинних процесів, таких як обмін речовин, ріст, розвиток, скорочення, розподіл і секреція. Атоми елементів забезпечують перенесення в клітині інформації. Чутливість клітин до іонів забезпечується різницею їх вмісту за межами і всередині клітини, градієнтом концентрації (іонною асиметрією). Старіння - зниження градієнту концентрації, смерть -

вирівнювання концентрації за межами і всередині клітини. Градієнт концентрації забезпечується зв'язуванням вільних іонів клітини специфічними білками.

Натрій. *Знаходження в живих тканинах і органах.* При середній масі людини 70 кг, вміст натрію складе близько 70 г. Натрій є основним позаклітинним іоном. Він міститься в плазмі крові і у всіх біологічних рідинах, органах і тканинах. Загальна масова частка натрію в організмі людини становить 0,25%. Добова потреба організму людини в натрії дорівнює – 4-7 г

Вплив на організм людини. Натрій входить в групу структурних макроелементів. Обмін натрію регулюється гормонами щитовидної залози.

Біологічна роль:

- Відіграє важливу роль в підтриманні потенціалу на поверхні клітинної мембрани, бере участь у передачі нервового імпульсу.
- Підтримує осмотичний тиск і рН середовища.
- Бере участь у перенесенні оксиду вуглецю в крові.
- Підсилює виділення нирками різних продуктів метаболізму.
- Активує ферменти слини і панкреатичного соку.

Наслідки дефіциту натрію:

- Розлади ЦНС.
- Скорочення скелетних м'язів.
- Слабкість, пронос.
- Висипання на шкірі, алопеція.

Наслідки надлишку натрію:

- Порушення обміну речовин.
- Різні набряки.
- Остеопороз.
- Спрага.

Медичні препарати до складу яких входить натрій. Плазмозаміщуючі розчини (фізіологічний розчин хлориду натрію 0,9%, розчин Рінгера-Лока, «Дисоль» (натрію хлорид, натрію ацетат), «Трисоль» (NaCl, NaHCO₃, KCl), «Ацесоль» (NaCl, натрію ацетат, KCl), «Лактосоль» (NaCl, Na-лактат, KCl, CaCl₂, MgCl₂), Натрій гідрокарбонат (антацид), Тіосульфат натрію (дезінтоксикаційний засіб), Натрію сульфат (проносний засіб).

Калій. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Входить в групу структурних макроелементів, його вміст в організмі дорослої людини масою 70 кг становить близько 200 г в залежності від ваги, статі і віку. Всі тканини, органи і біологічні рідини містять калій. Вміст калію в організмі регулюється гормонами надниркових залоз. Він є внутрішньоклітинним елементом.

Вплив на організм людини. Біологічна роль:

- Забезпечує осмотичний тиск в біологічних рідинах організму і в клітинах, є компонентом буферних систем, підтримує потенціал на мембранах клітин всіх тканин.
- Формує разом з іншими електролітами (натрій, хлор) різницю потенціалів на мембранах клітин. Калій бере участь у процесі проведення нервових імпульсів і передачі їх на відповідні органи.
- Бере участь в нервовій регуляції серцевих скорочень.
- Забезпечує кислотно-лужну рівновагу.

Наслідки дефіциту калію:

- Порушення обміну.
- Порушення видільних систем.
- Надмірне надходження натрію в організм.

Медичні препарати до складу яких входить калій. Калінор (при гіпокаліємії), Калію і магнію аспарагінат (при гіпокаліємії), Калій хлорид (для відновлення водно-електролітного балансу).

Магній. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Серед всіх макро- і мікроелементів магній займає 4-е місце за вмістом в організмі після калію, азоту та кальцію і 2-е місце за вмістом в клітині після кальцію. При середній масі тіла 70 кг, вміст магнію в організмі людини становить близько 42 г.

Вплив на організм людини. Роль магнію надзвичайно важлива. Він бере участь в більшості біохімічних процесів в організмі, нормалізує функцію нервової системи. Магній – природний фізіологічний антагоніст Ca^{2+} , універсальний регулятор біохімічних і фізіологічних процесів в організмі. Магній сприяє фіксації K^+ в клітинах, підтримуючи поляризацію клітинних мембран, контролює спонтанну електричну активність нервової тканини і провідної системи серця, а також нормальне функціонування кардіоміоцитів на всіх рівнях субклітинних структур, будучи універсальним кардіопротектором. Магній - найважливіший кофактор засвоєння калію і підтримки його оптимальних внутрішньоклітинних концентрацій.

Mg^{2+} є кофактором > 300 ферментативних реакцій енергетичного метаболізму, синтезу білків і нуклеїнових кислот. Дефіцит Mg^{2+} асоціюється з підвищенням загального рівня холестерину, ліпопротеїдів низької щільності, тригліцеридів, зниженням активності лецитин-холестерол-амінотрансферази і ліпопротеїніпази, підвищенням активності HMG-CoA-редуктази. Магній контролює гідроліз аденозинтрифосфату (АТФ), зменшуючи розлад окислення і фосфорилування, регулює гліколіз, скорочує накопичення лактату.

Симптоми нестачі магнію (основні ознаки):

- Парестезії - порушення чутливості, характері відчуття оніміння, поколювання, свербіж, «повзання мурашок», хворобливий холод.

- Прихована чи явна тетанія - патологічний стан, для якого типовий судомний синдром і підвищена нервово-м'язова збудливість.

Інші симптоми нестачі магнію:

- швидка стомлюваність, дратівливість, безсоння, кошмари, важке пробудження (в зв'язку з несвоєчасним виробництвом гормонів залозами);
- втрата апетиту, запори, нудота, діарея, блювання;
- хвороби серцево-судинної системи: гіпертонічна хвороба, аритмії, стенокардія, ангіоспазми;
- порушення роботи надниркових залоз;
- розвиток початкових стадій цукрового діабету, сечокам'яної і жовчнокам'яної хвороби;
- імунодефіцитні стани, збільшення ймовірності розвитку пухлинних захворювань.

Медичні препарати до складу яких входить магній. Магнерот (магнію оротату дигідрат), застосовується при інфаркті міокарда, стенокардії, хронічній серцевій недостатності; аритміях, які викликані дефіцитом магнію; спастичних станах – біль і спазми м'язів (в т.ч. ангіоспазм); при атеросклерозі; при порушенні ліпідного обміну. Панангін (калію аспарагінату гемігідрат, магнію аспарагінату тетрагідрат) компенсує дефіцит калію і магнію в організмі. Магнію цитрат (при недостатності магнію в організмі).

Кальцій. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Маса кальцію в організмі людини близько 1,5 кг, якщо взяти до уваги, що маса людського тіла 70 кг. Кальцій зустрічається у всіх органах, тканинах і біологічних рідинах, проте найбільше в кістковій, зубній тканинах (у вигляді фторапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ і гідроксиapatиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, в м'язах.

Вплив на організм людини. Кальцій в живих організмах відіграє важливу регуляційну і структурну роль. Кальцій (Ca^{2+}) – поширений макроелемент в організмі рослин, тварин і людини. Цей хімічний елемент бере участь у ключових фізіологічних і біохімічних процесах клітини. Іони кальцію беруть участь у процесах згортання крові, а також є одним з універсальних вторинних посередників всередині клітин, що регулюють найрізноманітніші внутрішньоклітинні процеси – м'язове скорочення, екзоцитоз, в тому числі секрецію гормонів і нейромедіаторів.

Найбільш вивчений Са-вмісний фермент – кальмодулін. Він активує протеїн, каталізує фосфорилування білків, активує Fe-вмісні ферменти, NO-синтазу. У кальмодуліні іон Ca^{2+} має координаційне число 6 і оточений трьома монодентатними карбоксилатами аспарагінової кислоти, бідентатно фрагментом глутамінової кислоти і молекулою води. Маючи можливість до підвищення

координаційного числа, іон Ca^{2+} в кальмодуліні додатково координує пептидну групу СО будь-якого білка, змінюючи тим самим його структуру, а значить і функції.

Функції, значення і роль кальцію в організмі. Основним елементом кісткової тканини є теж кальцій – тому при його нестачі в похилому і старчому віці може розвиватися остеопороз. Коли кальцію достатньо, кістковий каркас формується і розвивається правильно – це запобігає ламкості кісток. Вагітним і жінкам, які годують, а також дітям у період активного росту кальцію потрібно більше.

Від кальцію залежить стабільна діяльність серця, робота нервової системи і нормальне згортання крові. Емаль зубів буде в порядку, якщо відразу після їх прорізування в організмі дитини достатньо кальцію.

Кальцій має протиалергічні властивості. В його присутності зменшується прояв алергічних реакцій, полегшуються такі захворювання, як поліноз, кропив'янка, бронхіальна астма, набряк Квінке.

Нормальна проникність судин і клітинних мембран, а значить, і обмін речовин, стають можливими тільки при достатньому надходженні кальцію в організм. Кальцій стимулює активність гормонів і ферментів, забезпечує нормальний сон, знижує тиск, допомагає організму позбавлятися від радіонуклідів і солей важких металів.

Наслідки дефіциту кальцію. Дефіцит кальцію призводить до рахіту, затримки росту у дітей та підлітків, сколіозу, викривленню кісток, алергії, порушення згортання крові, крихкості капілярів, утворенні каменів в нирках. Люди, які страждають хронічною нестачею кальцію, погано переносять розумові та фізичні навантаження, стають чутливими до інфекцій; у них мимоволі скорочуються м'язи, виникають судоми, кровоточать ясна і руйнуються зуби.

Найбільш важкі захворювання, викликанні дефіцитом кальцію в організмі це остеопороз і остеомалія – розм'якшення кісток, яке медики називають «дорослим рахітом». Це захворювання може стати невиліковним, якщо своєчасно не заповнити нестачу кальцію і вітаміну D. Нестача кальцію також може привести до розсіяного склерозу – невиліковного неврологічного захворювання. Якщо не подбати про достатнє надходження кальцію в організм ще до 15 років, то це призведе до ослаблення нервової тканини – ризик розвитку розсіяного склерозу в цьому випадку значно підвищується. Дане захворювання виникає зазвичай після 40 років, але при гострій нестачі кальцію може розвинути і до 30. Допомогти хворим на розсіяний склероз дуже складно, а часто взагалі неможливо.

Медичні препарати до складу яких входить кальцій. Кальцію глюконат, кальцію хлорид, кальцію карбонат (застосовують при недостатній функції паращитоподібних залоз, посиленому виділенні кальцію з організму (зокрема, при тривалому постільному режимі), для профілактики і усунення дефіциту кальцію в період інтенсивного росту і розвитку у дітей та підлітків, при вагітності і в період годування, при постклімактеричному остеопорозі, системній кортикостероїдній терапії, дефіциті вітаміну D, рахіті, остеомалачії і переломі кісток, як допоміжний засіб при алергічних захворюваннях і реакції на введення ліків, при підвищеній проникності судин, при гепатиті і токсичних ураженнях печінки, нефриті, еклампсії, при шкірних захворюваннях, як кровоспинний засіб, а також при отруєннях солями магнію, щавлевою кислотою, розчинними солями фтористої кислоти).

Стронцій. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Стронцій міститься у всіх рослинних і тваринних організмах в кількості 10^{-2} - $10^{-3}\%$ сухої маси. В організмі дорослої людини міститься близько 0,3 г стронцію. Майже весь він знаходиться в скелеті. Стронцій присутній в організмі людини в невеликих кількостях в м'яких тканинах, зубах. На інші органи доводиться лише 3,3 мг. Добове надходження з їжею і водою складає близько 1,9 мг. Виводиться з організму через кишківник – 1,5 мг і нирками – 0,34 мг.

Вплив на організм. У людському організмі стронцій присутній і є незамінним елементом для нормальної та повноцінної життєдіяльності людини. Першочергова функція стронцію в організмі – формування кісткової тканини. Цікаво, що в природі стронцій найчастіше зустрічається і виділяється із сполук кальцію. Ці мінерали «нерозлучні». А в організмі пропорції цих двох речовин для здорової життєдіяльності повинні бути прямо протилежними. Беручи участь у формуванні скелета і накопичуючись в кістках, стронцій проявляє схожі хімічні властивості, що і кальцій. Тому ці елементи є своєрідними конкурентами в процесі формуванні скелета. При надлишку стронцію в організмі – з кісток витісняється кальцій. Іони стронцію в цій боротьбі є сильнішими.

Проти стронцію існує упередження, що його присутність в організмі є вкрай шкідливою. Але цей погляд позбавлений наукового обґрунтування. Стронцій буває двох видів: природний, «чистий» і радіоактивний. Той стронцій, що знаходиться в організмі людини, природний стронцій абсолютно нешкідливий і позбавлений будь-яких токсичних властивостей.

Сполуки «чистого» стронцію з успіхом лікують такий важкий недуг кісткової системи людини як остеопороз. Остерігатися потрібно саме радіоактивного стронцію, що виділяється в процесі техногенних катастроф, так

як радіоактивний стронцій, точно так само як і чистий, має властивість накопичуватися в кістковій тканині.

Наслідки нестачі стронцію в організмі. Вплив нестачі стронцію на організм вивчається. Дослідним шляхом вчені виявили деякі можливі проблеми, пов'язані з дефіцитом стронцію:

- погана засвоюваність кальцію організмом (при цьому для нормального функціонування кальцію в організмі незначна доза стронцію все ж є необхідною);
- розвиток зубного карієсу і руйнування зубної емалі або її підвищена крихкість.

Токсичність. Надлишок стронцію в організмі. Надлишок стронцію викликає такі порушення в організмі як:

- вимивання кальцію і викликанні цим хвороби кісток і суглобів, наприклад «стронцієвий рахіт»;
- пригнічення кісткового мозку;
- розвиток лейкемії;
- у дітей може викликати затримку росту.

Лікується надлишок стронцію як терапевтичними, так і народними методами.

Надлишковий вміст його в організмі стає реальною загрозою розвитку хвороби Кашина-Бека, що виявляється в захворюванні суглобів, підвищеній ламкості і потворності кісток. Рахітогенну дію стронцію пов'язують з блокуванням дії вітаміну D і надмірним відкладенням в кістках фосфору. Вважають, що причиною хвороби є також надмірний вміст барію і нестача кальцію в їжі.

Медичні препарати до складу яких входить стронцій. Стронцію ранелат, ефект залежить від вживаної дози, застосовується при остеопорозі, якщо використовуються малі дози стронцію ранелату, то спостерігається збільшення мінеральної щільності кісткової тканини в хребті. Але в той же час незалежно від дози цей препарат при остеопорозі уповільнює кісткове руйнування, оскільки зменшує активність клітин, які руйнують елементи кістки (остеокласти). Тому рекомендується застосування малих доз препарату, при високих дозах він пригнічує фермент ниркову гідроксилазу, зменшує вміст кишкового білка, який зв'язує кальцій і уповільнює кісткову мінералізацію. Іншими словами, великі дози препарату виявляють негативну дію на кісткову тканину.

Барій. Знаходження в живих тканинах і органах. В людині з масою тіла близько 70 кг міститься не менше 20-22 мг барію. У кишечнику в малих кількостях всмоктуються солі барію, а ось в дихальних шляхах цього елемента

в 5-6 разів більше. Барій міститься не тільки в м'язових тканинах, він є і в головному мозку, і в селезінці, і в кришталику ока, і в крові, в кістках і зубах. Останні містять найбільшу кількість барію, в порівнянні з іншими органами і тканинами. В зубах і кістках - близько 90% від загальної кількості барію. Цей елемент дуже вдало гармонує з кальцієм, при необхідності навіть може замінити його, так як ці мінерали дуже близькі за своїми хімічними властивостями.

Вплив на організм. Навіть у незначних концентраціях барій має виражений вплив на гладку мускулатуру (в малих концентраціях розслабляє її, у великих – викликає скорочення). Всмоктування барію з шлунково-кишкового тракту залежить від розчинності його сполук. Розчинність солей барію за винятком барію сульфату, збільшується зі зменшенням рН. При потраплянні сполук барію в легені у вигляді пилу або аерозолу він проникає через базальну мембрану. Погано розчинні сполуки можуть накопичуватися в легенях.

Сполуки барію знижують проникність калієвих каналів. Рівень позаклітинного калію зменшується, в той час як внутрішньоклітинного калію збільшується. Під дією барію відбувається деполяризація клітинних мембран, що приводить до гіпокаліємії, знижуються мембранні потенціали, не розвивається реполяризація мембран. Барій стимулює секрецію інсуліну, приводячи до гіпоглікемії. Барій підвищує рівень адреналіну в крові, а також збільшує проникність капілярів, що може супроводжуватися крововиливами і набряками.

Встановлено, що при ішемічній хворобі серця, хронічній коронарній недостатності, захворюваннях органів травлення вміст барію в тканинах знижується.

Токсичність. Барій відносять до токсичних мікроелементів, проте цей елемент не вважається мутагеном або канцерогеном. Токсичні всі сполуки барію (за винятком сульфату барію, який використовується в рентгенології). За показником розчинності у воді, з солей барію небезпечними є хлорид, а також нітрат, нітрит, хлорат і перхлорат. Добре розчинні у воді солі барію швидко реабсорбуються в кишечнику. Смерть може наступити вже через кілька годин від паралічу серця.

Симптоми гострого отруєння солями барію: слинотеча, печія в роті і стравоході. Болі в шлунку, нудота, блювота, пронос, підвищений кров'яний тиск, неправильний пульс, судоми, пізніше можливі і паралічі, синюшність обличчя і кінцівок (кінцівки холодні), рясний холодний піт, м'язова слабкість, особливо кінцівок, яка доходила до того, що отруєний не може кивнути головою. Розлад ходи, а також мови внаслідок паралічу м'язів глотки. Задишка, запаморочення, шум у вухах, розлад зору.

У разі тяжкого отруєння смерть настає раптово або протягом однієї доби. Важкі отруєння настають при прийомі всередину 0,2 - 0,5 г солей барію, смертельна доза 0,8 - 0,9 г.

Медичні препарати до складу яких входить барій. Хлористий барій ($BaCl_2$) – кристалічний порошок, гострого неприємного смаку, без запаху, призначається всередину по 0,020-0,050 г (20-50 мг) на прийом (до 0,10-0,15 г (100-150 мг) на добу) протягом 2-4 днів при серцевих захворюваннях замість препаратів наперстянки. Сірчистий барій (BaS) – білий порошок з жовтуватим або червонуватим відтінком, розчинний у воді. Сірчистий барій входить до складу деяких депіляторів (засобів для видалення волосся). Сульфат барію, або сірчаноокислий барій ($BaSO_4$) – нерозчинний у воді і розведених кислотах порошок, отже нетоксичний, застосовується як контрастний засіб при рентгеноскопії шлунково-кишкового тракту. Баритова вода – 1 частина кристалічного гідрату окису барію, розчинена в 29 частинах води, являє собою безбарвну прозору рідину, раніше баритова вода застосовувалася зовнішньо як протизолотушний засіб.

Біологічна роль деяких *p*-елементів

До *p*-елементів відносять елементи, валентні електрони яких заповнюють *p*-орбіталь.

Алюміній. Знаходження в живих тканинах і органах. Вміст алюмінію в організмі людини (маса тіла 70 кг) становить 61 мг. Він знаходиться у всіх органах і тканинах. В організмі людини найбільше алюмінію міститься в легенях (5,95 мг), кістках (0,5 мг), головному мозку (0,25 мг) та нирках (0,1 мг).

Вплив на організм людини. Алюміній відіграє дуже важливу роль - бере участь в процесі регенерації (відновлення) епітеліальної і сполучної тканин, підтримці міцності кісток, в утворенні пептидів і фосфатних комплексів. Алюміній впливає на функцію парацитоподібних залоз, надає як активізуючу, так і гальмівну дію на травні ферменти.

Нестача алюмінію в організмі людини. Даний аспект вивчається для людей. У тварин спостерігається слабкість в кінцівках, затримка росту, порушення координації рухів, невиношування плоду.

У сучасної науки немає єдиної думки про те, скільки алюмінію потрібно людському організму. У різних авторів цифри варіюються. Вважають, що звичайній людині вистачає алюмінію, що надходить в організм разом з водою і їжею, особливо якщо в процесі приготування їжі використовується алюмінієвий посуд. Організм засвоює всього 2-4% алюмінію. Більше того, алюміній може надходити в наш організм через легені. Виводиться він з потом, через нирки і кишечник, а також через легені. Але з віком концентрація алюмінію в нашому

організмі зростає, особливо багато його накопичується в головному мозку і легенях.

Нестача алюмінію у людини розвивається тільки якщо його надходження в організм стає менш ніж 1 мкг / добу.

Токсичність. Надлишок алюмінію є небезпечним для здоров'я людини, оскільки цей хімічний елемент у великих дозах є імунотоксиком. Встановлено, що при надлишку алюмінію скорочується тривалість життя, проте випадків отруєння алюмінієм з летальним результатом не зафіксовано. Виразні ознаки отруєння спостерігаються при надходженні алюмінію понад 5 г на добу, хоча, як було відзначено, поріг токсичності набагато нижче (50 мг / добу).

У робочих на шкідливих виробництвах, фіксувалися запалення бронхів і легенів. Ураженню піддаються також кістковий мозок, кістки, нирки, репродуктивні органи (особливо у жінок), молочні залози, центральна нервова система. В останньому випадку спостерігаються послаблення пам'яті, порушення рухових функцій і орієнтації в просторі, з'являються депресія і нервозність, енцефалопатії, а з віком можуть розвинути хвороби Альцгеймера і Паркінсона. І це тільки найбільш розповсюдженні наслідки.

Оскільки алюміній хімічно дуже активний, він сильно впливає на обмінні процеси в організмі. При його надлишку можуть спостерігатися порушення фосфорно-кальцієвого обміну, що призводить до розвитку остеопорозу та інших захворювань, пов'язаних з руйнуванням кісткової тканини.

Медичній науці навіть відомо таке захворювання, як алюміноз, тобто отруєння алюмінієм, симптомами якого бувають постійний кашель, біль у всьому тілі, особливо в шлунку, розлади травлення, зниження або втрата апетиту і зниження ваги, порушення складу крові, запори і слабкість. Збільшується ризик розвитку сечокам'яної хвороби, порушується функція всмоктування заліза, що призводить до розвитку анемії; різко знижується імунітет і розвиваються аутоімунні захворювання, наприклад, ревматизм; відбувається загальне порушення обміну речовин.

Дослідження генетиків підтвердили гіпотезу про те, що надлишок алюмінію здатний привести до мутацій.

Медичні препарати до складу яких входить алюміній. Рідина Бурова (Liquor Burovi) – 8% розчин алюмінію ацетату, застосовують в розведенні 1:10, 1:20 і більше – для полоскань, примочок, при запальних захворюваннях шкіри та слизових оболонок. Алюмінієво-калієві галуни (Alumen) – подвійна сірчано-кисла сіль калію і алюмінію, застосовують зовнішньо у водних розчинах (0,5-1%) при тих же показаннях, що і рідина Бурова, і у вигляді олівців – для припікання при трахомах і як кровоспинний засіб при порізах (склад кровоспинних олівців: алюмо-калієві галуни – 20%, сірчано-кислий алюміній –

78%, окис кальцію – 2%). Палені квасці (*Alumen ustum*) отримують з алюмокалієвих квасців шляхом видалення з них кристалізаційної води (нагріванням), застосовують для присипок як в'яжучий і підсушуючий засіб (при пітливості ніг). Біла глина (*Bolus alba*) – силікат алюмінію з невеликою домішкою інших силікатів, призначають як адсорбуючий і такий, що створює навколишню оболонку засіб. Зовні застосовується у формі присипок, паст, мазей при шкірних захворюваннях, виразках, попрілостях, опіках. При шлунково-кишкових захворюваннях (коліт, ентерит) зрідка призначають всередину від 20 до 100 г (дорослим). Застосовують також при виготовленні пігулок і таблеток.

Гідрат окису алюмінію (*Aluminium hydroxydatum*) також застосовують як адсорбуючий засіб зовнішньо для присипок і всередину при підвищеній кислотності шлункового соку.

Бор. *Знаходження в живих тканинах і органах.* В організмі людини є близько 20 мг бору. Найбільший вміст бору в кістковій тканині. Також бор міститься в печінці, в нирках, легенях, лімфатичних вузлах, в м'язах, мозковій тканині. Чим більшим є вміст бору в їжі і воді, тим більше бору міститься в тканинах організму.

Вплив на організм людини. Недостатність кількості бору в організмі вивчена мало. Проведені дослідження на тваринах показали, що нестача бору призводить до затримки росту. Дефіцит бору призводить до порушення роботи ендокринних залоз, як результат, в організмі розвивається гормональний дисбаланс. Згідно з даними, цей дисбаланс провокує безліч серйозних захворювань, таких як, міоми, ерозії, полікістоз, мастопатія, рак жіночих органів. Крім цього, недолік бору призводить до остеопорозу і збільшує симптоми клімаксу; стає причиною сечокам'яної хвороби і захворювання суглобів. Дефіцит бору позначається також на роботі нервової системи і головного мозку: людина не може сконцентруватися на одному предметі, розсіюється увага, сповільнюється реакція. Такі люди насилу виконують навіть прості рухові завдання.

Нестача бору заповнюється дуже просто: необхідно почати вживати продукти з вмістом бору, наприклад, фрукти, листові овочі, горіхи, зелень, але ці продукти повинні вирости на ґрунті, що містить бор. У великій кількості бор міститься в сидрі, натуральному пиві й вині. У молочних, рибних і м'ясних продуктах бору мало.

Токсичність. Похідні бору – сильнодіючі токсини і якщо подихати деякий час повітрям, помірно забрудненим сполуками бору, то відразу виникне роздратування носоглотки і очей. Бор відносять до імунотоксичних елементів. Вважається, що верхня межа середньодобової, безпечної дози споживання бору для людини – 13 мг.

Оксид бору і ортоборна кислота відносяться до сильнодіючих токсичних речовин. Нетривале вдихання повітря, помірно забрудненого сполуками бору викликає у людей роздратування носоглотки і очей. Дослідження на тваринах свідчать, що при вдиханні повітря з високим забрудненням сполуками бору розвивається ураження легень.

При нетривалому вживанні всередину бору в підвищених концентраціях виникає роздратування шлунково-кишкового тракту. При тривалому впливі сполук бору порушення процесів травлення набувають хронічного характеру (розвивається так званий «борний ентерит»), виникає борна інтоксикація, яка може вразити печінку, нирки, центральну нервову систему.

Варто відзначити, що бор завдає серйозної шкоди шкірним покривам, тільки при високій концентрації можливе роздратування шкіри, яке пройде, як тільки буде припинений контакт з подразником (в даному випадку з бором).

Надлишок в організмі бору призводить до зневоднення, розвиваються важкі симптоми: пронос, блювота, анемія, лущіння, висипи на шкірних покривах, різка втрата ваги, відсутність апетиту, сплутаність свідомості, атрофія м'язів і органів, зникнення підшкірного жиру, в'ялість шкіри і випадання волосся. У подібних випадках необхідно знизити вживання бору, і як можна швидше звернутися до фахівця, щоб отримати ефективне лікування.

Медичні препарати до складу яких входить бор. Борна кислота, застосовується як антисептичний засіб, 2-4% водний розчин призначають для промивання ран, полоскання ротової порожнини і горла, промивання очей. Борна кислота входить до складу мазі, яка застосовується при лікуванні шкірних захворювань. Препарати борної кислоти – спиртовий розчин борної кислоти, борний вазелін, паста Теймурова (прибирає запах поту), очні краплі на основі борної кислоти і цинку сульфату (при кон'юнктивіті), борова-цинко-нафталанова паста (протизапальний засіб, антисептичної дії). Сіль борної кислоти – тетраборат натрію (бура) має антисептичні властивості. Всередину борну кислоту не призначають, так як в малих дозах вона не чинить обеззаражуючої дії, а великі дози препарату можуть викликати отруєння. Забороняється використовувати борну кислоту в якості консерванту, бо вона може стати причиною розладу травлення.

Кремній. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Вміст кремнію в організмі – 1 г, найбільш висока концентрація в стінках аорти, трахеї, в кістках, сухожиллях, волоссі, в шкірі і лімфатичних вузлах.

Вплив на організм людини. Передбачається, що кремній бере участь в процесі росту кісткової тканини, в формуванні хрящів і інших сполучних тканин, крім того, сприяє підтримці еластичності стінок судин на клітинному рівні. Кремній відіграє головну роль в наступних сполучних компонентах

тканини: еластині, колагені, мукополісахаридах. Зниження з віком рівня кремнію в аорті свідчить про значущість мікроелемента в розвитку атеросклерозу.

Симптоми нестачі кремнію:

- Ослаблення сполучної тканини в бронхо-легеневій системі, суглобах, хрящах.
- Слабкість кісткової тканини призводить до розвитку остеопорозу, переломів.
- Ламкість і втрата волосся.
- Підвищення ймовірності розвитку запальних захворювань кишечника і шлунку.
- Збільшення рівня холестерину, ранній розвиток атеросклерозу.

Токсичність. Сполуки кремнію відносно не токсичні. Так, антацид, магній трисилікат використовувався протягом десятків років без шкідливих ефектів.

Поріг токсичності для кремнію становить 500 мг / добу. Дуже небезпечним є вдихання високодисперсних частинок як силікатів, так і діоксиду кремнію, що утворюються, наприклад, при вибухових роботах, при роботі в шахтах, з піскоструминними апаратами. Мікрочастинки SiO₂, що потрапили в легені, кристалізуються в них, і виникають кристалики, що руйнують легеневу тканину і викликають важку хворобу, що має назву – силікоз. Щоб не допустити потрапляння в легені небезпечної пилу, слід використовувати респіратор.

Наслідки надлишку кремнію.

- Фіброз легенів.
- Сечокам'яна хвороба.
- Злоякісні пухлини плеври і черевної порожнини.

Медичні препарати до складу яких входить кремній. Полісорб (кремнію діоксид колоїдний): 1. сорбційна дія. 2. детоксикаційна дія. Власне детоксикаційна дія полісорбу обумовлена його здатністю зв'язувати найрізноманітніші речовини, в тому числі і токсини та виводити їх назовні. Тобто в основі детоксикації за допомогою полісорбу лежить його сорбційна дія.

Оліго Кремній – це препарат для оздоровлення кісток і суглобів, сухожиль і хрящів, профілактики остеопорозу через засвоєння кальцію, поліпшення і омолодження шкіри, волосся і нігтів.

Сірка. Знаходження в живих тканинах і органах. Сірка – один з біогенних елементів. Сірка входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін), ферментів. Сірка бере участь в утворенні третинної структури білка (формування дисульфідних містків). Також сірка

бере участь в бактеріальному фотосинтезі (сірка входить до складу бактеріохлорофілу, а сірководень є джерелом водню). Окислювально-відновні реакції сірки є джерелом енергії в хемосинтезі.

Людина має приблизно 2 г сірки на 1 кг своєї ваги.

Вплив на організм людини:

- бере участь в окисно-відновних процесах;
- перебуваючи в складі гемоглобіну, забезпечує організм киснем, допомагає виводити вуглекислий газ;
- бере участь в утворенні м'язової і кісткової тканини, допомагає функціонувати сухожиллям і суглобам;
- допомагає печінці очищати організм від токсинів і отрут;
- зміцнює імунітет;
- входить до складу деяких вітамінів, амінокислот, ферментів;
- має протизапальну і регенеруючу дію;
- підвищує стійкість до радіовипромінювання;
- допомагає нормалізації нервової системи;
- діє як протиалерген;
- допомагає підтримувати нормальний рівень цукру в крові;
- входить до складу білка-колагену, який присутній в кістках, зубах, сполучній тканині;
- входить до складу білка-кератину, що міститься в шкірі, волоссі, нігтях і надає тканинам пружності і міцності.

Медичні препарати до складу яких входить сірка. Сірка очищена застосовується всередину як легкий проносний і відхаркувальний засіб, призначається для лікування ентеробіозу. Очищена сірка застосовується в складі складних мазей і присипок при шкірних захворюваннях (псоріаз, себорея, короста, сикоз). Як неспецифічний засіб лікування, використовується для внутрішньом'язового введення при пірогенній терапії. Сірка застосовується зовнішньо у вигляді мазей (5%, 10%, 20%) або присипок для лікування шкірних захворювань. Колоїдна сірка (*Sulfur colloidalе*) відіграє значну роль в дерматології, так як внаслідок своєї розчинності у воді (до 10%) має багато переваг перед нерозчинними препаратами сірки.

Сірчана мазь використовується для обробки уражених ділянок шкіри при корості і інших захворюваннях. Також є ряд препаратів, що містять в своєму складі атоми сірки в тому чи іншому ступені окиснення.

Селен. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Вміст селену (*selenium*) в організмі – близько 20 мг, переважна частина його зосереджена в селезінці, печінці, нирках, серці, у чоловіків в сім'яниках.

Вплив на організм людини. Селен є одним з найважливіших елементів, які явно або неявно беруть участь в більшості фізіологічних процесів, що протікають в організмі людини. Дефіцит і надлишок його в їжі призводять до серйозних порушень здоров'я.

До найбільш важливих функцій, які виконує в організмі людини селен відносяться:

1. Є дуже сильним антиоксидантом. Забезпечує захист клітинних мембран і еритроцитів від вільних радикалів, запобігає розвитку пухлинних процесів і перешкоджає процесу старіння, активує вітамін Е.

2. Підвищує імунітет організму (сприяє утворенню білих кров'яних клітин, інтерферону і макрофагів, антитіл і клітин-кілерів, а також бере участь у формуванні еритроцитів).

3. Посилює процеси обміну речовин, беручи участь в їх окисленні з синтезом органічних пероксидів і оксидів, а так само в зв'язуванні і виведенні продуктів метаболізму.

4. Знаходиться в складі більшості ферментів і гормонів і таким чином з'єднаний з усіма системами і органами людини. Ферменти, що містять даний мікроелемент беруть участь у метаболізмі гормонів щитовидної залози.

5. Знижує ймовірність розвитку деяких серцево-судинних захворювань (перешкоджає м'язовій дистрофії серця, активує синтез гемоглобіну, бере участь в утворенні коферменту Q10 і еритроцитів).

6. Стимулює репродуктивну функцію (входить до складу сперматозоїдів).

7. Запобігає руйнуванню і некрозу печінки, утворюючи зв'язки з важкими металами і виводячи їх з організму. Селен нейтралізує дію ртуті і миш'яку, здатний захистити організм від кадмію, свинцю, талію, отруєння тютюновим димом і вихлопними газами.

8. Є дієвою антипухлинною речовиною (гальмує, а іноді і запобігає формуванню злоякісних пухлин).

9. Стабілізує роботу нервової і ендокринної систем.

10. Позитивно впливає на стан шкіри, нігтів і волосся.

11. Захищає від катаракти і від погіршення зору, в тому числі вікового.

12. Перешкоджає розмноженню патогенних цвілевих грибків і руйнує токсини, які виробляються ними.

13. Завдяки своїм протизапальним властивостям, селен попереджає розвиток артритів, бронхіальної астми, коліту, псоріазу і полегшує перебіг вже наявних захворювань.

14. Прийом рослинної форми (селен-метіоніну), не тільки сповільнює процес старіння, а й відсуває його, так як збільшується активність стовбурових клітин.

Токсичність. Селен і його сполуки – дуже отруйні речовини. Потрапляючи в організм, вони викликають легкі або серйозні отруєння (в залежності від концентрації).

Елементарний селен менш токсичний, ніж його сполуки. Серед сполук селену найбільш токсичними є селенистий водень, двоокис селену, галогеніди селену і сполуки селену з важкими металами. Селениста кислота і її солі при потраплянні в організм викликають блювоту, судоми, іноді зниження кров'яного тиску і параліч нервової системи.

Гостре отруєння селеном настає при вмісті його в повітрі в кількості декількох сотих міліграмів на літр. Допустима концентрація двоокису селену 0,0003 мг / л. При хронічних отруєннях селеном і його двоокисом спостерігається запалення суглобів, захворювання нігтів, анемія.

При отруєнні селеном або його сполуками необхідно зробити внутрішнє вливання розчину гіпосульфату натрію. При нормальних умовах роботи і дотриманні техніки безпеки, отруєнь селеном або його сполуками можна уникнути.

Медичні препарати до складу яких входить селен. Селен входить до складу лікарських засобів та БАД для профілактики селенової недостатності, а також для профілактики проявів токсичних ефектів хіміотерапевтичних препаратів та важких металів.

Фтор. Знаходження в живих тканинах і органах. Основні концентрації фтору в організмі людини:

- в зубах – 246-560 мг / кг,
- в кістках – 200-490 мг / кг,
- в м'язах – 2-3 мг / кг.

Вплив на організм людини. Основна роль в організмі – участь в кісткоутворенні і процесах формування дентину і зубної емалі. Також фтор стимулює кровотворну систему і імунітет, бере участь у розвитку скелета, стимулює репаративні процеси при переломах кісток. Попереджає розвиток остеопорозу. Недостатність надходження фтору в організм є одним з екзогенних етіологічних факторів карієсу зубів, особливо в період їх прорізування і мінералізації. В регіонах з низьким вмістом фтору у воді проводиться фторування води до оптимального вмісту фтору – 1 мг / л.

Токсичність. Надмірне надходження фтору в організм з водою, в основному носить ендемічний характер і виникає в тій місцевості, де вміст фтору у воді перевищує 2 мг / л. Виявляється виникненням флюорозу, який вражає в основному постійні зуби людей. Токсична дія фтору так само може проявлятися пригніченням багатьох ферментних систем. Для зниження вмісту фтору в такій воді проводять її дефторування.

Медичні препарати до складу яких входить фтор. Фтор входить до складу ряду комплексів полівітамінів. Іони фтору накопичуються в організмі переважно в тканинах зуба і кісткової тканини, утворюючи слаботорозчинні фторопатити. Стимулюючи мінералізацію твердих тканин зуба, вони сприяють дозріванню і затвердінню зубної емалі і захищають зуби від розвитку карієсу. Фториди мають також бактерицидну дію (що знищує бактерії) проти бактерій, що з'являються при карієсі зубів. Натрію фторид знижує резорбцію (розсмоктування) кісткової тканини. У поєднанні з вітаміном D₃ і сполуками кальцію фтор сприяє кальцифікації (окостенінню) кісток. Фторлак, комбінований препарат, що містить натрію фторид, шелак, бальзам ялицевий і ін. Застосовується як засіб для профілактики карієсу зубів, а також як лікувальний засіб при гіперестезії (підвищеній чутливості) зубів, підвищеній стертості емалі, травматичних ушкодженнях емалі і ін.; має знеболіючу та антимікробну (спрямовану на знищення мікробів) дію.

Хлор. Знаходження в живих тканинах і органах. Хлор присутній у всіх органах і тканинах, зокрема, в кістковій тканині, крові, позаклітинній рідині організму, але основна його частина (30-60%) концентрується в епітелії. В організмі людини міститься в середньому 75-100 г хлору.

Вплив на організм людини. Хлор – макроелемент, необхідний для регуляції водного балансу в організмі, також виконує ряд інших життєво важливих функцій.

Хлор бере участь в обміні речовин в організмі, разом з калієм і натрієм регулює водно-електролітний баланс, входить до складу біологічно активних сполук організму, нормалізує осмотичний тиск, регулює кислотно-лужну рівновагу.

Симптоми дефіциту хлору:

- млявість;
- відсутність апетиту;
- сонливість;
- погіршення пам'яті;
- слабкість м'язів;
- сухість в роті;
- втрата смакових відчуттів;
- у важких випадках: випадіння волосся і зубів.

У випадках передозування спостерігаються такі симптоми:

- різь в очах;
- сльозотеча;
- сухий кашель;
- біль у грудях;

- головний біль;
- підвищення температури;
- набряк легень.

Медичні препарати до складу яких входить хлор. Препарат хлорамін Б відноситься до високоефективних галогеновмісних лікарських засобів, які мають антисептичну і дезінфекційну активність. Хлорамін Б має бактерицидну, віруліцидну і амебоцидну дію. Атомарний хлор, що утворюється, блокує активність аміногруп білків, перешкоджаючи утворенню поліпептидних ланцюжків, а кисень і гіпохромний іон окислюють і коагулюють білки хвороботворних агентів, що призводить до їх загибелі. Препарат хлоргексидин, так само як і хлорамін Б, відноситься до галогеновмісних препаратів і є одним з найбільш ефективних антисептичних лікарських засобів. Препарат чинить швидко і виражену бактерицидну дію відносно великого числа грампозитивних і грамнегативних мікроорганізмів, але на віруси і спори практично не діє. Застосовують хлоргексидин для обробки рук і операційного поля, стерилізації хірургічних інструментів, а також профілактики венеричних захворювань (сифіліс, гонорея, трихомоніаз). Слід враховувати, що при нанесенні препарату на слизову оболонку статевих органів можлива поява печіння, алергічних реакцій.

Йод. Знаходження в живих тканинах і органах. В організмі людини міститься 25 мг йоду. Велика частина йоду знаходиться в щитовидній залозі.

Вплив на організм людини. У разі нестачі йоду порушується вироблення гормону-тироксину, що може привести до збільшення щитовидної залози, розвитку зобної хвороби. Брак йоду – причина серйозних порушень обміну речовини, розвитку базедової хвороби і погіршення імунітету.

Іноді нестача йоду пояснюється його малою присутністю в певних регіонах. Справа в тому, що сполуки йоду є легкокорозивними у воді, тому в скелястій місцевості або горах, які розташовані далеко від морів, спостерігається знижена концентрація.

Через брак йоду страждає і головний мозок, знижується інтелект, здатність до концентрації уваги, порушується пам'ять. Людина, чий організм, відчуває йододефіцит, скаржиться на втому, слабкість, стає млявою, байдужою до подій, іноді навіть виникає депресія. З плином часу нестача йоду може стати причиною збільшення щитовидної залози (ендемичний зоб), яка починає здавлювати органи, розташовані поруч, викликаючи тим самим кашель, утруднення ковтання і напади задухи.

Медичні препарати до складу яких входить йод. Антиструмін – йодисті таблетки, що містять йодид калію. Застосовується для профілактики ендемічного зобу і лікування дифузних форм зобу. Бетадин це синтетичний

препарат, діюча речовина – йод у формі комплексу полівінілпіролідон йоду. Бетадин застосовується для дезінфекції шкіри і слизових оболонок перед операцією, обробки ран, при інфекціях шкіри; при опіках, ранах, трофічних виразках, пролежнях, інфекційних дерматитах. Йокс – синтетичний препарат, основні діючі речовини якого це алантоїн і полівідон-йод. Йокс володіє широким спектром антимікробної дії. Активний відносно бактерій, грибів, вірусів, найпростіших. Має протизапальну дію. Йодид – відшкодовує дефіцит йоду, відновлює порушений синтез гормонів щитовидної залози, застосовується для профілактики розвитку зоба при недостатності йоду в навколишньому середовищі, для профілактики зобу після проведення комплексного лікування препаратами гормонів щитовидної залози, попередження розвитку зоба у новонароджених. Йодинол – комбінований препарат, сполуки йоду з полівініловим спиртом, має виражену антисептичну та протигрибкову дію. Застосовується при хронічному тонзиліті, трофічних і варикозних виразках, термічних і хімічних опіках, гнійному отиті, хронічному перидотиті. Йодоформ – застосовується у формі присипок, мазей, емульсій, тампонів, суспензій при лікуванні інфікованих ран, виразок і фістул. Настоянка йоду 5% і 10% спиртовий розчин йоду – прозорі рідини червоно-бурого кольору з характерним запахом йоду. Застосовуються зовнішньо як антисептичний, подразнювальний та відволікаючий засіб при захворюваннях шкіри і слизових оболонок; всередину використовується при атеросклерозі і хронічних бронхітах. Калію йодид – застосовується для лікування актиномікозу, як засіб для електрофорезу при гіпертрофічних рубцях шкіри, використовується для отримання йодованої солі. Розчин Люголя – розчин йоду у водному розчині йодистого калію. Застосовується зовнішньо для змазування глотки, гортані і шкіри при ураженнях дріжджовими грибами. Всередину призначається для лікування дифузних форм ендемічного зобу.

Біологічна роль деяких *d*-елементів

Мідь. *Знаходження в живих тканинах і органах.* В організмі людини 75-150 мг міді (Copper), найбільша концентрація в мозку і печінці, близько 50% в м'язах і кістках.

Вплив на організм людини. Ферменти: мідь знаходиться в складі багатьох найважливіших ферментів (аскорбіназа, тирозиназа, цитохромоксидаза, супероксиддисмутаза), вона потрібна для наступних каталізаторів:

- ферменту, який відповідає за вироблення еластину, колагену, сполучних білкових тканин;
- супероксиддисмутаза – антиоксиданту, протизапального ферменту, який захищає організм від дії вільних радикалів, сприяє підвищенню стійкості

до інфекцій, пов'язуючи мікробні токсини і посилюючи вплив антибіотиків. Мідь, володіючи протизапальною властивістю, послаблює симптоми аутоімунних захворювань, наприклад, ревматоїдного артрити;

- гістаміназу, керуючої метаболізмом гістаміну;
- меланіну, який бере участь в продукуванні натурального пігменту волосся і шкіри.

Нервова система і головний мозок: мідь потрібна для синтезу фосфоліпідів, що знаходяться в клітинних мембранах. Вони зберігають мієлін, ізолюючий нервові волокна клітин. Мідь сприяє регуляції роботи нейромедіаторів.

Обмін речовин: мідь бере участь у розщепленні жирів, вуглеводів, у синтезі простагландину і сприяє нормальній роботі і активізації інсуліну. Простагландин регулює різноманітні функції в організмі, в тому числі, скорочення серцевого м'яза, загоєння ран, тиску крові. Також мідь сприяє процесу утилізації вуглеводів, білків.

Система крові: бере участь у виробництві еритроцитів. Мідь дістає залізо з резервів, сприяє його засвоєнню і виробленню гемоглобіну. Також мідь бере участь в доставці кисню до м'язів. Під час інтенсивного фізичного навантаження підвищує швидкість кровообігу.

Імунна система: мідь зміцнює опірність організму інфекціям. Під час інфекцій або запалення в організмі мобілізуються два ферменти, що містять мідь - церулоплазмін і супероксиддисмутази.

Мідь потрібна для утилізації вітаміну С.

Симптоми нестачі міді:

- порушення синтезу гемоглобіну, уповільнений процес всмоктування заліза, пригнічення кровотворення, розвиток анемії;
- порушення роботи щитовидної залози – гіпотиреоз;
- порушення роботи серцево-судинної системи, підвищення ймовірності розвитку ішемічної хвороби серця, кардіопатії, формування аневризм стінок артерій;
- зростання ймовірності розвитку бронхіальної астми, алергічних дерматозів;
- процес дегенерації мієлінової оболонки нервових волокон, підвищення ймовірності розвитку розсіяного склерозу;
- нейтропенія (знижений рівень нейтрофілів в крові), лейкопенія (низький вміст лейкоцитів);
- погіршення стану сполучної і кісткової тканини, спостерігається демінералізація кісток, остеопороз, підвищується ймовірність переломів;

- у дівчат – уповільнення статевого розвитку, порушення менструального циклу, у жінок – безпліддя;
- порушення пігментації шкіри, знебарвлення волосся;
- пригнічення імунної системи, прискорення процесу старіння;
- синдром дихальних розладів у новонароджених;
- порушення ліпідного обміну: діабет, ожиріння, атеросклероз.

Токсичність. Токсичною дозою є кількість 200 - 250 мг на добу.

Симптоми надлишку міді:

- порушення роботи нервової системи: депресивні стани, безсоння, зниження пам'яті;
- «Мідна лихоманка» при вдиханні парів: значне підвищення температури, рясне потовиділення, озноб, спазми в литкових м'язах;
- пил і окис міді провокують сльозотечу, подразнення слизових оболонок і кон'юнктиви, чхання, печіння в зіві, головний біль, слабкість, болі в м'язах, шлунково-кишкові розлади;
- порушення роботи нирок і печінки;
- розвиток цирозу печінки і вторинне ураження головного мозку, обумовлене спадковим порушенням білкового обміну та обміну міді. Ця спадкова патологія, пов'язана з процесом накопичення міді в печінці;
- алергічні дерматози: нейродерміт, екзема, кропив'янка;
- підвищення ймовірності розвитку атеросклерозу;
- еритроцитоліз (руйнування еритроцитів з виділенням гемоглобіну), гемоглобін в сечі, недокрів'я;
- відкладення надлишку мікроелемента в тканини головного мозку, у печінці, міокарді, шкірі, підшлунковій залозі.

Медичні препарати до складу яких входить мідь. Сульфат міді (Cupri sulfas, Cuprum sulfuricum; синонім, мідний купорос) застосовують як антисептичний засіб при лікуванні кон'юнктивітів у вигляді очних крапель (0,25% розчин), а також для припікання при трахомі у вигляді очних олівців (сплав сульфату міді, нітрату калію, квасців і камфори). Слабкі розчини (0,25-0,5%) використовують при лікуванні гострих запальних захворювань шкіри. При опіках фосфором проводять рясне змочування обпаленої ділянки 5% розчином сульфату міді. У випадках отруєння білим фосфором, прийнятим всередину, призначають всередину 0,3-0,5 г сульфату міді в 1/2 склянки води і промивають шлунок 0,1% розчином. 0,25-0,5% розчини використовують для примочок, промивань при уретритах. Вища разова доза – 0,5 г (одноразово – як блювотний). Цитрат міді (Cupri citras, Cuprum citricum; синонім мідь лимоннокисла) застосовують у вигляді очної мазі (1-5%) при трахомі і

кон'юнктивітах. Для лікування трахоми використовують також мазь офтальмологічну (Ophthalmolum), що містить 5 частин цитрату міді, 6 частин ланоліну безводного і 89 частин вазеліну.

Цинк. *Знаходження в живих тканинах і органах.* Вміст цинку в організмі людини становить 1,5 - 3 г (у жінок – 1,5, у чоловіків – 2,5 - 3 г), з них 60% в кістковій та м'язовій тканинах, 20% – в шкірі. Найвищий рівень мікроелементу – в еритроцитах і лейкоцитах, в передміхуровій залозі і спермі у чоловіків.

Вплив на організм людини. Обмін речовин: цинк бере участь в синтезі і розщепленні білків, жирів і вуглеводів.

Імунна система: цинк сприяє діяльності лейкоцитів, антитіл, гормонів, роботі вилочкової залози, що збільшує опірність організму і прискорює загоєння ран. Він також здійснює детоксикаційні функції, видаляючи з організму двоокис вуглецю.

Гормони: цинк потрібний для секреції, продукування та утилізації інсуліну, який бере участь в обміні вуглеводів. Він оберігає від руйнування бета-клітини підшлункової залози, які синтезують інсулін. Цинк бере участь в процесах обміну, які відбуваються в надниркових залозах, щитовидній залозі, гіпофізі, яєчниках і сім'яниках. Вміст його набуває великого значення для формування чоловічих статевих гормонів і здорового стану простати.

Ферменти: цинк знаходиться в складі понад 300 ферментів, це унікальна особливість мікроелементу за кількістю і різноманітністю фізіологічних функцій.

Вітаміни: він покращує всмоктування вітаміну Е, підтримує нормальний рівень цього вітаміну в крові. Крім того, бере участь в обміні вітаміну А.

Кістки і зуби: цинк сприяє підтримці цілісності зубів, він знаходиться в структурі і ферментах кісткової тканини.

Шкіра: цинк потрібний для здорового стану шкіри, беручи участь в локальному синтезі білків і гормонів, пов'язуючи вітамін А, прискорюючи загоєння ран і регенерацію тканин, знімаючи запальні процеси.

Розподіл і зростання клітин: цинк відіграє головну роль у виробленні ДНК і розподілі клітин, сприяє стабілізації структури РНК, ДНК, рибосом. З цієї причини він потрібен для росту і регенерації кісток, тканин, волосся і нігтів.

Період вагітності: кількість цинку в організмі матері обумовлює правильне формування губ і піднебіння, очей, головного мозку, кісток, серця, легенів, органів сечостатевої системи у дитини, крім того, впливає на збереження повного періоду вагітності.

Головний мозок і нервова система: цинк потрібний для утворення передавачів-медіаторів. Передбачається, що порушення обміну цинку може спровокувати хворобу Альцгеймера.

Печінка: цинк сприяє нормальній роботі печінки і вивільненню нею вітаміну А.

Інші функції: мікроелемент потрібний для повноцінної реалізації органів сприйняття, підтримуючи смакові і нюхові рецептори, загострюючи зір, будучи переважаючою мінеральною речовиною в структурі очей.

Цинк бере участь у виробленні соляної кислоти в шлунку, в процесі перетворення жирних кислот в простагландини (prostaglandins), що регулюють частоту пульсу, кров'яний тиск і роботу шкірних жирових залоз. Також він впливає на процес скорочення м'язів, сприяє підтримці кислотно-лужної рівноваги.

Взаємодія з міддю: ряд функцій міді і цинку взаємопов'язані (вони беруть участь в роботі ферменту супероксиддисмутази), з цієї причини важливий баланс, який впливає на рівень жировмісних білків (ліпопротеїнів) в крові.

Недостатність цинку в організмі поділяють на три форми: підгостру, гостру і хронічну.

Виразний дефіцит цинку зафіксовано при вродженому ентеропатичному акродерматиті.

Причини дефіциту цинку:

- післяопераційні стани, парентеральне харчування, різні види опіків;
- надмірне надходження в організм естрогенів, кортикостероїдних препаратів, сечогінних засобів і ряду інших медикаментозних препаратів;
- надмірна кількість свинцю, ртуті, кадмію, міді;
- зловживання алкогольними напоями;
- велика витрата цинку в період вагітності і лактації, одужання і загоєння ран, при інтенсивному потовиділенні і хронічній кровотечі шлунково-кишкового тракту;
- порушення процесу всмоктування мікроелемента в кишечнику в результаті дисбактеріозу, ферментопатії та інших патологічних станів;
- наявність кишкових паразитів (глистових інвазій);
- себорея, псоріаз;
- вегетаріанство (в білках сої міститься цинк в менш доступній формі в зв'язку з наявністю фітинової кислоти), при цьому підвищується ймовірність розвитку нестачі цинку.

Хвороби, пов'язані з недостатністю цинку. Патології травного тракту (синдром короткої кишки, хвороба Крона, обхідний шлунковий анастомоз)

стають причиною зниження всмоктування цинку у зв'язку з порушенням ентеропанкреатичної циркуляції.

Наявність алкогольного цирозу печінки найчастіше викликає розвиток гіперцинкурії (вивільнення цинку з пошкоджених клітин), гіпоцинкемії (недостатності цинку) і зниження рівня цинку в печінці.

Симптоми дефіциту цинку:

- втома, нервозність, зниження пам'яті, порушення сну;
- гіперактивність;
- депресії;
- підвищення схильності до алкоголізму;
- зменшення гостроти зору;
- втрата смакових відчуттів, розлади нюху, виникнення виразок в порожнині рота;
- втрата апетиту, зниження ваги;
- діарея;
- шкірні захворювання: погане загоєння ран, вугрі, фурункульоз, дерматит, екзема, псоріаз, лускаті висипання на шкірі, трофічні виразки;
- ураження нігтів: розшарування, виникнення плям білого кольору;
- ураження волосся;
- зниження кількості інсуліну, підвищення ймовірності розвитку цукрового діабету;
- уповільнення зростання, затримка статевого дозрівання у дітей, особливо у хлопчиків, зниження сексуальної активності, розвиток імпотенції;
- підвищення ймовірності виникнення аденоми передміхурової залози;
- передчасні пологи, народження дітей з ослабленим здоров'ям, жіноче безпліддя;
- зниження роботи імунної системи, опірності до інфекцій, виникнення частих і тривалих простудних захворювань, алергічних патологій;
- підвищення ймовірності розвитку новоутворень;
- передчасне старіння;
- концентрація в організмі свинцю, заліза, кадмію, міді.

Медичні препарати до складу яких входить цинк. Сульфат цинку (*Zincum sulfuricum, Zinci sulfas*). Призначають як антисептичний і в'яжучий засіб при кон'юнктивітах (очні краплі 0,1-0,25-0,5%), при уретритах і вагінітах (спринцювання 0,1-0,5% розчином). Форма випуску: порошок. Окис цинку (*Zincum oxydatum, Zinci oxydum*). Призначають при шкірних захворюваннях самостійно як в'яжучий, підсушуючий, дезінфікуючий засіб у вигляді

присипок, мазей і паст і в складі готових лікарських засобів: присипка дитяча (окису цинку 1 частина, крохмалю 1 частина, тальку 8 частин), мазь цинкова (Unguentum Zinci: окису цинку 1 частина, вазеліну 9 частин); гальманін (Galmaninum: саліцилової кислоти 2 частини, окису цинку 10 частин, тальку і крохмалю по 44 частини); паста цинкова (Pasta Zinci); паста цинково-саліцилова (Pasta Zincisalicylata); лінімент окису цинку (Linimentum Zinci oxydi); лінімент борно-цинковий (Linimentum borozincatum).

Залізо. *Знаходження в тканинах і органах.* У людському організмі кількість заліза становить 3,5 - 4,5 г, 2/3 знаходяться в крові, 1/3 в печінці, селезінці, м'язовій тканині, кістковому мозку.

Вплив на організм людини:

- бере участь в утворенні лімфоцитів і еритроцитів;
- є складовою частиною гемоглобіну;
- в процесі дихання сприяє виведенню вуглекислого газу і переміщенню кисню до різних тканин;
- ферменти, які важливі для травлення, містять його в достатній кількості;
- входить до складу пероксидази і каталази, ферментів, що перешкоджають дії продуктів окислення;
- бере активну участь в роботі щитовидної залози;
- від його наявності в організмі залежить формування імунітету;
- бере участь у формуванні та передачі нервових імпульсів.

Медичні препарати до складу яких входить залізо. Існують на основі солей заліза (II) і солей заліза (III).

Кобальт. *Знаходження в тканинах і органах.* Вміст кобальту в організмі менше 1 мг, в жировій тканині міститься 0,36 мг, в волоссі – 0,3 мг, в кістках – 0,28 мг, в м'язах скелета – 0,2 мг, в печінці – 0,11 мг. Кобальт є компонентом молекули вітаміну B₁₂ і становить 4,5%.

Вплив на організм людини. Кобальт входить до складу молекули цианокобаламіну, активно бере участь у ферментативних процесах і утворенні гормонів щитовидної залози, пригнічує обмін йоду, сприяє виділенню води нирками. Кобальт підвищує засвоєння заліза і синтез гемоглобіну, є потужним стимулятором еритропоезу.

Процес кровотворення у людини і тварин може здійснюватися тільки при нормальній взаємодії трьох біоелементів – кобальту, міді і заліза.

Вітамін B₁₂, крім свого впливу на процеси кровотворення, вельми ефективно впливає на обмін речовин, в першу чергу на синтез білків, а також має здатність відновлювати -S-S групи, які беруть участь в процесах блокування і утилізації токсичних елементів.

Медичні препарати до складу яких входить кобальт. В медицині при різних формах анемії з метою стимуляції еритропоезу застосовують препарати кобальту.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Біологічна роль *s*-елементів (Na, K, Ca, Mg) і застосування їх сполук у медицині.
2. Біологічна роль *p*-елементів (S, P, галогенів) і застосування їх сполук у медицині.
3. Загальна характеристика *d*-елементів (цинку, міді, заліза, кобальту), їх біологічна роль та застосування в медицині.

Тема 5. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ



Хімія — це не лише наука, це ще й мистецтво.

Альфред Вернер

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Комплексоутворення має велике значення для багатьох біологічних процесів. У вигляді асоціатів знаходяться в крові, лімфі і тканинних рідинах іони лужних і лужноземельних металів, що виконують в організмі важливі і різноманітні фізіологічні функції. Іони d - елементів в результаті високої комплексоутворюючої здатності знаходяться в організмі виключно у вигляді комплексів з білками і входять до складу гормонів, ферментів, вітамінів і інших життєво важливих сполук. Деякі комплексні сполуки мають біологічну активність і застосовуються в якості лікарських препаратів – наприклад вітамін В₁₂, що бере участь в процесах кровотворення, є комплексом кобальту. Токсичні властивості деяких речовин обумовлені їх високою комплексоутворюючою здатністю. Наприклад, токсична дія на організм ціанідів, діоксиду вуглецю пояснюється їх здатністю утворювати міцні комплекси з катіонами заліза. Ціаніди блокують атоми заліза, що входять до складу дихального ферменту цитохромоксидази, в результаті припиняється клітинне дихання. Оксид вуглецю (СО) сполучає залізо гемоглобіну, внаслідок цього гемоглобін втрачає здатність здійснювати транспорт кисню.

У медичній практиці при лікуванні багатьох захворювань в якості лікарських препаратів використовуються сполуки міді, срібла, цинку, кобальту, хрому, золота, платини, ртуті, що в активному стані знаходяться у вигляді комплексів.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Координаційна хімія – це розділ науки, який вивчає особливий клас хімічних речовин, які називаються координаційними або комплексними сполуками. Координаційна хімія виникла з однієї сторони як результат диференціювання в науці, а з іншої є прикладом інтеграції різних розділів хімії в одну галузь.

Виділення координаційної хімії в окремий розділ пов'язане з тим, що координаційні сполуки, маючи ряд спільних рис з іншими класами хімічних речовин, водночас мають ряд властивостей, які відрізняють їх від простих та складних речовин.

Багато комплексів мають ряд рис, які об'єднують їх з неорганічними сполуками. Це комплекси, що не містять у своїй структурі вуглецю (за винятком найпростіших його сполук CO_2 , CO , CN) Оскільки такі сполуки вивчаються в розділі неорганічної хімії, то спочатку такі комплекси, утворені, з простих неорганічних речовин, розглядалися як об'єкти неорганічної хімії.

До складу багатьох комплексів входять органічні молекули різної складності – від найпростіших карбонільних сполук до складних органічних молекул. У зв'язку з цим комплексні сполуки мають ряд спільних рис з органічними речовинами. Але сам характер взаємодії органічної молекули, що входить до складу комплексу, з іншими його компонентами (металом, або іншою органічною молекулою) є особливим і реалізується різними способами.

Переважну більшість комплексів утворено металами і їх сполуками. При цьому найчастіше в них реалізується безпосередній хімічний зв'язок вуглець – метал. В інших випадках атом металу включається в органічну структуру через інші атоми органічної молекули. Таким чином, багато комплексних сполук можуть бути формально віднесені до металоорганічних. Однак характер взаємодії метал – органічна молекула не дозволяє розглядати його як результат утворення ковалентного зв'язку метал – вуглець і має більш складний характер, ніж той, що лежить в основі утворення металоорганічних сполук. Це дозволяє розглядати як металоорганічний тільки обмежений ряд сполук, що містять одночасно метал і органічну частину молекули.

Прогрес координаційної хімії обумовлює розвиток науки і в інших областях, наприклад, біохімії, біології, медицині.

Перші відомості про комплекси і методи їх вивчення

Перші відомості про комплекси відносяться до початку XVIII сторіччя (1702 р.), коли Дисбах отримав одну із перших синтетичних фарб, що являє собою «суміш» ціанідів калію, заліза (II) і заліза (III) в співвідношенні 1:1:1.

Дисбах був торговцем фарб для берлінських художників і отримана ним фарба була названа берлінською блакиттю. Дисбах купив у торговця незвичайний поташ (карбонат калію): розчин цього поташу при додаванні солей металу виходив синім. Фарба виявилась підходящою для тканин.

В 1798 році Тассер отримав нову сполуку пропускаючи аміак через розчин хлориду кобальту. Склад сполуки $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Факт отримання індивідуальної хімічної речовини з двох речовин з насиченою валентністю виявився вельми примітним і сама сполука була піддана вивченню. Кількість осаджених іонів хлору легко визначалась по реакції комплексу з надлишком розчину азотнокислого срібла з наступним зважуванням осаду.

Спочатку властивості сполук, викликали кілька основних питань:

1. Яким чином можуть взаємодіяти дві речовини з вже насиченими валентностями?

2. Чому при незмінних вихідних сполуках виходять кінцеві речовини різних складів?

3. Чому кількість іонів хлору у всіх сполуках однакова, але здатність до іонних реакцій обміну проявляє їх лише певна кількість?

4. Чому комплекси володіють різною електропровідністю? (Досліди з вимірюванням електропровідності були проведені пізніше, у міру розвитку експериментальних методів в хімії).

5. Чому при повній ідентичності складу і хімічних властивостей виникає відмінність у фізичних властивостях (колір) для деяких з цих сполук?

Наведені дані не могли бути пояснені з позицій існуючих на той час теорій. Однією з перших теорій, з позиції якої були проведені спроби відповісти на деякі питання, була ланцюгова теорія Бломстрандта-Йоргенсена, запропонована авторами в 1869 році.

Координаційна теорія Вернера

Теорія координаційних сполук, запропонована А. Вернером в 1893 році, до цих пір є основною теорією координаційних сполук (для комплексів певного виду). Розглянемо її основні положення:

1. Більшість елементів проявляє два типи валентності – головну і побічну.

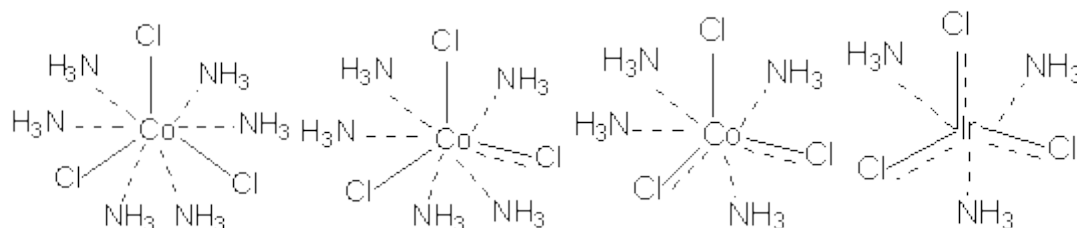
2. Атом елемента прагне наситити не тільки головні, а й побічні валентності.

3. Побічні валентності атому строго фіксовані в просторі і визначають геометрію комплексу і його різні властивості.

У сучасній хімії синонімом головної валентності є ступінь окиснення елемента (позначимо її суцільною лінією), а побічна валентність визначається як координаційне число, тобто кількість атомів безпосередньо зв'язаних з

металом при насиченні його побічної валентності (позначимо її пунктирною лінією).

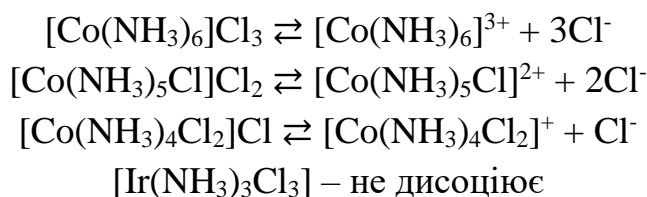
Стехіометричне співвідношення вихідних речовин таке, що молекул аміаку не вистачає для насичення всіх шести побічних валентностей і їх насичують іони хлору. При цьому хлор, що насичує ці валентності, змінює свій стан і вже не може обмінюватися в реакціях іонного обміну. Ті ж іони хлору, які насичують тільки головні валентності, мають ті ж властивості, що й у вихідному хлориді кобальту і, як і в останньому, можуть заміщатися або забезпечувати електропровідність комплексу.



В останній сполучі всі три хлори беруть участь не тільки в насиченні головною, але і побічних валентностей. У зв'язку з цим в ньому немає «рухомих» іонів хлору і він не здатний на іонні реакції і не проводить електричний струм.

Головна валентність обумовлена ступенем окиснення кобальту (+3), тобто електростатичною взаємодією трьох однозарядних іонів хлору і одного трізарядного іону кобальту. Побічна ж валентність обумовлена так званим явищем координації, яке, з сучасних позицій, може мати різну природу. Ті іони, атоми, молекули, які координуються іоном металу, називають *лігандами*; разом з іоном металу вони утворюють так звану внутрішню *координаційну сферу*. Не важко помітити, що, незважаючи на відмінність в будові комплексів, кількість лігандів в кожному випадку дорівнює шести, проте, в першій зі сполук жоден з іонів хлору не є лігандом, тому що не входить у внутрішню координаційну сферу, а утворює так звану зовнішню сферу протиіонів, яка для останнього із сполук в ряду повністю відсутня.

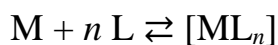
Іони, що не входять у внутрішню координаційну сферу, при розчиненні комплексу обумовлюють його електропровідність. Відповідно до цього дисоціацію комплексів можна записати так:



Таким чином, перші дві тези теорії Вернера закривають питання 1 - 3. Зупинимося докладніше на третій тезі теорії Вернера, а саме на тому, що

побічні валентності фіксовані в просторі і визначають геометрію комплексу і його стереохімію.

Комплексоутворювач. Утворення комплексного іона або нейтрального комплексу можна уявити собі у вигляді оборотної реакції загального типу:

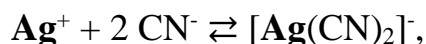
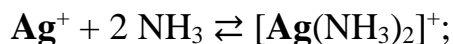


де: M – позитивно або негативно заряджений умовний (координуючий) іон, який об'єднує навколо себе інші атоми, іони або молекули L . Атом M отримав назву **комплексоутворювача** або **центрального атома**.

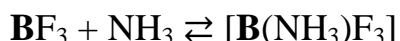
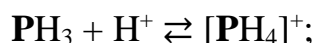
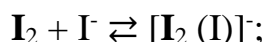
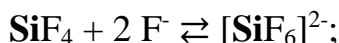
У комплексних іонах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$, комплексоутворювачами є мідь (II), кремній (IV), залізо (II), бор (III).

Найчастіше комплексоутворювачем слугує атом елемента **в позитивному ступені окислення**.

Негативні умовні іони (тобто атоми в **негативному** ступені окислення) грають роль комплексоутворювачів порівняно рідко. Це, наприклад, атом азоту (-3) в катіоні амонію $[NH_4]^+$. Атом-комплексоутворювач може володіти **нульовим** ступенем окислення. Так, карбонільні комплекси нікелю і заліза, які мають склад $[Ni(CO)_4]$ і $[Fe(CO)_5]$, містять атоми нікелю (0) і заліза (0). **Комплексоутворювач** може брати участь в реакціях одержання комплексів, як будучи одноатомним іоном, наприклад:



так і знаходячись в складі молекули:



У комплексній частці може бути два і більше атомів-комплексоутворювачів. У цьому випадку говорять про **багатоядерні комплекси**.

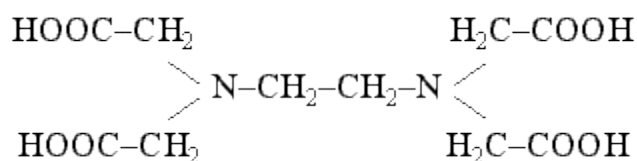
Комплексна сполука може включати **кілька комплексних іонів**, в кожному з яких міститься свій **комплексоутворювач**. Наприклад, в одноядерній комплексній речовині складу $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ комплексоутворювачі K^+ і Al^{3+} , а в $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6] - Cu^{2+}$ і Pt^{4+} .

Ліганди. У комплексному іоні або нейтральному комплексі навколо комплексоутворювача координуються іони, атоми або прості молекули (L). Всі ці частинки, що мають хімічні зв'язки з комплексоутворювачем, називаються **лігандами** (від латинського «*ligare*» – зв'язувати). В комплексних іонах

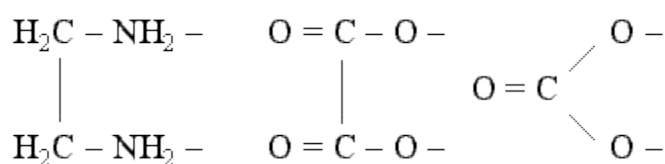
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лігандами є іони Cl^- і CN^- , а в нейтральному комплексі $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ ліганди – молекули NH_3 і іони SCN^- .

Ліганди, як правило, не зв'язані один з одним, і між ними діють сили відштовхування. В окремих випадках спостерігається міжмолекулярна взаємодія лігандів з утворенням водневих зв'язків.

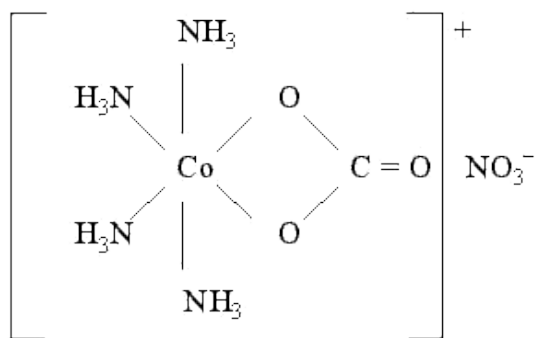
Лігандами можуть бути різні неорганічні і органічні іони і молекули. Найважливішими лігандами є іони CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекули H_2O , NH_3 , CO , карбаміду $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органічних сполук – етилендіаміну $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α -аміноуксусної кислоти $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ і етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА):



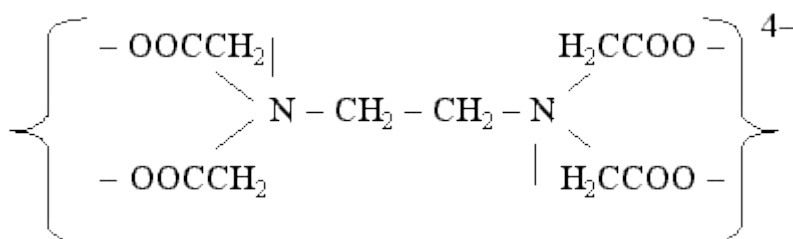
Дентатність лігандів. Найчастіше ліганд зв'язаний з комплексоутворювачем через один із своїх атомів. Такого роду ліганди отримали назву **монодентатних**. До числа монодентатних лігандів можна віднести галогенід-іони, ціанід-іон, амоніак, воду та інші. Деякі поширені ліганди типу молекул води H_2O , гідроксид-іону OH^- , тіоціанат-іону SCN^- , амід-іону NH_2^- , монооксиду вуглецю CO в комплексах є монодентатними, хоча в окремих випадках (в «місткових» структурах) стають бідентатними. Існує цілий ряд лігандів, які в комплексах є практично завжди бідентатними. Це етилендіамін, карбонат-іон, оксалат-іон. Кожна молекула або іон бідентатного ліганду утворює з комплексоутворювачем два хімічні зв'язки відповідно до особливостей своєї будови:



В комплексній сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бідентатним є ліганд-іон CO_3^{2-} – утворює два зв'язки з комплексоутворювачем – центральним іоном Co (III), а кожна молекула ліганду NH_3 є монодентатною, має лише один зв'язок:



Прикладом гексадентатного ліганду може служити аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Полідентатні ліганди можуть виступати в ролі місткових лігандів, які об'єднують два і більше центральних атома.

Координаційне число

Найважливішою характеристикою комплексоутворювача є кількість хімічних зв'язків, які він утворює з лігандами, або **координаційне число** (КЧ). Ця характеристика комплексоутворювача визначається головним чином будовою його електронної оболонки і обумовлюється **валентними можливостями** центрального атома або умовного іона-комплексоутворювача.

Коли комплексоутворювач координує **монодентатні** ліганди, то координаційне число дорівнює числу приєднаних лігандів. А число приєднаних до комплексоутворювача **полідентатних** лігандів завжди менше за значення координаційного числа.

Значення координаційного числа комплексоутворювача залежить від його природи, ступеня окиснення, природи лігандів і умов (температури, природи розчинника, концентрації комплексоутворювача та лігандів), при яких протікає реакція комплексоутворення. Значення КЧ може змінюватися в різних комплексних сполуках від 2 до 8 і навіть вище. Найбільш поширеними координаційними числами є 4 і 6.

Між значеннями координаційного числа і ступенем окиснення елемента-комплексоутворювача існує **певна залежність**. Так, для **елементів-комплексоутворювачів**, що мають ступінь окиснення +1 (Ag^I , Cu^I , Au^I , I^I)

найбільш характерним є координаційне число 2 – наприклад, в комплексах типу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.

Елементи-комплексоутворювачі зі ступенем окислення +2 (Zn^{II} , Pt^{II} , Pd^{II} , Cu^{II}) часто утворюють комплекси, в яких мають координаційне число 4, такі як $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В **аквакомплексах** координаційне число комплексоутворювача в ступені окислення +2 частіше всього дорівнює 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Елементи-комплексоутворювачі, що мають ступінь окислення +3 та +4 (Pt^{4+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), мають в комплексах, як правило, КЧ 6. Наприклад, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Відомі комплексоутворювачі, які мають **практично постійне координаційне число** в комплексах різних типів. Такі як кобальт (III), хром (III) або платина (IV) з КЧ 6 і бор (III), платина (II), паладій (II), золото (III) з КЧ 4. Проте, більшість комплексоутворювачів має змінне координаційне число. Наприклад, для алюмінію (III) можливі КЧ 4 і КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ і $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$.

Координаційні числа 3, 5, 7, 8 і 9 майже не зустрічаються. Є лише кілька сполук, в яких КЧ дорівнює 12 – наприклад, таких як $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{SCN})_{12}]$.

Внутрішня і зовнішня сфери комплексної сполуки

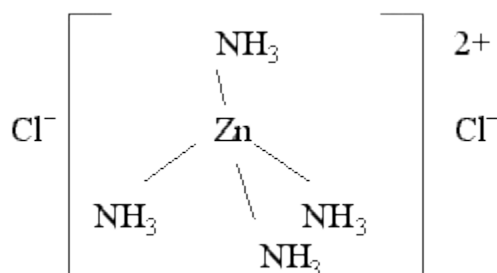
Ліганди, безпосередньо зв'язані з комплексоутворювачем, утворюють разом з ним **внутрішню (координаційну) сферу комплексу**.

Так, у комплексному катіоні $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутрішня сфера утворена атомом комплексоутворювача – міді (II) і молекулами амоніаку.

Позначається внутрішня сфера квадратними дужками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. В залежності від співвідношення сумарного заряду лігандів і комплексоутворювача внутрішня сфера **може мати позитивний заряд**, наприклад, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, **або негативний**, наприклад, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, **або нульовий заряд**, наприклад, як для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]^0$.

Іони, що нейтралізують заряд внутрішньої сфери, але не пов'язані з комплексоутворювачем ковалентно, утворюють **зовнішню сферу комплексної сполуки**.

Наприклад, в комплексній речовині: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два іона Cl^- знаходяться в зовнішній сфері:



Зовнішні іони Cl^- знаходяться *на більшій значній відстані* від комплексоутворювача, ніж молекули NH_3 , інакше говорячи, відстань $\text{Zn} - \text{Cl}$ є більшою, ніж довжина зв'язку $\text{Zn} - \text{N}$. Більш того, хімічний зв'язок комплексного катіону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і хлорид-іонів Cl^- має іонний характер, в той час як молекули амоніаку NH_3 , які входять до внутрішньої сфери, утворюють з комплексоутворювачем $\text{Zn}(\text{II})$ координаційні зв'язки по донорно-акцепторному механізму (донором неподілених пар електронів є атоми азоту в NH_3). Таким чином, різниця між *лігандами внутрішньої сфери* і *іонами зовнішньої сфери* є істотною.

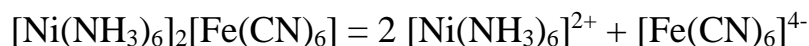
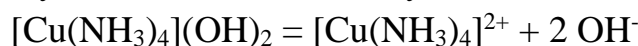
Зображуючи формулу комплексної сполуки, іони які знаходяться в зовнішній сфері виносять за квадратні дужки. Наприклад, в сполуках: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ і $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в зовнішній сфері є відповідно іони OH^- і K^+ . Цілком зрозуміло, що в нейтральних комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ і $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ *зовнішня сфера відсутня*.

Зазвичай зовнішню сферу складають прості *одноатомні* або *багатоатомні іони*. Однак можливі випадки, коли комплексна сполука складається з *двох і більше внутрішніх сфер*, що виконують функції катіонної і аніонної частини молекули. Кожна з внутрішніх сфер є зовнішньою по відношенню до іншої. Наприклад, в сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функції іонів, що знаходяться в зовнішніх сферах можуть виконувати:

комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

комплексні аніони $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

При розчиненні у воді комплексні сполуки дисоціюють на іони:

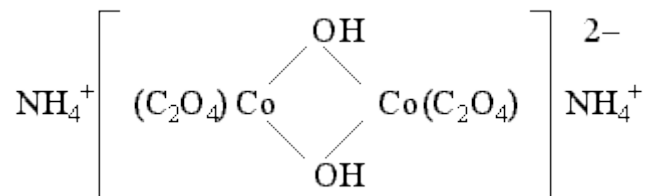


Багатоядерні комплекси

Якщо в комплексному іоні або нейтральному комплексі містяться два і більше комплексоутворювача, то цей комплекс називається *багатоядерним*. Серед багатоядерних комплексів виділяють *місткові*, *кластерні* і багатоядерні комплекси *змішаного типу*.

Атоми комплексоутворювача можуть бути пов'язані між собою за допомогою *місткових лігандів*, функції яких виконують іони OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} і деякі інші.

Так, у комплексній сполуці $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ *містковими* служать *бідентатні гідроксильні ліганди*:

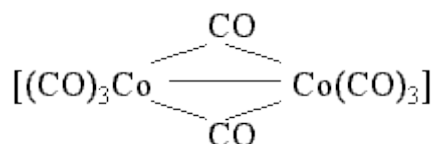


В ролі *місткового ліганду* може виступати полідентатний ліганд, який має декілька донорних атомів (наприклад, SCN^- з атомами N і S, здатними брати участь у створенні координаційних, або ліганд з декількома електронними парами при одному і тому ж атомі (наприклад, Cl^- або OH^-).

В тому випадку, коли атоми комплексоутворювача зв'язані між собою безпосередньо, багатоядерний комплекс відносять до *кластерного типу*.

Багатоядерні комплекси змішаного типу містять як зв'язок комплексоутворювач-комплексоутворювач, так і місткові ліганди.

Прикладом комплексу змішаного типу може слугувати карбонільний комплекс кобальту складу $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, який має наступний склад:



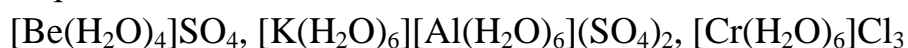
Тут є одинарний зв'язок $\text{Co} - \text{Co}$ і два бідентатних карбонільних ліганда CO , які здійснюють місткове сполучення атомів-комплексоутворювачів.

Типи комплексних сполук

Найбільш поширеною в даний час є класифікація комплексних сполук за характером координованих лігандів.

Однак ця класифікація в повній мірі може бути застосована тільки для тих комплексних сполук, внутрішня сфера яких складається з однакових лігандів. Тим не менш, вона дозволяє об'єднати комплекси в певні групи (типи) по спільності методів синтезу і деяким фізико-хімічним властивостям.

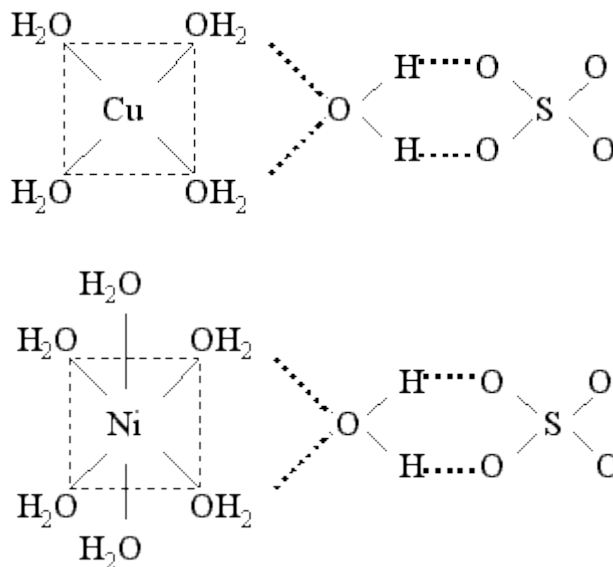
Аквакомплекси. Аквакомплекси являють собою іони або молекули, в яких лігандами є молекули води. У водних розчинах солей майже всі іони існують у вигляді акваіонів, наприклад, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При кристалізації таких солей з водних розчинів вода залишається зв'язаною з комплексоутворювачем:



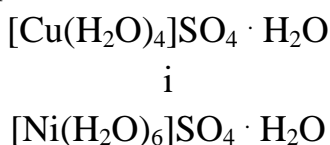
До аквакомплексів належать багато кристалогідратів, наприклад, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (інакше – $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (інакше – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

У деяких кристалогідратів частина молекул води входить у внутрішню, а інші знаходяться у зовнішній сфері і зв'язуються з зовнішньосферними іонами.

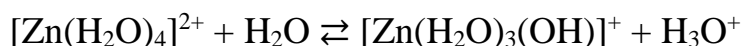
Наприклад, пентагідрат сульфату міді (II) і гептагідрат сульфату нікелю (II) містять аквакомплекси – катіон тетраакваміді (II) і катіон гексаакванікелю (II) і слабо зв'язану зовнішньосферну молекулу води, яка об'єднує катіони і аніони за допомогою водневих зв'язків:



Координаційні формули вказаних сполук, які враховують склад внутрішньої і зовнішньої сфери, такі:



Всі аквакатіони, за винятком тих, які утворені лужними і лужноземельними елементами, а також талієм (I), сріблом (I), є катіонними кислотами, у водному розчині піддаються протолізу і створюють кислотне середовище ($\text{pH} < 7$):



Кислотні властивості аквакомплексів виражені тим сильніше, чим вище ступінь окиснення атома-комплексоутворювача. Наприклад, значення констант кислотності для похідних заліза (II) і заліза (III) складають відповідно $1,8 \cdot 10^{-7}$ і $6,8 \cdot 10^{-3}$. Отже, рівновага протолізу в випадку аквакомплексу заліза (III) більшою мірою зміщена вправо, ніж для заліза (II).

Гідроксокомплекси. Гідроксокомплекси – комплексні сполуки, що містять в якості лігандів гідроксид-іони OH^- . Гідроксокомплекси утворюються в реакціях протолізу з аквакомплексів:

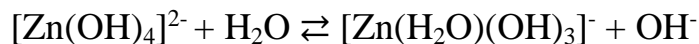


або при розчиненні амфотерних гідроксидів у водних розчинах гідроксидів лужних металів:

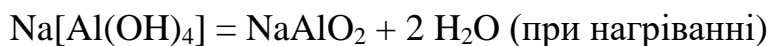
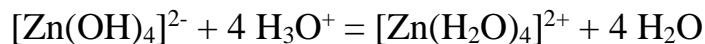
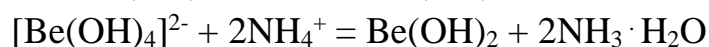
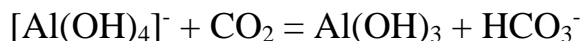


Водні розчини гідросокомплексів мають лужну реакцію.

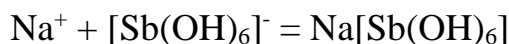
Поява гідроксид-іонів у розчині викликана заміщенням у внутрішній сфері комплексів гідроксильних лігандів на молекули води:



Гідросокомплекси стійкі тільки в сильнолужних розчинах. У нейтральному, а тим більше в кислому середовищі, а також при нагріванні вони руйнуються:

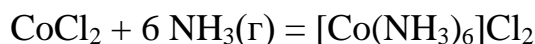
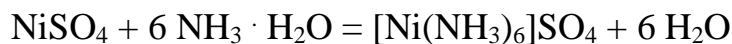
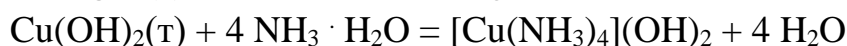
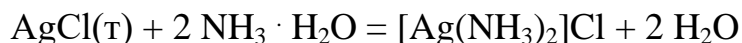


Деякі гідросокомплекси можна використовувати в якості реагентів для ідентифікації окремих іонів в розчині. Наприклад, визначення присутності катіону Na^+ іноді ведуть, виділяючи малорозчинний гексагідроксостибат (V) натрію $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ у вигляді дрібнокристалічного білого осаду за реакцією:

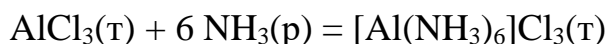


Аміаки. Аміаки – це комплексні сполуки, в яких функції лігандів виконують молекули амоніаку NH_3 .

Аміачні комплекси зазвичай отримують при взаємодії солей або гідроксидів металів з амоніаком у водних або неводних розчинах. Також варто відзначити методику обробки тих самих солей у кристалічному стані газоподібним амоніаком:

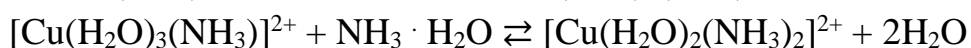
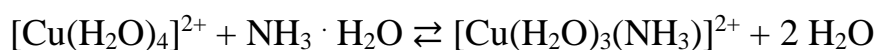


У тих випадках, коли аміачний комплекс є нестійким у водному розчині, його можна отримати в середовищі рідкого аміаку:



Хімічний зв'язок молекул амоніаку з комплексоутворювачем встановлюється через атом азоту, який слугує донором неподіленої пари електронів.

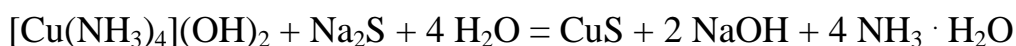
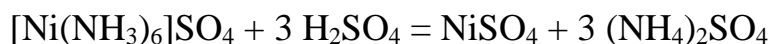
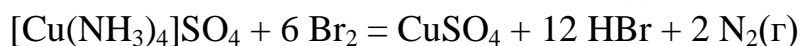
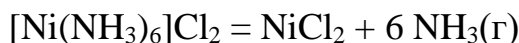
Утворення амінокомплексів у водних розчинах відбувається шляхом послідовного заміщення молекул води у внутрішній сфері аквакомплексів на молекули амоніаку:



Найбільш стійкими серед аміачних комплексів є:

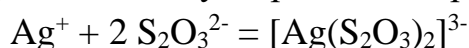


Аміакати руйнуються наступним чином:

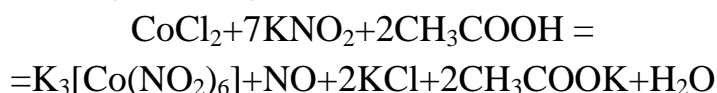


Ацидокомплекси. В ацидокомплексах лігандами слугують аніони кислот, органічних і неорганічних: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- .

Цю групу комплексних сполук можна поділити на дві частини: комплекси з кисневмісними лігандами і комплекси з безкисневими (переважно галогенідними або псевдогалогенідними) лігандами. Наприклад, до ацидокомплексів з кисневмісними лігандами відносяться дитіосульфатоаргентат (I) – іон, який утворюється за реакцією:

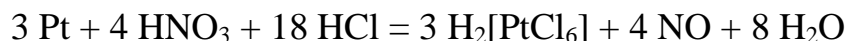


і гексанітрокобальтат (III) – іон, який осідає у вигляді дрібних жовтих кристалів калієвої солі при змішуванні розчинів, що містять хлорид кобальту (II), нітрит калію і оцтову кислоту:



У цій окисно-відновній реакції відбувається зміна ступеня окиснення кобальту від +2 до +3. Ця реакція використовується для визначення домішок калію в солях натрію.

Прикладами ацидокомплексів з безкисневими лігандами можуть служити калій гексахлоридоплатинат (IV) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ і калій гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Платина хімічно розчиняється в суміші концентрованих азотної і соляної кислот з утворенням гідроген гексахлоридоплатинату (IV) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:



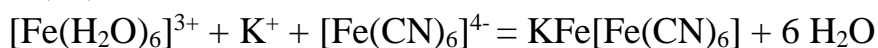
Гідроген гексахлоридоплатинат (IV) був першим реагентом, із застосування якого почалася аналітична хімія калію, заліза і цезію, оскільки гексахлоридоплатинати (IV) цих елементів: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ і $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ малорозчинні у воді.

Калій гексаціаноферат (II) утворюється по реакції:



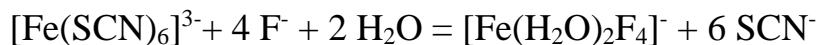
Із водного розчину калій гексаціаноферат (II) виділяється у вигляді жовтих кристалів складу $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ця сполука широко

використовується в аналітичній практиці для визначення присутності в зразках катіонів заліза (III):



Продуктом цієї реакції є малорозчинний калію ферум (III) гексаціаноферат (II) $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ яскраво-синього кольору.

Для руйнування ацидокомплексів можна використовувати реакції обміну лігандів, які в разі утворення більш міцних комплексів йдуть практично до кінця. Наприклад, введення фторвмісного реагенту в яскраво-червоний розчин тіоціанатного комплексу заліза (III) складу $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ знебарвлює його:



Інший спосіб руйнування ацидокомплексів – зв'язування комплексоутворювача у вигляді важко розчинного осаду. Так, тетраїодидомеркурат (II) – іон $[\text{HgI}_4]^{2-}$ руйнується під дією сульфід-іонів S^{2-} :



Карбонільні комплекси. Комплексні сполуки, в яких лігандом є карбоніл – монооксид вуглецю CO , називаються карбонільними. Ступінь окиснення металу в комплексних карбонілах, як правило, нульовий.

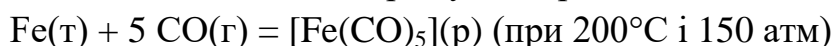
Карбонільні комплекси в звичайних умовах – кристалічні речовини або рідини, що володіють низькими температурами плавлення і кипіння. Вони практично нерозчинні у воді і відносяться до категорії неелектролітів, але є добре розчинними в органічних розчинниках; так само, як монооксид вуглецю, вони дуже токсичні.

Наприклад, атом заліза (0) має конфігурацію $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, тобто атом має вісім зовнішніх (валентних) електронів. Для утворення стійкої 18 електронної конфігурації бракує $(18 - 8) = 10$ електронів. Ці 10 електронів (5 електронних пар) центральний атом Fe^0 отримує від п'яти молекул CO , кожна з яких є донором однієї електронної пари.

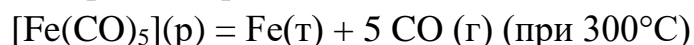
Звідси склад карбонільного комплексу заліза $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (пентакарбонілферум).

Точно так як для нікелю (0) формула комплексу $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (тетракарбонілнікель).

Карбонільні комплекси часто отримують прямим синтезом:



При нагріванні карбоніли розкладаються:



Карбонільні комплекси, розчинені в тетрахлориді вуглецю, енергійно взаємодіють з галогенами, а кислоти реагують з карбонілами, як з відповідними металами:

Будова одержуваного хелата є пласкою; завдяки внутрішньомолекулярним водневим зв'язкам (між лігандами) утворюються ще дві шестичленні циклічні групи, що включають атоми нікелю і стабілізують частку комплексу.

Багатоядерні комплексні сполуки. До цього типу комплексів відносять:

- кластери;
- місткові сполуки;
- ізо- і гетерополісполуки.

Стійкість комплексних сполук в розчині

У розчинах комплексних сполук можуть відбуватися різноманітні складні перетворення, які визначаються природою як самої комплексної сполуки, так і розчинника.

Це, по-перше, дисоціація на комплексні і зовнішньосферні іони, потім – дисоціація комплексного іону або нейтрального комплексу, що супроводжується заміщенням ліганда у внутрішній сфері на молекули розчинника.

Крім того, комплекси можуть брати участь в різноманітних окисно-відновних процесах, якщо до складу комплексного іона або розчинника входять іони або молекули з яскраво вираженими окислювальними або відновними властивостями.

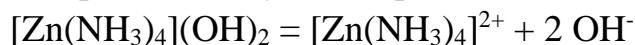
Комплексні сполуки без зовнішньої сфери. Комплексні сполуки можна умовно розділити на дві великі групи: електроліти і неелектроліти. До неелектролітів відносять перш за все внутрішньоконкомплексні сполуки (або хелати), а також карбоніли металів.

Розчинні комплексні сполуки, які не мають зовнішньої сфери, поведуться в розчинах як слабкі електроліти.

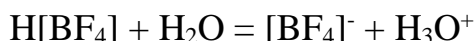
Відщеплення іонів зовнішньої сфери. Комплексні сполуки, що мають іонну зовнішню сферу, в розчині піддаються дисоціації на комплексний іон і іони зовнішньої сфери. Вони поведуть себе в розведених розчинах як сильні електроліти: дисоціація протікає миттєво і практично до кінця. Приклади:



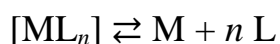
Якщо у зовнішній сфері комплексної сполуки знаходяться гідроксид-іони, то ця сполука – сильна основа (дисоціація йде до кінця, $\text{pH} > 7$). Приклад сполуки цього типу – тетраамінцинку (II) гідроксид:



Комплексні сполуки із зовнішньосферними катіонами водню (типу гідроген гексафторидосилікату або гідроген тетрафторидоборатом) у водному розчині піддаються протолізу. Вони є сильними кислотами:



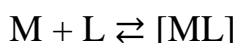
Зворотна дисоціація комплексів. Проте на відщепленні зовнішньосферних іонів процес електролітичної дисоціації не закінчується. Комплексні іони, у свою чергу, піддаються зворотній електролітичній дисоціації, вже як слабкі електроліти, за схемою:



Така дисоціація, протікає ступінчасто: ліганди відокремлюються від внутрішньої сфери поступово, один за іншим (точніше, відбувається реакція заміщення ліганда на молекули розчинника – води).

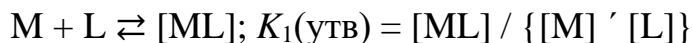
Для спрощення запису як приклад узятий незаряджений комплекс, а продукт дисоціації представлений в негідратованому вигляді.

Аналогічним чином відбувається і зворотний процес – утворення комплексу. Спочатку у внутрішній сфері з'являється один ліганд, потім другий, третій і так далі:



Процес комплексоутворення завершується, коли число монодентатних лігандів L , що приєдналися, стане рівним координаційному числу комплексоутворювача M . При цьому встановлюється динамічна рівновага, оскільки разом з утворенням комплексів йде і їх дисоціація.

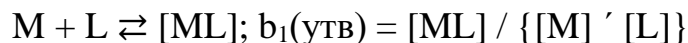
Ступінчаста та повна константи утворення. Стан рівноваги реакцій комплексоутворення можна охарактеризувати ступінчастою константою утворення $K_i(\text{утв})$ комплексу, а саме:



Для n -ого ступеню комплексоутворення ступінчаста константа утворення K_n дорівнює:



Існує і інший спосіб опису рівноваги при комплексоутворенні – за допомогою повних (чи сумарних) констант утворення даного комплексу $b_i(\text{утв})$:





Константи утворення і стійкість комплексів. Повна константа утворення комплексу $b_n(\text{утв})$ характеризує стійкість комплексної сполуки: чим більше значення $b_n(\text{утв})$, тим стійкіший комплекс цього складу. Наприклад, порівнюючи константи утворення катіона діаммінсрібла (I) і диціаноаргентат (I) іону:



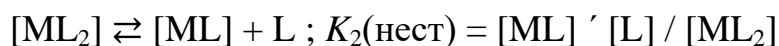
Отже, можна зробити висновок про більшу міцність другого комплексу – аніону $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, судячи зі значення константи утворення, рівновага в реакції (2) зсунута управо сильніше, ніж в реакції (1).

Індекс n у константи утворення комплексу дорівнює координаційному числу центрального атома в тій комплексній сполуці, яка оцінюється.

Неважко помітити, що величина $b_n(\text{утв})$ пов'язана із ступінчастими константами утворення $K_i(\text{утв})$ співвідношенням:



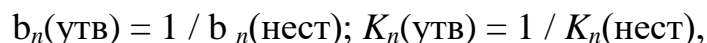
Константи нестійкості. Якщо замість рівноваги в реакціях утворення комплексів розглядати зворотний процес – реакції дисоціації комплексів (чи реакції обміну лігандів на молекули розчинника), то відповідні константи носитимуть назву ступінчастих констант нестійкості комплексів:



і загальних (сумарних) констант нестійкості комплексів:



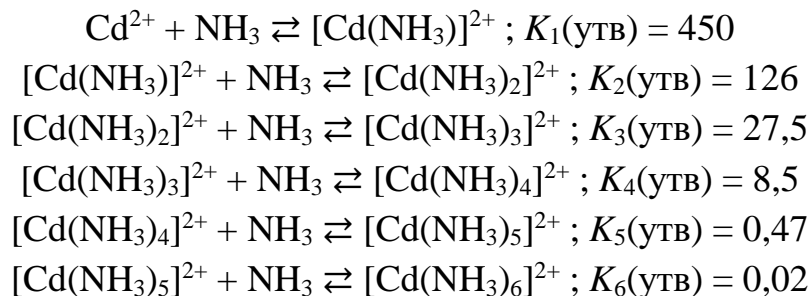
Ступінчасті і загальні константи утворення і нестійкості комплексів співвідносяться один з одним як зворотні величини:



тому для порівняння міцності комплексів можуть використовуватися довідкові дані, як по значеннях констант утворення, так і констант нестійкості.

Таким чином, повна константа утворення дає можливість судити про відсутність схильності комплексу до повної дисоціації, а ступінчаста константа утворення свідчить про стійкість окремих форм комплексних іонів або нейтральних комплексів.

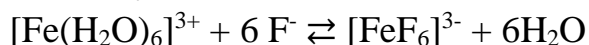
Як правило, ступінчасті константи утворення зменшуються у міру зростання числа лігандів. Наприклад, взаємодія такого комплексоутворювача, як іон Cd^{2+} , з молекулами амоніаку, що виконують функції ліганда, протікає поетапно, з поступовим зменшенням значення ступінчастої константи утворення:



Проте бувають і виключення, наприклад, вже вказані вище хлоридні комплекси ртуті (II).

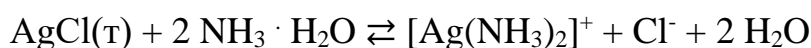
Приклади утворення і руйнування комплексів. Розглянемо деякі приклади утворення і руйнування комплексних сполук в розчині.

При розчиненні фториду калію в розчині FeCl_3 спостерігається знебарвлення останнього внаслідок утворення дуже міцного гексафторидофератного аніону:

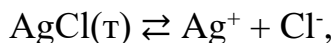


У цій реакції комплексоутворення, відбувається заміщення в комплексних аквакатіонах слабо пов'язаних з комплексоутворювачем молекул води на фторид-іони з утворенням дуже стійкого комплексного аніону.

При додаванні водного розчину амоніаку до білого осаду хлориду срібла (I) утворюється безбарвний стійкий іон діамінсрібла (I), при цьому осад AgCl розчиняється:

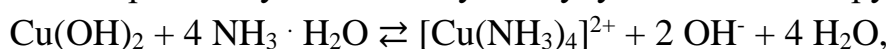


В цьому випадку концентрація іонів Ag , присутніх в насиченому розчині AgCl за рахунок фазової рівноваги

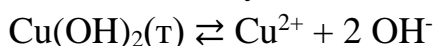


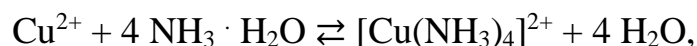
зменшуватиметься через їх зв'язування у вигляді міцних комплексних катіонів діамінсрібла (I). В результаті добуток концентрацій Ag^+ і Cl^- - стає нижчим за значення добутку розчинності AgCl , і осад розчиняється.

Блакитний осад гідроксиду міді (II) під дією водного розчину амоніаку також переходить в розчинну комплексну сполуку синього кольору:

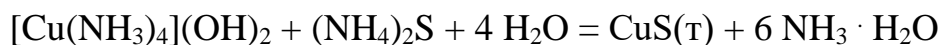
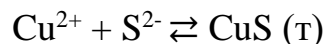


оскільки іон міді(II) утворює дуже міцний комплексний катіон складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Процес утворення комплексу відповідає наступним реакціям:



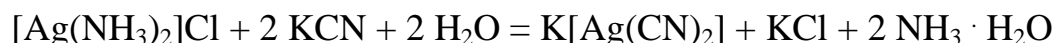


У розчині, що містить комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, концентрація катіонів Cu^{2+} дуже низька і недостатня для досягнення значення добутку розчинності гідроксиду міді (II) ($\text{ДР} = 5,6 \cdot 10^{-20}$). Але при додаванні до розчину $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розчину сульфиду амонію випадає чорний осад CuS ($\text{ДР} = 1,4 \cdot 10^{-36}$), а комплексний іон руйнується:



Концентрація іонів Cu^{2+} , що утворюються при дисоціації комплексного іону тетраамінміді (II), є достатнім для досягнення добутку розчинності сульфиду міді (II). Сульфід-іони зв'язують іони міді в осад, практично нерозчинний у воді, концентрація Cu^{2+} знижується, і рівновага дисоціації $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ зміщується управо, що призводить до руйнування комплексу.

Утворення однієї міцнішої комплексної сполуки може привести до повної дисоціації і руйнування іншого, менш міцного комплексу:



З наведених прикладів видно, що можливість утворення комплексної сполуки значною мірою залежить від значення повної константи утворення. Чим це значення більше, тим менше в розчині вільних іонів комплексоутворювача, тим міцніше, стійкіше до дії інших речовин буде цей комплекс. Стійкість комплексних сполук залежить від міцності хімічного зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами, тому залежно від природи останніх значення константи утворення міняється в широких межах:

Великий комплексотворення	к
$\text{Ag}^+ + 2 \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	1,1
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,0 \cdot 10^{12}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,0 \cdot 10^{36}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,0 \cdot 10^{43}$

Результати численних досліджень показали, що стійкість комплексних сполук у ряді комплексоутворювачів манган (II) – ферум (II) – кобальт (II) – нікель (II) – купрум (II) збільшується, незалежно від природи ліганда і координаційного числа. Це так званий «природний порядок стійкості».

Біологічна роль і застосування в медицині

Як згадувалося раніше, до складу комплексних сполук в якості лігандів входять і біологічно важливі сполуки: амінокислоти, білки, поліпептиди, нуклеїнові кислоти, порфірини, АТФ. Вивчення процесів, що протікають в організмі з утворенням комплексних сполук, може мати велике значення для профілактики і лікування ряду захворювань.

Білки є полідентатними лігандами і добре зв'язуються з важкими металами. При отруєнні солями важких металів потерпілому дають пити молоко і сирі яйця, які містять багато білків. Комплексні сполуки, що утворюються, не всмоктуються в кров з кишечника і важкі метали таким чином виводяться з організму.

Найбільше поширення в живій природі отримали порфірини (рис. 5.1), які входять до складу гемоглобіну, хлорофілу і деяких ферментів (каталаза, пероксидаза). Порфірини мають донорні атоми азоту і утворюють міцні координаційні сполуки з катіонами різних елементів. Так, центральним атомом може виступати іон магнію Mg^{2+} . В результаті утворюється активний центр хлорофілу – зеленого пігменту рослин. Якщо є присутніми іони Fe^{2+} або Cu^+ , утворюються активні центри гемоглобіну і гемоціаніну.

Іон кобальту Co^{3+} є центральним атомом вітаміну B_{12} , який є біонеорганічною комплексною сполукою порфіринового ряду.

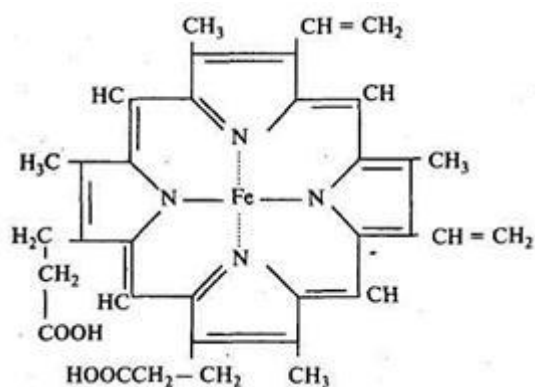


Рис. 5.1 Кільце порфірину
з іонами Fe^{2+}

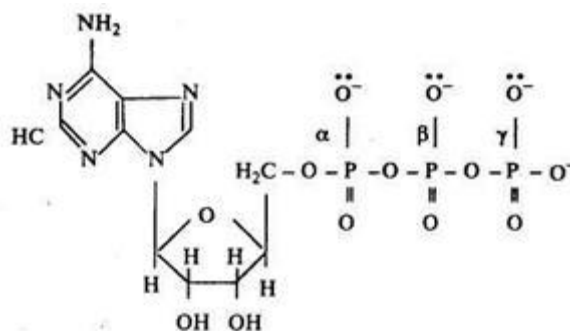


Рис. 5.2 АТФ

Головним джерелом енергії для багатьох біологічних процесів є АТФ, яка знаходиться в організмі у вигляді комплексних солей кальцію і магнію.

Атоми кисню у фосфатних групах є донорами, причому донорні властивості найсильніше виражені у кисню β - і γ -фосфатів (рис. 5.2). Препарати АТФ застосовуються при м'язовій дистрофії, стенокардії і спазмах судин.

У медичній практиці і в медичній хімії широко використовуються комплекси. Серед них найбільш важливе значення має ЕДТА, будова якого

нами розглядалася раніше. За допомогою цієї солі прискорюється виведення з організму токсичних металів: свинцю, ртуті, кадмію, барію.

Здатність до утворення міцних комплексних сполук з багатьма металами проявляється і у інших солей ЕДТА – кальцієвих, кобальтових. Наприклад, кальцієва сіль CaNa_2EDTA (тетацин) широко використовується при отруєнні свинцем.

Деякі комплекси платини уповільнюють зростання злоякісних захворювань, а комплекси золота з α -тіоспіртами чинять лікувальну дію при туберкульозі і проказі.

Життєво необхідні елементи Zn, Cu, Fe, Mn, C, Mg, Mo входять до складу певних ферментів, які називаються металоферментами. Вони виконують специфічну роль в організмі. Найбільш відомими металоферментами є: карбоангідраза, ксантинооксидаза, цитохроми – в активних центрах містять цинк, молібден і залізо відповідно. Лігандами в металоферментах виступають білки, а комплексоутворювачами – іони металів.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які іони називаються комплексними?
2. Чим відрізняються комплексні сполуки від подвійних солей?
3. Як дисоціюють комплексні сполуки і подвійні солі у водних розчинах?

Наведіть приклади.

4. Що таке іон-комплексоутворювач? Які іони можуть виконувати роль комплексоутворювача?

5. Що таке ліганди? Наведіть приклади.

6. Що таке координаційне число? Які іони мають координаційні числа 2, 4, 6? Наведіть приклади.

7. Що таке дентатність? Наведіть приклади моно-, бі- і полідентатних лігандів.

8. Як класифікуються комплексні сполуки? Наведіть приклади.

9. Які величини характеризують стійкість комплексних сполук?

10. Що таке хелатні і внутрішньокмлексні сполуки. Поясніть відмінність між ними.

11. До якого типу солей відносяться $K_3[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_2SO_4 - FeSO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2CO_3 - Na_2CO_3$?

12. Визначте ступінь окиснення іону-комплексоутворювача в наступних комплексних іонах: $[PtCl_6]^{2-}$; $[Cu(CN)_4]^{2-}$; $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$; $[Hg(CN)_4]^{2-}$; $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

13. Вкажіть комплексоутворювач, ліганди і координаційне число в комплексних сполуках: $K_2[HgI_4]$; $H_3[AlF_6]$; $H[BF_4]$; $[PtCl(NH_3)_5]Cl$; $[Co(H_2O)_6](NO_3)_3$.

14. Вкажіть величину і знак заряду комплексних іонів: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $[Ni(NH_3)_5Cl_3]$, $[Co(NH_3)_5Br_2]$, $K[Ag(CN)_2]$, $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

15. Вкажіть зовнішню і внутрішню координаційні сфери комплексних сполук: $K_4[Fe(CN)_6]$; $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$; $K[Sb(OH)_6]$; $[Co(NH_3)_6]SO_4$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Напишіть рівняння дисоціації цих комплексних сполук.

Тема 6. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА І БІОЕНЕРГЕТИКА



Виховне значення принципів термодинаміки незаперечно. Вони дають прекрасний приклад індуктивного методу в історії їх прогресивного розвитку і, мабуть, остаточно залишаться в якості основи нашого уявлення про навколишній світ.

Поль Ланжевєн

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Термодинаміка – це галузь науки, що вивчає взаємне перетворення різних видів енергії, що пов'язані з переходом енергії у формі теплоти і роботи.

Оскільки всі процеси, які проходять в середині і навколо нас, йдуть з перетворенням енергії, то термодинаміка описує величезну кількість явищ. Велике практичне значення термодинаміки полягає в тому, що вона дозволяє розрахувати теплові ефекти різних процесів, прогнозує, можливий або неможливий той чи інший процес і в яких умовах він буде протікати, а так само розглядати умови хімічних і фазових рівноваг.

Термодинамічні закономірності та методи можна застосовувати для вивчення багатьох біохімічних і фізіологічних процесів, що відбуваються в живому організмі, так як процеси життєдіяльності нерозривно пов'язані з перетворенням енергії.

У наш час термодинамічні методи дослідження є одними з найбільш надійних і ефективних методів вивчення обміну речовин і енергії, які відбуваються в живих організмах.

Хімічна термодинаміка дає можливість заздалегідь передбачити можливість, спрямованість і межі протікання хімічної реакції, визначати тепловий ефект хімічної реакції, енергію утворення зв'язків.

Термодинаміка – це галузь фундаментальної науки, що лежить в основі розвитку фізики, хімії, біології. Вивчення біохімічних і фізіологічних процесів, пов'язаних з перетворенням енергії, неможливо без знання термодинамічних закономірностей і термохімічних методів дослідження.

Теоретична база термодинаміки закладена в основних законах – першому і другому початках термодинаміки. Перший закон характеризує загальний запас

енергії в ізольованій системі, носить загальний характер і є відображенням закону збереження енергії. Другий закон встановлює поняття ентропії і виконується при певних обмеженнях. На підставі цих законів можна передбачити максимальну роботу, яка можлива в певному процесі, визначити стан рівноваги, максимально можливі виходи, оптимальну температуру і тиск для даного процесу.

Термодинаміка може відповісти на питання про те, чи буде дана реакція протікати в бажаному напрямку, однак механізм реакції вона пояснити не може. Це питання розглядається в розділі «Кінетика хімічних реакцій» (розділ 7-й даного підручника).

Свій розвиток термодинаміка отримала в середині XIX сторіччя. (Роботи Карно, Клапейрона, Клаузіуса, Гесса). У 30-х роках був проведений цикл термохімічних досліджень, які передували відкриттю першого закону термодинаміки.

Розвиток термохімії проходив в три етапи: спочатку займалися виміром кількості тепла, що виділяється при хімічних процесах (Томсон, Бертло), потім вивчали залежність між тепловим ефектом, константою рівноваги і температурою (Кірхгоф). Вант-Гофф дав визначення хімічної спорідненості. У третій період на підставі третього закону термодинаміки Нернст показав можливість розрахунку будь-яких рівноваг і сил спорідненості з термохімічними властивостями компонентів реакції.

У фізичній хімії на підставі законів хімічної термодинаміки розглядаються фазові рівноваги, процеси дисоціації, робота гальванічного елемента, поверхневі явища та ін.

В даний час термодинамічний метод дослідження є одним з найбільш надійних і ефективних методів вивчення обміну речовин і енергії в живих організмах, стадій біологічного окиснення, м'язового скорочення, калорійності харчових продуктів. Термодинамічні розрахунки дозволяють визначити внутрішню енергію, теплоємність, молярний об'єм і інші властивості води, що грає величезну роль в процесах життєдіяльності.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Основні поняття термодинаміки

Термодинамічною системою називається тіло або група тіл, відокремлених від навколишнього середовища. Залежно від взаємодії з навколишнім середовищем системи бувають:

- а) відкриті – йде обмін енергією і масою;
- б) закриті – обмінюються з навколишнім середовищем тільки енергією;
- в) ізольовані – відсутній обмін енергією і масою з навколишнім середовищем.

Гомогенна система – це значить, що її властивості однакові в усіх частинах і вона безперервна від точки до точки.

Гетерогенність системи визначається наявністю двох і більше областей, обмежених поверхнею поділу, які називають *фазами*.

Термодинамічні процеси можуть бути оборотними і необоротними, рівноважними і нерівноважними, мимовільними і вимушеними.

Оборотним називається процес, коли система повертається в початковий стан без будь-яких енергетичних змін у навколишньому середовищі. В іншому випадку процес **незворотній**.

Рівноважним називається такий процес, який в часі не змінюється при постійних зовнішніх факторах.

Мимовільні процеси відбуваються без витрати енергії ззовні.

Вимушені процеси вимагають витрати енергії ззовні.

Мимовільні процеси в більшості випадків незворотні. Зворотними вони будуть лише тоді, коли відмінність концентрацій будуть нескінченно малі, температура нескінченно близькою.

Система характеризується такими властивостями, як розмір, щільність, колір, наявність магнітного, електричного та гравітаційного поля, а також термодинамічними параметрами, які можуть бути виміряні: тиск, температура, об'єм, концентрація. Ці параметри пов'язані один з одним рівнянням:

$$PV = nRT$$

де: n – число молей газу, R – універсальна газова стала.

Система знаходиться в стані **рівноваги**, якщо з плином часу не відбувається мимовільної зміни хоча б одного з параметрів. Термодинамічні параметри діляться на **інтенсивні** – температура, тиск, склад, щільність і ін., які не залежать від маси і **екстенсивні** – маса, об'єм, енергія, теплоємність. Екстенсивна властивість системи дорівнює сумі відповідних властивостей її складових. Це називається аддитивністю.

Термодинамічний стан системи описується також *термодинамічними функціями* стану: внутрішньою енергією – U , ентальпією – H , ентропією – S , вільною енергією Гіббса – G , вільною енергією Гельмгольца – F . Зміна цих функцій не залежить від шляху переходу системи з одного стану в інший, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи. Функції U , H , G , F мають розмірність Джоуль / моль, функція S - Джоуль / моль • К.

Внутрішня енергія (U) характеризує загальний запас енергії системи, включаючи всі види енергії руху і взаємодії частинок, що складають систему: енергію тяжіння і відштовхування частинок, внутрішньо-молекулярною енергією, внутрішньоядерну, променисту енергію, енергію електронного збудження. Внутрішня енергія віднесена до 1 моль речовини називається *молярною внутрішньою енергією*. Внутрішня енергія є функцією стану і визначає різницю величин внутрішньої енергії в кінцевому і початковому станах

$$\Delta U = U_{\text{кін}} - U_{\text{поч}}$$

Величину ΔU вважають позитивною, якщо $U_{\text{кін}} > U_{\text{поч}}$, тобто внутрішня енергія при протіканні процесу зростає.

Ентальпія (H) – це енергія, якою володіє система, що перебуває при постійному тиску. Будучи функцією стану системи,

$$\Delta H = H_{\text{кін}} - H_{\text{поч}}$$

Якщо $H_{\text{кін}} > H_{\text{поч}}$ – ΔH позитивна. ΔU і ΔH виражають в Дж/моль.

Теплотою (Q) називають форму передачі енергії від однієї частини системи до іншої внаслідок хаотичного руху молекул. Кількість теплоти – це міра кінетичної енергії в результаті руху, ударів часток між собою та об межу поділу систем. Якщо система виконує роботу при постійному об'ємі або тиску, не роблячи її за рахунок електричної або механічної енергії, Q стає функцією стану системи. У загальному сенсі теплота не є функцією стану системи і залежить від шляху процесу. Позитивною теплотою називають кількість теплоти, отриманої від навколишнього середовища, негативною – ту, яку система віддає в навколишнє середовище.

Робота є однією з форм передачі енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки, тобто величина роботи є кількісною характеристикою переданої енергії.

Робота в термодинамічних процесах. Нульовий закон термодинаміки

Ізобарний процес $P = \text{const}$

$$A_p = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

Ізохорний процес $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, $A_v = 0$

Ізотермічний процес $T = \text{const}$

$$A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Адіабатичний процес здійснюється в ізольованій системі $\Delta Q = 0$.

$$A = \Delta U = -nC_V \Delta T = nC_V (T_1 - T_2)$$

де: C_V - теплоємність системи при $V = \text{const}$.

Різниця теплоти і роботи полягає в тому, що передача теплоти здійснюється в результаті хаотичного руху молекул, тоді як при здійсненні роботи передача енергії відбувається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили. При переході роботи в теплоту рух молекул знову стає хаотичним.

У разі зіткнення двох тіл з різною температурою, настає термодинамічна рівновага – вирівнювання температури поки не припиняться всі макроскопічні зміни. У 1931 Р. Фаулер сформулював закон термодинамічної рівноваги:

Нульовий закон термодинаміки: якщо кожна з систем А і В знаходяться в тепловій рівновазі з системою Д, то можна стверджувати, що системи А і В знаходяться в тепловій рівновазі один з одним.

Взаємні перетворення різних видів енергії, пов'язаних з переходом енергії у формі теплоти і роботи є областю науки термодинаміки.

Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки є кількісним виразом закону збереження енергії. Він був підтверджений роботами Гесса (1836 р), Джоуля (1840 г.), Гельмгольца (1847 р) і має кілька формулювань:

1. Енергія не виникає і не зникає, а переходить з однієї форми в іншу кількісно не змінюючись.

2. Неможливо створити перпетуум-мобіле, або двигун першого роду, тобто здійснювати роботу, не витрачаючи енергії.

3. Теплота, підведена до системи (або виділена нею) витрачається на зміни внутрішньої енергії системи і здійснення роботи.

$$Q = \Delta U + A$$

де: Q – кількість теплоти, ΔU – зміна внутрішньої енергії системи, A – робота.

Внутрішня енергія U – це повна енергія системи (за винятком потенційної і кінетичної енергії), яка складається з енергії руху молекул, атомів, енергії зв'язків та ін.

Теплота ізохоричного ($V = \text{const}$) і ізобарного ($p = \text{const}$) процесу є тепловим ефектом реакції.

Для ізохорного процесу: $V = \text{const}$, $A = 0$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Для ізобарного процесу: $p = \text{const}$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

або

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

або

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$U + pV = H \text{ (ентальпія)}$$

таким чином $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ теплоємність системи.

$+\Delta H$ – відповідає поглинанню теплоти системою, тобто ендотермічний процес.

$-\Delta H$ – виділення теплоти системою, тобто екзотермічний процес

U і H є мірою перенесення теплоти при певних умовах:

$$U \text{ при } V = \text{const}$$

$$H \text{ при } p = \text{const}$$

Отже,

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

4. Збільшення внутрішньої енергії системи дорівнює теплоті, яку система отримує ззовні, за винятком роботи, яку виконала система проти зовнішніх сил – це ще одне формулювання I-го закону термодинаміки.

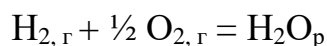
Термохімія

Розділ термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій (ΔH), називається *термохімією*.

Тепловий ефект реакції – це кількість теплоти, яка поглинається (ендотермічний) або виділяється (екзотермічний) під час реакції, віднесена до числа молей, позначених в реакції.

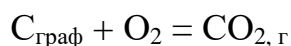
Теплові ефекти, віднесені до 1 моль речовини при температурі 298К і тиску 101,3 кПа, називаються стандартними.

Стандартною теплотою утворення ($\Delta H_{\text{утв}}^0$) речовини є тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих, стійких в даних умовах речовин:



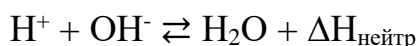
Теплоту утворення простих речовин (N_2 , O_2 , H_2 , Cu ін.) приймають рівними нулю.

Стандартною теплотою згоряння ($\Delta H_{\text{зор}}^0$) називається тепловий ефект реакції взаємодії 1 моль речовини з утворенням вищих стійких оксидів.



Теплоти згорання органічних сполук у всіх гомологічних рядах зі збільшенням на групу CH_2 збільшується на ≈ 660 Дж. Теплоти згорання найвищих оксидів дорівнюють нулю.

Теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою, віднесені до молярної маси еквівалента кислоти є однаковими: $\Delta H_{\text{нейтр}} = -57,3$ кДж/моль. С. Арреніус пояснив це таким чином, у всіх випадках нейтралізація це теплота утворення молекули води з іонів H^+ та OH^- .



У разі нейтралізації слабкої кислоти слабкою основою утворюється сіль, яка піддається гідролізу, при цьому змінюється концентрація H^+ і OH^- в розчині і тепловий ефект буде іншим.

Теплота розчинення. Тепловий ефект процесу розчинення кристалічних речовин в розчиннику складається з двох складових: з теплоти руйнування кристалічної решітки і теплоти сольватації (гідратації) іонів і молекул:

$$\Delta H_{\text{розч}} = U_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{сол}}$$

Залежно від величин складових, ΔH може бути >0 або <0 .

Теплотою розчинення називається тепловий ефект розчинення 1 моль речовини у великій кількості розчинника.

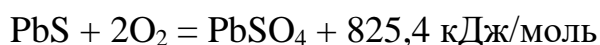
Закони термохімії. Наслідки із закону Гесса

В кінці XVIII століття початку XIX століття були сформульовані два важливих положення, які представляють собою закони термохімії.

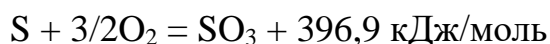
У 1780 р сформульований **закон Лавуазьє-Лапласа**: теплота, необхідна для розкладання хімічної сполуки, дорівнює теплоті, що виділяється при його утворенні. Закон дає можливість записувати хімічні реакції в будь-якому напрямку, якщо просто змінити знак ΔH на протилежний при зміні місцями продуктів реакції і реагуючих речовин.

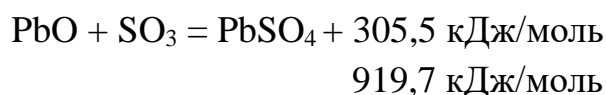
Закон Гесса (1836 р.) говорить: теплота, що виділяється в хімічному процесі при постійному тиску або об'ємі не залежить від того, у скільки стадій протікає цей процес, а залежить лише від природи і стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Наприклад, $PbSO_4$ можна отримати різними шляхами:



$$\underline{919,7} \text{ кДж/моль}$$





Багато задач термохімії можна вирішити графічним шляхом (рис. 6.1).

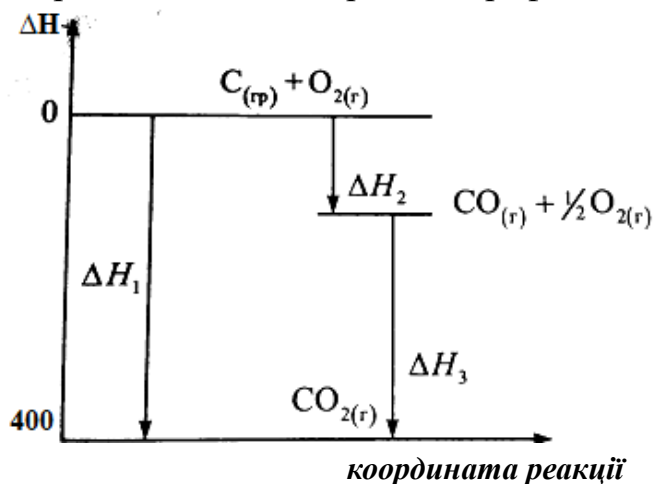


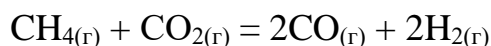
Рис. 6.1 Енергетична схема процесів синтезу оксиду вуглецю (IV)

Теплові ефекти реакцій в термохімії розраховують, використовуючи наслідки із закону Гесса.

I-ий наслідок: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції та сумою теплот утворення вихідних речовин, взятих з відповідними стехіометричними коефіцієнтами:

$$\Delta H_{\text{реакції}} = \sum n_i \Delta H_{\text{утв. прод.}}^{\circ} - \sum n_i \Delta H_{\text{утв. вих. реч.}}^{\circ}$$

Наприклад: Розрахуйте тепловий ефект реакції:



за стандартними теплотами утворення.

Рішення:

З таблиць знаходимо $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ в кДж/моль для кожної речовини:

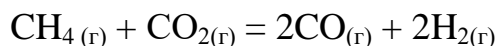
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CH}_4) &= -74,85; \quad \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,51; \quad \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}) \\ &= -110,5; \quad \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{H}_2) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реак}} &= 2\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}) + 2\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CH}_4) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) \\ &= -2 \cdot 110,5 + 0 - (-74,85 - 393,51) = +247,36 \text{ кДж/моль} \\ &\text{(реакція ендотермічна)} \end{aligned}$$

II-ий наслідок: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції:

$$\Delta H_{\text{реакції}} = \sum n_i \Delta H_{\text{згор.поч.р-н}}^{\circ} - \sum n_i \Delta H_{\text{згор.прод.р-ї}}^{\circ}$$

Наприклад: Розрахуйте тепловий ефект реакції



за стандартними теплотами згоряння.

З таблиць знаходять $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ в кДж/моль для кожної речовини:

$$\Delta H_{\text{реак}} = \Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CH}_4) + \Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CO}_2) - 2\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{CO}) - 2\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{H}_2)$$

Рішення:

З таблиць знаходять стандартні теплоти згоряння (кДж/моль): для CH_4 – 802,32; CO – 283,0; H_2 – 241,84.

Звідси:

$$\Delta H_{\text{реак}} = -802,32 - (-2 \cdot 283,0) - (-2 \cdot 241,84) = +247,36 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

(реакція ендотермічна)

III-й наслідок: Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зв}}$$

В термохімічних рівняннях позначають агрегатний стан речовини: $\text{H}_2\text{г}$, $\text{O}_2\text{г}$, H_2Op , Cт .

Закони та методи термохімії застосовуються для вивчення теплових ефектів різних біохімічних реакцій, енергетичного балансу організму, калорійності харчових продуктів.

Залежність теплового ефекту реакції від температури

Рівняння Кірхгофа. У разі, якщо хімічна реакція протікає при різних температурах, її тепловий ефект можна розраховувати при стандартній температурі, тому що він буде інший.

Характер залежності ΔH від температури встановив Г. Кірхгоф:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = \sum v_i C_{p_i \text{ прод}} - \sum v_i C_{p_i \text{ поч}} = \Delta C_p$$

або

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_V = \Delta C_V$$

де: ΔC_p та ΔC_V – зміна теплоємності системи при постійному тиску або об'ємі відповідно; v_i – стехіометричні коефіцієнти хімічної реакції.

Теплоємністю називається кількість теплоти, необхідне для нагрівання одиниці кількості речовини на 1 К.

Це рівняння Г. Кірхгофа в диференційній формі.

Закон Кірхгофа: зміна теплового ефекту реакції за температурою дорівнює різниці теплоємностей.

Якщо $\Delta C_p > 0$, при підвищенні температури тепловий ефект ендотермічної реакції збільшується, а для екзотермічної реакції – зменшується. Якщо $\Delta C_p < 0$ – навпаки.

При $\Delta C_p = 0$ тепловий ефект реакції не залежить від температури.

Для кількісної оцінки теплового ефекту процесу використовують інтегральну форму рівняння Кірхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \nu \Delta C_p dt$$

де: ΔH_{T_1} – тепловий ефект реакції при температурі T_1 .

У вузькому інтервалі температур ΔC_p вважають постійною величиною.

Тоді

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Другий закон термодинаміки

Основний зміст другого закону термодинаміки полягає в утвердженні існування ентропії і її незмінності в ізольованих системах при зворотних процесах. Існує 22 формулювання другого закону термодинаміки. Всі вони рівноцінні і витікають одне з одного, а також із спостереження за навколишнім середовищем.

Наведемо деякі з них:

1. Ентропія ізольованої системи зростає в необоротному процесі і залишається незмінною в оборотному процесі. Вона взагалі ніколи не зменшується.

2. Кожна система, будучи надана сама собі, в середньому змінюється в сторону стану з більшою ймовірністю (Льюїс).

3. Тепло не може самовільно передаватися від більш холодного тіла до більш гарячого (Клаузіус).

4. Неможливо побудувати машину, котра б перетворювала тепло в роботу, не приносячи при цьому змін в навколишньому середовищі. Вічний двигун другого роду неможливий.

В 1924 р. С. Карно, вивчаючи умови перетворення тепла в роботу, зробив висновок, що в теплових машинах тепло, отримане від теплонагрівача, не може повністю перетворитися в роботу.

Відношення кількості виконаної роботи W до кількості теплоти, отриманої робочим тілом, називається **термодинамічним коефіцієнтом корисної дії η (к.к.д.)**:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Ентропія. Для прогнозування можливості протікання термодинамічного процесу і його направленості необхідно ввести ще одну величину. Такою величиною є ентропія «S» (від грецького слова ентроп-перетворення).

Ентропія носить статистичний характер, розглядається тільки для систем з великою кількістю частинок і пов'язана з ймовірністю стану систем рівнянням Больцмана:

$$S = k \cdot \ln \cdot W$$

де: k – константа Больцмана.

$$k = \frac{R}{N_0}$$

де: R – газова стала, N_0 – число Авогадро, W – термодинамічна ймовірність (або число ймовірних мікростанів).

Термодинамічною ймовірністю називається число мікростанів, за допомогою яких можна реалізувати даний макростан системи.

Наприклад: є чотири молекули кисню (рис. 6.2; табл. 6.1)

N_2 N_2	O_2 O_2
N_2 N_2	O_2 O_2

Рис. 6.2 Змішування чотирьох молекул азоту з чотирма молекулами кисню

Ймовірність вихідного стану $W = 1$. У міру обміну між молекулами азоту і кисню ймовірність стану буде змінюватися.

Таблиця 6.1

Різні способи розміщення чотирьох молекул азоту і чотирьох молекул кисню

Ліва ємність	Права ємність	Число способів розміщення (ймовірність стану)	Ентропія
$4N_2$	$4O_2$	1	0
$3N_2+1O_2$	$1N_2+3O_2$	16	$k \ln 16$
$2N_2+2O_2$	$2N_2+2O_2$	36	$k \ln 36$
$1N_2+3O_2$	$3N_2+1O_2$	16	$k \ln 16$
$4O_2$	$4N_2$	1	0

Ентропія пов'язана з тепловою характеристикою системи наступним відношенням:

$$S = \frac{Q}{T}$$

де: $\frac{Q}{T}$ – приведена теплота, S – зв'язана енергія.

В диференціальній формі:

$$dS = \Delta Q_{\text{обор}}/T$$

В інтегральній формі:

$$\Delta S = Q_{\text{обор}}/T$$

Ентропія є фактором ємності теплової енергії це – екстенсивна величина, а температура – фактор інтенсивності.

Оскільки ентропія є функцією стану системи, вона не залежить від шляху переходу системи з одного стану в інший, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи. Зміна ентропії для кінцевого переходу від стану 1 до стану 2 виражається інтегралом:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}$$

Відомо, що робота незворотного процесу менше роботи оборотного процесу, хоча зміна внутрішньої енергії в них однакова. Таким чином, теплота незворотного процесу повинна бути менше теплоти оборотного процесу:

$$\frac{dQ_{\text{обор}}}{T} > \frac{dQ_{\text{незвор}}}{T} \quad \text{та} \quad dS > \frac{dQ_{\text{незвор}}}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Це рівняння є аналітичним вираженням другого закону термодинаміки.

$dQ = TdS$ – частка внутрішньої енергії системи, яка не може бути перетворена в корисну роботу.

У адіабатичних процесах де: $dQ = 0$; $dS \geq 0$.

В ізольованих системах при оборотних процесах ентропія не змінюється $S_2 = S_1$, а в необоротних (мимовільних) процесах $S_2 > S_1$. Мимовільний процес триває, поки не настане рівновага.

Зміну ентропії в ізольованій системі можна представити у вигляді:

$$\Delta S = S_{\text{кін. ст.}} - S_{\text{поч. ст.}}$$

Тоді всі процеси відповідно до повної зміни в них ентропії можна записати:

1. $\Delta S > 0$;

$\Delta Q < 0$ – мимовільний процес;

2. $\Delta S < 0$ – малоймовірний процес;

$\Delta Q > T\Delta S$ – мимовільно протікати не може;

3. $\Delta S = 0$ – оборотний процес;

$\Delta Q = T\Delta S$ – система знаходиться в стані рівноваги і може протікати в будь-якому напрямку.

Таким чином, в ізольованих системах, при постійному об'ємі і внутрішній енергії спрямованість самовільного процесу визначається зміною ентропії.

Зміна ентропії в різних процесах. Зміну ентропії можна розрахувати за рівняннями:

1. При ізотермічному процесі ($T = \text{const}$):

$$dQ_T = PdV$$

$$i$$

$$dS_T = \frac{P\Delta V}{T}$$

Звідси:

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{VT} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Для фазового перетворення:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

де: $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового переходу, $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового переходу.

2. При ізохорному процесі ($V = \text{const}$):

$$dQ_V = C_V dT \quad i \quad dS_V = \frac{C_V}{T} dT$$

Звідси:

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3. При ізобарному процесі ($P = \text{const}$):

$$Q_P = C_P dT \quad i \quad dS_P = \frac{C_P}{T} dT$$

Звідси:

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4. В адіабатичному процесі $dQ = 0$, отже, $dS = 0$ і $S = \text{const}$.

На відміну від внутрішньої енергії та ентальпії для ентропії можна визначити її абсолютні значення виходячи з третього закону термодинаміки.

Третій закон термодинаміки

В ізобарному процесі:

$$dS_p = \frac{C_p}{T} dT$$

Інтегрування цього рівняння від абсолютного нуля до температури T призводить до виразів:

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

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

Визначаючи ентропію речовини при різних температурах, Нернст (1906 р.) дійшов висновку, що зміна ентропії багатьох процесів при температурах, близьких до абсолютного нуля є дуже незначною.

У 1912 р. Планк, Льюїс і Рендал висунули постулат про те, що **при абсолютному нулі ентропія S_0 чистої кристалічної речовини без дефектів кристалічної решітки дорівнює нулю.**

Цей постулат отримав назву третього закону термодинаміки. Ентропію $S_0 = 0$ називають абсолютною ентропією. Ентропія завжди позитивна. Стандартною називають ентропію 1 моль речовини при стандартному тиску $P^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па і температурі 298К. Ентропія утворення речовини дорівнює різниці між сумами абсолютних ентропій продуктів реакції ($S_{\text{пр}}^0$) і абсолютних ентропій реагуючих речовин ($S_{\text{реак}}^0$):

$$\Delta S_{\text{образ}}^0 = \sum S_{\text{пр}}^0 - \sum S_{\text{реак}}^0$$

Значення $\Delta S_{\text{утв}}^0$ для деяких речовин, що представляють біологічний інтерес, наведені в таблиці 6.2.

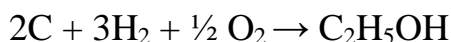
Таблиця 6.2

Значення стандартної ентропії утворення деяких речовин при 25°C ($\Delta S_{\text{утв}}^0$)

Речовина	$\Delta S_{\text{утв}}^0$, кал/(моль·град)	Речовина	$\Delta S_{\text{утв}}^0$, кал/(моль·град)
L – аланін _(ТВ)	- 153,7		
L – аспарагінова кислота _(ТВ)	- 194,1	н-Масляна кислота _(р)	- 125,2
Ацетон _(р)	-74,32	Оцтова кислота _(р)	- 76,1
n-Бутанол _(р)	- 131,5	Фумарова кислота _(ТВ)	- 126,2
Гліцерин _(р)	- 153,6	Етанол _(р)	- 82,5
α -D-глюкоза _(ТВ)	- 291,7	Янтарна кислота _(ТВ)	- 155,1
L-глутамінова кислота _(ТВ)	-222,4		

Приклад 1. Користуючись даними табл. 6.2, доведемо, що величина $\Delta S_{\text{утв}}^0$ для етанолу дорівнює $-82,4$ кал / (моль \cdot град), як це зазначено в табл. 6.2.

Напишемо рівняння утворення етанолу з елементів:



Підстановка величин S^0 з табл. 6.2 в рівняння дає:

$$\Delta S_{\text{утв}}^0 = 38,4 - (2 \cdot 1,361 + 3 \cdot 31,21 + \frac{1}{2} \cdot 49,00) = -82,5 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$$

Термодинамічні потенціали. Критерії рівноваги та спрямованості процесів в закритій системі

Можливість протікання самовільного процесу в ізольованій системі визначається функцією ентропії.

У закритій системі такою функцією є ізохорно-ізотермічний потенціал (енергія Гельмгольца) і ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса).

Із запису першого закону термодинаміки випливає:

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

Підставимо замість ΔQ його значення з другого закону термодинаміки:

$$\Delta Q = T\Delta S$$

Отримаємо:

$$T\Delta S = \Delta U + A$$

Звідки:

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

Або:

$$A = TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1 = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

$$U - TS = F_{V,T}$$

де: $F_{V,T}$ – термодинамічний потенціал при $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$.

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U - T\Delta S$$

де: $F_{V,T}$ – ізохорно-ізотермічний потенціал або енергія Гельмгольца.

$$A_{\text{max}} = F_1 - F_2 = -\Delta F$$

Максимальна робота системи при оборотному процесі дорівнює зменшенню вільної енергії. У разі $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$ отримали ізобарно-ізотермічний потенціал або вільну енергію Гіббса.

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{та} \quad A_{\text{max}} = -\Delta G$$

Ізохорно-ізотермічний і ізобарно-ізотермічний потенціали будучи функціями стану системи, слугують критеріями для вирішення питання про направленість процесу і умови термодинамічної рівноваги.

Якщо $\Delta S = 0$ і $\Delta G = 0$ - система знаходиться в рівновазі;

$\Delta F < 0$ і $\Delta G < 0$ – йде мимовільний процес з перетворенням енергії в роботу;

$\Delta F > 0$ і $\Delta G > 0$ – мимовільний процес є неможливим, зміна стану системи може відбуватися за рахунок використання зовнішньої роботи.

Всі мимовільні процеси повинні супроводжуватися зменшенням значень термодинамічних потенціалів.

Ентальпійний і ентропійний фактори ΔH і ΔS по-різному впливають на величину ΔG :

Якщо $\Delta H > 0$ і $\Delta S > 0$ – реакція може йти мимовільно тільки при високих температурах.

$\Delta H > 0$ і $\Delta S < 0$ – реакція не можлива при жодній температурі.

$\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$ – реакція йде мимовільно при будь-яких температурах.

$\Delta H < 0$ і $\Delta S < 0$ – реакція йде при низьких температурах.

Рівняння Гіббса – Гельмгольца. Поєднанням рівняння:

$$F = U - TS \quad \text{та} \quad G = H - TS$$

З рівняннями:

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S \quad \text{та} \quad dG \leq Vdp - SdT$$

можна отримати рівняння Гіббса - Гельмгольца:

$$F = U + T \left(\frac{dF}{dT}\right)_V$$

$$G = H + T \left(\frac{dG}{dT}\right)_P$$

Зміни термодинамічних потенціалів відповідно дорівнюватимуть:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{dF}{dT}\right)_V$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{dG}{dT}\right)_P$$

Ці рівняння дають можливість для ізотермічних процесів зв'язати ΔF_T і ΔG_T з ΔU_T і ΔH_T не використовуючи ентропію.

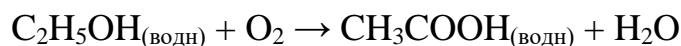
В області хімії частіше використовується ізобарно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гіббса G) або зміна вільної енергії ΔG .

Вільна енергія будь-якої реакції розраховується за стандартними вільними енергіями утворення речовин (тобто при $T = 298\text{K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$, 1 моль), які наводяться в таблицях.

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_{\text{утв. прод.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{утв. вих.}}^0$$

Наприклад:

Обчислимо, ΔG_p^0 виходячи з величини $\Delta G_{\text{утв.}}^0$. Для синтезу в виробничих масштабах розведеної оцтової кислоти з етанолу використовується ацетобактер. Розведений розчин етанолу пропускають через букові стружки, просочені культурою бактерій, а назустріч потоку спирту через бак продувається повітря. Реакція описується сумарним рівнянням.



Застосування рівняння, виходячи з даних, наведених в довідниках:

$$\Delta G_p^0 = [-56,69 + (-95,38)] - [-43,39 + 0] = -108,7 \text{ ккДж/моль}$$

(якщо врахувати, що величина $\Delta G_{\text{обр.}}^0$ елемента в його стандартному стані приймається рівною нулю).

Термодинаміка хімічної рівноваги. Хімічний потенціал

В живих організмах питання про корисну працю, що супроводжується зміною вільної енергії, має важливе значення, оскільки рослинні і тваринні клітини здійснюють механічну роботу. Робота відбувається не за рахунок хімічної енергії, одержуваної з поживних речовин, а за рахунок зміни вільної енергії ΔG .

Для відкритих систем, а також для закритих систем, в яких відбуваються хімічні реакції, енергія Гіббса залежить не тільки від тиску і температури, але і від кількості речовини системи:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Похідна від енергії Гіббса за кількістю молей даного компонента n_i називається *парціальною молярною енергією Гіббса \bar{G} , або хімічним потенціалом 1-го компонента (μ_i)*.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}$$

Хімічний потенціал компонента залежить від температури, природи компонента, концентрації компонента в розчині.

Для 1 моль ідеального газу при $T = \text{const}$, маємо:

$$dG = VdP = \frac{RT}{P} dP$$

Після інтегрування отримаємо:

$$G = RT \ln P + \text{const}$$

тому при стандартних умовах:

$$\text{const} = G^0 \rightarrow G = G^0 + RT \ln P$$

або

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

де: μ_i^0 - стандартний хім. потенціал, P_i - парціальний тиск компонента i .

Для ідеальних розчинів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

де: C_i – концентрація компонента в розчині.

Для реальних розчинів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

де: a_i – активність компонента.

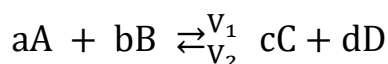
$$a_i = c_i \gamma$$

де: γ – коефіцієнт активності.

Хімічна рівновага. Константа рівноваги

Реакції, у яких йде одночасна взаємодія вихідних речовин і продуктів реакції називаються оборотними. Швидкість прямої і зворотної реакції прямопропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів.

Наприклад:



для реакції:

$$V_1 = K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{та} \quad V_2 = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

де: K_1 і K_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції; a , b , c , d – стехіометричні коефіцієнти.

У момент рівноваги швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції звідки:

$$K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

де: K_p – константа рівноваги.

У 1867 р. К. Гульдбергом і П. Вааге був сформульований закон діючих мас. Відповідно до закону, в стані хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин, узятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів, є величиною постійною при даній температурі і називається *константою рівноваги*.

Якщо концентрації реагуючих речовин виражати в молях на одиницю об'єму (C_i) або в молярній частці (X_i), то і константу рівноваги виражають через ці величини.

$$K_C = \frac{C_3^{\nu_3} \cdot C_4^{\nu_4}}{C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2}}$$

$$K_X = \frac{X_3^{\nu_3} \cdot X_4^{\nu_4}}{X_1^{\nu_1} \cdot X_2^{\nu_2}}$$

Для реакцій, що протікають в газоподібній фазі, стан рівноваги описують через рівноважні парціальні тиски компонентів системи.

$$K_P = \frac{P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}}$$

де: $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ – стехіометричні коефіцієнти.

Якщо $\Delta \nu = 0$, то $K_C = K_X = K_P$. Константа рівноваги є кількісною характеристикою зміщення рівноваги в системі. Якщо $K = 0$ – реакція не протікає, $K = \infty$ – реакція йде до кінця. При $K > 1$ рівновагу зміщено в бік утворення продуктів реакції. При $K < 1$ рівновага зміщена в бік вихідних речовин.

З **термодинамічних позицій** стан рівноваги характеризується зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу, який пов'язаний з величиною максимальної роботи хімічної реакції:

$$A_{\max} = -\Delta G$$

Зв'язок між зміною енергії Гіббса в ході хімічної реакції і константою рівноваги виражається рівнянням Вант-Гоффа або ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}} - RT \ln K_P$$

$$- RT \ln K_P = \Delta G^0$$

де: G^0 – стандартна вільна енергія, її зміна пов'язана з істинною константою рівноваги.

Відповідно до цього, рівняння ізотерми можна записати:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}}$$

Величина максимальної роботи хімічної реакції або зміна стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу називається хімічною спорідненістю. Вони служать мірою здатності речовин вступати між собою в хімічну взаємодію.

Залежність константи рівноваги від температури.

Принцип Ле-Шательє

Константа рівноваги залежить від температури. Для ізобарних процесів, при $P = \text{const}$, ця залежність виражається рівнянням ізобари хімічної реакції:

$$\left(\frac{d \ln K_V}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Для ендотермічної реакції ΔH є позитивним. Позитивний знак $\frac{d \ln K}{dT}$ свідчить про те, що константа рівноваги зростає з підвищенням температури.

Для екзотермічних реакцій ΔH є негативним, константа рівноваги з підвищенням температури зменшується. Це означає, що рівновага зсувається в бік вихідних речовин.

У разі, якщо в реакції бере участь одна або декілька газоподібних речовин, на константу рівноваги впливає тиск:

$$\frac{d \ln K_X}{dP} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

З рівняння випливає, що збільшення тиску зміщує рівновагу в бік реакцій, що йдуть зі зменшенням обсягу і навпаки.

Все це узгоджується з емпіричним принципом рухомої рівноваги, сформульованим Ле-Шательє: *«Якщо на систему, що знаходиться в стійкій рівновазі, впливати ззовні, змінюючи одну з умов, то в системі посилиться той з напрямків процесу, який послаблює дію впливу, і рівновага зміститься в бік зменшення цього впливу».*

А саме: якщо ми підвищуємо тиск, то рівновага в системі зміститься в напрямку зменшення тиску. Якщо підвищувати температуру, реакція йде таким чином, щоб теплота при цьому поглиналася.

Наприклад: в реакції $2\text{NO}_g + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2g}$, $\Delta H^0 = 28,34$ ккал.

1. При збільшенні вихідної концентрації реагуючих речовин рівновага зрушиться в бік їх зменшення, тобто в бік збільшення кількості продуктів реакції.

2. Підвищення тиску в системі зрушить рівновагу в напрямку зменшення кількості газоподібних речовин в системі, тобто в бік прямої реакції.

3. Підвищення температури зрушить рівновагу в напрямку ендотермічної реакції, в бік утворення продуктів даної реакції.

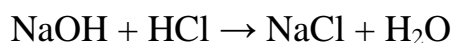
Принцип Ле-Шательє поширюється не тільки на хімічні, а й на фізичні і біохімічні рівноваги.

Наприклад: зв'язування гемоглобіном кисню з утворенням оксигемоглобіну відбувається за рівнянням: $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2$

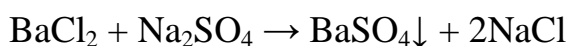
$$K_p = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} = 1300$$

Збільшення $[O_2]$ призводить до зв'язування O_2 з Hb і зміщення рівноваги вправо, тобто в бік утворення HbO_2 і навпаки.

Кислотно-основний баланс організму порушується при порушенні балансу між кислотою і основою:



Якщо в результаті реакції утворюється газ або малодисоціююча речовина, які залишають зону реакції, рівновага зміщується вправо.



Дана реакція використовується в медицині при приготуванні рентгеноконтрастного препарату $BaSO_4$.

Уміння користуватися принципом Ле-Шательє дозволяє прогнозувати зміни в організмі, викликані зовнішнім впливом.

Термодинаміка відкритих систем

Життєдіяльність живих організмів забезпечує біохімічні процеси, які відбуваються в них. Це фотосинтез, гліколіз, трансформація енергії, окиснення в енергію, накопичення у високомолекулярних сполуках, АТФ, креатинфосфату, використання енергії цих сполук для здійснення різних видів роботи живим організмом.

Процеси перетворення енергії в організмі відбуваються відповідно з першим і другим законами термодинаміки.

Однак живі організми з позиції термодинаміки є відкритими системами, які обмінюються з навколишнім середовищем речовиною та енергією на відміну від замкнутих систем, що знаходяться в рівновазі.

Стан визначається, як стаціонарний. Тільки в окремих частинах клітини можуть існувати умови, характерні для замкнутої або ізольованої системи. Стаціонарний стан зовні схожий на рівноважний тим, що концентрації частинок в ньому підтримуються постійними. Для цього весь час забезпечується приплив речовин і відтік продуктів обміну з системи. Збільшення ентропії в процесі засвоєння їжі компенсується поглинанням енергії навколишнього середовища, а зменшення енергії Гіббса – надходженням енергії з навколишнього середовища, головним чином з продуктами харчування. Для підтримки стаціонарного стану необхідна постійна витрата енергії Гіббса. Внутрішня енергія і ентропія системи при цьому постійні.

Стаціонарний стан організму підтримується за допомогою механізмів авторегуляції. Наприклад, сталість рН крові підтримується за допомогою буферних систем (які розглянуті вище), постійна температура – механізмом

терморегуляції, дихальний центр головного мозку підсилює роботу дихальних органів і виводить надлишки вуглекислого газу з організму. При стресах організм може переходити в нестационарний стан і загинути.

У термодинаміці відкритих систем важливою величиною є зміна ентропії в одиницю часу $\Delta S / \Delta t$, яке складається з двох складових: зміни ентропії в часі всередині живого організму і зміни ентропії в часі в навколишньому середовищі.

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{\Delta S_{\text{орг}}}{\Delta t} + \frac{\Delta S_{\text{навк.серед.}}}{\Delta t}$$

Зміні ентропії відповідає зміна енергії Гіббса з протилежним знаком.

$$\frac{\Delta G}{\Delta t} = \frac{\Delta G_{\text{орг}}}{\Delta t} + \frac{\Delta G_{\text{навк.серед.}}}{\Delta t}$$

Ці рівняння є математичним виразом другого закону термодинаміки для відкритих систем.

Якщо система не досягла стаціонарного стану $\Delta S / \Delta t > 0$ і $\Delta G / \Delta t < 0$.

У стаціонарному стані системи $\Delta S / \Delta t = 0$ і $\Delta G / \Delta t = 0$.

Сформульовано положення, за яким виділення ентропії системою, яка знаходиться в стаціонарному стані, прагне до мінімуму $\frac{\Delta S_{\text{орг}}}{\Delta t} \rightarrow 0$.

Встановлено, що ентропія зростає в разі злоякісних утворень та у період ембріогенезу.

Відповідно, при стаціонарному стані розсіювання енергії є мінімальним, енергетичний режим роботи живого організму найбільш вигідний. При цьому підтримується сталість складу внутрішнього середовища організму, осмотичний тиск, рН, температура та ін. Це називається гомеостазом.

Біоенергетика

Теоретичною базою сучасної біоенергетики є закони термодинаміки. В живих організмах в результаті біохімічних реакцій відбувається накопичення енергії, яка згодом витрачається на виконання роботи, а частина розсіюється в навколишнє середовище у вигляді тепла. Уявлення про енергетичний баланс людського організму, зв'язки між калорійністю їжі і роботою, яка виконується, можна отримати на підставі термодинамічних співвідношень. Ці відношення не залежать від молекулярної природи речовини, а характеризуються тільки модифікацією при переході з початкового стану в кінцевий.

Енергетичний баланс організму вивчається методом прямої та непрямой калориметрії. При прямій калориметрії людину поміщають в ізольовану камеру, в якій визначають кількість теплоти, що виділяється живим організмом при різних процесах нормальної фізіологічної діяльності. При цьому визначають кількість вуглекислого газу, який виділяється, та інших продуктів

метаболізму, а також витрату кисню і поживних речовин. Ці дані використовуються в розрахункових методах непрямой калориметрії, де на підставі встановлених дихальних коефіцієнтів і теплотворного еквіваленту кисню визначаються енергетичні витрати організму.

Дослідження показують, що *всі види робіт в організмі відбуваються за рахунок еквівалентної кількості енергії, що виділяється при окисненні поживних речовин*. Це відповідає *першому закону термодинаміки*.

Основним джерелом енергії у всіх організмів є процеси біологічного окислення вуглеводів, амінокислот, жирних кислот. У процесі засвоєння вуглеводів в організмі відбуваються гідролітичні розщеплення під впливом ферментів полісахаридів на моносахариди. Далі моносахариди окиснюються до CO_2 і H_2O з виділенням енергії $\sim 19,8$ кДж / г, що відповідає 4,7 кал / г.

Засвоєні жири в організмі зазнають гідролізу з наступним окисненням жирних кислот і гліцерину, до CO_2 і H_2O . Ця реакція проходить з виділенням 37,8 кДж / г або 9,0 кал / г.

Білки, що складаються із залишків α -амінокислот під впливом ферментів гідролітично розщеплюються на більш короткі ланцюги з утворенням пептидів і амінокислот. Вуглеводнева частина білкового ланцюга окиснюється до CO_2 і H_2O , а та, що містить аміногрупу – до CO_2 , H_2O і N_2 . Калорійність білків $\approx 16,8$ кДж / г або 4,0 кал / г. Середнє добове споживання вуглеводів для дорослої людини становить 385 г, жирів – 100 г, білків – 80 г.

Добове споживання енергії для здійснення важкої фізичної роботи становить 17000-21000 кДж або 4000-5000 кал. Хімічна енергія, що отримується в результаті біохімічних реакцій, які відбуваються в живому організмі, накопичується в макроергічних зв'язках сполук АТФ і АДФ.

Уявлення про енергетичні можливості біохімічних реакцій отримують при розрахунках величини вільної енергії Гіббса. Знак величини ΔG° визначає напрямок зміни ΔG° , а абсолютна величина вказує на те, чи є ця реакція високо енергетичною.

Під час обговорення біохімічних реакцій зміну енергії Гіббса визначають при стандартній концентрації $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/дм³ і позначають $\Delta G^{0'}$. Це пов'язано з тим, що фізіологічне значення рН близько до 7. Наприклад: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + n\text{H}^+$

При стандартних умовах: $[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = 1\text{M}$ та $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{M}$.

Відношення між ΔG° і $\Delta G^{0'}$ має вигляд:

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^\circ + nRT \ln[\text{H}^+]$$

Якщо $n = 1$ та $T = 298\text{K}$:

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^\circ - 39,95 \text{ кДж}$$

або

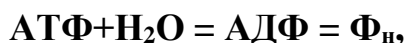
$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + 39,95 \text{ кДж}$$

Це означає, що для реакцій, в яких іони H^+ виділяються, $\Delta G^{0'} < \Delta G^0$ на 39,95 кДж/моль іонів H^+ . Отже, реакції більш позитивні при $\text{pH} = 7$, ніж при $\text{pH} = 0$.

Якщо в ході реакції іони H^+ витрачаються в якості реагенту $\text{C} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{A} + \text{B}$ $\Delta G^{0'} = \Delta G^0 - 39,95 \text{ кДж}$, то реакція є позитивною при $\text{pH} = 0$.

Якщо іони H^+ не беруть участь в реакції $\Delta G^{0'} = \Delta G^0$.

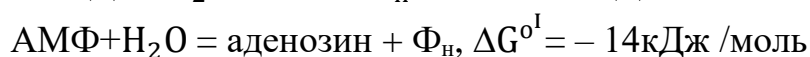
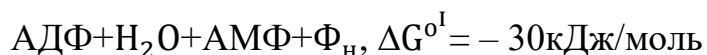
Головним енергетичним джерелом живих систем є аденозин-5-трифосфат або АТФ. Це органічна сполука, яка бере участь в процесах біосинтезу білка, транспорту іонів, скорочення м'язів, електричної активності нервових клітин. Енергія, яка є необхідною для цих процесів, забезпечується гідролізом АТФ:



де: АДФ-аденозин-5¹-дифосфат, $\text{Ф}_\text{н}$ -неорганічний фосфат.

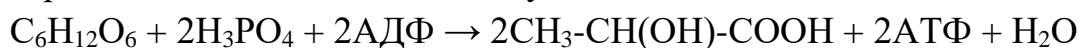
Ця реакція йде з $\Delta G^{0'} = 33,5 \text{ кДж/моль}$.

Найбільш вивчений комплекс Mg-АТФ, для якого реакція гідролізу йде далі:

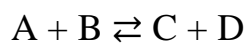


Зниження вільної енергії при гідролізі АТФ і АДФ вказує на їхню багату енергію. У зв'язку з цим АТФ і АДФ називаються макроергічними.

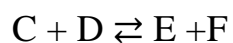
Розкладання і окиснення вуглеводів – головне джерело енергії в організмі. Існує 2 основних процеси обміну вуглеводів: гліколіз (анаеробне розкладання) і окиснення (аеробне розкладання). У разі гліколізу молекула глюкози розщеплюється до двох молекул кислоти:



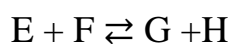
Реакція відбувається в декілька стадій пов'язаних одна з одною. Константу рівноваги для таких процесів як гліколіз можна розглянути на прикладі:



$$K_1 = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{E}] \cdot [\text{F}]}{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{G}] \cdot [\text{H}]}{[\text{E}] \cdot [\text{F}]}$$

Константа рівноваги для сумарного процесу:

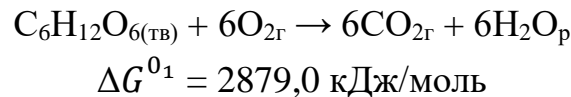
$$A + B \rightleftharpoons G + H$$
$$K_4 = \frac{[G] \cdot [H]}{[A] \cdot [B]} = K_1 * K_2 * K_3$$

або

$$\Delta G_4^{0_1} = \Delta G_1^{0_1} + \Delta G_2^{0_1} + \Delta G_3^{0_1}$$

Гліколітичний шлях обміну – процес анаеробний, бо відсутній молекулярний кисень. За відсутності кисню реакція обміну триває і пірвіноградна кислота перетворюється на молочну кислоту, яка виділяється з клітин живого організму.

В аеробних клітинах молекулярний кисень використовується для подальшого розкладання пірвіноградної кислоти до CO_2 і H_2O . Повне розкладання 1 моля глюкози дає 38 молів АТФ. Коефіцієнт корисної дії цього процесу можна розрахувати наступним чином:



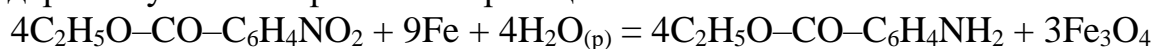
Синтез АТФ з АДФ і Фн вимагає витрати енергії $\Delta G_{-}^{(0_1)} = 31,4$ кДж/моль, звідси ККД:

$$\eta = \frac{38 * 31,4 \text{ кДж/моль}}{2879,0 \text{ кДж/моль}} * 100 = 42\%$$

Взаємоперетворенням АТФ \rightarrow АДФ використовується організмом для запасу енергії і її звільнення для проходження необхідних реакцій.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке термодинамічна система?
2. У яких випадках термодинамічна система є відкритою, закритою, ізольованою?
3. Якими термодинамічними параметрами характеризують стан системи?
4. Що означає функція стану? Назвіть термодинамічні функції стану системи.
5. Наведіть приклади мимовільних і не самовільних процесів, рівноважних і не рівноважних.
6. Який існує взаємозв'язок між теплотою і роботою?
7. Дайте формулювання нульового закону термодинаміки.
8. Які формулювання має перший закон термодинаміки?
9. Як виглядає математичний запис першого закону термодинаміки?
10. Як формулюється закон Гесса і де він застосовується?
11. Що таке стандартні теплоти утворення і згоряння?
12. Що таке теплоємність?
13. Як залежить тепловий ефект реакції від температури?
14. Розрахуйте тепловий ефект реакції отримання етилового ефіру амінобензойної кислоти (напівпродукту при отриманні анестезину) при стандартних умовах за рівнянням реакції:



якщо відомі стандартні теплоти утворення учасників реакції:

Речовина $\Delta H_{f,298}^0$ кДж/ моль;

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_{(p)} - 463,2$;

$\text{H}_2\text{O}_{(p)} - 273,2$;

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_{(p)} - 1759,0$;

$\text{Fe}_3\text{O}_{4(p)} - 1068,0$.

Відповідь: $\Delta H_{r,298} = - 7285$ кДж/моль.

15. Розрахуйте тепловий ефект реакції:

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$ при стандартних умовах за рівнянням реакції, якщо відомі стандартні теплоти утворення учасників реакції:

Речовина $\Delta H_{f,298}^0$ кДж/ моль;

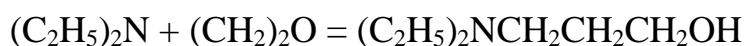
$\text{C}_2\text{H}_6 - 1491,2$;

$\text{CH}_4 - 851,2$;

$\text{H}_2 - 273,2$.

Відповідь: $\Delta H_{r,298} = 62,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

16. Розрахуйте тепловий ефект реакції отримання газоподібного диетиламіноетанолу (напівпродукту при синтезі новокаїну) при стандартних умовах за рівнянням реакції:



якщо відомі стандартні теплоти утворення учасників реакції:

Речовина $\Delta H_{f,298}^0$ кДж/ моль;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - 81,6$;

$(\text{CH}_2)_2\text{O} - 48,8$;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - 341,6$.

Відповідь: $\Delta H_{r,298} = - 7285 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

17. У чому полягає суть другого закону термодинаміки?
18. Напишіть математичний вираз другого закону термодинаміки.
19. Дати визначення ентропії і її математичний вираз.
20. Яке значення має третій закон термодинаміки?
21. Що характеризують термодинамічні потенціали? Їх застосування?
22. Наведіть можливі співвідношення між термодинамічними функціями H, U, G, F, S.
23. Що таке хімічний потенціал? Від чого він залежить, де застосовується?
24. Що є критерієм мимовільного протікання хімічної реакції при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$.
25. У якому напрямку протікають мимовільні ізохорно-ізотермічні процеси?
26. До яких систем відносяться живі організми?
27. Чим відрізняється стаціонарний стан від рівноважного?
28. Чим підтримується стаціонарний стан організму?
29. На яких законах базується сучасна біоенергетика?
30. Якими методами вивчається енергетичний баланс організму?
31. Що є основним джерелом енергії у живих організмах?
32. Які умови є стандартними для біохімічних реакцій?
33. Яка роль АТФ, АДФ та інших фосфоровмісних сполук у процесах біосинтезу білка, транспорту іонів, скорочення м'язів?
34. Дайте визначення константи хімічної рівноваги.
35. Які існують вирази для константи рівноваги?
36. У чому відмінність константи хімічної рівноваги від термодинамічної константи рівноваги?
37. Яким рівнянням виражається зв'язок енергії Гіббса і константи рівноваги?
38. Що означає поняття «стандартна хімічна спорідненість»?
39. Як залежить константа рівноваги від температури?
40. Які висновки можна зробити з рівнянь ізохори і ізобари?

Тема 7. ХІМІЧНА КІНЕТИКА



Хімія, більш ніж будь-яка інша галузь знання, є основою сучасної матеріальної культури.

Сванте Арреніус

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Практично всі біохімічні реакції як в простих одноклітинних, так і більш складних організмах є каталітичними. Роль каталізаторів виконують ферменти. Вони бувають прості і складні.

Прості мають тільки білкову структуру, а складні крім білкової частини мають небілкові компоненти, які називають коферментами. За ступенем дисперсності молекули ферментів близькі до колоїдних частинок. Тому їх не можна віднести ні до гомогенних, які утворюють однорідну систему з реагуючими речовинами, ні до гетерогенних, які утворюють самостійну фазу. Ферментативний каталіз відносять до мікрогетерогенного каталізу. До особливостей ферментативного каталізу відносяться:

1) Висока ефективність. Енергія активації біохімічних процесів в 2-3 рази нижче, ніж E_a звичайних хімічних процесів, тому ферменти діють в 10^3 - 10^6 разів швидше, ніж синтетичні каталізатори. Така ефективність пояснюється, по-перше, концентраційним фактором – активною сорбцією ферменту субстрату, що еквівалентно збільшенню його концентрації. Концентраційний фактор збільшує швидкість в тисячі разів. По-друге, ферменти проявляють орієнтаційний ефект, який також збільшує швидкість. Сутність його в наявності стереоспецифічного контакту активного центру ферменту з субстратом. Це різко збільшує ймовірність ефективного зіткнення, яке тягне за собою збільшення предекспоненційного множника A в рівнянні Арреніуса. І по-третє, ферменти мають поліфункціональний ефект – на молекулу субстрату одночасно діють кілька атакуючих груп ферменту.

2) Специфічність. Певний фермент в даних умовах каталізує тільки одну біологічну реакцію. Є ферменти, які працюють з однією групою речовин та біогенні каталізатори, що впливають на речовини різних груп.

3) М'які умови протікання реакцій. Біохімічні процеси в живому організмі протікають при досить низьких температурах 36-42°C, атмосферному тиску і в інтервалі рН живого організму.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

У кінетиці хімічних реакцій розглядаються закономірності, що визначають залежність швидкості хімічної реакції від будови молекул реагуючих речовин, їх концентрації, температури властивостей середовища, наявності каталізаторів, від зовнішньої взаємодії на систему в формі електромагнітних коливань, електричних і магнітних полів.

Закони хімічної термодинаміки дозволяють визначити напрямок і межу перебігу можливого за даних умов хімічного процесу, а також його енергетичний ефект. Однак термодинаміка не може відповісти на питання про те, як здійснюється цей процес і з якою швидкістю. Ці питання – механізм і швидкість хімічної реакції і є предметом хімічної кінетики.

Хімічні реакції протікають з різними швидкостями. Деякі з них повністю закінчуються за долі секунди, інші тривають хвилини, години, дні. Крім того, одна і та ж реакція може в одних умовах при високих температурах, відбуватися швидко, а в інших, при охолодженні, – повільно. Так, наприклад, із суміші вуглецю і водню за певних умов (Т, Р, каталізатор) можуть бути отримані альдегіди, спирти, органічні кислоти і різні вуглеводні.

У той же час деякі біологічні процеси здійснюються за тисячні частки секунди, наприклад, передача нервового імпульсу. У той же час більшість біопроцесів відноситься до повільних хімічних реакцій. Це біосинтез, в тому числі фотосинтез, бродіння.

Так, білки оновлюються наполовину протягом 70 діб, а неорганічна основа кісткових тканин повністю оновлюється протягом 4-7 років.

Тому при здійсненні хімічного або біохімічного процесу прагнуть проводити його так, щоб вихід продукту був максимальним. Для цього необхідно створити такі умови, за яких швидкість утворення необхідного продукту буде значно більше швидкостей всіх інших можливих реакцій.

У хімічній кінетиці використовуються як методи квантової механіки, молекулярної статистики та термодинаміки так і свої специфічні методи.

Хімічна кінетика, як і термодинаміка, є теоретичною базою хімічної, фармацевтичної та біотехнологічної технологій. Тому стан досягнення науки в

області кінетики і каталізу в значній мірі визначають технічний рівень виробництва в хімічній промисловості. Для розробки високоефективних реакторів перш за все необхідно знайти кінетичні рівняння, що описують процес, константи швидкостей реакцій і залежність їх від різних факторів. Потрібні також і високоефективні селективні каталізатори. Вирішення цих завдань здійснюється на основі законів хімічної кінетики. На сучасному етапі розвитку теорії хімічної кінетики центральною є проблема залежності реакційних властивостей хімічної системи від будови атомів і молекул реагуючих речовин. У цьому напрямку за останні десятиліття досягнуто чимало важливих результатів, однак і далі активно ведуться дослідження і розробки в даній області вченими всього світу.

Хімічні реакції умовно можна розділити на ряд груп, що відрізняються будь-якою специфічною особливістю:

1. За агрегатним станом середовища:

- реакції в газовій фазі;
- реакції в розчинах;
- реакції в твердих середовищах.

2. За агрегатним станом реагентів, продуктів реакції і середовища:

- гомогенні хімічні реакції;
- гетерогенні хімічні реакції.

Гомогенна реакція відбувається в однорідній системі і здійснюється в повному об'ємі цієї системи.

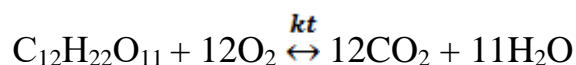
Хімічні реакції, в яких реагенти знаходяться в різних фазових станах, а також реакції, що протікають на межі поділу фаз, називаються **гетерогенними реакціями**. Наприклад, $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{г})$ – гомогенна реакція в газовій фазі, реакція синтезу амоніаку, на залізних каталізаторах $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ – протікає на межі поділу фаз газ-твердий каталізатор.

3. За специфікою елементарного акту:

- некаталітичні реакції;
- каталітичні (гомогеннокаталітичні, гетерогеннокаталітичні);
- фотохімічні реакції;
- ланцюгові реакції;
- електрохімічні реакції.

До **некаталітичних реакцій** можна віднести ті реакції, коли продукти утворюються з вихідних молекул реагуючих речовин або з проміжних продуктів, що виникають з вихідних речовин. Приклад, реакція нейтралізації: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ – протікає практично миттєво без участі каталізатора.

Каталізатори – це речовини, що змінюють швидкість хімічних реакцій за допомогою багаторазової проміжної хімічної взаємодії з учасниками реакції і не входять до складу кінцевих продуктів. Відповідно реакції, перебіг яких вимагає присутності каталізатора в реакційному середовищі називають **каталітичними**. Якщо каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній фазі – реакція **гомогеннокаталітична**, якщо в різних фазах – реакція **гетерогеннокаталітична**. Каталітичне окиснення сахарози киснем повітря. Звичайний цукор або цукор-рафінад являє собою практично чисту сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$. Цукор не вдається підпалити, на відкритому вогні він плавиться, але не горить. Але якщо в цукор додати каталізатор – тютюновий попел – його вдається підпалити.



Приклади електрохімічних реакцій були розглянуті нами вище (розділ 3).

4. За складністю:

- прості;
- складні.

Простими хімічними реакціями називають реакції, що протікають в одну стадію. Реакції, які протікають в декілька стадій, часто за кількома напрямками, називають **складними**. Каталітичні, ланцюгові, фотохімічні і електрохімічні реакції є складними, але виділяються в самостійні групи, кожна з них має свої специфічні особливості.

4. За кінетичною оборотністю:

- односторонні, практично не оборотні;
- двосторонні, що закінчуються по досягненню рівноважного стану.

Якщо загальна швидкість процесу визначається швидкістю прямої реакції, такі реакції називаються **односторонніми**. Іноді їх ще називають **кінетично незворотними**. Реакції, в яких швидкості прямої і зворотної реакцій є рівними, називають двосторонніми або кінетично оборотними. Поняття кінетичної оборотності не слід плутати з поняттям термодинамічної оборотності.

Окремі групи реакцій розбивають на підгрупи по виду кінетичного рівняння, що описує швидкість процесу, по порядку, молекулярності реакції і за деякими іншими ознаками.

Швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції визначається числом елементарних актів хімічного перетворення реакції, що відбуваються в одиницю часу в одиниці

об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні (для гетерогенних реакцій).

Швидкість хімічної реакції є зміною концентрації реагуючих речовин в одиницю часу.

Найбільш часто в хімії розглядається залежність концентрації реагентів від часу. У випадку односторонніх (необоротних) хімічних реакцій (тут і далі розглядаються тільки односторонні реакції) очевидно, що концентрації вихідних речовин в часі постійно зменшуються ($\Delta C_{\text{вих}} < 0$), а концентрації продуктів реакції збільшуються ($\Delta C_{\text{прод}} > 0$). Швидкість реакції вважається позитивною, але математично, визначення середньої швидкості реакції в інтервалі часу Δt записується в такий спосіб: знак «-» пишеться при зміні концентрації вихідних речовин, де $c_1 < c_0$ і $c_1 - c_0$ негативна величина.

У різних інтервалах часу середня швидкість хімічної реакції має різні значення; істинна (миттєва) швидкість реакції визначається як похідна від концентрації за часом (рис. 7.1):

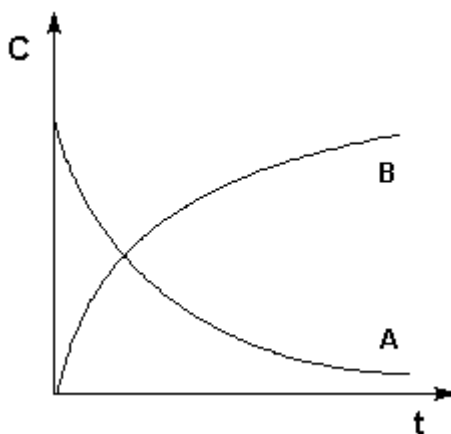


Рис. 7.1 Графічне зображення залежності концентрації реагентів від часу (кінетична крива)

Фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції залежить від ряду факторів: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, природи розчинника.

1. Вплив концентрації реагуючих речовин. У закритих системах концентрація вихідних речовин з часом зменшується, швидкість реакції різко падає. У відкритих системах при стаціонарному процесі (більшість процесів в проточних промислових реакторах, а також живих організмах) концентрації реагуючих речовин в даній області процесу залишаються постійними.

2. Вплив температури. З підвищенням температури швидкість хімічної реакції, як правило, зростає. Зниження швидкості реакції з підвищенням температури майже не зустрічається і завжди є сумарним результатом складної реакції.

3. Вплив каталізаторів. Сильний вплив на швидкість хімічної реакції надають деякі речовини – каталізатори. Каталізатори, утворюючи з реагентами проміжні продукти, змінюють швидкості хімічних реакцій на багато порядків, виділяючись в кінці реакції в незмінному хімічному стані. Так, наприклад, в суміші H_2 і O_2 при нормальній температурі швидкість реакції утворення води практично дорівнює нулю. Якщо ж ввести в посудину, що містить два гази, каталізатори (платинову чернь або високодисперсні метали Pd або Ni), реакція закінчується за доли секунди. Іони Mn^{2+} , Cu^{2+} , MoO_4^{2+} , WO_4^{2-} і інші, в дуже незначних кількостях каталітично прискорюють деякі окислювально-відновні реакції.

4. Вплив середовища. Великий вплив на швидкість хімічних процесів чинить середовище, в якому протікає процес. Швидкості багатьох реакцій залежать від складу змішаних розчинників, присутності електролітів, рН розчинів.

5. Вплив ініціаторів. Є велика група хімічних реакцій – окиснення молекулярним киснем, хлорування, які починаються за наявності ініціаторів реакції і протікають по ланцюговому радикальному механізму. Такі реакції називаються ланцюговими реакціями. Ініціатором реакції зазвичай є радикальні частинки або кванти світла, що призводять до їх утворення. Як приклад може бути наведена реакція взаємодії газоподібного хлору з воднем. У темряві ця реакція йде з малими швидкостями. При освітленні або введенні ініціатора, наприклад, парів натрію, реакція йде з вибухом. Деякі перекисні сполуки легко розпадаються на радикали і ініціюють реакції полімеризації.

6. Вплив електромагнітного випромінювання. Під впливом випромінювання ультрафіолетового, або світла видимої ділянки спектра, протікають реакції, що отримали назву фотохімічних реакцій. При поглинанні кванта світла молекули переходять в енергетично збуджений стан з підвищеною реакційною здатністю. Багато фотохімічних реакцій закінчуються стадією ланцюгової реакції.

Одним із завдань, що стоять перед хімічною кінетикою, є визначення складу реакційної суміші (тобто концентрацій всіх реагентів) в будь-який момент часу, для чого необхідно знати залежність швидкості реакції від концентрацій. У загальному випадку, чим більше концентрації реагуючих речовин, тим більшою є швидкість хімічної реакції.

Закон діючих мас

В XIX столітті був сформульований закон діючих мас: *при постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.*

Для реакції $x\text{A} + y\text{B} = z\text{C} + w\text{D}$:

$$v = K[\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$$

де: K – константа швидкості хімічної реакції, $[\text{A}]$ і $[\text{B}]$ молярні концентрації реагуючих речовин, x, y – стехіометричні коефіцієнти.

$$K = V, \text{ якщо } [\text{A}] = [\text{B}] = 1 \text{ моль / л}$$

Це рівняння називають кінетичним рівнянням.

Константа швидкості хімічної реакції

Константою швидкості хімічної реакції « K » називається швидкість реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль / л.

Величина « K » залежить від природи реагуючих речовин, наявності каталізатора, температури і не залежить від концентрації.

Закон діючих мас є справедливим для простих одностадійних реакцій. Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин визначається експериментально і називається **кінетичним рівнянням** хімічної реакції. Очевидно, що для того, щоб записати кінетичне рівняння, необхідно експериментально визначити величину константи швидкості і показників ступеня при концентраціях реагуючих речовин.

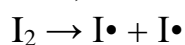
Показник ступеня при концентрації кожної з реагуючих речовин в кінетичному рівнянні хімічної реакції наведеної вище, відповідно (x, y) є порядком реакції по даному компоненту. Сума показників ступенів в кінетичному рівнянні хімічної реакції ($x + y$) є загальним порядком реакції. Слід підкреслити, що порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і не пов'язаний зі стехіометричними коефіцієнтами при реагентах в рівнянні реакції. Стехіометричне рівняння реакції являє собою рівняння матеріального балансу і жодним чином не може визначати характеру протікання цієї реакції в часі.

Молекулярність елементарних реакцій

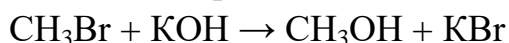
Елементарними (простими) називають реакції, що йдуть в одну стадію. Їх прийнято класифікувати по молекулярності:

Молекулярність елементарної реакції – число частинок, які, згідно з експериментально встановленому механізму реакції, беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

Мономолекулярні – реакції, в яких відбувається хімічне перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація):



Бімолекулярні – реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох частинок (однакових або різних):



Тримолекулярні – реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні трьох часток: $O_2 + NO + NO \rightarrow 2NO_2$.

Реакції з молекулярності більше трьох невідомі, тому що ймовірність одночасного зіткнення чотирьох молекул дуже мала.

Порядок реакцій

У хімічній кінетиці прийнято класифікувати реакції за величиною загального порядку реакції. Розглянемо залежність концентрації реагуючих речовин від часу для необоротних (односторонніх) реакцій нульового, першого і другого порядків.

1. Для **реакцій нульового порядку** кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$V=k_0$$

Швидкість реакції нульового порядку постійна в часі і не залежить від концентрацій реагуючих речовин; це характерно для багатьох гетерогенних процесів (що йдуть на поверхні поділу фаз) в тому випадку, коли швидкість дифузії реагентів до поверхні менше швидкості їх хімічного перетворення.

2. Розглянемо залежність від часу концентрації вихідної речовини А для випадку **реакції першого порядку** $A \rightarrow B$. Реакції першого порядку характеризуються кінетичним рівнянням. Для розкладання молекулярного йоду:

$$V = kCI_2 \quad n=1, \quad 1 \text{ порядок (} CI_2 \text{ – концентрація } I_2, \text{ моль / л)}$$

Кінетична крива має вигляд, рис. 7.2:

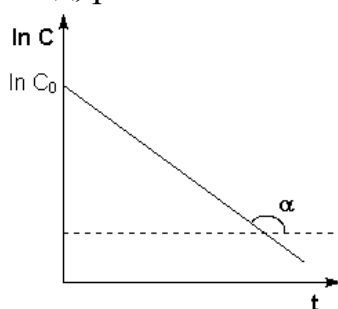


Рис. 7.2 Залежність логарифма концентрації від часу для реакцій першого порядку

Таким чином, логарифм концентрації для реакції першого порядку лінійно залежить від часу (рис. 7.2) і константа швидкості чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу.

$$k_1 = -\text{tg}\alpha$$

Рівняння константи швидкості односторонньої реакції першого порядку має вигляд:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

де: t – час, с, C_0 – початкова концентрація, моль / л, C – кінцева концентрація, моль / л. Розмірність для константи швидкості реакції першого порядку:

$$[k] = \text{сек}^{-1}$$

Ще однією кінетичною характеристикою реакції є *період напівперетворення* $t_{1/2}$ – час, за який концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі в порівнянні з вихідною. Виразимо $t_{1/2}$ для реакції першого порядку, враховуючи, що $C = \frac{1}{2}C_0$:

$$\ln \left(\frac{1}{2} C_0 \right) = \ln C_0 - k_1 \cdot t$$

Звідси:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Як видно з отриманого виразу, період напівперетворення реакції першого порядку не залежить від початкової концентрації вихідної речовини

3. Для **реакцій другого порядку** кінетичне рівняння має наступний вигляд: $V = kC_{\text{CH}_2}C_{\text{I}_2}$ ($n = 2$, 2 порядок) (CH_2 , I_2 – молярні концентрації молекулярного водню та йоду відповідно).

Для реакцій другого порядку, характерна лінійна залежність зворотної концентрації від часу (рис. 7.3) і константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу:

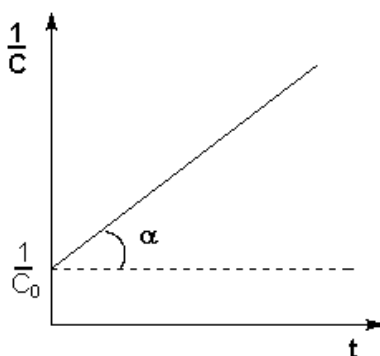


Рис. 7.3 Залежність зворотної концентрації від часу для реакцій другого порядку

$$\text{II порядок} - k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), [k] = \frac{\text{л}}{\text{сек} \cdot \text{моль}}$$

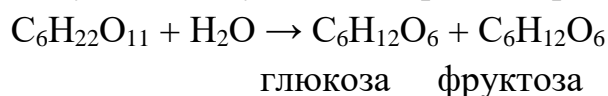
Для реакції третього порядку рівняння має наведений вигляд:

$$\text{III порядок} - k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right), [k] = \frac{1}{\text{сек}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^2$$

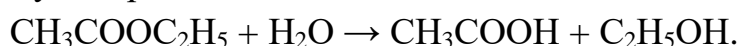
Порядок хімічної реакції є формально-кінетичним поняттям, фізичний зміст якого для елементарних (однотадійних) реакцій полягає в наступному: порядок реакції дорівнює сумі ступенів в які зводимо концентрації реагуючих речовин. У випадку елементарних реакцій порядок реакції може дорівнювати сумі коефіцієнтів в стехіометричному рівнянні реакції; однак у загальному випадку порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і залежить від умов проведення реакції.

Для елементарних реакцій, що проводяться при близьких концентраціях вихідних речовин, величини молекулярності і порядку реакції збігаються. Але поряд з цим молекулярність і порядок реакції можуть не збігатися. Пояснюється це тим, що стехіометричне рівняння описує процеси в цілому і не відображає справжнього механізму реакції, що протікає, як правило, через ряд послідовних стадій.

Псевдо молекулярними називають реакції у яких молекулярність і порядок не збігаються. Типовими псевдо молекулярними є реакції гідролізу, які проводяться при великому надлишку води; наприклад: реакція гідролізу цукру:



Реакція гідролізу естерів:



До псевдомолекулярних реакцій належать всі реакції, в яких концентрація речовин, окрім однієї настільки більше, що і швидкість реакції залежить тільки від концентрації речовини, взятої в меншості.

Методи визначення порядку реакції

Проведення реакцій в умовах, коли концентрація одного з реагентів на багато менше концентрації іншого (інших) і швидкість реакції залежить від концентрації тільки реагенту який в меншості, використовується для визначення порядків реакції за окремими речовинами – це метод «надлишкових концентрацій» або метод ізолювання Оствальда. Порядок реакції по даній речовині визначається одним із вказаних нижче методів.

Графічний метод полягає в побудові графіка залежності концентрації реагенту від часу в різних координатах. Для різних порядків по окремим речовинам *лінійні* залежності матимуть такий вигляд (табл. 7.1):

Таблиця 7.1

Визначення порядку реакції графічним методом

Порядок реакції	Залежність концентрації від часу
1	$\ln C = f(t)$
2	$\frac{1}{C} = f(t)$
3	$\frac{1}{C^2} = f(t)$

Якщо побудувати графіки цих залежностей на підставі досліджених даних, то лише одна з них буде прямою лінією. Якщо, графік, побудований за дослідженими даними, виявився лінійним до координат $\ln C = f(t)$, то порядок реакції за даною речовиною дорівнює одиниці.

Метод підбору кінетичного рівняння полягає у підстановці експериментальних даних вивчення залежності концентрації речовини від часу в кінетичних рівняннях для різних порядків. Підставляючи в наведені у таблиці 7.2 рівняння значення концентрації реагенту в різні моменти часу, обчислюють значення константи швидкості. Порядок реакції за даною речовиною дорівнює порядку того кінетичного рівняння, для якого величина константи швидкості залишається постійною в часі.

Таблиця 7.2

Визначення порядку реакції методом підбору кінетичного рівняння

Порядок реакції	Вираз для константи швидкості
1	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$
3	$k = \frac{1}{t} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 \cdot C^2}$

Метод визначення часу напівперетворення. Метод визначення часу напівперетворення полягає у визначенні $t_{1/2}$ для декількох початкових концентрацій. Як видно з наведених у таблиці 7.3 рівнянь, для реакцій першого порядку час напівперетворення не залежить від C_0 , для реакцій другого порядку – є обернено пропорційним C_0 , і для реакцій третього порядку – обернено пропорційним квадрату початкової концентрації.

Визначення порядку реакції методом визначення часу напівперетворення

Порядок реакції	Рівняння для періоду напівперетворення
1	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{C}{C_0}$
3	$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{3}{2C_0^2}$

За характером залежності $t_{1/2}$ від C_0 можна зробити висновок про порядок реакції за даною речовиною. Даний метод, на відміну від описаних вище, можна застосувати і для визначення дробових порядків.

Залежність швидкості реакції від температури. Коефіцієнти Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса

Константа швидкості реакції є функцією від температури; підвищення температури, як правило, збільшує константу швидкості. Перша спроба врахувати вплив температури була зроблена **Вант-Гоффом**, який сформулював наступне емпіричне правило:

При підвищенні температури на кожні 10 градусів константа швидкості елементарної хімічної реакції збільшується в 2-4 рази.

Величина, що показує, у скільки разів збільшується константа швидкості при підвищенні температури на 10 градусів, є температурний коефіцієнт константи швидкості реакції γ . Математично правило Вант-Гоффа можна записати в такі способи:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа застосовується лише у вузькому температурному інтервалі, оскільки температурний коефіцієнт швидкості реакції γ (коефіцієнт Вант-Гоффа) сам є функцією від температури; при дуже високих і дуже низьких температурах γ стає рівним одиниці (тобто швидкість хімічної реакції перестає залежати від температури).

Рівняння Арреніуса. Взаємодія частинок здійснюється при їх зіткненнях; проте число зіткнень молекул є дуже великим. Якби кожне зіткнення

призводило до хімічної взаємодії, всі реакції протікали б практично миттєво. Арреніус постулював, що зіткнення молекул будуть ефективні (тобто будуть призводити до реакції) тільки в тому випадку, якщо молекули, які зіштовхуються володіють запасом енергії – що є достатньою для розриву «старих» хімічних зв'язків.

Енергією активації називають енергію, додавання якої до системи перетворює її з неактивного стану в активний.

Значне збільшення швидкості реакції зі збільшенням температури можна пояснити зіткненням активних частинок з достатнім запасом енергії. До них відносяться:

- швидкі молекули, кінетична енергія яких $E_k \geq 9,70$ кДж / моль;
- збуджені молекули.

Неактивні молекули можна активувати підвищенням температури, впливом світла, УФ, ІЧ – випромінюванням, або мікрохвильовим випромінюванням.

Розглянемо шлях деякої елементарної реакції



Оскільки хімічна взаємодія частинок пов'язана з розривом старих хімічних зв'язків і утворенням нових, вважається, що будь-яка елементарна реакція проходить через утворення нестійкої проміжної сполуки, так званого проміжного (активованого) комплексу:



Утворення такого комплексу завжди вимагає витрати енергії, що викликано, по-перше, відштовхуванням електронних оболонок і атомних ядер при зближенні частинок, по-друге, необхідністю побудови просторової конфігурації атомів в активованому комплексі та перерозподілі електронної щільності. Таким чином на шляху з початкового стану в кінцевий система повинна подолати свого роду енергетичний бар'єр. *Енергія активації реакції дорівнює збільшенню середньої енергії активованого комплексу над рівнем енергії вихідних реагентів.* Енергії активації прямої і зворотної реакції пов'язані через зміну внутрішньої енергії в ході процесу. Вищесказане можна проілюструвати за допомогою енергетичної діаграми хімічної реакції (рис. 7.4), необхідністю побудови просторової конфігурації атомів в активованому комплексі та перерозподілі електронної щільності. Таким чином, на шляху з початкового стану в кінцевий система повинна подолати енергетичний бар'єр. *Енергія активації реакції дорівнює перевищенню енергії активованого комплексу над рівнем енергії реагентів.* Очевидно, що якщо пряма реакція є екзотермічною, то енергія активації зворотної реакції E'_A вища, ніж енергія активації прямої реакції E_A . Енергії активації прямої і зворотної реакції

пов'язані один з одним через зміну внутрішньої енергії в ході реакції. Вищесказане можна проілюструвати за допомогою енергетичної діаграми хімічної реакції (рис. 7.4).

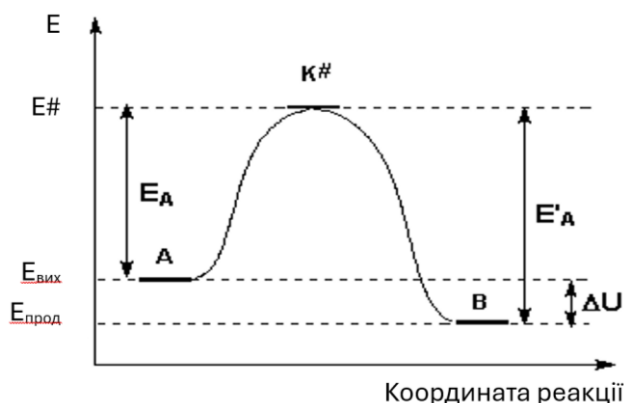


Рис. 7.4 Енергетична діаграма хімічної реакції. $E_{\text{вих}}$ – середня енергія частинок вихідних речовин, $E_{\text{прод}}$ – середня енергія частинок продуктів реакції

Рівняння Арреніуса буде мати такий вигляд:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

де: K – константа швидкості реакції; A – постійна величина або загальне число зіткнень; e – основа натурального логарифма; R – газова стала, 8,31 Дж / (моль·К); T – температура, К; E_a – енергія активації, Дж / моль.

Не кожне зіткнення є ефективним. Імовірність ефективних зіткнень можна охарактеризувати з урахуванням **ентропії активації S_a** .

$$A = e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$$

Таким чином, на можливість протікання реакції впливають такі чинники: **ΔH ; E_a ; ΔS_a** .

Всі попередні міркування відносяться до простих реакцій, що йдуть в одну стадію. У разі складних реакцій: паралельних, послідовних, пов'язаних, про загальну швидкість реакції судять по самій повільній стадії всього процесу.

До складних реакцій відносяться ланцюгові реакції. Токсичні речовини діють по ланцюговому механізму. Антиоксиданти – це речовини, які обривають розгалужений ланцюг окислення. Прикладом є вітамін Е, який запобігає окисленню ліпідів і не дає зруйнуватися біологічним мембранам.

Ланцюгові реакції відіграють важливу роль в ряді біологічних процесів: канцерогенезі, опроміюваннях.

Каталіз. Ферментативний каталіз

Швидкість хімічної реакції при даній температурі визначається швидкістю утворення активованого комплексу, що, в свою чергу, залежить від величини енергії активації. У багатьох хімічних реакціях в структуру активованого комплексу можуть входити речовини, які стехіометрично не є реагентами, в цьому випадку змінюється і величина енергії активації процесу. У разі наявності кількох перехідних станів реакція буде йти по тому шляху де є найменший активаційний бар'єр.

Каталіз – явище зміни швидкості хімічної реакції в присутності речовин, стан і кількість яких після реакції залишаються незмінними.

Розрізняють позитивний і негативний каталіз (відповідно збільшення і зменшення швидкості реакції), хоча часто під терміном «каталіз» мають на увазі тільки позитивний каталіз. Процес зменшення швидкості хімічної реакції під дією речовин (в тому числі каталізаторів) називають **інгібуванням**.

Речовина, що входить в структуру активованого комплексу, але стехіометрично не є реагентом, називається каталізатором. Для всіх каталізаторів характерні такі загальні властивості, як специфічність і селективність дії.

Специфічність каталізатора полягає в його здатності прискорювати тільки одну реакцію або групу однотипних реакцій і не впливати на швидкість інших реакцій. Так, наприклад, перехідні метали (платина, мідь, нікель, залізо) є каталізаторами для процесів гідрування; оксид алюмінію каталізує реакції гідратації.

Селективність каталізатора – здатність прискорювати одну з можливих за даних умов паралельних реакцій. Завдяки цьому можна, застосовуючи різні каталізатори, з одними і тими вихідними речовинами та отримувати різні продукти.

Причиною збільшення швидкості реакції при позитивному каталізі є зменшення енергії активації при протіканні реакції через активований комплекс за участю каталізатора.

Залежно від фазового стану реагентів і каталізатора розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

Гомогенний каталіз – каталітичні реакції, в яких реагенти і каталізатор знаходяться в одній фазі. У разі гомогенно-каталітичних процесів каталізатор утворює з реагентами проміжні реакційноздатні продукти. Найбільш поширеним типом гомогенного каталізу є кислотний каталіз, при якому в ролі каталізатора виступають іони водню H^+ .

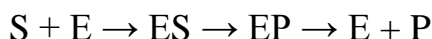
Гетерогенний каталіз – каталітичні реакції, що йдуть на поверхні поділу фаз, утворених каталізатором і речовин, що реагують. Механізм гетерогенно-каталітичних процесів значно складніший, ніж в разі гомогенного каталізу.

Ферментативний каталіз – каталітичні реакції, що протікають за участю ферментів – біологічних каталізаторів білкової природи. Ферментативний каталіз має дві характерні риси:

1. **Висока активність**, на кілька порядків перевищує активність неорганічних каталізаторів, що пояснюється дуже значним зниженням енергії активації ферментативного процесу. Так, константа швидкості реакції розкладання перекису водню, що каталізується іонами Fe^{2+} , становить 56 с^{-1} ; константа швидкості цієї ж реакції, що каталізується ферментом каталази, дорівнює $3.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, тобто реакція в присутності ферменту протікає в мільйони разів швидше (енергії активації процесів складають відповідно 42 і 7,1 кДж / моль). Константи швидкості гідролізу сечовини в присутності кислоти і уреаз розрізняються на тринадцять порядків, складаючи $7,4 \cdot 10^{-7}$ і $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (величина енергії активації становить відповідно 103 і 28 кДж / моль).

2. **Висока специфічність**. Наприклад, амілаза каталізує процес розщеплення крохмалю, що представляє собою ланцюг однакових глюкозних ланок, але не каталізує гідроліз сахарози, молекула якої складається з глюкозного і фруктозного фрагментів.

Згідно загальноприйнятим уявленням про механізм ферментативного каталізу, субстрат S і фермент E утворюють фермент-субстратний комплекс ES, який перетворюється на фермент-продуктний комплекс EP з подальшим виділенням вільного ферменту і продукту взаємодії:



Лімітуючим фактором протікання реакції, є утворення фермент-субстратного комплексу.

Дослідження залежності швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату при незмінній концентрації ферменту показали, що зі збільшенням концентрації субстрату швидкість реакції спочатку збільшується, а потім перестає змінюватися. Характерною особливістю дії ферментів є також висока чутливість активності ферментів до зовнішніх умов – рН середовища і температури. Ферменти активні лише в досить вузькому інтервалі рН і температури, по обидві сторони від цих значень активність ферментів швидко знижується. В 1913г. Міхаеліс і Ментен запропонували рівняння для визначення швидкості ферментативного процесу:

$$v = v_{\max}[S]/K_m + [S]$$

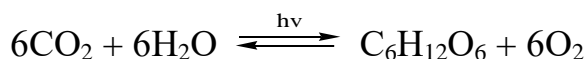
де: K_m - константа Міхаеліса.

Фотохімічні реакції

Фотохімія – це наука про перетворення речовини під дією світла.

Фотохімічні реакції – це всі реакції, в яких енергія, що є необхідною для протікання, підводиться в реакційну систему в формі електромагнітних коливань – видимого світла, ультрафіолетових променів, рідше, інфрачервоних променів. Фотохімічні реакції можуть бути зовсім різними. До них відносяться і реакції фотосинтезу вуглеводнів, здійснювані рослинами під дією сонячного світла, і реакції, що лежать в основі фотографічного процесу (в разі бромовання алкіларенів), а також явища люмінесценції.

Наприклад, фотосинтез глюкози:



Формально-кінетичний опис фотохімічних реакцій засновано на тому, що при поглинанні одного кванта світла утворюється одна збуджена молекула. Вона може або вступити в хімічну реакцію, або втратити свою надлишкову енергію шляхом зіткнення з іншими частками.

У новонароджених дітей накопичення в крові білірубину, викликає жовтяницю. Білірубін є отруйною речовиною, що нейтралізується печінкою, яка у дітей недосконала. Білірубін руйнується на світлі. Тому і метод лікування фізіологічної жовтяниці – опромінення світлом.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Швидкість гомогенних хімічних реакцій і методи її вимірювання.
2. Закон діючих мас для швидкості реакції.
3. Молекулярність і порядок реакції.
4. Період напівперетворення.
5. Кінетичні рівняння реакцій 1-го і 2-го порядку.
6. Константа швидкості реакції (1-го і 2-го порядків).
7. Залежність швидкості реакції від температури. Коефіцієнт Вант-Гоффа.
8. Температурний коефіцієнт швидкості реакції і його особливості для біохімічних процесів.
9. Енергія активації.
10. Рівняння Арреніуса.
11. Каталіз. Ферментативний каталіз.
12. Фітохімічні реакції.
13. Константа швидкості реакції ацилювання толуолсульфогідриду етиловим ефіром щавлевої кислоти при 30°C дорівнює $2,34 \text{ л моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. Обчислити початкову швидкість цієї реакції, якщо вихідні концентрації реагентів однакові і складають $0,05 \text{ моль / л}$.
14. У скільки разів збільшиться швидкість реакції, якщо температуру підвищити на 40°C ($\gamma = 3$)?
15. При збільшенні температури на 30°C швидкість реакції збільшилася в 27 разів. Обчислити температурний коефіцієнт реакції.
16. У скільки разів зміниться швидкість реакції, якщо температура в під час реакції змінилася з 25°C до 55°C , а температурний коефіцієнт дорівнює 2?

Тема 8. ФІЗИКОХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. ОСНОВИ АДСОРБЦІЙНОЇ ТЕРАПІЇ



Фізична хімія... є здобутком не тільки останнього часу: скоріше вона так само стара, як і сама наукова хімія.

Вільгельм Оствальд

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Людський організм являє собою складну фізико-хімічну систему з безліччю клітинних мембран на поверхні яких протікають процеси адсорбції і всмоктування різних біологічно активних речовин ендогенного (гормони, нейромедіатори) і екзогенного походження (токсиканти, лікарські речовини).

Визначення поверхневої активності і адсорбції таких речовин дозволяє оцінювати їх біодоступність, біоактивність і токсичність.

Дослідження орієнтації молекул поверхнево-активних речовин в насиченому адсорбційному шарі зіграло важливу роль в розвитку розуміння структури біологічних мембран.

Процеси адсорбції використовують в медицині з метою терапії, розповсюдження активних фармацевтичних інгредієнтів.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Поверхневі явища. Основні поняття

Між частинками в речовині існують сили зчеплення – міжмолекулярні сили для речовин молекулярної структури, сили електростатичного тяжіння в речовинах з іонною і металеву кристалічною решіткою, міжатомні сили для речовин з атомною кристалічною решіткою. Ці сили послаблюються при переході речовин з твердого в рідкий, а потім в газоподібний стан. Можна говорити про відмінності частинок на поверхні і всередині рідини. На частинки всередині рідини діють однакові сили з усіх боків (рис. 8.1). У той час як

частки, що знаходяться на поверхні мають некомпенсовані сили, що обумовлюють наявність надлишку енергії.

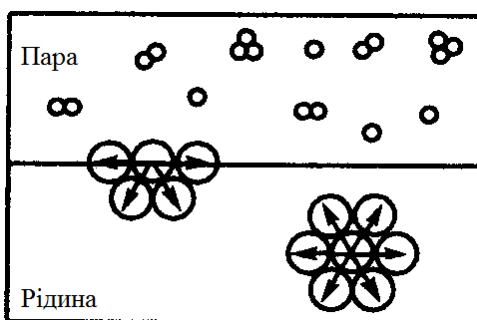


Рис. 8.1 Сили, які діють на частинки всередині рідини і ззовні

Як було зазначено вище, частинки, які розташовані на поверхні мають надлишкову поверхневу енергією, отже прагнуть переміститись всередину рідини. Тобто на частки на поверхні діє сила спрямована всередину рідини.

Поверхнева енергія – це надлишок енергії, якою володіють частинки, розташовані на поверхні, в порівнянні з енергією всередині речовини, що обумовлено різницею міжмолекулярних взаємодій в обох фазах.

Поверхневий натяг – це здатність рідини зменшувати свою поверхню, або це надлишок енергії на поверхні у порівнянні з об'ємом фази, що відноситься до одиниці площі поверхні.

Поняття про поверхневий натяг (питому поверхневу енергію) є характерним для всіх гетерогенних систем. Розглянемо такі системи, як рідина-рідина, тверде тіло-газ, тверде тіло-рідина.

На поверхневий натяг впливає природа рідини, природа межуючої фази, температура, тиск (якщо межує газоподібна фаза), а також природа і концентрація розчинених речовин.

Коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює роботі, що необхідна для створення одиниці площі поверхні:

$$\sigma = \frac{A}{S}$$

Коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює поверхневій енергії приведеної до одиниці поверхні σ :

$$\sigma = \frac{E}{S}$$

Коефіцієнт поверхневого натягу рідин зменшується з підвищенням температури. Його значення дорівнює нулю при критичній температурі (температурі кипіння), коли зникає різниця між рідиною і її насиченим паром.

Сила поверхневого натягу – це сила, яка діє вздовж поверхні рідини перпендикулярно до лінії, яка обмежує цю поверхню прагнучі скоротити її до мінімуму.

$$F = \sigma l$$

Коефіцієнт поверхневого натягу – це відношення модуля сили поверхневого натягу діючого на межу поверхні довжиною l , до цієї довжини.

$$\sigma = \frac{F}{l}$$

Для того щоб зменшити надлишок поверхневої енергії рідина, у відсутності сторонніх сил (наприклад в невагомості) буде прагнути знайти мінімальну площу поверхні, відповідну формі кулі, таким чином максимальна кількість частинок буде знаходитися всередині рідини, а не на поверхні (рис. 8.2). Прикладом будуть плаваючі краплі пофарбованого масла або воску (рис. 8.3). Масло є гідрофобним і з водою не змішується, тому прагне знизити поверхневу енергію прийнявши форму кулі.



Рис. 8.2 Вода в невагомості



Рис. 8.3 Пофарбовані кулі

Молекули води дуже міцно утримуються один з одним за рахунок чого формується сила поверхневого натягу, дію якої можна спостерігати, якщо обережно помістити голку або монету на поверхні води.

Поверхневий натяг на межі двох середовищ залежить від різниці полярностей цих середовищ.

Припустимо, що поверхня води стикається з повітрям. Молекули, що містяться в повітрі погано змішуються з водою. Тому молекули води при цьому утворюють значний поверхневий натяг, який дорівнює при 20°C $72,86 \cdot 10^{-3} \text{ Н / м}$. Бензол на межі з повітрям при 20°C утворює поверхневий натяг, який дорівнює $28,88 \text{ Н / м}$.

Якщо змішати дві рідини, то чим більшою є взаємна розчинність рідин тим менше поверхневий натяг на межі поділу. Так на межі поділу вода-бензол поверхневий натяг дорівнює $33 \cdot 10^{-3} \text{ Н / м}$, при цьому вода і бензол погано змішуються. Значення поверхневого натягу ряду рідин наведені в табл. 8.1.

Поверхневий натяг рідин на межі з повітрям при 293 К

<i>Рідина</i>	Поверхневий натяг σ , мДж/ м ²	<i>Рідина</i>	Поверхневий натяг σ , мДж/ м ²
Вода	72,8	Хлороформ	27,1
Гліцерин	64,7	Етанол	22,3
Ацетатна кислота	27,6	Метанол	22,6
Оливкове масло	33,0	Сироватка крові	45,4
Бензол	29,4	Фенол	42,3

Поверхневий натяг при підвищенні температури рідини зменшується. При певній температурі відбувається зникнення межі поділу фаз і система стає гомогенною. Таким чином, неоднорідність системи визначає величину поверхневого натягу.

При підвищенні тиску збільшується взаємодія поверхневих молекул рідини з молекулами газової фази і зменшується надлишок енергії молекул на поверхні. Тому з підвищенням тиску в системі рідина-газ поверхневий натяг зменшується.

Поверхневий натяг залежить від природи розчинених речовин. Їх вплив на поверхневий натяг виражається поверхневою активністю. Відомо три групи речовин, в залежності від здатності змінювати поверхневий натяг розчинника:

1. Поверхнево-активні речовини (ПАР). При додаванні цих речовин до розчинника поверхневий натяг зменшується. Ці речовини концентруються в поверхневому шарі. Прикладом є спирти, кислоти, аміни, феноли, білки, солі аліфатичних кислот.

2. Поверхнево-інактивні речовини (ПІР). При додаванні цих речовин до розчинника поверхневий натяг збільшується. Вони концентруються в об'ємі розчину. Прикладом є кислоти, луки, солі, деякі амінокислоти.

3. Поверхнево-неактивні речовини (ПНР). Ці речовини практично не впливають на поверхневий натяг. Вони не концентруються в поверхневому шарі. Прикладом є цукор, крохмаль. Ці речовини рівномірно розподіляються між поверхнею і об'ємом розчину.

Рис. 8.5 показує як залежить поверхневий натяг ПАР, ПІР, ПНР від їх концентрації при постійній температурі.

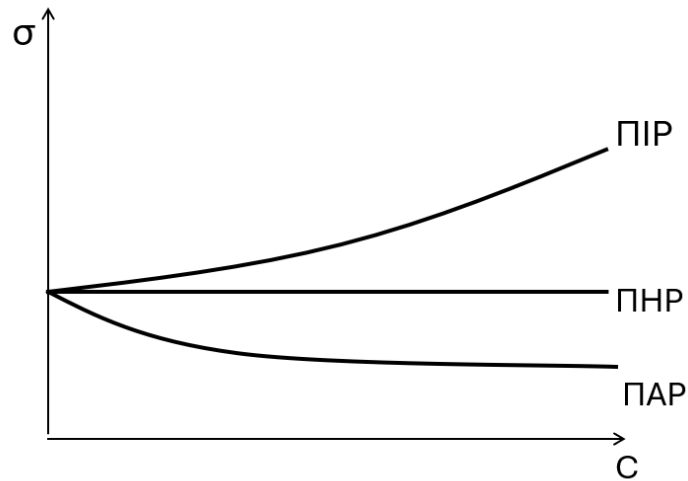


Рис. 8.5 Графік зміни поверхневого натягу водних розчинів ПАВ, ПНР і ПІР від концентрації

Структура і класи поверхнево-активних речовин

Структура ПАВ впливає на їх фізичні, хімічні і біологічні властивості. Відмінною особливістю ПАВ є їх дифільність, тобто ці речовини складаються з неполярного вуглеводневого «хвоста» і полярної гідрофільної «голови». Полярними групами є гідроксильна, карбоксильна, аміно, сульфо, складнофірна, пептидна.

Зазвичай використовується загальноприйняте позначення дифільних молекул ПАВ —о, де коло – полярна група, а риска – неполярний замісник.

Залежність поверхневої активності від довжини вуглеводневого замісника ПАВ описується правилом Дюкло-Траубе: *в гомологічному ряду поверхнева активність збільшується в 3-3,5 рази при збільшенні довжини вуглеводневого замісника на групу -CH₂-.*

На Рис. 8.6 показані криві, що характеризують правило Дюкло-Траубе:

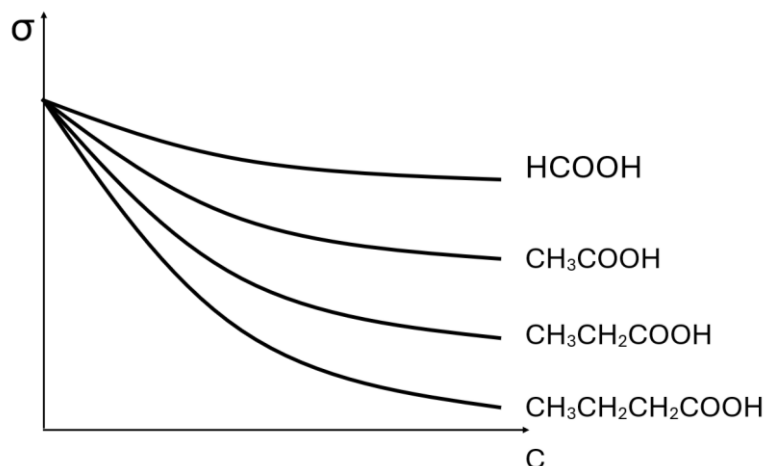


Рис. 8.6 Графіки залежності поверхневого натягу ПАВ одного гомологічного ряду

При збільшенні поверхневої активності біологічна активність речовин одного і того ж гомологічного ряду може зростати. Крім того, може збільшуватися також токсичність речовин.

Розрізняють іоногенні (здатні до електролітичної дисоціації) і неіоногенні ПАР. Серед іоногенних виділяють аніонні, катіонні і амфолітні (амфотерні). Аніонні ПАР існують у воді у вигляді поверхнево-активного аніону:

а) карбонові кислоти і їх солі загальної формули RCOOMe (де Me – метал), наприклад, мила – пальмітат натрію $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$, стеарат натрію $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$;

б) алкілсульфати ROSO_2OMe ;

в) алкіларилсульфонати RArSO_2OMe , що входять до складу шампунів та миючих засобів (наприклад лаурилсульфат).

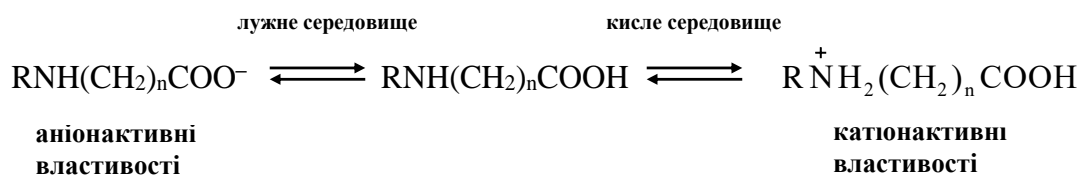
Катіонні ПАР утворюють у воді поверхнево-активний катіон. До них відносяться:

а) солі первинних, вторинних і третинних аліфатичних і ароматичних амінів;

б) солі алкілзаміщених амонієвих основ.

Катіонні ПАР входять до складу засобів для чищення, миючих та дезінфікуючих засобів. Вони мають найбільшу токсичність і важко розкладаються в навколишньому середовищі і використовуються в косметичних препаратах, бактерицидних, дезінфікуючих засобах.

Амфолітні ПАР містять дві функціональні групи (одна з них має кислий, а інша основний характер), наприклад, карбоксильну та аміно- групи. Залежно від рН середовища амфолітні ПАР виявляють аніоноактивні або катіоноактивні властивості:



Залежність величини поверхневого натягу від концентрації дає емпіричне рівняння Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc) \quad \text{або} \quad \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc)$$

де: a , b – емпіричні постійні; σ , σ_0 – поверхневий натяг розчину і розчинника.

Дане рівняння використовують для обчислення поверхневого натягу речовин, що є представниками різних гомологічних рядів, наприклад жирних кислот з невеликою кількістю вуглецевих атомів.

Адсорбція

Адсорбція – це збільшення концентрації розчиненої речовини на поверхні поділу двох фаз (тверда фаза-рідина, тверда фаза-газ, рідина-газ) як результат некомпенсованості сил міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз. Адсорбція виникає внаслідок існування адсорбційного силового поля. Речовина, яка адсорбує – *адсорбент*, а та що адсорбується – *адсорбат*.

Існує адсорбція фізичної і хімічної природи. Якщо енергія зв'язків адсорбції складає 10-20 кДж / моль, то адсорбція пов'язана з Ван-дер-Ваальсовими силами тяжіння і називається фізичною адсорбцією. До цих сил відносяться взаємодії між диполями (постійними і індукованими). Якщо адсорбція відбувається за рахунок утворення хімічних зв'язків, то така адсорбція називається хемосорбцією (енергія зв'язків – сотні кДж / моль).

Адсорбція на межі поділу рідина-газ. Рівняння Гіббса

Розглянемо можливі випадки розподілу розчиненої речовини у водному розчині (рис. 8.7).

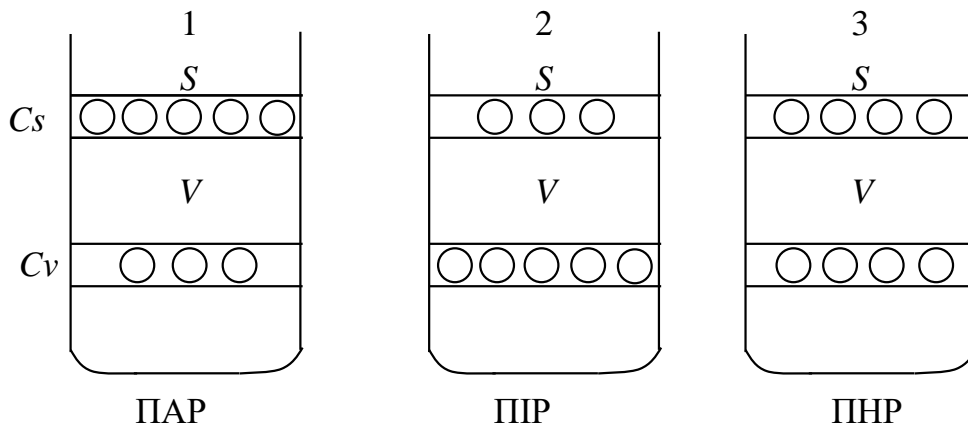


Рис. 8.7 Можливі випадки розподілу розчиненої речовини між поверхневим шаром і об'ємом рідкої фази (води)

де: C_s – концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі, C_v – концентрація розчиненої речовини в об'ємі фази.

ПАР зменшують поверхневий натяг розчинника (води) і тому накопичуються в поверхневому шарі ($C_s > C_v$). ПІР збільшують поверхневий натяг розчинника (води), тому накопичуються в об'ємі фази ($C_s < C_v$). ПНР не змінюють поверхневий натяг розчинника (води), тому їх концентрація в поверхневому шарі така ж, як і в обсязі фази ($C_s = C_v$).

Процес самовільного перерозподілу розчиненої речовини на межі поділу фаз щодо об'єму розчину називається адсорбцією (Γ), і кількісно її вимірюють в моль / m^2 або ммоль / cm^2 . Виміряти надлишкову кількість адсорбованої

речовини безпосередньо на межі рідина-газ і рідина-рідина нелегко. Тому величину адсорбції зазвичай обчислюють за допомогою рівняння Гіббса, яке виведене на підставі другого закону термодинаміки:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$$

де: Γ – кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні поділу фаз, моль / м²; C – рівноважна молярна концентрація розчиненої речовини, моль / л; R – газова стала, дорівнює 8,314 Дж / моль•К; $d\sigma/dC$ – перша похідна поверхневого натягу за концентрацією, взята зі знаком мінус.

При вузьких інтервалах концентрацій похідну в рівнянні Гіббса можна замінити відношенням кінцевих змін:

$$\Gamma = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}$$

де: $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ – це зміна поверхневого натягу при збільшенні концентрації розчину на $\Delta C = C_2 - C_1$.

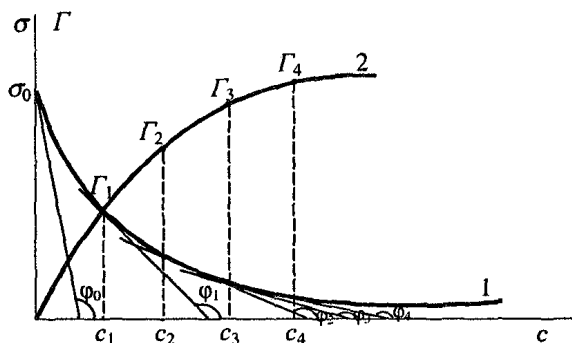


Рис. 8.9 Ізотерма поверхневого натягу водного розчину ПАР, $\sigma = f(C)$; ізотерма адсорбції Гіббса, $\Gamma = f(C)$

Рівняння Гіббса відображає наступну залежність: чим сильніше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації речовини, що адсорбується, тим більше його поверхнева активність (рис. 8.9). Це свідчить про те, що знак мінус вказує на зворотну залежність між величиною адсорбції Γ і поверхневий натяг σ .

Якщо $\Delta\sigma / \Delta C < 0$, то $\Gamma > 0$, тобто адсорбція є позитивною (речовина накопичується на поверхні поділу фаз), це характерно для поверхнево-активних речовин. Якщо ж $\Delta\sigma / \Delta C > 0$, то $\Gamma < 0$, тобто адсорбція є негативною (речовина накопичується в об'ємі), це характерно для поверхнево-інактивних речовин.

Для розрахунку величини адсорбції за рівнянням Гіббса вимірюють поверхневий натяг для декількох розчинів поверхнево-активної речовини з

різною її концентрацією $C_1, C_2 \dots$ при певній температурі і за даними досліду будують криву $\sigma = f(C)$ як показано на Рис. 8.9. У точках цієї кривої, відповідних концентраціям $C_1, C_2 \dots$, проводять дотичні і визначають тангенси кута їх нахилу σ до осі абсцис:

$$\operatorname{tg}\alpha_1 = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)_1; \quad \operatorname{tg}\alpha_2 = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)_2$$

Підставляючи їх у рівняння Гіббса одержують відповідно величини $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$

Результати перевірок рівняння Гіббса, проведених різними методами, практично збігалися з величиною адсорбції, визначеної експериментально і обчисленої за рівнянням Гіббса.

Адсорбція речовини – оборотний процес, який закінчується встановленням адсорбційної рівноваги, при якій швидкість адсорбції дорівнює швидкості зворотного процесу – *десорбції*.

Залежність адсорбції від рівноважної концентрації розчиненої речовини при постійній температурі називають ізотермою адсорбції.

Графік типової експериментальної ізотерми представлений на рис. 8.10. Зі збільшенням рівноважної концентрації розчиненої речовини величина адсорбції зростає прямопропорційно (ділянка ОА рис. 8.10). З подальшим зростанням рівноважної концентрації речовини збільшення адсорбції носить експоненційний характер (ділянка АВ рис. 8.10). При великих концентраціях розчиненої речовини адсорбція досягає граничного значення (Γ_∞) і не змінюється з подальшим збільшенням концентрації ПАР та графічно зображується горизонтальною прямою (ділянка ВС рис. 8.10).

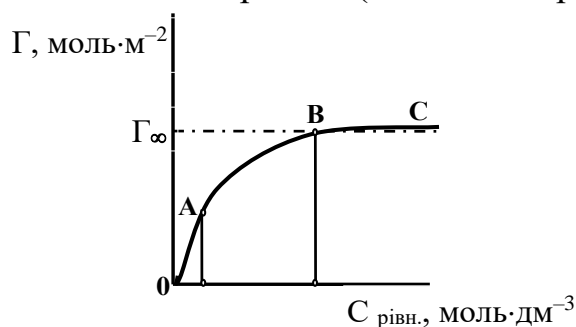


Рис. 8.10 Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини на межі поділу розчин газ

Як зазначалося вище, окрім природи і концентрації розчиненої речовини, його адсорбція на поверхні рідини також залежить від температури: з підвищенням температури адсорбція зменшується.

Орієнтація молекул ПАР в поверхневому шарі. Структура біологічних мембран

Існування мінімального значення поверхневого натягу у розчинів ПАР і граничного значення адсорбції (Γ_{∞}) дозволили Ленгмюру висловити пропозицію про орієнтацію адсорбованих молекул в поверхневому шарі. Молекули ПАР складаються з двох частин: полярної (гідрофільної) і неполярної (гідрофобної). При адсорбції полярна група, що володіє більшою спорідненістю до полярної фази (наприклад, з водою) втягується в неї. У той же час неполярна група виштовхується в неполярну фазу (рис. 8.10).

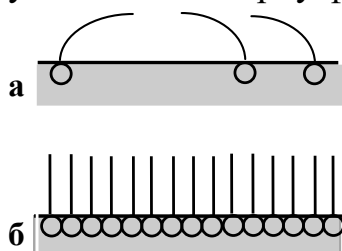


Рис. 8.10 Орієнтація молекул ПАР в поверхневому шарі

За незначних концентрацій ПАР вуглеводневі замісники «лежать» на поверхні полярної рідини, а полярні групи занурені в неї (рис. 8.10 а).

Зі збільшенням концентрації ПАР в розчині число молекул, що знаходяться в поверхневому шарі, зростає. Це призводить до утворення на граничній поверхні насиченого мономолекулярного адсорбційного шару (рис. 8.10 б), в якому молекули ПАР гранично орієнтовані. Даний шар називається молекулярним «частоклом» Ленгмюра. Існуванням мономолекулярного насиченого шару пояснюється сталість граничної адсорбції Γ_{∞} в органічних речовин одного і того ж гомологічного ряду.

Уявлення про орієнтацію молекул ПАР в насиченому адсорбційному шарі зіграли велику роль у розвитку вчення про структуру біологічних мембран (рис. 8.11).

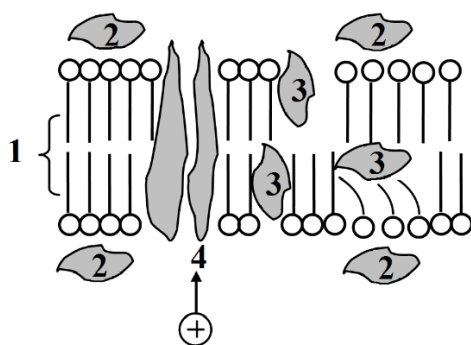


Рис. 8.11. Мозаїчна модель будови біологічної мембрани:

де: 1 – ліпідний бішар; 2 – поверхневі білки; 3 – інтегральні білки; 4 – іонний канал.

Молекули двох типів утворюють клітинні мембрани: ліпіди і білки.

Ліпіди є речовинами, розчинними в органічних розчинниках, нерозчинними у воді. Мембранні ліпіди містять гідрофільні групи (-COOH), а також гідрофобні замісники, залишки вуглеводнів з вуглеводневим ланцюгом.

Мембрана організована двома шарами ліпідів. До складу моношару входить складні фосфоліпіди, які надають гнучкість мембрані, а також холестерин, який регулює жорсткість мембрани. Полярні «голови» знаходяться в контакті один з одним, неполярні «хвости» так само прилягають впритул один до одного. Неполярні частини розташовуються усередині бішару, полярні голови «дивляться» назовні. Бішар має товщину близько 3-4 нм.

Білкові молекули можуть розташовуватися в різних частинах ліпідного бішару: всередині або на поверхні внутрішньої або зовнішньої частини мембрани. Зазвичай клітинні мембрани досить міцні і не проводять електричний струм. Біологічні мембрани не є жорсткими структурами. Наприклад, у багатьох випадках білки і ліпіди всередині мембран знаходяться в постійному русі.

Адсорбція на нерухомій межі поділу (на поверхні твердого речовини).

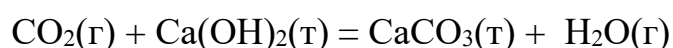
Під адсорбцією на нерухомій межі поділу фаз розуміється накопичення однієї речовини на поверхні іншої.

Як і для межі поділу рідина-газ, тверда речовина, на поверхні якої накопичується інша речовина, називається *адсорбентом*, а що поглинається – *адсорбатом* або *адсорбтивом*.

В енергетичному відношенні ділянки поверхні твердого тіла нерівноцінні. Ділянки поверхні з найбільшим локальним запасом поверхневої енергії Гіббса називаються *активними центрами*, за рахунок яких відбувається адсорбція.

Адсорбцію можна розглядати як взаємодію молекул адсорбату з активними центрами поверхні адсорбенту. Ця взаємодія може бути різною, внаслідок чого, як було зазначено вище, розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію. Фізична адсорбція оборотна, протікає мимовільно і мало специфічна. Зі збільшенням температури фізична адсорбція зменшується.

При хімічній адсорбції (хемосорбції) між адсорбентом і адсорбатом утворюється хімічний зв'язок, речовини втрачають свою індивідуальність. Хемосорбція зазвичай супроводжується утворенням на межі поділу фаз сполук. Наприклад, адсорбція CO₂ на гашеному вапні веде до утворення на її поверхні тонкого шару карбонату кальцію.

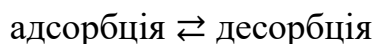


Енергія взаємодії при хемосорбції становить 40-400 кДж / моль, тобто на 1-2 порядки більша за величину фізичної адсорбції (10-40 кДж / моль).

Хемосорбція, як правило, мономолекулярна. Якщо вона відбувається з малим тепловим ефектом, то це часто вказує на протікання паралельного процесу, що вимагає витрат енергії (наприклад, дисоціації молекул адсорбату на поверхні). Хемосорбція характеризується специфічністю взаємодії і часто є незворотною. Підвищення температури пришвидшує процес хемосорбції (правило Вант-Гоффа).

Зазначені види взаємодії в різній мірі проявляються на різних етапах процесу адсорбції. Так, при адсорбції газів поверхнями твердих тіл на початковому етапі процесу беруть участь в основному хімічні сили взаємодії. Наприклад, поглинання CO_2 і O_2 активованим вугіллям при низькому тиску супроводжується утворенням хімічних зв'язків між молекулами адсорбату і поверхнею адсорбенту. При цьому виділяється значна кількість енергії. На більш пізніх етапах процесу адсорбції (при високому тиску газів) в дію вступають фізичні сили.

Зазвичай процес адсорбції є зворотним. Деякі частинки можуть відриватися від поверхні адсорбенту і переходити в навколишнє середовище. Цей процес називається десорбцією. Згодом обидва процеси призводять систему в стан адсорбційної рівноваги:



Найчастіше процес фізичної адсорбції екзотермічний. Відповідно до принципу Ле-Шательє його потрібно здійснювати при порівняно низьких температурах. З підвищенням температури в силу збільшення коливань частинок, адсорбованих поверхнею, рівновага зсувається в бік процесу десорбції.

Адсорбція залежить від природи адсорбенту і адсорбату, від температури, від питомої поверхні адсорбенту, від тиску адсорбату (для адсорбції газів), від природи розчинника і концентрації адсорбату в розчині (для адсорбції з розчинів).

Полярні адсорбенти, наприклад, графітована сажа або активоване вугілля, краще адсорбують неполярні органічні сполуки. Полярні адсорбати краще адсорбуються на поверхні полярних адсорбентів, таких, наприклад, як силікагель, оксид алюмінію, целюлоза.

При одній і тій же масі адсорбенту адсорбція зростає зі збільшенням питомої поверхні (тобто при подрібненні) адсорбенту.

Рівняння Гіббса є універсальним для розрахунку величини адсорбції і може застосовуватись як для рухливих меж поділу, так і для нерухомих. Але на практиці неможливо виміряти величину поверхневого натягу на твердій поверхні.

Для опису експериментально отриманих даних по адсорбції на поверхні як твердих речовин, так і рідин, запропоновано велике число рівнянь, але найчастіше користуються рівняння Ленгмюра і Фрейндліха.

Мономолекулярна теорія адсорбції. Рівняння Ленгмюра

Мономолекулярна теорія адсорбції була запропонована американським фізико-хіміком Ленгмюром і включає наступні положення:

1. Частилки речовини, що адсорбується розташовуються тільки на активних центрах, що представляють собою окремі атоми або групи атомів характеризуються наявністю надлишкової або меншою електронною густиною чи найбільшою ненасиченістю хімічних зв'язків.

2. Кожна частка адсорбату займає один активний центр адсорбенту.

3. Адсорбція закінчується як тільки утворюється мономолекулярний шар часток адсорбату. У цей момент всі активні центри зайняті і поверхня адсорбенту покрита шаром адсорбату товщиною в одну молекулу.

4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами тільки протягом певного проміжку часу, після чого залишають поверхню (десорбуються) і їх місце займають інші молекули, тобто адсорбція носить динамічний характер. При рівновазі швидкості адсорбції і десорбції є рівними.

5. Взаємодія між адсорбованими молекулами відсутня. Це означає, що перебування молекул на активних центрах не впливає на процес адсорбції на сусідніх активних центрах.

Виходячи з наведених вище положень, Ленгмюр зміг дати загальне рівняння ізотерми адсорбції:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1+KC},$$

де: Γ_{∞} – гранична адсорбція, яка спостерігається при ступені заповнення поверхні адсорбтивом рівному 1, моль / м²; K – константа, що чисельно дорівнює половині граничної адсорбції; C – рівноважна концентрація розчину, моль / л.

У разі адсорбції газів і парів в рівнянні рівноважну концентрацію розчину замінюють значенням рівноважного парціального тиску газу або пари (p):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kp}{1+Kp}$$

Аналіз рівняння Ленгмюра показує, що в залежності від рівноважної концентрації (тиску) адсорбату воно може приймати різні форми. При дуже малих концентраціях ($C < K$) величиною C в знаменнику рівняння можна знехтувати, і тоді це рівняння приймає лінійну форму: $\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K) \cdot C$,

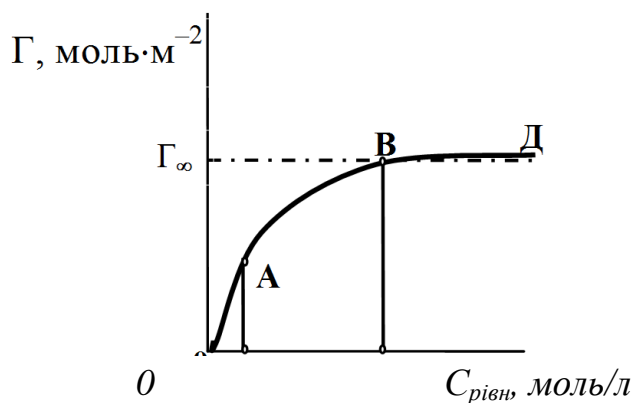


Рис. 8.12 Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Тобто залежність між концентрацією і адсорбцією зображується прямою, що проходить через початок осей координат (рис. 8.12, ділянка OA). Якщо концентрація є більшою ($C > K$), то величиною K в знаменнику можна знехтувати, і тоді $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, тобто кількість адсорбованої речовини досягає максимальної величини і від концентрації більше не залежить (рис. 8.12, ділянка BD). При середніх концентраціях рівнянню Ленгмюра можна надати вигляд, який відповідає експоненційній ділянці ізотерми адсорбції (рис. 8.12, ділянка AB). Тобто $K = C$, $\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$. З цього випливає, що константа K в рівнянні Ленгмюра чисельно дорівнює такій рівноважній концентрації, при якій одна половина активних центрів на поверхні адсорбенту зайнята молекулами адсорбтиву, а інша залишається вільною.

Ізотерма адсорбції Ленгмюра в зворотних координатах дозволяє графічним шляхом отримати значення необхідних констант (рис. 8.13). Ряд вчених величину адсорбції наводять в абсолютних координатах (A):

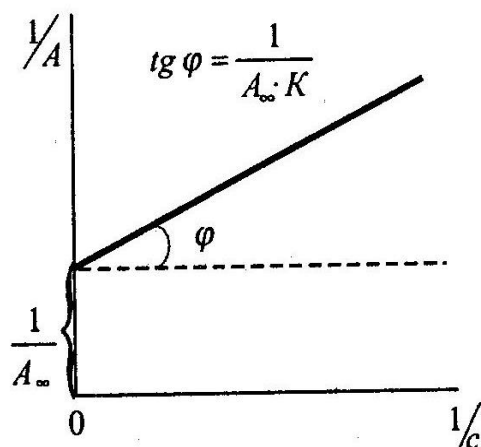


Рис. 8.13 Ізотерма адсорбції Ленгмюра в зворотних координатах

Знаючи Γ_{∞} , можна розрахувати площу, яку займає одна молекула адсорбованої речовини на поверхні і довжину молекули, припускаючи, що її

довжина дорівнює товщині мономолекулярної плівки. На 1 см^2 адсорбуються Γ_{∞} молів речовини; множачи Γ_{∞} на число Авогадро N_A отримаємо число молекул на 1 см^2 . Звідси площа, яку займає одна молекула S_0 , дорівнює:

$$S_0 = 1 / (\Gamma_{\infty} \cdot N_A)$$

Маса речовини, яка припадає на одиницю поверхні насиченого адсорбційного шару, дорівнює добутку граничної адсорбції Γ_{∞} на молярну масу (M) речовини:

$$m = \Gamma_{\infty} \cdot M$$

В такому випадку довжину молекули в насиченому адсорбційному шарі, що дорівнює товщині цього шару (ℓ), можна обчислити за допомогою рівняння:

$$\ell = m / \rho = (\Gamma_{\infty} \cdot M) / \rho$$

де: ρ – щільність речовини, $\text{г} / \text{м}^3$; Γ_{∞} – гранична адсорбція, $\text{моль} / \text{м}^2$; M – молярна маса, $\text{г} / \text{моль}$.

Як показали вимірювання, величина S_0 виявилася постійною для гомологічного ряду, що містить одну і ту ж ліофільну групу, незалежно від числа атомів вуглецю в ланцюгу.

Адсорбція на межі розподілу тверде тіло-газ

Явище концентрування газів на межі тверде тіло-газ (адсорбція газів твердими тілами) відкрили наприкінці XVIII ст. незалежно один від одного шведський хімік і фармацевт Шеєле (1742-1786) і італійський професор Фонтана (1730-1805).

Адсорбція газу на твердому тілі є найпростішим випадком адсорбції, так як система складається всього з двох компонентів.

Адсорбція газу, як вже зазначалося, залежить від температури, тиску, природи адсорбату, природи і питомої поверхні адсорбенту.

З підвищенням тиску газу або насиченої пари адсорбція їх твердим тілом збільшується. На поверхні твердого тіла при інших рівних умовах краще адсорбуються ті гази, які легше конденсуються в рідину. Наприклад, активоване вугілля добре адсорбує хлор ($T_{\text{кип}} = 239,7 \text{ К}$), аміак ($T_{\text{кип}} = 240,0 \text{ К}$), але не адсорбує CO_2 ($T_{\text{кип}} = 83,0 \text{ К}$), азот ($T_{\text{кип}} = 77,0 \text{ К}$), водень ($T_{\text{кип}} = 20,0 \text{ К}$). Внаслідок поганої адсорбції в зоні пожежі, де багато оксиду вуглецю (II), не можна користуватися звичайним вуглецевим протигазом.

Адсорбція на межі розподілу тверде тіло-розчин

Адсорбція розчинених речовин твердими адсорбентами – більш складний процес, оскільки вона має низку факторів:

- 1) присутність третього компонента – розчинника, молекули якого можуть конкурувати з молекулами адсорбату за місця на поверхні адсорбенту;
- 2) взаємодією між молекулами адсорбату і розчинника;
- 3) електростатичною взаємодією між поверхнею адсорбенту та іонами адсорбату, якщо він є електролітом.

Адсорбція неелектролітів та слабких електролітів

Неелектроліти і слабкі електроліти на поверхні адсорбенту адсорбуються з розчинів у вигляді молекул. Такий процес називається *молекулярною адсорбцією*. В результаті адсорбції концентрація розчиненої речовини в розчині зменшується. Величину адсорбції з розчину можна визначити по різниці вихідної і рівноважної концентрацій адсорбату в розчині:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

де: C_0 – вихідна концентрація адсорбату, моль л⁻¹; C – рівноважна концентрація адсорбату, моль л⁻¹; V – об'єм розчину адсорбату, з якого відбувалася адсорбція, л; m – маса адсорбенту, г; Γ – адсорбція, моль г⁻¹.

В даному випадку адсорбція залежить від природи адсорбенту і розчинника, природи і концентрації адсорбату, температури, а також від питомої поверхні адсорбенту.

Ребіндер сформулював правило вирівнювання полярностей: **на полярних адсорбентах краще адсорбуються полярні адсорбати з малополярних розчинників; на неполярних адсорбентах – неполярні адсорбати з полярних розчинників.**

Для системи адсорбат-адсорбент вплив природи розчинника на адсорбцію можна також сформулювати у вигляді правила: **чим краще в даному розчиннику розчиняється даний адсорбат, тим він гірше адсорбується; і навпаки чим гірше розчиняється адсорбат – тим краще він адсорбується.**

Ці правила можна пояснити тим, що процес адсорбції з розчинів обумовлений енергією взаємодії не тільки між молекулами адсорбату і активними адсорбційними центрами адсорбенту, але і між молекулами розчинника і активними адсорбційними центрами.

З ростом концентрації розчину адсорбція на межі поділу тверде тіло-розчин зростає до деякого граничного значення.

При адсорбції ПАР на межі поділу тверде тіло-розчин так само, як і на межі розчин-газ, молекули адсорбату орієнтовані по-різному в залежності від природи адсорбенту і розчинника.

В системі неполярний адсорбент – полярний розчинник неполярна частина молекули адсорбату («хвіст») звернена до поверхні адсорбенту, а

полярна частина («голова») занурена в розчинник. В цьому випадку адсорбція ПАР підпорядковується правилу Дюкло-Траубе: з ростом довжини вуглеводневого замісника адсорбція збільшується.

В системі неполярний адсорбент – полярний розчинник молекули ПАР адсорбуються за рахунок гідрофобних груп (рис. 8.14 а). В системі полярний адсорбент – неполярний розчинник молекули адсорбату, звернені полярною частиною до поверхні адсорбенту, а неполярна їх частина занурена в розчинник (рис. 8.14 б).

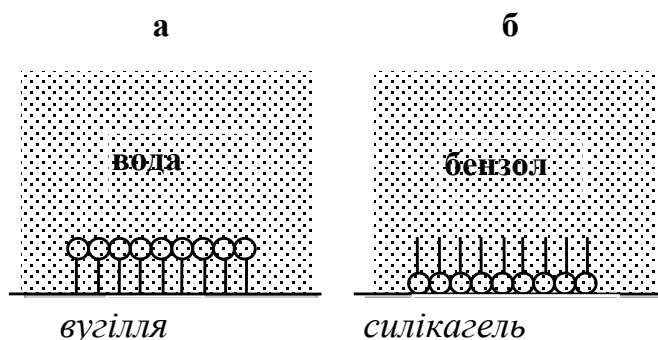


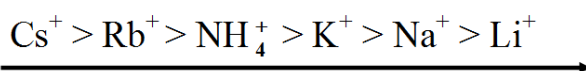
Рис. 8.14 Орієнтація молекул ПАР на межі поділу тверде тіло-розчин

Адсорбція сильних електролітів

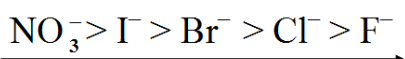
У розчинах сильних електролітів розчинена речовина знаходиться в повністю іонізованому стані. Тому для адсорбції характерний ряд особливостей, наприклад, іони адсорбуються в основному на полярних адсорбентах і погано адсорбуються на неполярних.

Основними факторами, які зумовлюють специфічність адсорбції сильних електролітів, є знак заряду поверхні адсорбенту, величина і знак заряду іону електроліту, а також його радіус і ступінь сольватації (гідратації). На позитивно заряджених ділянках поверхні адсорбенту з розчину адсорбуються аніони, на негативно заряджених – катіони.

Встановлено, що адсорбційна здатність іонів (особливо катіонів) на поверхні адсорбенту зростає зі збільшенням їх заряду. Експериментально встановлено, що при однакових зарядах адсорбційна здатність вища у тих іонів, радіус яких в сольватованому (гідратованому) стані менший. Згідно з цим правилом, іони за адсорбційною здатністю розташовуються в послідовності, що отримала назву *ліотропних рядів*:



збільшення радіусу гідратованого катіону, зменшення адсорбції;

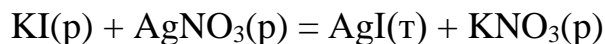


збільшення радіусу гідратованого аніону, зменшення адсорбції.

Розрізняють вибіркочу та обмінну адсорбції сильних електролітів.

Вибіркова адсорбція підпорядковується правилу Панета-Фаянса: на поверхні адсорбенту адсорбуються переважно іони, спорідненні до природи адсорбенту та/або здатні добудовувати його кристалічну решітку.

Ілюстрацією правила Панета-Фаянса може служити заряд поверхні осаду срібла йодиду, отриманого в результаті наступної реакції:



Поверхня осаду при еквівалентних кількостях KI і AgNO₃ не заряджена (а); при надлишку AgNO₃ поверхня заряджається позитивно внаслідок адсорбції іонів Ag⁺ (б), а при надлишку KI – негативно через адсорбцію I⁻ іонів (в), рис. 8.15.

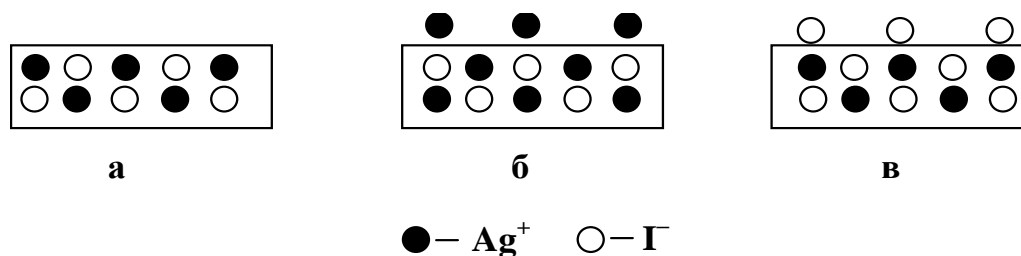


Рис. 8.15 Виникнення заряду на поверхні адсорбенту (кристалів AgI) внаслідок вибіркової адсорбції іонів з розчину: а) $C(\text{AgNO}_3) = C(\text{KI})$; б) $C(\text{AgNO}_3) > C(\text{KI})$; в) $C(\text{AgNO}_3) < C(\text{KI})$

Іонообмінна адсорбція являє собою процес, при якому адсорбент і розчин обмінюються між собою однойменно зарядженими іонами в еквівалентних кількостях. Адсорбенти, що здатні до обміну іонами, називаються *іонітами*.

Рівняння Фрейндліха. Уявлення, розвинені Ленгмюром, в значній мірі ідеалізують і спрощують дійсну картину адсорбції. Насправді поверхня більшості адсорбентів є неоднорідною, між адсорбованими частинками може бути взаємодія і адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару. У цьому випадку рівняння ізотерми адсорбції ускладнюється. Фрейндліх припустив, що маса адсорбованого газу або розчиненої речовини, яка припадає на одиницю маси адсорбенту, повинна бути пропорційною рівноважному тиску (для газу) або рівноважній концентрації (для розчинів). Однак ця залежність носить не прямопропорційний, а експоненційний характер. Дане положення виражається емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$\Gamma = K_{\phi} P^{1/n} \quad \text{або} \quad \Gamma = K_{\phi} C^{1/n}$$

де: P – рівноважний тиск газу в системі, Па; C – рівноважна концентрація, моль/л; K_{ϕ} і $1/n$ – константи.

Таким чином, показник $1/n$ по суті сам є функцією C або P . Оскільки $1/n$ приймається за постійне число, що лежить в межах 0,2-1 (для адсорбції з газового середовища) або 0,1-0,5 (для адсорбції з розчинів), то рівняння Фрейндліха придатне лише для інтервалу середніх тисків або концентрацій. Логарифмування рівняння Фрейндліха має наступний вигляд:

$$\lg \Gamma = \lg K_{\phi} + 1/n \lg C$$

Залежність $\lg \Gamma$ від $\lg C$ виражається прямою лінією (рис. 8.17). Відрізок, що відсікається прямою на осі ординат, дорівнює $\lg K_{\phi}$, а тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює $1/n$. Слід зауважити, що при логарифмування рівняння Γ прийнято виражати в моль / г, а C – в моль/л:

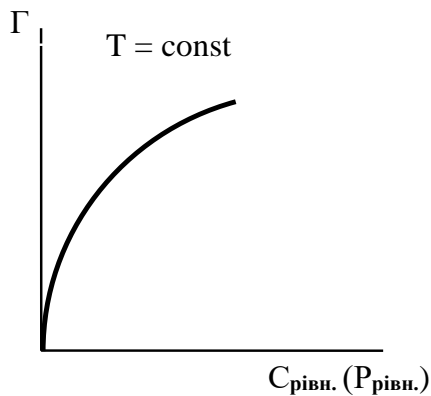


Рис. 8.16 Ізотерма адсорбції Фрейндліха

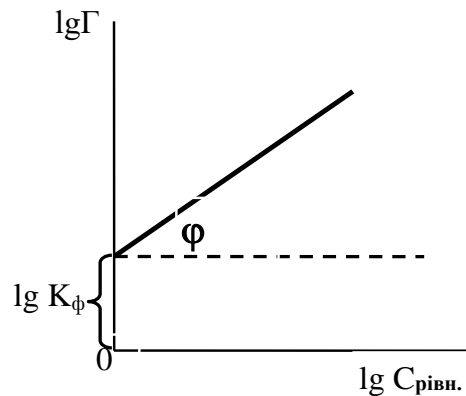


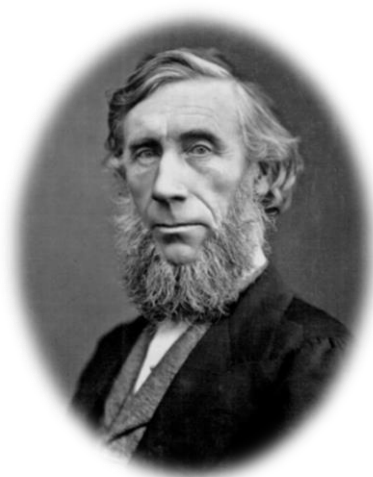
Рис. 8.17 Графічне знаходження констант в рівнянні Фрейндліха

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Яка енергія атомів і молекул на поверхні системи в порівнянні з об'ємом фази?
2. Як впливає температура на величину поверхневого натягу?
3. Як називається процес поглинання речовин всією масою сорбенту?
4. Які речовини краще адсорбуються на активованому вугіллі, полярні або неполярні?
5. Як залежить адсорбція газів на твердому адсорбенті від тиску?
6. Як залежить адсорбція газів на твердому адсорбенті від температури?
7. Як залежить адсорбція газів на твердому адсорбенті від природи адсорбенту і адсорбату?
8. Як залежить адсорбція газів на твердому адсорбенті від питомої поверхні адсорбенту?
9. Як залежить молекулярна адсорбція від природи адсорбату?
10. Назвіть одиниці вимірювання поверхневого натягу в системі СІ.
11. Як змінюється величина поверхневої енергії при збільшенні поверхні?
12. Який вид адсорбції описується теорією БЕТ: моно- або полімолекулярна?
13. Чи є оборотною хімічна адсорбція?
14. За рахунок яких сил відбувається фізична адсорбція?
15. Як змінюється величина адсорбції з неполярних розчинників з ростом довжини гідروفобного замісника?
16. Наведіть приклади поверхнево-інактивних речовин.
17. Чому поверхнево-інактивні речовини здатні підвищувати поверхневий натяг?
18. Наведіть приклади поверхнево-активних речовин.
19. Чому поверхнево-активні речовини здатні знижувати поверхневий натяг?
20. Які фактори впливають на поверхневий натяг?
21. Сформулюйте правило Панета-Фаянса.
22. Сформулюйте правило Дюкло-Траубе.
23. У чому полягає рівняння Шишковського і його фізичний зміст?
24. Рівняння Гіббса, його фізичний зміст.
25. Рівняння Ленгмюра.
26. Рівняння Фрейндліха.
27. Який тепловий ефект процесу адсорбції.
28. З яких розчинників краще адсорбуються речовини з розчинів?

29. Від яких факторів залежить адсорбція розчиненої речовини з розчину на поверхні твердого адсорбенту?
30. У яких одиницях виражають питому адсорбцію?
31. Як називаються сорбенти, здатні до обміну іонами?

Тема 9. ФІЗИКО–ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ



«Життя – це хвиля, яка в жодні два послідовні моменти свого існування не складається з однакових частинок».

Джон Тіндаль

МЕДИКО–БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

Поверхневі явища – це самостійний розділ фізичної хімії, який вивчає фізико-хімічні властивості дисперсних систем з урахуванням процесів на межі поділу фаз. Сучасна колоїдна хімія – це міждисциплінарна наука, органічно використовує знання і методики суміжних розділів хімії, фізики, біології, медицини та інших природничих наук. Велика роль колоїдної хімії для медицини, тому що кров, лімфа, плазма, слиз та інші біологічні рідини організму людини, являють собою дисперсні системи, а у життєво важливих процесів колоїдно-хімічний характер. В. І. Вернадський вважав: «Життя – це особлива колоїдна система ...».

Питання стійкості і умов зберігання лікарських засобів, використання електрофорезу, апарату «Штучна нирка», захисної дії білків, полісахаридів, пектинів, явища тиксотропії, синерезису, утворення каменів в нирках, жовчному міхурі за рахунок періодичних реакцій в гелях, методи їх виведення з організму також є предметом вивчення колоїдної хімії.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Визначення колоїдної хімії як науки. Її значення для медицини

Рєбіндер дав таке визначення *колоїдної хімії* – це розділ фізичної хімії, в якому розглядаються процеси утворення і руйнування дисперсних систем, а також їх характерні властивості.

Назва походить від грецького «колл» – клей. Сформувалася як самостійна наука колоїдна хімія відносно недавно. Але з колоїдами людина мала справу з незапам'ятних часів. Біля витоків колоїдної хімії стояв ще Аристотель і

стародавні алхіміки, які залишили рецепти отримання емульсій, тинктур металевого срібла і золота. Стародавні єгиптяни досягли високого мистецтва в приготуванні мазей, порошоків, притирань. Однак, ніхто із древніх не спробував пояснити природу таких систем. І тільки в 1858 році ботанік Негелі ввів перші колоїдно-хімічні терміни. Частинки більші ніж молекули, він назвав «міцелами», а міцелярні розчини – золями.

Офіційно роком становлення колоїдної хімії як самостійної науки вважають 1861 рік, а основоположником – Томаса Грема, який розділив всі речовини за характерними ознаками на 2 класи: кристалоїди і колоїди. Пізніше професор Київського університету Борщов вказав на помилки Грема щодо такої класифікації, тому що немає колоїдів і кристалоїдів, а є колоїдний стан матерії.

Специфічні колоїдно-хімічні методи: мікроскопія, електрофорез, ультрацентрифугування, турбідиметрія, нефелометрія застосовуються при: гранулюванні, таблетуванні, екстракції, фільтрації, приготуванні паст, порошоків, емульсій, суспензій, сорбентів, мазей, аерозолів, тобто лікарських форм, які використовуються в практичній діяльності.

Знання з колоїдної хімії потрібні студентів-медику та фармацевту при вивченні біологічної хімії, мікробіології, гістології, фармакології, фармакотерапії, фармацевтичної, медичної хімії та інших навчальних дисциплін. Велике значення колоїдної хімії для медицини. М'язові і нервові клітини, волокна, гени, віруси, протоплазма, все це – колоїдні утворення. Особливий інтерес представляє розробка моделей клітин, живих мембран, нервових волокон, що діють за законами колоїдної хімії. Життєві процеси дуже складні і неможливо звести їх до закономірностей колоїдної хімії.

Ознаки об'єктів колоїдної хімії

Ознаки колоїдної хімії – гетерогенність і дисперсність.

Гетерогенність або багатофазність – це якісна характеристика об'єктів. Ознака, що вказує на наявність міжфазної поверхні, процеси і явища, які відбуваються в міжфазних шарах.

Дисперсність – це кількісний параметр, який вказує на ступінь подрібненості. Вона визначається розмірами частинок за трьома її вимірами. Частинки можуть бути циліндричної, сферичної, пластинчастої або неправильної форми. Подрібненість визначається розмірами тіла по тій осі, зменшенням розміру по якій вона досягнута. Для простоти беруть або довжину ребра (для циліндричних або пластинчастих частинок), або радіус, якщо частинка є сферичною. Цю величину позначають як «*a*». Величина, зворотна «*a*», називається дисперсністю (*D*): $D = 1 / a$. Ступінь дисперсності золів 10^{-7} – 10^{-9} м. Дисперсність надає нові властивості всієї системи, тому що при

збільшенні дисперсності D зростає питома поверхня « S », що призводить до посилення ролі поверхневих явищ і зміни багатьох кількісних характеристик колоїдної системи.

Багато специфічних властивостей дисперсних систем пояснюються їх величезною питомою поверхнею, завдяки якій фактори, пов'язані з гетерогенністю, набувають великого значення. Питома поверхня – це кількісна міра дисперсності, що чисельно дорівнює відношенню сумарної поверхні « S » до об'єму дисперсної фази « V »: $S_{num}^V = \frac{S}{V}$. Якщо спрощено вважати колоїдні частинки сферичними, то їх питома поверхня може бути розрахована за формулою: $S_{num}^V = 6/d$, де d – діаметр частинки. Беручи в якості найпростішої моделі частку кубічної форми, може бути застосована формула: $S_{num}^V = 6/l$, де l – довжина ребра куба. У загальному випадку для систем, що містять частки довільної форми, питома поверхня визначається: $S_{num}^V = Ka^{-1}$, де K – коефіцієнт, що залежить від їх форми.

Класифікація колоїдних систем

Розміри часток дисперсної фази покладені в основу класифікації дисперсних систем (табл. 9.1).

Таблиця 9.1

Класифікація дисперсних систем за розміром часток

Тип системи	Розміри	Характерні властивості
Грубодисперсна	$>10^{-4}$ м	Часточки дисперсної фази видимі в звичайний мікроскоп.
Мікрогетерогенні	$10^{-4}-10^{-7}$ м	Знаходяться між грубодисперсним і ультрамікрогетерогенним станом.
Ультрамікрогетерогенні (колоїдно-дисперсні)	$10^{-7}-10^{-9}$ м	Часточки проходять через звичайні фільтри, не проходять через ультрафільтри, їх не видно в звичайний мікроскоп.

В колоїдній хімії, як і в будь-якій галузі знань, не може бути одного виду класифікації, що базується на єдиному підході. Різноманіття властивостей дисперсних систем вимагає спільного застосування різних способів класифікації.

Найбільшого поширення набула класифікація, в основу якої покладено агрегатний стан фаз, що утворюють дисперсну систему. Залежно від агрегатного стану всі дисперсні системи можна розділити на 9 типів (табл. 9.2). Скорочено тип записують у вигляді дробу з індексом (перша буква назви стану) дисперсної фази в чисельнику, і з індексом дисперсійного середовища в знаменнику.

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсна фаза	Дисперсне середовище	Позначення системи	Приклади
Газ	Газ	Г/Г	Атмосфера землі.
Рідина	Газ	Р/Г	Туман, хмари, аерозолі рідких ліків.
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил, смог, порошки, аерозолі твердих ліків.
Газ	Рідина	Г/Р	Піни, газові емульсії.
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (молоко, лікувальні емульсії).
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії, ліозолі.
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, пемза, силікагель.
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Перли, капілярні системи, гелі.
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Різнокольорове скло, мінерали, розплави.

За характером дисперсійного середовища розрізняють *гідрозолі*, якщо дисперсійне середовище – вода; *органозолі*, якщо дисперсійне середовище – органічна рідина; *аерозолі* – в газоподібному середовищі. Класифікація по міжфазній взаємодії заснована на процесі, що відбувається між речовинами дисперсної фази і дисперсійного середовища за рахунок міжмолекулярних сил на межі поділу фаз.

Залежно від цього *дисперсні системи можуть бути ліофільними або ліофобними*. Для ліофільних систем характерним є міжмолекулярні взаємодії речовини дисперсної фази з середовищем. Це призводить до утворення сольватних (гідратних, якщо середовищем є вода) оболонки з молекул дисперсійного середовища навколо частинок дисперсної фази. Ліофільні системи оборотні, термодинамічно стійкі і характеризуються мимовільним диспергуванням. В ліофобних системах взаємодія дисперсної фази з дисперсійним середовищем є незначною. Це незворотні системи, в яких не відбувається мимовільного диспергування. Такі системи вимагають спеціальних методів стабілізації і є термодинамічно нестійкими.

Основні методи одержання колоїдних систем і будова міцели

Золі займають проміжне положення між істинними розчинами і грубодисперсними системами. Тому отримати їх можна двома шляхами:

об'єднанням молекул або іонів в агрегати колоїдних розмірів, або подрібненням грубодисперсних систем до колоїдного стану. Відповідно до цього існують конденсаційні і диспергаційні методи одержання дисперсних систем.

Так як колоїдні розчини гетерогенні, то для отримання стійких систем, обов'язковим є наявність стабілізатора.

В основі конденсаційних методів лежать процеси виникнення нової фази шляхом об'єднання молекул, іонів або атомів в гомогенному середовищі. Такі методи розділяють на фізичні і хімічні.

Методи фізичної конденсації

1. Метод конденсації з пари:

а) заснований на конденсації парів у вакуумі на поверхні судин, охолоджених повітрям;

б) пари речовини розпилюють у рідину у вольтовій дузі;

в) високочастотне розпилення дисперсної фази в дисперсійне середовище.

2. Метод заміни розчинника:

Метод полягає в зміні складу середовища. Розчинена речовина, опинившись в іншому середовищі (в якому вона не розчиняється), конденсується з утворенням частинок дисперсної фази. Пересичення призводить до агрегування молекул з утворенням частинок дисперсної фази.

Методом заміни розчинника отримують золі каніфолі, сірки, фосфору, миш'яку, ацетилцелюлози. Стабілізатором в обох методах є оксиди металів.

Методи хімічної конденсації

Засновані на проведенні в розчині хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням нерозчинних або важкорозчинних речовин.

При хімічній конденсації нова фаза виникає за рахунок утворення осаду в результаті реакцій: відновлення, окиснення, гідролізу, розкладання, подвійного обміну.

Якщо брати еквімолекулярні кількості вихідних речовин, то отримаємо осад. Для отримання золю обов'язкова присутність стабілізатора. Стабілізатором може бути одна з реагуючих речовин, взята в надлишку, або третя речовина, до складу якої входить іон ізоморфний іону осаду.

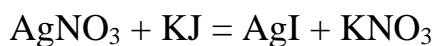
Згідно міцелярної теорії будови колоїдних розчинів золь складається з міцел й інтерміцелярної рідини.

Міцела – це структурна колоїдна частка дисперсної фази.

Інтерміцелярна рідина – це дисперсійне середовище: розчини електролітів, неелектролітів, поверхнево-активних речовин (ПАР), які стабілізують систему і розділяють міцели.

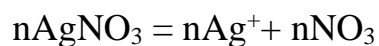
Схему будови і складу міцели розглянемо на прикладі реакцій:

1. Подвійного обміну, які дозволяють отримувати золі важкорозчинних сполук:



Необхідно обрати стабілізатор. Якщо візьмемо одну з реагуючих речовин, наприклад, AgNO_3 в надлишку, то вона буде виконувати роль стабілізатора.

Стабілізатор AgNO_3 дисоціює:

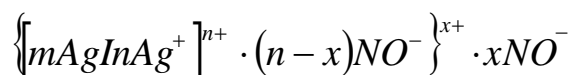


Коефіцієнт «n» показує надлишок. Скільки молекул йодиду калію утворило осад (мікрокристали) теж невідомо, тому застосовуємо коефіцієнт «m».

Кристали осаду, що утворилися в результаті реакції, завжди будуть зародком або агрегатом, що складає основу міцели. За правилом Панета-Фаянса, якщо в розчині присутні іони, що входять до складу осаду, то вони будуть добудовувати його кристалічну решітку. За рахунок вибіркової адсорбції іонів Ag^+ на поверхні кристалів AgNO_3 , поверхня отримає позитивний заряд. Іон стабілізатора, який добудовує кристалічну структуру осаду, називається потенціалвизначаючим іоном (ПВІ). Агрегат разом з ПВІ називають *ядром*. Ядро має заряд, рівний заряду ПВІ. Утворення подвійного шару іонів призводить до виникнення поверхневого або електротермодинамічного потенціалу (E). Знак E-потенціалу збігається зі знаком ПВІ і його величина залежить від числа зарядів на поверхні частинок. Під дією електростатичних сил до ядра будуть притягуватися протилежно заряджені іони NO_3^- , які називають *протиіонами*. Їх електростатично притягнеться не «n», а менша кількість, тому що в розчині завжди є дифузія, яка прагне розподілити іони рівномірно по всьому об'єму розчину і заважає іонам концентруватися на осаді. На скільки менше протиіонів ми не знаємо, тому пишемо (n – x). Ядро і протиіони разом утворюють *гранулу*. Заряд гранули визначимо як: $n - (n - x) = n - n + x = + x$. Загальний заряд гранули складе + x. Але в розчині ніщо не зникає. Тому ті – «x» іонів, які не ввійшли в гранулу дифузно розташуються в рідкій фазі. Ці іони називають дифузним шаром. Гранула і дифузний шар утворюють міцелу. Міцели є електронейтральними. Їх загальний заряд дорівнює нулю.

На межі між щільною гранулою і дифузним шаром виникає потенціал ковзання або електростатичний – ξ потенціал.

Структуру міцели можна записати:

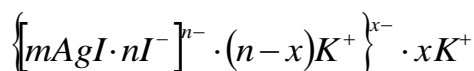


Товщина дифузного шару залежить від іонної сили розчину, чим вона більша, тим менше товщина шару.

Змінимо умови дослідів:

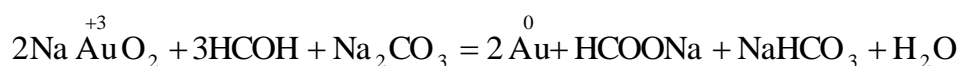
Тепер для тієї ж реакції візьмемо в надлишку KJ. Це спричинить за собою зміну знаку заряду гранули і дасть іншу будову міцели, зміниться її склад та властивості.

Стабілізатор дисоціює: $nKI = nK^+ + nI^-$. Тоді міцела матиме будову:

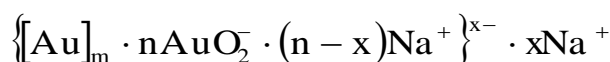


2. Реакції відновлення – отримують золі благородних металів:

Червоний золь золота – реакція відновлення солі золота (аурату натрію $NaAuO_2$) формальдегідом ($HCOH$):

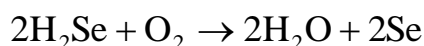
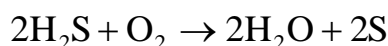


Утворюються мікрокристали золота, на які адсорбуються іони – потенціалутворюючі іони та протиіони. Будову міцели можна представити схемою:

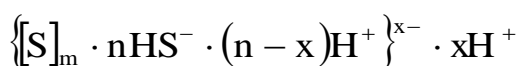


гранула має негативний заряд x^- .

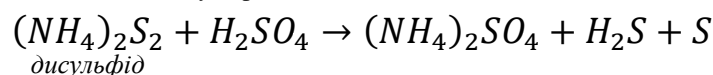
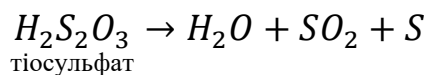
3. Реакції окислення – отримують золі сірки і селену:



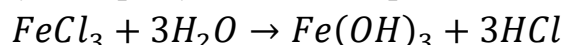
Будову золю сірки можна представити схемою:



4. Реакції розкладу – отримання золю сірки розкладанням тіосульфатів і дисульфідів:

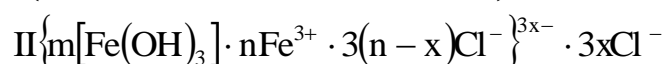
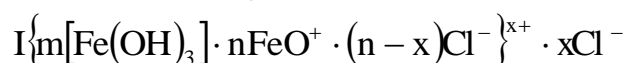


5. Реакції гідролізу – отримують золі гідроксидів важких металів:



Ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури і зі збільшенням розведення.

Золь може мати такі схеми будови:



За допомогою гідролізу можуть бути отримані золі кремнієвої, вольфрамової, титанової та інших кислот, нерозчинних у воді.

Методи диспергування

Диспергування – тонке подрібнення твердих матеріалів або рідин і розподіл їх часток в рідкому або газоподібному середовищі. В результаті утворюються золі, порошки, суспензії, аерозолі, емульсії. У міру диспергування питома поверхня зростає обернено пропорційно лінійним розмірам. При цьому збільшується і частка молекул, що знаходяться на межі поділу фаз. Поверхневі молекули володіють надлишком вільної енергії, накопиченої за рахунок здійснення над системою роботи щодо розриву зв'язків в процесі диспергування. Для таких систем характерні мимовільні процеси, тому, з метою запобігання злиття, укрупнення частинок і їх осадження, необхідно вводити стабілізатори.

Механічне диспергування. Для отримання колоїдних розчинів за цим методом, проводиться розтирання і подрібнення твердих тіл в спеціальних машинах – колоїдних млинах.

Сучасні колоїдні млини представлені на рис. 9.1.



Рис. 9.1 Сучасні колоїдні млини

В основу дії машин-подрібнювачів покладені принципи роздавлювання, розколювання, стирання, удару – процес ведуть зазвичай в присутності ПАР.

Метод електричного розпилення: через якусь дисперсійне середовище (наприклад, воду) пропускають електричний струм між електродами, виготовленими з матеріалу, колоїдний розчин якого хочуть отримати – один електрод розпорошується. Отримують колоїдні розчини золота, срібла, платини та інших металів.

Ультразвукове розпилення: ультразвукові хвилі з частотою від 20 тисяч до 1 млн. коливань на секунду отримують за допомогою п'єзоелектричних осциляторів.

Суспензія грубодисперсної речовини, що підлягає подрібненню, під дією ультразвукових хвиль переходить до колоїдного стану. Так отримують колоїдні розчини смол, гіпсу, графіту, металів, барвників, крохмалю.

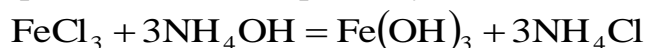
Хоча методи диспергування все більш удосконалюються, проте для отримання максимальної дисперсності $10^{-7} - 10^{-9}$ м придатні тільки методи конденсації. У той же час, диспергаційні методи мають більш важливе практичне значення.

Електрогідралічний удар – новий спосіб отримання дисперсних систем, забезпечує високу ступінь дисперсності при мінімальних затратах часу. Електрогідралічні технології – результат фундаментальних і прикладних досліджень, конструкторських розробок і досвідчено–промислових перевірок обладнання, проведених Інститутом імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв).

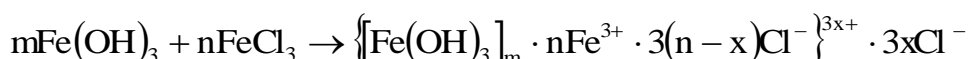
Метод пептизації

Пептизація – це перехід осаду в золь шляхом обробки останнього пептизаторами – розчинами електролітів, ПАВ або розчинником. При пептизації не відбувається змін ступеня дисперсності часточок. Результатом пептизації є розподіл часток по всьому об’єму дисперсійного середовища.

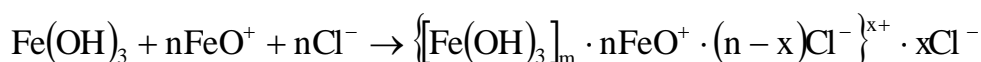
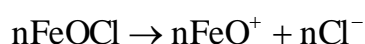
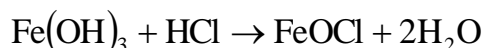
На прикладі отримання золю гідроксиду заліза:



Для безпосередньої пептизації діємо розчином FeCl_3 . Іони заліза, адсорбуючись на поверхні часток, надають їм позитивний заряд, однойменно заряджені частки відштовхуються і переходять із осаду в розчин. Міцела буде мати таку будову:



Для безпосередньої пептизації необхідна дія розбавленої соляної кислоти. Частина молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаємодіє з HCl і утворює хлорокислоту заліза. Іони пептизатору FeO^+ , адсорбуючись на поверхні часток осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, переводять його в колоїдний стан:



В багатьох випадках процес пептизації має змішаний характер. На пептизацію впливають: структура осаду, час його отримання, концентрація пептизатору, механічна взаємодія, температура.

Тільки лише утворені осадні є сильно гідратованими, отже легко пептизуються. Процеси «старіння» осаду негативно впливають на його здатність до пептизації. З підвищенням температури швидкість пептизації зростає.

Очищення золів

Золі, отримані наведеними вище методами, зазвичай містять ряд домішок (вихідні речовини або побічні продукти). Всі ці речовини змінюють властивості колоїдних систем і тому повинні бути видалені.

Очищення засноване на різниці в розмірах часток домішок і золів.

Основні методи очищення – це діаліз, електродіаліз, вивідіаліз і електроультрафільтрація.

Діаліз – процес очищення (відділення) колоїдних розчинів, заснований на властивості напівпроникної мембрани пропускати домішки іонів і молекул малих розмірів та затримувати колоїдні частинки.

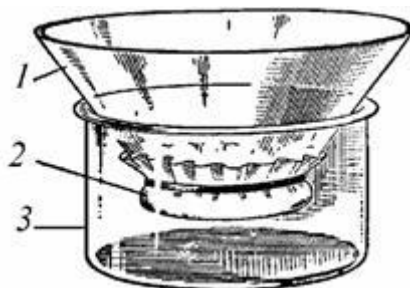


Рис. 9.2 Схема діалізаторів: 1 – очищувальний розчин, 2 – розчинник (вода), 3 – мембрана

Безперервно або періодично змінюючи розчинник в діалізаторі, досягають повного очищення колоїдного розчину. Недолік простого діалізатора – велика тривалість процесу очищення (іноді тижні, місяці).

Електродіаліз – це процес діалізу, прискорений шляхом застосування електричного струму (в розчинник вводяться електроди).

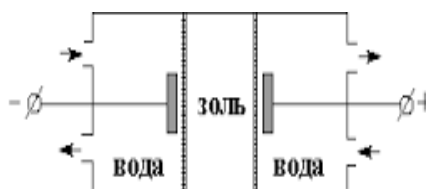


Рис. 9.3 Схема електродіалізатора

Під дією електричного поля відбувається перенесення катіонів із середньої камери в катодну камеру, а аніонів – в анодний простір. Видаляються навіть сліди електролітів, що звичайним діалізом не досягається. Час очищення значно скорочується до годин або хвилин.

Електродіаліз знаходить промислове застосування: цим методом видаляють солі з молочної сироватки. Очищена від солей сироватка містить велику кількість лактози та білків і використовується для отримання продуктів дієтичного харчування.

Сутність компенсаційного діалізу в тому, що рідина в діалізаторі омивається не чистим розчинником, а розчином низькомолекулярних речовин тієї концентрації, яку необхідно зберегти в колоїдному розчині. Цей метод використовується для визначення наявності в крові глюкози і сечовини у вільному стані.

Вівідіаліз – це витяг низькомолекулярних речовин з біологічних рідин з метою очищення або аналізу, використовуючи замість розчинника фізіологічний розчин або розчини низькомолекулярних речовин різної концентрації.

На принципі вівідіалізу працює апарат «штучна нирка», який широко застосовується при нирковій недостатності, отруєннях та опіках. Очищення крові проводять протягом 3-4-х годин.

Ультрафільтрація – це фільтрування колоїдних розчинів через напівпроникну мембрану під тиском або у вакуумі. При цьому колоїдні частинки залишаються на фільтрі (мембрані), а фільтрат, що містить низькомолекулярні речовини, переходить в розчинник.

Для прискорення, ультрафільтрацію проводять під тиском (іноді у вакуумі). Спосіб ультрафільтрації використовується для концентрування золів шляхом відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища.

Електроультрафільтрація – це ультрафільтрація в електричному полі.

Найбільш ефективним для очищення колоїдних систем є поєднання ультрафільтрації з електродіалізом.

Корпускулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Корпускулярно-кінетичними властивостями дисперсних систем є: броунівський рух, дифузія, осмос, седиментація.

Броунівський рух – хаотичний, тепловий корпускулярно-кінетичний рух частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

При зіткненні частинок відбувається обмін енергією і в результаті встановлюється середня кінетична енергія, однакова для всіх частинок. Молекули (наприклад, газу) рухаються зі швидкістю сотні метрів в секунду, колоїдні частинки розміром 3-5 мкм – частки міліметрів в секунду, що обумовлено їх великими розмірами. Траєкторія руху частинки являє ламану лінію невизначеної конфігурації, що пояснюється зіткненнями. Траєкторія руху частинок, зафіксована за допомогою мікрозйомки представлена на рис. 9.4.

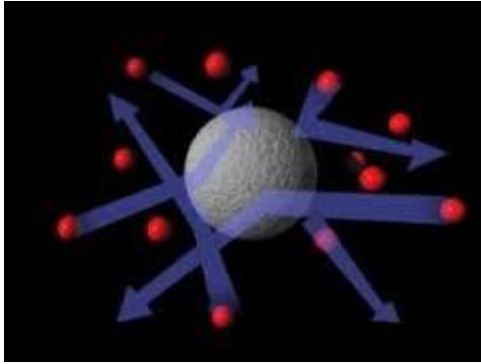


Рис. 9.4 Схема переміщення частки при тепловому русі

Шлях частки визначити неможливо, тому ввели поняття про повний загальний середній зсув Δ_i . Середня квадратична величина всіх зсувів без урахування напрямку руху дорівнює:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}$$

де: n – число зсувів (число відрізків ламаної лінії); Δ_i – окремі проєкції зміщення частинки на вісь x .

Елементарні дослідження броунівського руху проводилися Зігмонді, Перреном та Сведбергом, а теорія цього руху була розвинена Ейнштейном і Смолуховським.

Рівняння Ейнштейна-Смолуховського для середньо-квадратичного зміщення частинки за час t при броунівському русі має вигляд:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \cdot t$$

де: R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; η – в'язкість середовища; r – радіус зважених частин; N_A – стала Авогадро; t – час.

Відповідно до рівняння – чим більшою є частка, тим меншою є величина її зміщення.

Крім поступального руху частинки мають також і обертальний рух. Для обертального броунівського руху частинок сферичної форми середнє квадратичне значення кута обертання (кута повороту) складе:

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{RT}{4\pi \cdot \eta \cdot r^3 \cdot N_A} \cdot t$$

Теорія Ейнштейна отримала численні та незаперечні докази. Наприклад, Перрен досліджуючи в золі поступальний і обертальний рух частинок при відомих значеннях T і η обчислив постійну Авогадро $N_A = 6,5 \cdot 10^{23}$.

Теорія теплового руху виявилася першою кількісною теорією в колоїдній хімії.

Дифузія – мимовільний процес вирівнювання концентрації частинок по всьому об'єму розчину або газу за рахунок градієнта концентрацій під впливом теплового (або броунівського) руху (рис. 9.5).

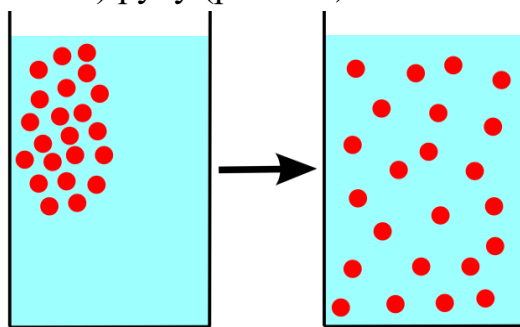


Рис. 9.5 Приклад дифузії

Ейнштейн, вивчаючи броунівський рух, встановив зв'язок коефіцієнта дифузії – D із середнім зсувом:

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot t$$

Ейнштейн показав, що коефіцієнт дифузії D пов'язаний з розмірами частинок, що дифундують рівнянням:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}$$

де: r – радіус частинок дисперсної фази.

Рівняння Ейнштейна для коефіцієнта дифузії є одним з основних в колоїдній хімії: за його допомогою можна обчислити розмір частинок золів і молекулярну масу полімеру. Для цього потрібно експериментально визначити коефіцієнт дифузії. При цьому вимірюють швидкість зміни концентрації в шарах розчину (концентрацію визначають найчастіше оптичними методами – показник заломлення, оптична щільність розчину). Розмірність D – m^2/s .

Фізичний сенс коефіцієнта дифузії – коефіцієнт дорівнює масі речовини, що продифундувала в одиницю часу через одиницю площі при градієнті концентрації який дорівнює одиниці.

На відміну від броунівського руху, дифузія є спрямованим процесом (від більшої концентрації до меншої), процес припиняється, коли концентрації вирівнюються. При дифузії ентропія процесу зростає.

Осмотичні властивості колоїдних розчинів

Осмотичний тиск в колоїдних системах становить дуже малу величину, важко відтворену в дослідах. Концентрації золів зазвичай складають не більше 1%. Виходячи з того, що колоїдні частинки за розмірами значно більші ніж молекули, то число частинок – окремих кінетичних одиниць – невелике і осмотичний тиск також невеликий.

Осмотичний тиск в колоїдних системах зменшується обернено пропорційно кубу радіуса частинок:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

де: π_1, π_2 – осмотичний тиск в золях однієї й тієї ж речовини з різною дисперсністю частинок.

Для золів закон Вант-Гоффа ($\pi = CRT$) записують через часткову концентрацію « ν »: $\nu = CN_a$, тоді $\pi = \nu RT / N_a$. Осмотичний тиск золю пропорційний частковій концентрації і не залежить від природи і маси частинок. Якщо концентрація різних золів однакова, то однаковий і їх осмотичний тиск.

Найменше порушення агрегатної стійкості колоїдної системи викликає різке зниження осмотичного тиску. Визначення осмотичного тиску проводять за допомогою осмометрів (рис. 9.6). Типи осмометрів наведені на рис. 9.7.



Рис. 9.6 Схема осмометра: 1 – вода; 2 – розчин; 3 – напівпроникна мембрана



Рис. 9.7 Типи осмометрів

Седиментація в дисперсних системах.

Седиментацією (від лат. *Sedimentum* – осад) називають процес осадження часток дисперсної фази в рідкому або газоподібному середовищі під дією сили тяжіння.

Тепловий рух часток рівномірний у всіх напрямках, а гравітація – завжди спрямована вниз. Два потоки – дифузний і гравітаційний спрямовані назустріч один одному. Для золів швидкість дифузійного потоку значно більше седиментаційного, тому седиментація є меншою.

Для грубодисперсних систем швидкість седиментаційного потоку у багато разів перевищує швидкість дифузійного потоку. Седиментація протікає з прискоренням.

Швидкість осадження часток підпорядковується закону Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

де: ρ і ρ_0 – щільність часток і середовища; η – в'язкість середовища; r – радіус; g – прискорення сили тяжіння.

Якщо різниця $(\rho - \rho_0)$ має знак мінус, частинки легше середовища і спливають. Спливання частинок (наприклад, крапель в емульсіях) носить назву зворотної седиментації.

Вимірявши швидкість осідання можна обчислити радіус часток (седиментаційний аналіз):

$$r = K \cdot \sqrt{v},$$

де:

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Здатність до седиментації часто виражають через константу седиментації S_{sed} :

$$S_{sed} = \frac{v}{g}$$

де: v – швидкість осідання; g – прискорення вільного падіння. Одиниця виміру S_{sed} – сведберг ($1\text{Сб} = 10^{-13}\text{с}$).

Величина, що є зворотною константі седиментації є мірою кінетичної стійкості системи:

$$\frac{1}{S_{sed}} = \frac{g}{v}$$

Спочатку осідають більші частки, потім – дрібніші, при цьому частки укладаються шарами.

Осіданню перешкоджає броунівський рух і дифузія.

Сталий стан називають седиментаційно – дифузійною рівновагою.

Для проведення седиментаційного аналізу (рис. 9.8) кінетично стійких систем (золів, розчинів ВМС) з метою визначення розмірів і маси їх часток недостатньо сили земного тяжіння.



Рис. 9.8 Прилад для визначення седиментації

Сведберг запропонував спеціальні центрифуги з великим числом обертів які названі ультрацентрифугами.

Сучасні ультрацентрифуги дають можливість отримати відцентрову силу, що перевищує прискорення сили тяжіння в 10^5 разів.

Сучасна ультрацентрифуга – складний апарат, центральна частина якого ротор (з частотою обертання 20–60000 об / хв і вище), з найтоншим регулюванням температури і оптичною системою контролю за процесом осадження.

Швидкість седиментації частинок при центрифугуванні розраховують за рівнянням Стокса:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

Замінюючи в ньому g на $\omega^2 x$:

$$v = \frac{2\omega^2 \cdot x \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}$$

де: ω – кутова швидкість обертання ротора; x – відстань від частки до осі обертання.

Ультрацентрифуги (рис. 9.9) використовуються для вивчення колоїдних систем: визначають розміри, форми часток, а також препаративний поділ та виділення фракцій з різними властивостями (в тому числі вірусів, білків, нуклеїнових кислот).



Рис. 9.9 Сучасні ультрацентрифуги

Загальна конструктивна ознака центрифуг – горизонтальне розташування осі ротора, вал якого обертається. Привід центрифуги здійснюється від електродвигуна. На передній кришці центрифуги змонтований механізм зрізу осаду, розвантажувальний бункер.

Особливості оптичних властивостей колоїдних систем

Дисперсні системи характеризуються особливими оптичними властивостями, які обумовлені їх дисперсністю і гетерогенністю.

Великий внесок у вивчення оптичної специфіки колоїдів внесли Фарадей, Тіндаль, Релей.

Оптичні – це найпоширеніші методи дослідження в колоїдній хімії. Вони дозволяють визначати будову, склад і структуру фаз, природу сил взаємодії, профіль поверхні, товщину шарів дисперсних систем. До традиційних оптичних методів відносяться: спектроскопія, мас-спектрометрія, світлова та електронна мікроскопія, електронографія, рентгенографія. Специфічні колоїдно-оптичні методи – це нефелометрія, турбідиметрія і ультрамікроскопія.

Проходження світла через дисперсну систему супроводжується такими явищами як заломлення, поглинання, відбиття і розсіювання.

Ці явища залежать від співвідношення довжини хвилі падаючого світла і розміру r часток колоїдної системи.

У грубодисперсних системах $r > \lambda$ і світло відбивається від поверхні. Відображення проявляється в каламутності систем (спостерігається в прямому і бічному освітленні). У високодисперсних золях r є співмірним з λ , отже спостерігається світлорозсіювання.

Явище розсіювання світла. Особливістю всіх золів є їх здатність до світлорозсіювання. Це найбільш характерна оптична властивість для колоїдних систем.

Світло розсіюється у всіх напрямках і проявляється у вигляді матового світіння – опалесценції. При дослідженні золю золота, Фарадей спостерігав явище, яке описав Тіндаль. У звичайному світлі, золі є прозорими і нагадують справжні розчини. Тіндаль виявив, що при освітленні колоїдного розчину яскравим світловим пучком шлях його видно при спостереженні збоку у вигляді світлового конуса, названого конусом Тіндаля (рис. 9.10, права склянка).



Рис. 9.10 Спостереження конуса Тіндаля

Це явище названо – **опалесценцією** (від опала: молочно-блакитний колір) – матове світіння, найчастіше блакитного відтінку (рис. 9.11).

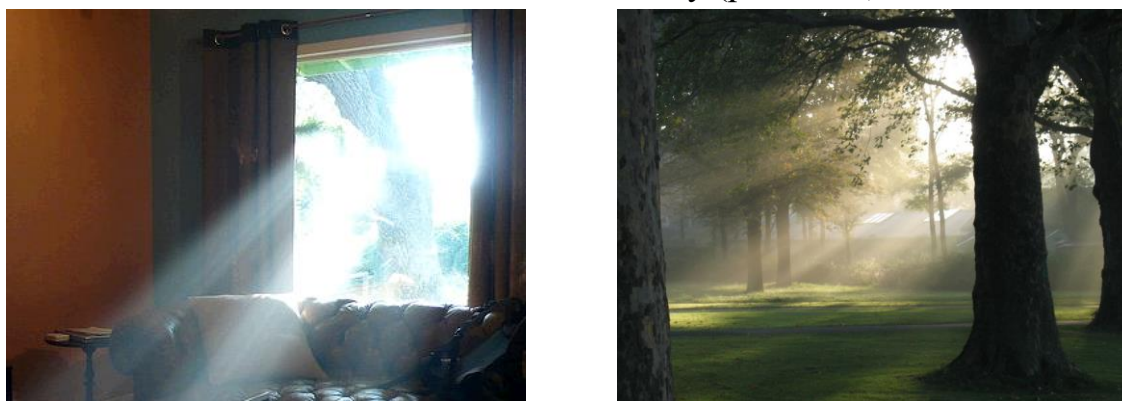


Рис. 9.11 Опалесценція

Опалесценцію слід відрізняти від флуоресценції – світіння справжніх молекулярних розчинів деяких барвників в світлі, що проходить. Причинами флуоресценції є внутрішньо молекулярне збудження.

Ступінь дисперсності золів порівняний з довжинами хвиль видимої частини спектру, тому абсолютно всі золі, незалежно від складу і будови, за будь-яких концентрацій розсіюють світло.

Теорія світлорозсіювання була розроблена Релеєм для сферичних, таких, що не проводять електричний струм частинок (розбавлених систем). Інтенсивність розсіювання світла обернено пропорційна четвертому ступеню довжини хвилі падаючого світла і може бути розрахована за рівнянням:

$$I_p = 24 \cdot I_0 \cdot \pi^3 \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

де: I_p – інтенсивність розсіяного світла; I_0 – інтенсивність падаючого світла; n_1 і n_2 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища; ν – концентрація часток (число часток в одиниці об'єму); V – об'єм окремої частки; λ – довжина хвилі падаючого світла.

З рівняння Релея можна зробити висновки:

1. При рівних показниках заломлення середовища і частки ($n_1 = n_2$) інтенсивність розсіяного світла дорівнює нулю – розсіювання світла відсутнє. Це математично доводить причину відсутності світлорозсіювання в істинних розчинах.

2. Чим меншою є довжина хвилі падаючого світла (λ) тим більше світлорозсіювання. Якщо на частку падає біле світло, то найбільш розсіюються сині і фіолетові компоненти (в світлі розчин забарвлений в червоний колір, при бічному освітленні – в блакитний). Дисперсні системи прозорі по відношенню до довгохвильової області спектра (червоний, помаранчевий, жовтий). По відношенню до короткохвильової частини спектра (фіолетовий, зелений, синій) – непрозорі. Інтенсивність розсіяного світла завжди менше інтенсивності падаючого світла. Це пояснюється поглинанням або абсорбцією світла середовищем. Ступінь дисперсності золю визначає його колір. Золі однієї і тієї ж речовини, наприклад, золота при високому ступені дисперсності поглинають синю частину спектру і пропускають червону – пофарбовані в червоний колір. Зі зменшенням дисперсності (збільшенні розмірів часток) золь золота набуває синього забарвлення. Білі золі не поглинають світло.

Для багатьох розчинів спектри поглинання є специфічною якісною характеристикою, тому що вказують на наявність і природу певних атомних груп.

3. Максимальне світорозсіювання відбувається в системах з розміром частинок $r < (2-4) \cdot 10^{-8}$ м, що відповідає колоїдній дисперсності. При збільшенні часток до розміру, що перевищує довжину хвилі – відбувається відбиття світла. Зникає опалесценція, з'являється каламутність. Та область розмірів часток, де інтенсивність розсіяного світла є максимальною називається релеевською областю.

4. Рівняння Релея дозволяє:

- якщо відомий радіус (r) і об'єм (V) частки, визначити концентрацію;
- якщо відома концентрація (ν), визначити радіус (r) і об'єм (V) частки.

Залежність інтенсивності розсіяного світла від концентрації дисперсних часток і їх розмірів використовується в дослідницькій і лабораторній практиці.

Метод хімічного аналізу, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою називається **нефелометрія**.

Теоретична основа методу – рівняння Релея. Для двох золів однакової природи з частками однакової форми і розміру, співвідношення інтенсивностей розсіяного світла, дорівнює співвідношенню концентрацій часток дисперсної фази. Якщо концентрації є рівними, то співвідношення інтенсивності розсіяного світла, дорівнює співвідношенню об'ємів частинок або кубів їх діаметрів $I_{p1}/I_{p2} = \nu_1/\nu_2 = V_1/V_2 = d_1^3/d_2^3$. Беручи один із золів за стандартний, визначають розмір часток або концентрацію золю.

Наближено відношення інтенсивностей розсіяного і падаючого світла виражає каламутність золю: $J = I_p/I_0$.

Турбідиметрія – це метод, заснований на вимірюванні каламутності дисперсних систем.

Для розчинів з розмірами частинок менше $0,1\lambda$ можна, знаючи каламутність, визначити оптичну щільність за формулою: $D = J l$, де l – це товщина шару.

Для спостереження колоїдних частинок звичайні мікроскопи не підходять. Зігмонді, спільно з Зідентоффом створили спеціальний метод дослідження – ультрамікроскопію. В **ультрамікроскопії** колоїдні розчини освітлюються збоку, частки дисперсної фази спостерігають у вигляді світлих крапок на темному фоні. За характером світіння можна визначати форму частинок дисперсної системи. Якщо світіння матове, рівне, то частинки сферичної форми. Паличкоподібні або пластинчасті частинки дають мерехтливе світіння. Ультрамікроскопія дозволяє визначати розмір часток і спостерігати їх рух.

Електричний заряд і електрокінетичні властивості дисперсних систем

Існування подвійного електричного шару (ПЕШ) іонів і стрибка потенціалу на межі поділу двох фаз відіграє важливу, а іноді – основну роль у багатьох явищах важливих для теорії і практики. До них відносяться: електродні процеси, електрокапілярні і електрокінетичні явища, явища пов'язані з електростатичною взаємодією колоїдних частинок, що в значній мірі визначають стійкість дисперсної системи. Всі ці явища, засновані на властивостях ПЕШ, називаються **електроповерхневими**.

За сучасними уявленнями (теорія Штерна) будова ПЕШ представляється в такий спосіб: іони входять до складу твердої фази, утворюють внутрішню обкладку подвійного шару; іони протилежного знаку, тобто протиіони утворюють зовнішню обкладку, при цьому частина протиіонів знаходиться в безпосередньому контакті з іонами твердої фази, утворюючи щільний шар (шар Гельмгольца, адсорбційний шар), інша частина протиіонів становить дифузний шар (шар Гуї-Чепмена).

Система в цілому завжди є електронейтральною, тобто число зарядів внутрішньої обкладки має дорівнювати числу зарядів протиіонів (щільний шар + надлишок в дифузному шарі).

В межах ПЕШ діє електричне поле, інтенсивність якого характеризується значенням потенціалу. Зміна потенціалу в ПЕШ в залежності від відстані наведена на рис. 9.12.

При цьому падіння потенціалу в межах щільного шару (шару Гельмгольца) відбувається лінійно, а в дифузному шарі (Гуї-Чепмена) – по експоненту.

В даний час вчення про ПЕШ продовжує розвиватися, тому що воно має велике значення для розуміння і вдосконалення таких практично важливих процесів як коагуляція колоїдів, флотація, іонний обмін.

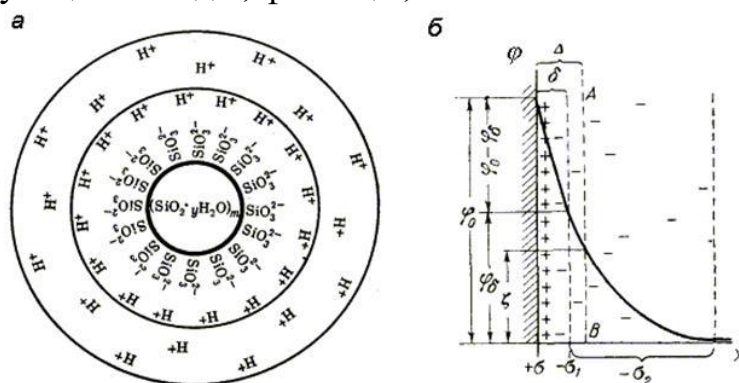


Рис. 9.12 Схема будови подвійного електричного шару та зміна потенціалу

Утворення подвійного шару іонів призводить до появи електричних потенціалів на межі твердої й рідкої фаз.

На твердій поверхні виникає заряд, що називається Е–потенціалом.

Знак Е – потенціалу збігається зі знаком заряду потенціалутворюючих іонів.

Е-потенціал можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$E = (RT/FZ) \ln \alpha_0/\alpha_p$$

де: E – електричний потенціал на поверхні; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; Z – заряд потенціалутворюючих іонів; F – стала Фарадея ($N_A \cdot e$); α_0 і α_p – активність іонів на поверхні і в розчині.

Е-потенціал дорівнює роботі перенесення одиничного (елементарного) заряду з об'єму розчину на поверхню твердої фази. Потенціал на поверхні Е називається термодинамічним потенціалом.

Електрокінетичний потенціал

Для характеристики електричних властивостей поверхні використовують ζ -потенціал – потенціал межі ковзання фаз, який визначається експериментально різними методами: метод потенціалу протікання, електрофоретичний метод. ζ -потенціал за знаком збігається з ϕ -потенціалом.

Потенціал межі ковзання нижче ніж потенціал на поверхні, проте величина ζ -потенціалу широко використовується для характеристики властивостей поверхні при розгляді адсорбції, адгезії, агрегатної стійкості дисперсних систем та інших важливих процесів.

Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал. Значення електрокінетичного потенціалу залежить від числа що не компенсується на поверхні ковзання зарядів адсорбційного шару, тобто від числа іонів в дифузному шарі.

Товщина подвійного електричного шару та значення електрокінетичного потенціалу залежать від концентрації електроліту в розчині.

Зміна товщини ПЕШ при додаванні електроліту до розчину пояснюється тим, що при цьому в розчині змінюються співвідношення між впливом електростатичного тяжіння і дифузії, що визначає розподіл іонів у зовнішній обкладці подвійного шару.

Катіони надають тим більшу знижуючу дію (при негативному знаку заряду поверхні), чим вище їх валентність. Таку дію можна пояснити тим, що зі збільшенням заряду іона зростає сила електростатичного тяжіння його до поверхні та іони більшої валентності можуть ближче підійти до поверхні, викликаючи тим самим сильніше стиснення дифузного шару і, відповідно, зниження ζ -потенціалу.

Багатовалентні іони можуть не тільки зменшити величину електрокінетичного потенціалу, а й змінити його знак, тобто призвести до перезарядки поверхні. Це пояснюється їх високою специфічною адсорбційною здатністю: сильно електростатично притягаючись до поверхні, багатовалентні катіони нейтралізують її заряд. Подальша надеквівалентна адсорбція катіонів поверхнею призводить до появи надмірного позитивного заряду на поверхні поділу, який знову буде компенсуватися негативними протиіонами. Внаслідок цього на поверхні виникне новий подвійний електричний шар з позитивною внутрішньою обкладкою і негативним шаром протиіонів.

Чотиривалентні метали, наприклад цирконій, забезпечують вже в незначній кількості різке зниження електрокінетичного потенціалу, мінімальне збільшення концентрації металу приводить до перезарядки поверхні і збільшення значень ζ -потенціалу.

Електрокінетичні властивості дисперсних систем

Електрокінетичні явища засновані на взаємодії між електричними і кінетичними властивостями дисперсних систем. До них відносять: електрофорез, електроосмос, потенціал течії і потенціал седиментації.

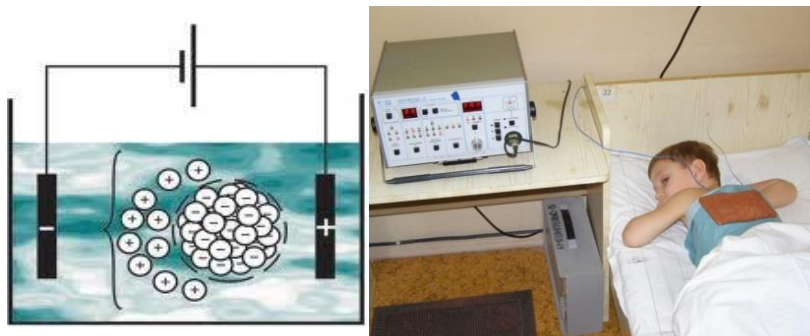


Рис. 9.13 Схема електрофорезу і його практичне застосування в медицині

Електрофорез виникає при дії на колоїдну систему зовнішнього електричного поля. Електрокінетичні явища, які виникають при механічному переміщенні фаз відносно один одного були відкриті пізніше. Квінке відкрив потенціал течії, а Дорн виявив потенціал седиментації.

У міцелі на межі гранули та дифузного шару виникає електрокінетичний або ζ -потенціал за рахунок ковзання гранули щодо дифузного шару, незалежно від причини, що його викликала.

Спостерігається розрив подвійного електричного шару (ПЕШ) по площині ковзання і частка отримує заряд, відповідний ζ -потенціалу. На величину ζ -потенціалу впливає швидкість руху фаз, в'язкість, природа фаз і величина рН. Зменшувати ζ -потенціал можна зниженням шару іонів,

температури, зменшенням діелектричної проникності, введенням індиферентного електроліту, введенням органічних речовин.

Явище переміщення частинок дисперсної фази в електричному полі називається **електрофорезом** (катафорезом).

Під дією прикладеного електричного поля протіони дифузного шару зміщуються в напрямку електрода, що має протилежний знак. У гранулах виникає некомпенсований заряд, який змушує її рухатися в бік протилежно зарядженого електрода, тобто в напрямку, протилежному руху дифузного шару. Швидкість електрофорезу визначається швидкістю руху дисперсної фази. Електрофоретична рухливість позначається $U_{e.ф.}$ і може бути обчислена за рівнянням:

$$U_{e.ф.} = Sl / tE$$

де: S – шлях, пройдений межею, l – відстань між електродами, t – час електрофорезу, E – прикладена напруга.

Тоді величина ζ – потенціалу, відповідно до рівняння Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \eta U_{e.ф.} / \epsilon \epsilon_0$$

де: η – в'язкість, ϵ і ϵ_0 – діелектрична проникність дисперсійного середовища та електрична стала ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-1}$), $U_{e.о.}$ – електро-осмотична рухливість.

Експериментальні та розрахункові значення електрофоретичної рухливості не збігаються, що пояснюється двома причинами: електрофоретичним гальмуванням і релаксаційним ефектом. Руху гранули чинить опір зворотний потік протіонів, що уповільнює швидкість руху гранули. Гюккель показав, що електрофоретичне гальмування залежить від розміру гранули і товщини дифузного шару. Він ввів у рівняння для електрофоретичної рухливості поправку – множник $2/3$. Тоді рівняння прийняло вид:

$$U_{e.ф.} = 2/3(Sl/tE)$$

Релаксаційний ефект проявляється в порушенні симетрії дифузного шару навколо гранули при русі фаз в протилежні сторони. Виникає внутрішній диполь, який спрямований проти зовнішнього поля. Для відновлення рівноважного стану потрібен час. Це час релаксації. Він досить великий, тому експериментально отримана електрофоретична рухливість менша, ніж теоретична.

Електрофорез застосовують в медицині як один з методів введення лікарських препаратів в організм людини, а також при дослідженні білків з

метою діагнозу захворювання. У Державній фармакопеї передбачено встановлення ступеня чистоти вітамінів, антибіотиків та інших фармацевтичних препаратів по електрофоретичній однорідності.

Спрямоване переміщення дисперсного середовища в пористих тілах під дією електричного поля називається **електроосмосом** (рис. 9.14).

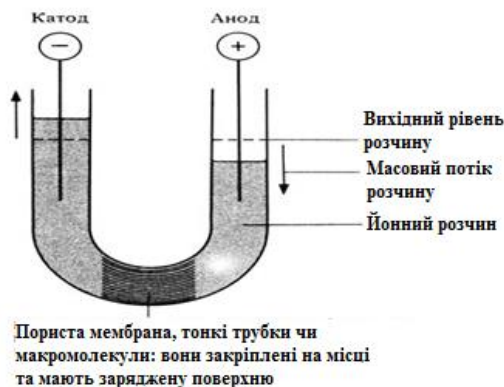


Рис. 9.14 Схема пристрою для проведення електроосмосу

Швидкість руху дисперсійного середовища, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається електроосмотичною рухливістю:

$$U_{e.o.} = V_0/E$$

де: E – напруженість поля, V_0 – швидкість руху дисперсійного середовища.

Швидкість тим більша, чим вищою є різниця потенціалів і діелектрична стала середовища, і тим менша, чим більше в'язкість середовища.

За електроосмосом можна розрахувати величину ζ -потенціалу використовуючи рівняння Гельмгольца–Смолуховського:

$$\zeta_{e.o.} = \eta U_{e.o.}/\epsilon\epsilon_0,$$

де: η – в'язкість, ϵ і ϵ_0 – діелектрична проникність дисперсійного середовища та електрична стала ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-1}$), $U_{e.o.}$ – електро-осмотична рухливість.

Потенціал течії або ефект Квінке. Явище, протилежне електроосмосу, називається потенціалом течії або ефектом Квінке. Він виникає при продавлюванні дисперсного середовища через пористу мембрану. На кінцях системи з'являється різниця потенціалів. Це не мимовільний процес. Щоб продавити дисперсне середовище через пористу мембрану потрібно докласти тиск. Після встановлення рівноваги, різниця потенціалів прийме постійне значення, що дорівнює потенціалу течії, яка пропорційна перепаду тиску. Метод складний, але більш точний, тому що ззовні струм не накладається, а

тому відсутня поляризація. Величина ζ -потенціалу розраховується за формулою:

$$\zeta = \eta \epsilon' \varphi / \epsilon \epsilon_0 P,$$

де: φ – потенціал течії, P – перепад тиску на кінцях мембрани, ϵ' – питома електропровідність, η – в'язкість середовища, ϵ і ϵ_0 – діелектрична проникність дисперсійного середовища та електрична стала ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$).

Потенціал седиментації або ефект Дорна. Явище, протилежне електрофорезу, називається потенціалом седиментації або ефектом Дорна. Сутність цього потенціалу в тому, що частинки дисперсної фази, які несуть заряд, під дією сили тяжіння або відцентрового поля, осідають. Через молекулярне тертя іони дифузного шару відстають від гранули. Відбувається зсув зарядів і виникає різниця потенціалів, яку і називають потенціалом седиментації. Його величина залежить від електропровідності середовища, числа частинок в об'ємі фази, від параметрів, які впливають на швидкість осідання. Чисельне значення потенціалу седиментації є незначним, тому його найважче кількісно визначати і вивчати.

Фактори стійкості і коагуляція колоїдних систем.

Колоїдний захист

Однією з найважливіших проблем колоїдної хімії є стійкість дисперсних систем.

Під стійкістю розуміють сталість властивостей дисперсної системи в часі, тобто стійкість до укрупнення і осадження частинок дисперсної фази. До агрегації золі можуть бути стійкі кінетично і термодинамічно. Термодинамічно стійкі – ліофільні золі, а ліофобні – нестійкі. Агрегатних нестійких систем більшість, вони володіють надлишком поверхневої енергії. Мимовільне укрупнення частинок може йти двома шляхами: ізотермічна перегонка і коагуляція.

Суть ізотермічної перегонки або ефекту Кельвіна в тому, що хімічний потенціал великих частинок менший, ніж дрібних. Речовина переноситься від дрібних частинок до великих. В результаті дрібні частинки розчиняються, а великі – ростуть.

Коагуляція – це втрата агрегативної стійкості колоїдною системою (рис. 9.15) з наступною втратою кінетичної стійкості. У вузькому сенсі коагуляція – це злиття частинок – коалесценція. Укрупнення частинок веде до зменшення осмотичного тиску, збільшення каламутності, а в кінці до розшарування фаз.

Коагуляція може бути викликана різними факторами: введенням електролітів; нагріванням або заморожуванням дисперсної системи; механічним впливом; високочастотними коливаннями; ультрацентрифугованням.

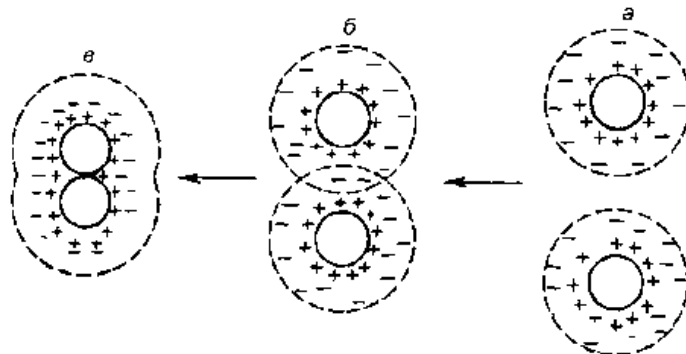


Рис. 9.15 Схема коагуляції

На першому етапі коагуляції частинки дисперсної фази (а) зближуються і фіксуються на невеликій відстані (б). Між частинками ще є прошарок дисперсійного середовища. Другий етап – руйнування прошарків середовища (в). Утворюються або жорсткі агрегати, або відбувається повне злиття частинок дисперсної фази. Таким чином, коагуляція – це ряд послідовних процесів, що йдуть зі зменшенням питомої поверхні системи.

Агрегативна стійкість – здатність частинок дисперсної фази чинити опір злипанню і тим самим зберігати певну ступінь дисперсності фази в цілому. Для ліофобних золів вона носить кінетичний характер і визначається швидкістю коагуляції. Смолуховський розглядав кінетику коагуляції як зіткнення частинок під дією броунівського руху. Розрізняють швидку і повільну коагуляцію. При швидкій коагуляції всі зіткнення є ефективними, тобто призводять до злиття частинок. Тоді константа швидкої коагуляції ($K_{ш}$) описується рівнянням:

$$K_{ш} = 4\pi DR$$

де: D – коефіцієнт дифузії, $R = 2r$ (r – радіус міцели).

Для повільної коагуляції необхідно враховувати ефективність зіткнень, тому що потенційний бар'єр не дорівнює нулю, а стеричний фактор (P), що враховує просторове розташування частинок, не дорівнює одиниці. Константу швидкості повільної коагуляції позначають – $K_{п}$:

$$K_{п} = K_{ш} P \exp(-E/kT)$$

де: E – енергія активації, kT – фактор Больцмана.

Кінетична стійкість - властивість дисперсних частинок утримуватися в підвішеному стані, не осідаючи.

Швидкість коагуляції

Хід коагуляції залежно від концентрації коагулюючого електроліту можна поділити на дві стадії: повільну і швидку.

В області повільної коагуляції швидкість сильно залежить від концентрації електроліту (відрізок АВ, рис. 9.16). У крапці В швидкість стає постійною і не залежить від концентрації електроліту – тут значення ζ -потенціалу дорівнює нулю – початок швидкої коагуляції.



Рис. 9.16 Залежність швидкості коагуляції від концентрацій електролітів

Правило знаку заряду: коагуляцію золю викликає той іон електроліту, знак заряду якого протилежний заряду колоїдної частинки (ПВІ).

Поріг коагуляції (γ) це найменша концентрація електроліту, достатня для того, щоб викликати коагуляцію золю:

$$\gamma = \frac{K}{Z^6}$$

де: K – коагулююча здатність (візьмемо її за одиницю).

За правилом Шульце-Гарді значення порогів коагуляції для протиіонів із зарядами 1, 2 і 3 співвідносяться як 1: 1/20: 1/500, тобто чим вище заряд, тим менше потрібно електроліту, щоб викликати коагуляцію (тим нижчим є поріг коагуляції).

Правило Шульце-Гарді має наближений характер і описує дію іонів лише неорганічних сполук:

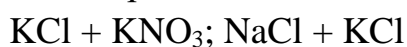
1. У ряду органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

2. У ряду неорганічних іонів однакової зарядності їх коагулююча активність зростає зі зменшенням гідратації, відповідно до розташування іонів в Ліотропні ряди або ряди Гофмейстера.

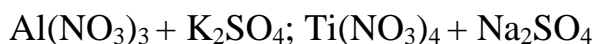
3. Дуже часто початку коагуляції відповідає зниження дзета–потенціалу до критичного значення (близько 0,03 В).

Спільна дія електролітів при коагуляції. Розглянемо дію сумішей електролітів на процес коагуляції золів. Спостережувані при цьому явища можна звести до трьох наступних: **адитивність, антагонізм і синергізм** електролітів. Зазначені явища при використанні сумішей електролітів наведені на рис. 9.17.

Залежність 1 – характеризує адитивну дію електролітів. Коагулюючу дію в суміші визначають за правилом простого додавання:



Крива 2 – антагонізм електролітів – вміст кожного електроліту в суміші перевищує його власну порогову концентрацію



Синергізм дії електролітів демонструє крива 3. Посилюється дія кожного з електролітів – для коагуляції їх потрібно менше в суміші, ніж кожного окремо.

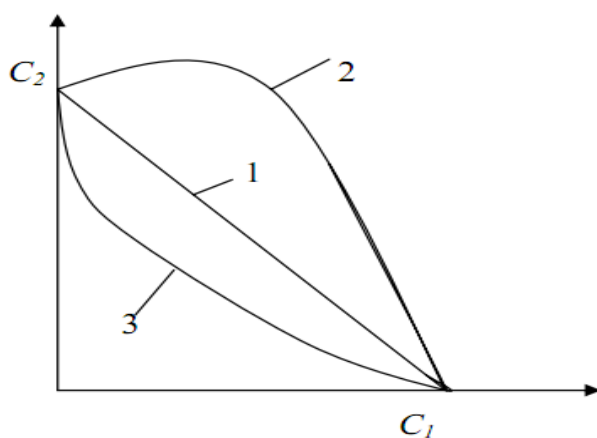


Рис. 9.17 Спільна дія електролітів при коагуляції

Колоїдний захист. У більшості золів на межі поділу двох фаз існують адсорбційні шари, утворені молекулами ПАР. Адсорбційні шари захищають частки від злипання, але вони покривають не всю поверхню, а приблизно 40-60%.

Максимальна стійкість досягається при повному заповненні адсорбційного шару.

Підвищення стійкості дисперсних систем під впливом ПАР називають **колоїдним захистом** або **стабілізацією колоїдів**.

Як стабілізатори використовують: високомолекулярні ПАР, желатин, альбумін, казеїн, крохмаль, пектин, каучуки, гемоглобін.

Для кількісної оцінки стабілізуючої дії того чи іншого колоїду використовується так зване *золоте число*. Золоте число – це мінімальна маса (в мг) стабілізуючої речовини, яка здатна захистити 10 мл червоного золю золота (перешкодити зміні кольору червоний-блакитний) від коагулюючого впливу 1 мл 10% розчину NaCl.

Чим меншим є золоте число, тим більша захисна дія колоїду.

Визначено також захисну дію відносно золів срібла – срібне число, золів сірки – сірчане число. Медичні бактеріологічні препарати – протаргол і коларгол – це золі срібла, захищені білками. Вони витримують повне видалення дисперсійного середовища і зберігаються у вигляді тонких порошоків, які у воді мимовільно утворюють високодисперсні золі. Бактерицидна дія таких золів НЕ екранується білковою оболонкою і поширюється на водне середовище.

Застосування знань колоїдної хімії в медицині

Роль дисперсних систем полягає в тому, що вони є основними компонентами всіх речовин організму людини. Колоїди надходять в організм у вигляді харчових продуктів і в процесі травлення змінюються в специфічні, характерні для даного організму колоїди. З колоїдів, багатих білками, складається шкіра, м'язи, нігті, волосся, кровоносні судини, легені, весь шлунково-кишковий тракт і багато іншого, без чого неможливе саме життя. Майже будь-яка рідина організму людини являє собою дисперсійне середовище. Це лімфа, молоко, шлунковий сік, жовч, сеча, спинно-мозкова рідина. Фізіологи розглядають організм людини як складний комплекс колоїдних систем в постійній динамічній взаємодії. Найбільш вивченою колоїдною системою людини є кров. У плазмі крові дисперсною фазою є білки і жири, а дисперсійним середовищем – вода.

Порушення колоїдних властивостей в організмі призводить до утворення тромбів, набрякання білків, що викликає розвиток інфарктів та інсультів, в суглобах відкладаються солі (подагра), в сечі і жовчі утворюються камені.

Колоїдні системи – основа хімічного стану всіх речовин, з яких утворюються клітини, тканини і органи людини. Цим і обумовлена різноманітність функцій, які забезпечуються колоїдними системами. Все більше застосування в медичній практиці знаходять лікарські форми від простих золів для місцевої терапії, гідроксиалюмінію як стабілізатору і носія лікарських речовин до використання ліпосом та нанокапсул.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Визначення колоїдної хімії як науки.
2. Основні ознаки об'єктів колоїдної хімії.
3. Різні підходи до класифікації колоїдних систем.
4. Основні методи одержання колоїдних систем.
5. Методи фізичної конденсації, наведіть приклади.
6. Будова колоїдної міцели.
7. Методи хімічної конденсації, реакції подвійного обміну, ОВР.
8. Методи диспергування.
9. Метод пептизації, застосування пептизаторів.
10. Очищення золів, діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, електроультрафільтрація.
11. Корпускулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.
12. Осмотичні властивості колоїдних розчинів.
13. Седиментація в дисперсних системах.
14. Особливості оптичних властивостей дисперсних систем.
15. Електричний заряд і електрокінетичні властивості дисперсних систем.
16. Електрокінетичний потенціал.
17. Фактори стійкості і коагуляція колоїдних систем.
18. Колоїдний захист.
19. Швидкість коагуляції.
20. Застосування знань колоїдної хімії в медицині.

Тема 10. РОЗЧИНИ ВМС



Хто не розуміє нічого, крім хімії, той і її не розуміє достатньо.

Георг Ліхтенберг

МЕДИКО-БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕМИ

В умовах стрімкого розвитку хімії високомолекулярних сполук (ВМС) складно уявити сучасну людину, яка б не використовувала пластмаси, синтетичні волокна, еластомери та інші полімери у різних сферах своєї життєдіяльності. Формування цієї науки як єдиного цілого відбулося лише в 50-х роках ХХ століття, коли роль полімерів у розвитку технічного прогресу і життєдіяльності біологічних об'єктів була нарешті цілком усвідомлена людиною. Хімія полімерів тісно пов'язана з фізикою, фізичною, колоїдною та органічною хіміями. Особливий інтерес представляє застосування ВМС у фармації та медицині.

У сучасній медичній практиці широко застосовуються полівінілпіролідон (ПВП), поліметилметакрилат, «гідрофільні пластмаси». Ці речовини є кровозамінниками, а також використовуються як матеріал для кісткових протезів. Перспективним є питання застосування силіконових клеїв для склеювання шкіри і м'язів після операції (замість накладення швів). «Гідрофільні пластмаси», які здатні вбирати до 60% води без зміни розмірів і міцності, застосовуються для виготовлення контактних лінз, заміщення тканин організму.

Неможливо не сказати про застосування ВМС у фармації. Полімери використовуються як лікарські препарати (білки, гормони, ферменти, полісахариди, рослинний слиз), таро-закупорюванні матеріали, як допоміжні речовини (загусники, плівкоутворювачі, пролонгатори). Допоміжні речовини широко застосовуються для створення більш стійких лікарських форм, таких як емульсії, суспензії, мазі, аерозолі. Введення нових ВМС у технологію тісно пов'язане з появою таких нових лікарських форм як багатошарові таблетки

тривалої дії, спансули (гранули, просочені розчином ВМС) мікрокапсули, очні лікарські плівки, дитячі лікарські форми.

У даному розділі буде розглянуто основні характерні властивості ВМС та їх розчинів, класифікацію, застосування у медицині і фармації.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

Сучасна уява про розчини ВМС

Високомолекулярними сполуками називаються природні (білки, вищі полісахариди, пектини, натуральний каучук) або синтетичні (пластмаси, синтетичні волокна) речовини з молекулярною масою в межах $10^4 < M < 10^6$ г / моль. Велика молекулярна маса обумовлює великі розміри молекул з мікродіаметром у поперечному перерізі. Оскільки кожна молекула ВМС представляє гігантське утворення, то їх прийнято називати макромолекулами.

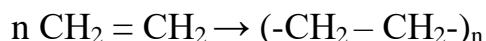
Молекули ВМС характеризуються наявністю 2 типів зв'язку:

- хімічний (міцний стійкий зв'язок вздовж основного ланцюга);
- фізичний (слабкий зв'язок між ланцюгами), що забезпечує специфічні властивості: набрякання; плівкоутворення; гелеутворення.

Характерною особливістю більшості ВМС є наявність в їх молекулах багаторазово повторюваних ланок. Такий фрагмент макромолекули називається *елементарною ланкою*. Число елементарних ланок у макромолекулі обумовлює *ступінь полімеризації*. Звідси ці речовини мають ще й іншу назву – полімери, а речовини, з яких отримують ВМС, називають *мономерами*.

ВМС отримують за допомогою декількох методів:

- реакцій полімеризації наприклад, реакція утворення поліетилену з етилену:



- реакцій поліконденсації наприклад, утворення фенол-формальдегідної смоли з фенолу і формальдегіду:



У реакціях полімеризації зростання полімерного ланцюга здійснюється за рахунок розриву кратних зв'язків у молекулі мономеру. У реакціях поліконденсації утворення макромолекули відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп, при цьому завжди утворюються побічні продукти.

Класифікація розчинів ВМС

Різноманітність ВМС, видів їх походження, застосування і характерних властивостей стала основою класифікування та поділу ВМС на групи.

В залежності від походження ВМС поділяють на 3 класи:

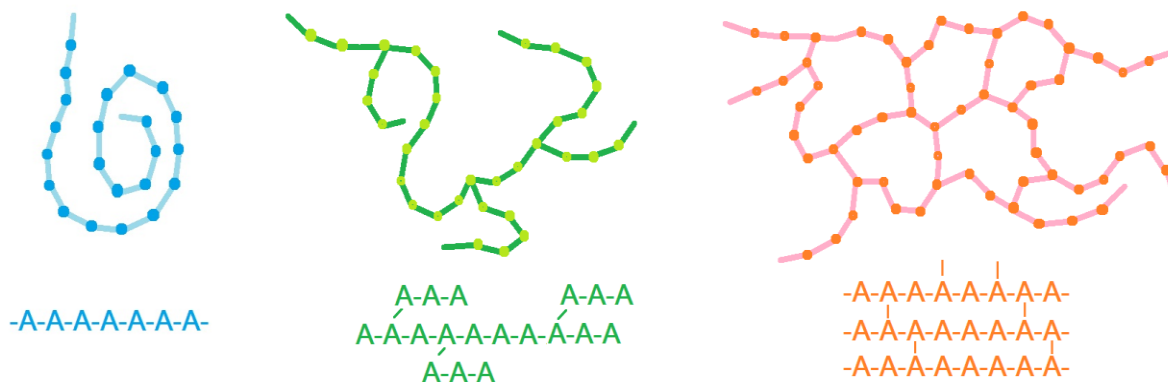
- природні: білки $[-C(O)-CH_2-NH-]_n$; вищі полісахариди (вуглеводи) – целюлоза і крохмаль, що складаються із залишків β - і α -глюкози відповідно; нуклеїнові кислоти);
- напівсинтетичні, одержувані у результаті хімічної обробки природних ВМС (продукти переробки целюлози);
- синтетичні (ПВС, ПВХ): дивініловий, ізопреновий, бутадієн-стирольний каучуки; поліетилен, полівінілхлорид, полістирол; полісилоксани – ВМС, макромолекули яких містять кремній і кисень $[-Si(R)_2-O-]_n$; целюлоза та її ефіри (МЦ, натрій-КМЦ, ацетилфталілцелюлоза).

По застосуванню:

- лікарські речовини;
- допоміжні речовини.

За просторовою структурою, тобто в залежності від будови макромолекули, ВМС поділяють на (рис. 10.1):

- лінійні (побудовані з довгих одновимірних елементів структури – окремих макромолекул чи молекулярних блоків. До них відносяться натуральний каучук, желатин, целюлоза поліетилен, амілоза);
- розгалужені (складаються з ланцюгів з бічними відгалуженнями. Це крохмаль (глікоген), амілопектин, дивініловий каучук);
- просторові або сітчасті (представляють собою тривимірну сітку, що утворюється при сполученні відрізків ланцюгів хімічними зв'язками. Наприклад, фенолформальдегідні смоли, клей БФ).



1) лінійні 2) розгалужені 3) просторові

Рис. 10.1 Просторова структура макромолекул ВМС

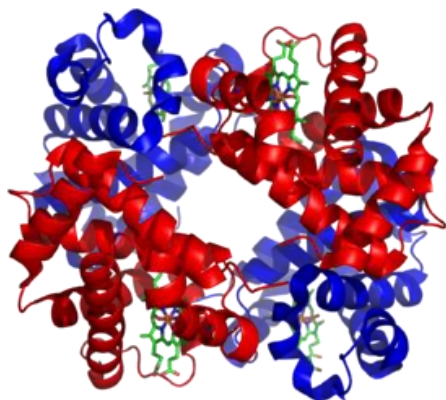
Структура полімерних ланцюгів суттєво впливає на фізичні властивості полімерів. Так, лінійні макромолекули здатні щільно розташовуватись один біля одного, за рахунок чого міжмолекулярна взаємодія посилюється і полімери можуть утворювати кристалічну структуру. Це визначає їх високу щільність, теплостійкість та інші властивості. Розгалужені макромолекули не «пакуються» легко у кристалічну решітку і тому фізичні властивості їх погіршуються. Сильно зшиті полімери неплавкі, нерозчинні у будь-яких розчинниках (але можуть обмежено набрякати), не здатні до високоеластичних деформацій.

Навіть біологічна активність одного і того ж полімеру є різною в залежності від структури ланцюга макромолекули.

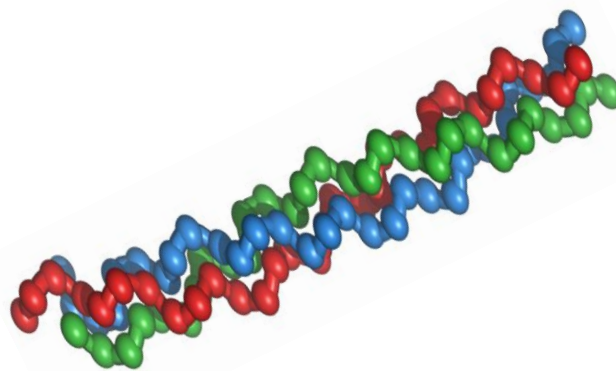
В залежності від форми молекул біологічні полімери поділяють на 2 класи (рис. 10.2):

– глобулярні (лінійні гнучкі молекули згорнуті в клубки (глобули)), наприклад гемоглобін, глікоген, пепсин, трипсин, панкреатин. ВМС цієї групи добре розчинні у воді, процес переходу від набрякання до розчинення відбувається спонтанно;

– фібрилярні (молекули білків і нуклеїнових кислот згорнуті в спіральну структуру), наприклад поліакрилат натрію, колаген, желатин, целюлоза та її похідні. ВМС цієї групи є обмежено набрякаючими, а процес переходу від набрякання до розчинення відбувається тільки за рахунок певних факторів (підвищення температури).



1) глобулярні



2) фібрилярні

Рис. 10.2 Форма макромолекул ВМС

Розчинність ВМС зі сферичною формою молекули мало відрізняється від процесів розчинення низькомолекулярних речовин. Вони легко диспергують. Зв'язок між сферичними формами молекул невеликий, але ці молекули легко гідратуються і переходять у розчин. Як приклад можна навести білкову речовину пепсин, що легко розчиняється у воді без будь-яких додаткових технологічних операцій.

За властивістю переходу у розчин ВМС поділяють на:

– необмежено набрякаючі (процес переходу від набрякання до розчинення відбувається спонтанно. До них відносяться деякі камеді, слиз, білок, пепсин, трипсин, полівініловий спирт, полівінілпіролідон. Як правило вони мають сферичну форму молекули);

– обмежено набрякаючі (процес переходу від набрякання до розчинення відбувається лише за рахунок певних факторів (температура). До них відносяться: желатин, крохмаль. Як правило це макромолекули з лінійною формою).

Набрякання ВМС

Молекули ВМС по окремих ланках є неоднорідними, мають дифільний характер, тобто містять як полярні так і неполярні замісники. До числа полярних груп належать $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ та ін. Ці групи добре взаємодіють з полярними рідинами (водою, спиртом). У природних ВМС майже завжди переважають полярні групи, тому, потрапляючи до води, вони поведуться як гідрофільні речовини: чим більше полярних ділянок у молекулі ВМС, тим краще вона розчиняється у воді. Завдяки цим властивостям ВМС, особливо білки, широко застосовуються в якості стабілізаторів при виготовленні деяких фармацевтичних препаратів та ін'єкційних форм. Причиною стабілізуючої дії ВМС є те, що вони адсорбуються на частках гідрофобного колоїду, в результаті чого гідрофобна речовина набуває характеру гідрофільної колоїдної системи.

Поряд з полярними, макромолекула може містити неполярні гідрофобні групи: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, які можуть сольватуватися неполярними рідинами (бензол, петролейний ефір), але не здатні до гідратації.

Набрякання передуює розчиненню і полягає у збільшенні об'єму і маси полімеру за рахунок поглинання ним певної кількості розчинника.

Кількісною мірою набрякання є ступінь набрякання α , що може мати об'ємний або масовий вираз:

$$\alpha = \frac{m-m_0}{m_0} \text{ або } \alpha = \frac{V-V_0}{V_0},$$

де: α – ступінь набрякання; m_0 і m – відповідно маси вихідного полімеру і полімеру, що є набряклим; V_0 і V – відповідно об'єми вихідного та набряклого полімеру.

Причина набрякання полягає у відмінності властивостей двох компонентів – ВМС і НМС. Швидкість цього процесу визначається рухливістю молекул, коефіцієнтом їх дифузії. Специфіка набрякання полімерів полягає у тому, що взаємодіють і змішуються молекули, що розрізняються між собою на багато порядків за розмірами і рухливістю. Тому перехід макромолекул у фазу розчинника відбувається дуже повільно, тоді як молекули НМС швидко проникають у сітку полімеру, розсуваючи ланцюги і збільшуючи його об'єм (рис. 10.3).

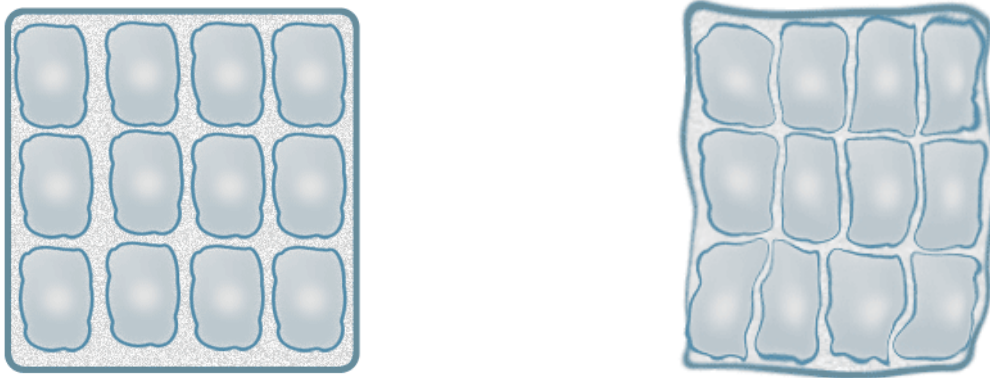


Рис. 10.3 Фотографія клітин до і після набрякання

Гнучкість ланцюгів полегшує проникнення малих молекул у сітку полімеру. Тобто, процес набрякання являє собою односторонній зсув, обумовлений великою різницею у розмірах молекул. Здатність до набрякання є властивістю полімеру, яка визначається його складом і будовою, як і структурно-механічні його властивості. Тому процес набрякання завжди специфічний.

Полімер набрякає лише в розчиннику, з яким він взаємодіє. Ця взаємодія пов'язана з полярністю. Полярні полімери набрякають у полярних рідинах, наприклад, білки у воді, неполярні – у неполярних (каучук у бензолі).

Набрякання може бути обмеженим і необмеженим. У першому випадку α досягає постійної граничної величини (наприклад, набрякання желатину у воді за кімнатної температури), у другому – значення t і α проходять через максимум, після якого полімер поступово розчиняється (наприклад, желатин у гарячій воді). У цьому випадку набрякання є початковою стадією розчинення і обмежене набрякання може перейти в необмежене.

Процес набрякання можна розділити на 2 стадії. На першій стадії відбувається виділення теплоти $-\Delta H$, спостерігається контракція системи (зменшення загального об'єму). Друга стадія майже не супроводжується контракцією та виділенням теплоти, але характеризується збільшенням α та об'єму набряклого полімеру.

Обмежене набрякання зазвичай закінчується на другій стадії, необмежене призводить до розчинення полімеру. Обмежено набряклий полімер називається *студнем*.

Одним з факторів, що впливає на процес набрякання і розчинення полімерів, є ступінь полярності ланок полімеру і молекул розчинника. Якщо полярності ланок ланцюга і молекул розчинника близькі між собою, то набрякання і розчинення таких полімерів відбувається відносно легко.

Другим чинником, що сприяє цим процесам, є гнучкість ланцюгів полімеру, так як процес розчинення пов'язаний з відокремленням ланцюгів один від одного та дифузією їх у розчиннику.

Значення у процесах набрякання і розчинення ВМС має також молярна маса полімеру, оскільки з подовженням ланцюгів енергія взаємодії між ними зростає і для відділення їх один від одного потрібно більше енергії. Чим вищою є молярна маса полімеру, тим важче він розчиняється. На процес набрякання також впливає:

– рН середовища (так як змінюється ступінь гідратації. Впливають аніони і катіони у відповідності з розташуванням їх у ряду Гофмейстера: $\text{SCN}^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \dots > \text{SO}_4^{2-}$);

– ступеня подрібнення (збільшує швидкість набрякання);

– вік полімеру (свіжі продукти мають більші ступінь і швидкість набрякання);

– присутність електролітів (великі кількості електролітів уповільнюють набрякання).

Якщо зберігати постійний об'єм, то виникає тиск набрякання, що є еквівалентним зовнішньому тиску, дія якого могла б зупинити збільшення об'єму набрякаючого полімеру.

Розрахувати тиск набрякання P можна за рівнянням:

$$P = P_0 \cdot C^n$$

де: P_0 – тиск при $C=1$; n – стала величина, яку визначають з графічної залежності тиску від концентрації у логарифмічних координатах, як тангенс кута нахилу; C – кількість сухої речовини, в одиниці об'єму набрякаючого полімеру.

Властивості розчинів ВМС

Розчини ВМС, як і розчини низькомолекулярних сполук (НМС), є гомогенними, термодинамічно рівноважними і агрегативно стійкими системами. Це істинні розчини.

Істинні розчини ВМС за своїми властивостями близькі до колоїдних розчинів, так як розмір молекул ВМС наближається до розміру колоїдних частинок. Тому властивості розчинів ВМС вивчають на курсі колоїдної хімії. Але потрібно пам'ятати, що розчини полімерів можуть бути як істинними (частки дисперсної фази подрібнені до молекул), так і колоїдними (гетерогенними системами), це залежить від спорідненості ВМС до розчинника.

Істинний розчин ВМС – гомогенна, термодинамічно стійка система, утворена шляхом асоціації молекул полімеру і розчинника у сольватовані групи.

Колоїдний розчин ВМС – система з гранично високою дисперсністю за умови збереження поверхні поділу між дисперсійним середовищем і дисперсною фазою.

Колоїдні розчини – термодинамічно нестійкі системи, стабілізовані фізичною взаємодією молекул речовини, полімеру і розчинника на межі поділу фаз. Дана взаємодія визначає седиментаційну стійкість розчину, тому їх називають *захищеними колоїдами*.

Існує ряд особливостей, за якими розчини ВМС відносяться до істинних розчинів:

- у цих розчинах лікарські речовини дисперговані до стану молекул;
- при розчиненні ВМС, розчини цих речовин утворюються мимовільно, не вимагаючи стабілізаторів;
- розчини ВМС є гомогенними, це значить, що у них немає межі поділу між розчиненою речовиною і розчинником;
- особливість ВМС полягає у тому, що подібно істинним розчинам низькомолекулярних сполук вони є термодинамічно рівноважними системами, тривалий час є стійкими, якщо не має впливу зовнішніх факторів (наприклад, розчинів електролітів) та можуть зберігатися довгий час без змін;
- розчини ВМС за молекулярно-кінетичними властивостями не відрізняються від розчинів низькомолекулярних сполук. Для них характерний броунівський рух (хаотичний тепловий рух частинок у розчині);
- ВМС у розчині диспергуються до молекул, які видно в ультрамікроскопі.

Треба також зазначити, що розчини ВМС мають ознаки, які їх об'єднують з колоїдними розчинами:

- великий розмір молекул (розмір у довжину досягає від 4 тис. до 10 тис. нм);
- низький осмотичний тиск порівняно з осмотичним тиском розчинів низькомолекулярних сполук;
- низька дифузійна здатність;
- розчини ВМС не здатні до діалізу;
- розчини ВМС здатні змінюватися під впливом зовнішніх факторів (додавання електролітів, зміна температури).

У зв'язку з великими розмірами молекул ВМС, вони мають **особливі властивості**:

- для ВМС характерна полімолекулярність, тобто молекули мають різну довжину;
- молекули ВМС можуть мати лінійну і розгалужену будову;
- ВМС з просторовою структурою не здатні розчинятися (вулканізований каучук – резина);

- лінійні ВМС мають еластичність, здатність утворювати плівки і нитки, набрякати, утворювати при розчиненні в'язкі розчини;
- молекули лінійних полімерів володіють гнучкістю;
- вони можуть приймати витягнуту форму з певною орієнтацією у просторі і можуть згортатися у клубки;
- форма молекул, так само як і їх величина, чинить істотний вплив на властивості ВМС;
- ВМС є нелеткими і не здатні до перегонки;
- при підвищенні температури ВМС поступово розм'якшуються (у них немає чіткої температури плавлення), а температура кипіння більше температури розкладання, тобто вони можуть перебувати тільки у конденсованому стані;
- молекули ВМС розпадаються під дією самих незначних кількостей кисню та інших деструктуючих агентів.

Специфічні властивості полімерів обумовлені двома особливостями:

1) існуванням двох типів зв'язків – хімічного і міжмолекулярного, що утримують макромолекулярні ланцюги один біля одного;

2) гнучкістю ланцюгів, що пов'язана з внутрішнім обертанням ланок. У результаті цього макромолекула може змінювати просторову форму шляхом переходу з однієї конформації до іншої. У результаті конформаційних змін макромолекули можуть або згортатися, утворюючи глобули і клубки або випрямлятися і укладатися в орієнтовані структури – пачки. Найбільш імовірною конформацією молекули ВМС є клубок, або кулька. Гнучкість ланцюгів полімерів залежить від хімічної будови ланцюга, природи замісників, їх числа і розподілу по довжині ланцюга, числа ланок у ланцюзі.

Реологічні властивості розчинів ВМС

В'язкість розчинів ВМС значно вища, ніж істинних розчинів і золів тієї ж концентрації.

Аномальна в'язкість – це характерна особливість розчинів ВМС, обумовлена силами зчеплення структурованих систем. В'язкість зростає пропорційно асиметрії молекул, зростанню молекулярної маси ВМС, якщо однакова хімічна структура (у гомологічному ряду), залежить від концентрації і плинності. Бінгем ввів термін «пластичний плин», тому що при перебігу структурні сітки руйнуються у результаті різної швидкості шарів у потоці. Чим більшою є структурована система, тим більша її в'язкість.

Типи в'язкості розчинів ВМС. Для розчинів ВМС розрізняють:

1. Відносну в'язкість:

$$\eta_{\text{відн}} = \eta / \eta_0 = 1 + \beta v$$

де: η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника; v - об'ємна частка полімеру; β – коефіцієнт, що залежить від форми часток.

2. Питома в'язкість:

$$\eta_{\text{пит}} = \eta - \eta_0 / \eta_0$$

Штаудінгер вивів формулу для питомої в'язкості розбавлених розчинів жорстких паличкоподібних ВМС:

$$\eta_{\text{пит}} = KM$$

де: M – молекулярна маса полімеру; C – масова концентрація полімеру; K – константа полімергомологічного ряду.

3. Наведена в'язкість:

$$\eta_{\text{пит}}/C = KM$$

Наведена в'язкість не залежить від форми молекул.

4. Характеристична в'язкість:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{\text{пит}}/C]$$

Наведена в'язкість при концентрації, що прагне до нуля. Визначають графічно екстраполяцією до нульової концентрації або розраховують за рівнянням Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = KM^v$$

де: v – коефіцієнт, що залежить від форми молекули. Цей коефіцієнт для гнучких молекул має незначну величину, а для жорстких молекул – прагне до одиниці.

За в'язкістю можна знаходити молекулярну масу полімеру віскозіметричним методом.

Оптичні властивості розчинів ВМС

Розчини ВМС мають здатність розсіювати світло (спостерігається ефект Тіндалля), хоча і у меншій мірі, ніж типові колоїдні системи. Однак ланцюгові молекули полімерів зазвичай не можуть бути виявлені у мікроскоп. Це пов'язано з тим, що макромолекули мають лише довжину, приблизно таку як і колоїдні частинки, а в інших напрямках відповідають розмірам звичайних молекул.

Крім світлорозсіювання, розчини ВМС можуть також вибірково поглинати світло, як справжні розчини.

Для деяких розчинів характерна оптична анізотропія. Це явище спостерігається у розчинах з подовженими, здатними до деформації молекулами.

Подвійне променезаломлення дають розчини полімерів за рахунок того, що оптичні осі окремих ланок макромолекул розташовані у просторі під

різними кутами і у наслідок різності коефіцієнтів заломлення розчинника і ВМС. Для розчинів ВМС найбільш характерною є фотоеластична анізотропія, що виникає у результаті деформації частинок полімеру.

Дебай запропонував метод визначення молекулярної маси полімеру по вимірюванню каламутності (τ):

$$\tau = HMC$$

де: H – коефіцієнт, що залежить від показників заломлення розчинника і розчину, довжини хвилі падаючого світла, осмотичного тиску, C – концентрація. Молекулярну масу полімерів можна визначити графічно.

Молекулярно-кінетичні властивості розчинів ВМС

У розчинах ВМС швидкість дифузії є незначною, вона порівняна зі швидкістю дифузії типових колоїдних частинок. Для розрахунку коефіцієнта дифузії ВМС можна застосувати рівняння Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{B}$$

де: B – коефіцієнт тертя дифундованих часток даної форми.

Для сферичних часток $B = 6\pi\eta r$. Однак макромолекули ВМС рідко мають форму, близьку до сферичної.

Седиментують полімерні розчини тільки при ультрацентрифугуванні. Рівновага відновлюється довго.

На відміну від золів осмотичний тиск розчинів ВМС є більшим, так як гнучкі молекули поведуться як кілька коротких. Для розбавлених розчинів ВМС справедливим є рівняння Вант-Гоффа. З підвищенням концентрації розчину спостерігаються відхилення від рівняння Вант-Гоффа. Пояснюється це тим, що макромолекула завдяки своїй гнучкості поводить себе в розчині як кілька більш коротких молекул. При підвищенні концентрації зростає число сегментів макромолекули, які поведуться незалежно одна від одної. Для обчислення осмотичного тиску розчинів ВМС необхідно використовувати рівняння Галлера:

$$\pi = CRT/M + BC^2,$$

де: B – константа, що залежить від природи розчинника і полімеру.

Це точний метод. Його можна використовувати для визначення молекулярної маси ВМС.

Поліелектроліти. Мембранна рівновага Доннана

Натуральні і синтетичні каучуки, нітрати і ацетати целюлози, поліетилен, поліпропілен і багато інших ВМС не мають іоногенних груп і не здатні у

розчинах розпадатися на іони. Однак існують ВМС, здатні дисоціювати на іони і легко розчиняються у полярних розчинниках. Такі полімери називають поліелектролітами. Всі поліелектроліти поділяють на:

а) поліелектроліти кислотного типу – це речовини, які переважно містять –COOH групи;

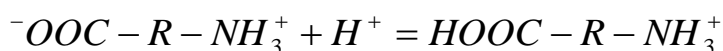
б) поліелектроліти основного типу, переважно містять основні групи –NH₂;

в) поліамфоліти, які мають і кислотні і основні групи (білки).

До полікислот відносяться гуміарабік, розчинний крохмаль, агар-агар; до основ – деякі синтетичні полімери; найбільш відомими представниками третьої групи є білки. Молекули білків, побудовані з α-амінокислот, містять основні аміно-групи і кислотні карбоксильні групи. Одна карбоксильна або аміногрупа припадає на 6-8 залишків амінокислот. Внаслідок цього молекули можуть відчувати у розчинах значні електростатичні взаємодії, що призводять до сильної деформації ланцюгів гнучких молекул.

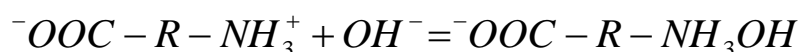
На поліелектроліти впливає рН середовища. Молекулярна маса білків коливається в межах від 27 000 до 7 млн. При розчиненні у воді білки утворюють істинні розчини.

У воді молекули білків дисоціюють на іони. Ця дисоціація може відбуватися за кислотним або основним типом, в залежності від рН середовища. У сильно кислому середовищі білок поводить себе як основа:



Кислотна дисоціація при цьому пригнічена.

У лужному середовищі, навпаки, пригнічена основна дисоціація, а йде переважно кислотна:



Однак при певному значенні рН ступінь дисоціації аміно- і карбоксильних груп набуває однакових значень, молекули білків стають електронейтральними.

Стан, при якому число різнойменних зарядів у білковій молекулі стає однаковим, а загальний заряд білка дорівнює нулю, називається ізоелектричним станом, а величина рН, що відповідає цьому стану, називається ізоелектричною точкою (ІЕТ, рис. 10.4).

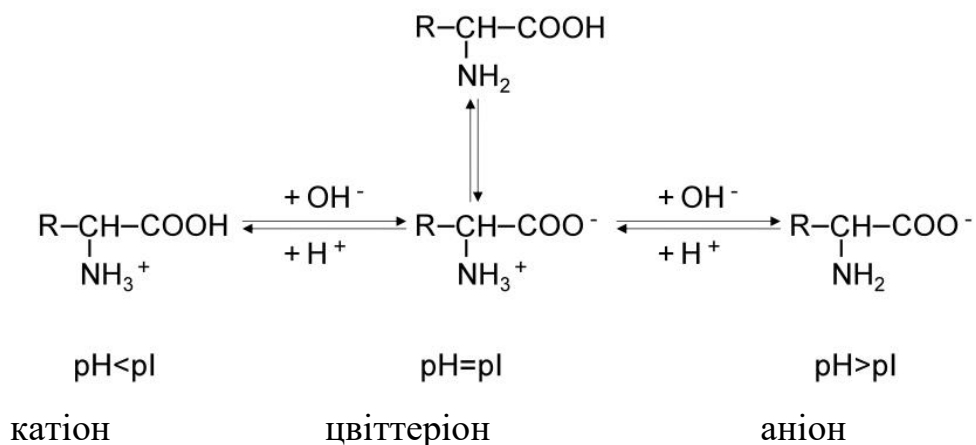


Рис. 10.4 Ізоелектричний стан білка

У цій точці білок не є дисоційованим, заряду не несе і не володіє рухливістю в електричному полі.

Для більшості білків ІЕТ лежить в області кислих розчинів. Зокрема, для желатину – 4,7; казеїну молока – 4,6; γ -глобуліну крові – 6,4; пепсину – 2,0; хімотрипсину – 8,0; яєчного білка – 4,7; фармагелю А – 7,0; фармагелю Б – 4,7.

Встановлено, що в ІЕТ стійкість розчинів білків буде мінімальною (прояв всіх його властивостей буде мінімальним). У деяких випадках можливе навіть випадіння білків в осад. Це пов'язано з тим, що у ІЕТ по всій довжині білкової молекули знаходиться рівна кількість позитивно і негативно заряджених іоногенних груп, що призводить до зміни конфігурації молекули. Гнучка молекула згортається у щільний клубок через силу тяжіння різнойменних іонів.

В ІЕТ зменшується в'язкість розчинів, набрякання є мінімальним, знижується до нуля електрична рухливість, зменшується розчинність.

При рН менше рН ізоелектричного стану білок знаходиться в катіонній формі; при рН більше, ніж рН ізоелектричного стану – в аніонній формі.

Ізоелектричну точку можна визначати:

- 1 – за ступенем набрякання (воно мінімально в ІЕТ);
- 2 – по електрофоретичній рухливості (вона падає до нуля в ІЕТ);
- 3 – за ступенем коагуляції (вона максимальна в ІЕТ);
- 4 – по желатинуванню (максимально в ІЕТ).

У ІЕТ величина рН дорівнює середньому арифметичному показників констант кислотності і основності білкової молекули.

У розчинах поліелектролітів необхідно враховувати **мембранну рівновагу Доннана**.

Мембранною рівновагою Доннана називають рівновагу, яка встановлюється у системі розчинів, розділених мембраною, непроникною хоча б для одного виду іонів (рис. 10.5).

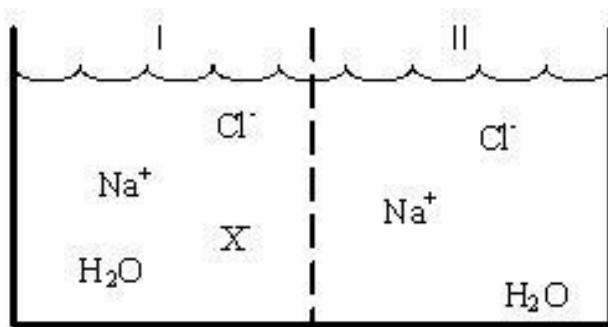
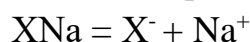


Рис. 10.5. Мембрана рівновага Доннана (X-недіалізований іон)

Присутність ВМС і розчинів низькомолекулярних електролітів, розділених мембраною, впливає на осмотичний тиск по обидва боки мембрани. Доннан розглядав іонні рівноваги по обидва боки клітинних мембран. Через клітинні мембрани можуть проникати іони справжніх електролітів, але затримуються великі іони поліелектролітів, наприклад катіони або аніони білків.

Затримуваний мембраною іон, називають недіалізованим.

Розглянемо іонні рівноваги між клітиною і зовнішнім середовищем. Припустимо, що всередині знаходиться натрієва сіль білка, що дисоціює:



Зовні знаходиться хлорид натрію, що дисоціює:



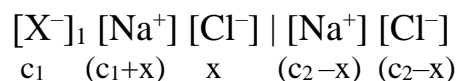
Нехай ліворуч від мембрани знаходиться білок у вигляді солі XNa.

де: X^- - аніон, що має великі розміри і не проходить через мембрану.

Справа знаходиться розчин NaCl, для іонів якого мембрана проникна:



В процесі дифузії частина іонів натрію (x), а також частина іонів хлору (x) перейде з правої частини системи в ліву, отже система набуде вигляду:



При рівновазі добуток концентрацій дифундуючих іонів по обидві сторони мембрани має бути однаковим.

$$\text{Тоді: } (c_1 + x) x = (c_2 - x)^2$$

$$\text{Отже: } x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \text{ (рівняння Доннана).}$$

Можливі три варіанти розподілу іонів по обидва боки мембрани:

1. Концентрація NaCl в рівноважних розчинах однакова, $x=c_2/3$, тобто в середину клітини надійде третина іонів електроліту, що міститься ззовні.
2. При $c_1 \gg c_2$ значення x є незначним, тобто NaCl практично не переходить через мембрану, і осмотичний тиск визначається тільки поліелектролітом.
3. При $c_1 \ll c_2$ електроліт NaCl рівномірно розподіляється по обидві сторони мембрани. Осмотичний тиск визначається в цьому випадку тільки іонами низькомолекулярного електроліту NaCl і становить половину від осмотичного тиску поліелектроліту.

При проміжних співвідношеннях концентрацій у вимірюванні значення осмотичного тиску необхідно вводити поправки, що враховують мембранну рівновагу.

З рівноваги Доннана випливає, що білок не здатний дифундувати крізь мембрану, змінює розподіл концентрацій електроліту. Чим більше концентрація білка і чим менше концентрація електроліту в розчині, тим більшою буде різниця у кінцевому розподілі іонів. Таким чином ефект Доннана обумовлює розподіл електролітів у тканинах організму і є причиною виникнення біопотенціалів.

Застосування розчинів ВМС

ВМС та їх розчини мають дуже важливе значення у різних галузях промисловості, сільського господарства, а також у медицині та фармації.

Розчини високомолекулярних сполук широко застосовуються у фармацевтичній та медичній практиці. Вони використовуються як в якості лікарських препаратів (розчин полівінілпіролідону, крохмальний клейстер, розчин і гідролізат желатину, ферменти, полісахариди, слизи, екстракти); так і в якості допоміжних речовин при виготовленні різних лікарських форм (основи для супозиторіїв і мазей, емульгатори і стабілізатори при виготовленні суспензій та емульсій, як пролонгатори, згущувачі, плівкоутворювачі); а також вони використовуються як пакувальний матеріал при відпуску ліків, при виготовленні флаконів, плівок, пробок, банок.

Розвиток хімії полімерів призвів до появи нових матеріалів, що є дуже корисними у технології ліків. Так, наприклад, природа не надала у наше розпорядження матеріал для покриття таблеток, нерозчинних у воді, але розчинних у шлунковому соці. Полімерна хімія змогла дати нам ряд таких речовин, наприклад, ацетилцелюлоза.

У медичній та фармацевтичній практиці застосовують природні (полісахариди, білки, ферменти, пектини, камеді, смоли екстракти), синтетичні

і напівсинтетичні ВМС (метилцелюлоза, полівінол, полівінілпіролідон, силікони, блоксополімери, жирозукри).

З групи природних ВМС найбільш широко застосовуються: вищі полісахариди загальної формули ($C_6H_{10}O_5$). Представником цієї групи є крохмаль, який набув значного поширення в природі. Макромолекула крохмалю складається із залишків глюкози (α -форма).

У медицині використовується крохмаль, отриманий із зерен пшениці, рису, кукурудзи, бульб картоплі. Для внутрішнього застосування і клізм застосовують 2% розчини крохмалю. У концентрації 4-7% розчини крохмалю на очищеній воді і гліцерині використовують як основи для мазей. У концентрації 10% розчини крохмалю використовують для стабілізації емульсій та суспензій.

Декстрини отримують після обробки крохмалю ферментами при нагріванні. Похідні крохмалю краще розчинні у воді і більш стійкі. Їх використовують в якості допоміжних речовин при виробництві таблеток, а розчини використовують як основи для мазей.

Альгірати використовуються в якості допоміжних речовин. Особливе значення серед них набувають кислота альгінова і її солі. Кислота альгінова є ВМС, що отримують з морських водоростей (ламінарія). Вона завдяки своїм фізико-хімічним властивостям здатна утворювати в'язкі водні розчини і пасти; володіє гомогенізуючими, розпушуючими, стабілізуючими властивостями. Це послужило підставою для широкого використання їх в складі різних фармацевтичних препаратів в якості розпушуючих, емульгуючих, пролонгуючих, плівкоутворювальних допоміжних речовин, а також для приготування мазей і паст.

Агароїд або агар є ВМС різного ступеня полімеризації з малою реакційною здатністю. До складу полімеру входять глюкоза і галактоза, а також мінеральні елементи (кальцій, магній, сірка). Агароїд, отриманий з водоростей, в 0,1% концентрації володіє стабілізуючими, розпушуючими і ковзаючими властивостями. У суміші з гліцерином в 1,5% концентрації може також бути використаний в якості мазевої основи. Агароїд володіє і коригувальним ефектом.

Пектин і пектинові речовини входять до складу клітинних стінок багатьох рослин. Це ВМС, що представляють за структурою полігалактуронову кислоту, частково етерифіковану метанолом. Характерною властивістю розчинів пектину є висока желатинуюча здатність. Пектин становить інтерес для створення дитячих лікарських форм.

Мікробні полісахариди є важливим класом природних полімерів, що володіють різноманітними властивостями (пролонгуючі, стабілізуючі

гетерогенні системи). Завдяки цим властивостям вони можуть застосовуватися як основи для мазей, лініментів.

До групи полісахаридів відноситься **целюлоза**, яка не розчиняється у холодній воді. Наявність в молекулі целюлози вільних гідроксилів дає можливість отримувати прості і складні ефіри, частково або повністю розчинні у воді.

Ефіри целюлози є напівсинтетичними ВМС. Представником цієї групи є **метилцелюлоза (МЦ)**, вона називається ще тілоза. Залежно від кількості введених в молекулу целюлози метильних груп, можуть бути отримані різні ефіри, розчинні у воді, лугах або органічних розчинниках. Для медичних цілей застосовується целюлоза, розчинна у воді зі ступенем етерифікації 1,6-2,0, що містить 25-33% метоксильних груп. Ступінь полімеризації може бути від 150 до 900, що відповідає молекулярній масі від 30 000 до 180 000 а.о.м. За зовнішнім виглядом це білий, іноді кремуватий порошок, гранули або волокна; він не розчиняється в гарячій воді, але набрякає в ній і поступово розчиняється, утворюючи в'язкі розчини. При нагріванні розчинів МЦ осідає, але при охолодженні знову розчиняється. Однак, тривале нагрівання розчинів приводить до зниження в'язкості. Розчини МЦ без запаху і смаку, мають нейтральну реакцію (рН від 7,0 до 7,8), стійкі в широких межах рН від 3,0 до 12,0.

Розчини МЦ фізіологічно індиферентні. Іноді призначаються для лікування ожиріння і огрядності. МЦ не гідролізується пепсином і панкреатином, тому не всмоктується в шлунку і кишечнику. Розчини МЦ в концентрації до 4% використовуються як стабілізатори гетерогенних систем, як згущувачі при виробництві суспензій і емульсій. Розчини в концентрації 5-7% використовуються як компоненти основ для мазей, паст, кремів.

1-2% розчини МЦ застосовуються для приготування очних крапель з такими речовинами, як атропіну сульфат, пілокарпіну гідрохлорид, скополаміну гідробромід, езеріну саліцилат. 0,25% розчини очищеної МЦ (з молекулярною масою 50 000 а.о.м.) застосовуються як плазмозамінники.

Натрій-карбоксиметилцелюлоза (натрій-КМЦ) утворюється шляхом взаємодії лужної целюлози і монохлорацетату натрію. Промисловістю випускається кілька похідних різного ступеня етерифікації. Розчини натрій-КМЦ в концентрації 1,5-2% застосовуються в якості згущувача-диспергатора при виробництві суспензій, лініментів (стрептоцидовий лінімент). 2% розчини натрій-КМЦ входять до складу основи для приготування захисної фурацилінової пасти. 2% розчини використовуються в якості пролонгаторів при виготовленні очних крапель (розчин пілокарпіну). Розчини високоочищеної натрій-КМЦ застосовуються при виготовленні кровозамінюючих рідин.

Пепсин утворюється шляхом спеціальної обробки слизових оболонок шлунку свиней. Це білий, злегка жовтуватий порошок солодкого смаку (через присутність цукрового порошку) зі слабким своєрідним запахом. Застосовується при розладах травлення (ахілії, гастритах, диспепсії).

Трипсин отримують з підшлункових залоз великої рогатої худоби. Це білок з молекулярною масою 21000 а.о.м. Може бути в двох поліморфних формах: кристалічній і аморфній. Трипсин кристалічний застосовується зовнішньо в очних краплях; в концентрації 0,2-0,25% при гнійних ранах, пролежнях, некрозах для парентерального (внутрішньом'язового) застосування. Це білий кристалічний порошок, без запаху, легко розчинний у воді, фізіологічному розчині натрію хлориду.

Хімотрипсин – суміш хімопсину і трипсину, рекомендується тільки для місцевого застосування в воді 0,05-0,1-1% розчинів при гнійних ранах, опіках.

Гідролізин – отримують гідролізом крові тварин, входить до складу протишокових рідин.

Амінопептид – утворюється також при гідролізі крові тварин, застосовується для живлення виснажених організмів. Застосовується внутрішньовенно, рекомендується і ректальний спосіб введення.

Колаген є основним білком сполучної тканини, складається з макромолекул, що мають триспиральну структуру. Головним джерелом колагену є шкіра великої рогатої худоби, в якій міститься його до 95%.

Колаген застосовують для покриття ран у вигляді плівок з фурациліном, кислотою борною, олією обліпихи, метилурацилом, також у вигляді очних плівок з антибіотиками. Застосовуються губки гемостатичні з різними лікарськими речовинами. Колаген забезпечує оптимальну активність лікарських речовин, що пов'язано з глибоким проникненням і тривалим контактом лікарських речовин, включених в колагенову основу, з тканинами організму.

Сукупність біологічних властивостей колагену (відсутність токсичності, повна резорбція і утилізація в організмі, стимуляція репаративних процесів) і його технологічні властивості створюють можливість широкого використання в технології лікарських форм.

Всі ці білкові речовини добре розчиняються у воді. Вони є необмежено набрякаючими ВМС, що пояснюється будовою їх макромолекул. Макромолекули цих речовин – це згорнуті кулясті глобули. Зв'язки між молекулами невеликі, вони легко сольватуються і переходять в розчини. Утворюються малов'язкі розчини.

Желатин медичний також відноситься до групи білків. Це продукт часткового гідролізу колагену і казеїну, що містяться в кістках, шкірі і хрящах тварин. Це безбарвні або злегка жовтуваті прозорі гнучкі листочки або дрібні

пластинки без запаху. Застосовується всередину для підвищення згортання крові і зупинки шлунково-кишкових кровотеч. 10% розчини желатину використовують для ін'єкцій. Розчини желатину у воді і гліцерині використовують для приготування мазей і супозиторіїв. Молекули желатину мають лінійну витягнуту форму (фібрилярну). Желатин – це білок, продукт конденсації амінокислот, в його молекулах міститься багато полярних груп (карбоксильних і аміногруп), які мають велику спорідненість до води, тому у воді желатин утворює істинні розчини. При кімнатній температурі 20-25°C обмежено набрякає, з підвищенням температури розчиняється.

Органічні синтетичні ВМС

Розрізняють *карболанцюгові* і *гетероланцюгові* сполуки. *Карболанцюгові сполуки* – це сполуки, в яких в основи полімерного ланцюга побудовані з атомів вуглецю. Ці сполуки отримують полімеризацією вихідних продуктів.

Полівінілпіролідон – отримують полімеризацією вінілпіролідону, молекулярна маса від 10 000 до 20 000 а.о.м. і більше. Залежно від ступеня полімеризації має вигляд порошку або склоподібної маси світло-жовтого кольору. Добре розчинний в теплій і холодній воді. 3-3,5% розчини ПВП з молекулярною масою 30 000 – 40 000 а.о.м. застосовуються в якості плазмозамінників. 3,5% розчин ПВП має назву **гемовініл**.

2,5% розчин ПВП має назву **перістон**. Розчини більш високомолекулярного ПВП використовують для приготування лікарських препаратів пролонгованої дії. ПВП здатний адсорбувати токсини. Застосовується при дизентерії.

Поліакриламід. В останні роки отримали дуже широке поширення поліакриламід (ПАА) і його похідні. ПАА – полімер білого кольору, без запаху, розчинний у воді, гліцерині. Водні розчини є типовими псевдопластичними рідинами. Отриманий та біорозчинний полімер широко використовується для лікарських біорозчинних очних плівок, які забезпечують максимальний час контакту з поверхнею кон'юнктиви. 1% розчини ПАА використовують для пролонгування дії очних крапель. Успішно застосовують і інші види лікарських плівок-тринітролонг. Водні розчини ПАА сумісні з багатьма електролітами, ПАР і консервантами.

ПАА перспективний для створення нових лікарських форм.

Карбопол – є зшитим полімером акрилової кислоти і поліфункціональних зшиваючих агентів. Це дрібнодисперсний білий порошок, який добре диспергується у воді, утворюючи в'язкі дисперсії з низьким значенням рН, що пов'язано з великою кількістю карбоксильних груп. Карбопол є хорошими загущувачем полярних середовищ, води, спиртів в 0,1% концентрації.

Застосовуються в технології різних лікарських форм: очних крапель, мазей, супозиторіїв, емульсій, суспензій, таблеток, мікродраже.

Проблема пошуку нових допоміжних речовин є актуальною, так як з їх участю можна не тільки вдосконалювати існуючі лікарські форми, а й створювати нові з наперед заданими властивостями і досягненням максимальної терапевтичної дії.

Фазові і фізичні стани полімерів

Фазовий стан речовини визначається ступенем впорядкованості частинок, з яких вона складається. Газоподібний стан найневпорядкованіший, кристалічна речовина має найбільш упорядковану структуру. Рідкий стан займає проміжне положення.

ВМС не можуть бути газами, можуть мати кристалічну будову (поліетилен, поліаміди), але велика кількість полімерів мають структуру рідини, причому як в істинно рідкому, так і в твердому стані. Твердий стан речовини, що має структуру рідини, називається аморфним станом.

Аморфні полімери з лінійними молекулами в залежності від умов можуть перебувати в трьох фізичних станах:

- склоподібному;
- високоеластичному;
- в'язкотекучому.

Ці стани визначаються здатністю всієї макромолекули або її окремих ділянок міняти свою конформацію.

Склоподібний стан існує при низьких температурах, коли енергія теплового руху молекул нижче енергії міжмолекулярної взаємодії. Швидкість переміщення молекул мала. Молекулярні ланцюги не можуть змінювати ні своєї конформації, ні взаємного розташування. Це твердий стан.

В'язкотекучий стан існує при високих температурах. Молекули можуть переміщатися одна відносно одної. Речовина має текучість, тільки її в'язкість на декілька порядків більше в'язкості низькомолекулярних рідких сполук.

Високоеластичний стан існує в межах проміжних температур. При такому стані речовини можлива зміна взаємного розташування окремих частин молекул, але не макромолекул в цілому. Речовина проявляє еластичні властивості.

Перехід з одного фізичного стану в інший відбувається не при певній температурі, а в інтервалі температур. Середня температура переходу з високоеластичного стану в склоподібний називається **температурою склування**, а з високоеластичного у в'язкотекучий – **температурою текучості**. Значення цих температур залежать від способу їх визначення.

Склоподібний стан можливий для всіх аморфних полімерів, високоеластичний і в'язкотекучий стан не завжди досягається через термічну нестійкість деяких полімерів.

Полімери, здатні переходити при підвищенні температури в пластичний стан, називаються термопластичними. Полімери, що утворюють просторові сітки і нездатні розм'якшуватися, називаються **термореактивними**.

Процеси, що відбуваються в розчинах ВМС під впливом зовнішніх факторів

Розчини ВМС, як і справжні розчини, агрегативно і термодинамічно абсолютно стійкі. При зміні умов, внаслідок великих розмірів макромолекул ВМС стійкість порушується.

Це виникає при: центрифугуванні, дегідратації, зміні рН середовища (менше рН = 3 і більше рН = 10), тобто в кислому і лужному середовищах. Стійкі розчини полімерів в інтервалі рН від 4 до 9.

До фізичних факторів негативно впливаючих на стійкість розчинів ВМС відносяться: температура; багаторазове заморожування і відтавання; підвищення тиску; дія ультразвуку; ультрафіолетові промені; радіація; введення електролітів.

За певних умов в розчинах ВМС, так само як і у золів, можна спостерігати укрупнення частинок, тобто процес коагуляції. Однак на відміну від золів період прихованої коагуляції розчинів ВМС досить тривалий, іноді навіть зовсім не переходить в явну форму. *Явна коагуляція розчину ВМС може протікати в формі висолювання або застигання.*

Висолювання – це виділення в осад розчиненої речовини, що викликається добавкою до розчину великої кількості нейтральних солей (рис. 10.6). Якщо для коагуляції золів потрібно мізерно мала кількість електролітів (ммоль / л), то для висолювання ВМС потрібні дуже великі кількості солей (нерідко концентрація досягає насичення). Висолювання з розчинів ВМС істотно відрізняється від коагуляції золів електролітами. В даному випадку процес не пов'язаний зі зниженням ζ -потенціалу до критичного, оскільки у розчинів ВМС він майже не має ніякого значення.

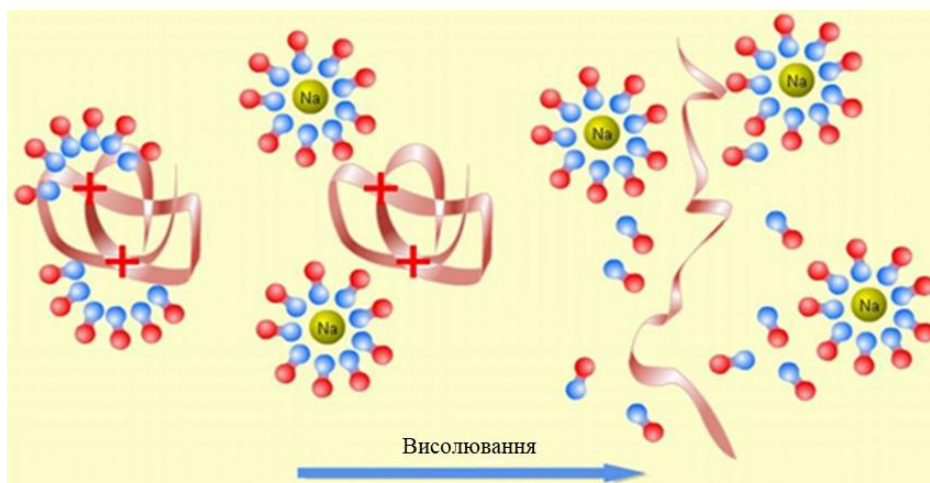


Рис. 10.6 Механізм висолювальної дії електроліту

Висолювання настає внаслідок порушення сольватного зв'язку між макромолекулами ВМС і розчинником, тобто внаслідок *десольватації частинок*. Це призводить до поступового зниження розчинності ВМС і в кінцевому підсумку до випадіння його в осад. Висолювальна дія електроліту проявляється тим сильніше, чим більший ступінь сольватації його іонів, тобто чим вища його здатність десольватації макромолекули ВМС. Коагуляцію розчинів ВМС викликають обидва іона доданого електроліту. Висолювальну дію мають не тільки солі, але також всі речовини, здатні взаємодіяти з розчинником і знижувати розчинність ВМС. Наприклад, добре висолюють желатин з водних розчинів ацетон і спирт, так як вони легко зв'язуються з водою і тим самим дегідратують частки желатину.

За висолювальною дією іони електролітів розташовуються в ліотропні ряди: ряд аніонів: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$; ряди катіонів: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+; \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

Висолювальна дія іонів в наведених рядах слабшає зліва направо. Часто осадження полімеру проводять, доливаючи до розчину рідину, в якій він менш розчинний («осаджувач»). Чим нижче розчинність ВМС в даному розчиннику, тим швидше і повніше відбувається висолювання. У одного і того ж полімеру розчинність залежить від довжини макромолекул. Чим більша їх довжина і молекулярна маса, тим менша розчинність ВМС і легше відбувається висолювання частинок. Цю властивість використовують при аналізі полідисперсних систем. Поступово додаючи до розчину зростаючі кількості осаджувача, можна виділити з розчину окремі фракції частинок. Висолювання застосовують у багатьох технологічних процесах (в миловарінні, при виділенні фарб і каніфолі, у виробництві штучних волокон, фракційного поділу сумішей білків, полісахаридів, амінокислот).

Кройт запропонував загальну схему осадження ВМС. Суть процесу полягає в тому, що для втрати стійкості полімеру, необхідно видалити водну оболонку і зняти заряд з молекули поліелектролітів. Для цього на частку діють спиртом (видаляється водна оболонка), а потім електроліт нейтралізує заряд. Послідовність не має значення. Можна спочатку зняти заряд частинки, а потім – зневоднити. Ці два процеси може замінити велика концентрація електроліту, що забезпечує і зняття заряду, і дегідратацію частинок. Замість спирту можна використовувати ацетон, а замість солей – розчин кислоти або лугу з відповідним значенням величини рН.

Часто явна коагуляція розчинів ВМС відбувається в формі *застигання*. При цьому осад не утворюється, а вся система, втрачаючи плинність, переходить в особливий стан, що називається *драглем*. Застигання може відбуватися:

- 1) в результаті міжмолекулярного тяжіння між макромолекулами ВМС;
- 2) за рахунок виникнення між молекулами ВМС водневих зв'язків;
- 3) при введенні добавок сторонніх речовин, що сприяють утворенню додаткових хімічних зв'язків («зшиваючих містків») між макромолекулами ВМС.

Процес зчеплення макромолекул у всіх випадках призводить до утворення єдиного агрегату – суцільної структурної сітки з частинок ВМС, захоплюючої повністю весь об'єм розчинника. Новоутворена система не розшаровується на дві фази і досить міцна по відношенню до механічних впливів.

Залежно від природи речовин, що утворюють структуровані системи, розрізняють крихкі гелі та еластичні гелі (драглі, рис. 10.7).

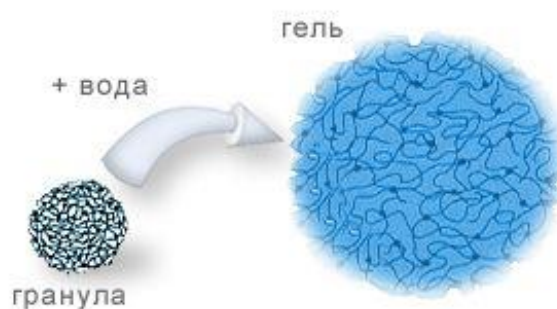


Рис. 10.7 Перехід золю в гель

Крихкі гелі побудовані з твердих частинок. Типовим представником є гель кремнієвої кислоти. При висушуванні крихкі гелі майже не змінюють свій об'єм, але набувають велику крихкість і пористість.

Завдяки сильно розвиненій поверхні сухі крихкі гелі є хорошими адсорбентами (силікагель). При внесенні в будь-яку рідину сухі крихкі гелі

вбирають її, не змінюючи свого об'єму, тому їх називають ненабрякаючими. Еластичні гелі, або студні, утворені гнучкими ланцюговими макромолекулами желатину, агар-агару, каучуку і інших полімерів, за властивостями значно відрізняються від крихких гелів. Завдяки гнучкості ланцюгів в просторовій сітці такі студні не втрачають своєї еластичності при висушуванні.

На процес застигання впливають:

- 1) концентрація ВМС в розчині;
- 2) температура;
- 3) домішки інших речовин, особливо електролітів.

З підвищенням концентрації ВМС зменшуються відстані між частинками і швидкість застигання збільшується. Для кожної системи при даній температурі існує деяка концентрація, нижче якої вона не застигає. Так, для желатину при кімнатній температурі граничною концентрацією є 0,7-0,9%, для агар-агару - 0,2%.

Зі зниженням температури зменшується швидкість руху макромолекул, внаслідок чого полегшується процес їх зчеплення, що приводить до застигання. Ці фактори використовують на практиці при виготовленні харчових студнів (холодців), желе та інших виробів.

Електроліти впливають на процес застигання. За своєю дією аніони можна розташувати в ряд застигання, аналогічний ряду висолювання. На швидкість застигання білків (як і на процес висолювання) впливає рН середовища. Найбільшу швидкість ці процеси мають в ізоелектричній точці (при $\zeta = 0$).

Завдяки великому вмісту рідини в структурі студнів в них можливі процеси дифузії і протікання хімічних реакцій. Так, наприклад, у водних студнях, що містять 95-99% води від їх маси, дифузія відбувається майже з такою ж швидкістю, як і в чистій воді. Цю властивість використовують в електрохімії для приготування зручних в роботі електролітичних містків зі студню агар-агару з добавкою КСІ. Однак дифузія в студнях все ж відрізняється від дифузії в рідинах, так як в студнях відсутнє перемішування і неможливе утворення конвекційних потоків, які майже завжди є в рідких розчинах. Це обумовлює своєрідність протікання хімічних реакцій в студнях.

Своєрідною формою коагуляції розчинів деяких ВМС, що здійснюється при зміні температури, рН, під дією солей є процес *коацервації* (рис. 10.8). Від висолювання коацервація відрізняється тим, що ВМС не виділяється відразу у вигляді кристалів, які ущільнюються в осад. При коацервації відбувається поділ системи на дві фази, з яких одна представляє собою розчин ВМС в розчиннику, а інша – розчин розчинника у ВМС. Розчин, збагачений ВМС, зазвичай виділяється у вигляді дрібних крапель, які потім укрупнюються.

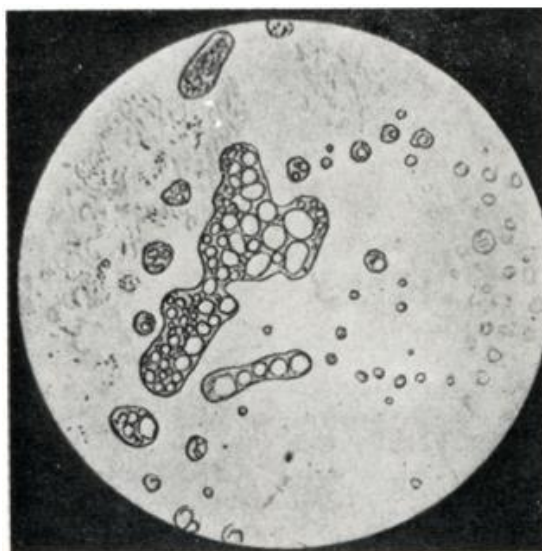


Рис. 10.8 Коацервація в розчинах ВМС

Практична важливість коацервації зросла в зв'язку з розвитком технології мікрокапсулювання. Наприклад, у фармацевтичній мікрокапсулюванні використовують з метою захисту лікарської речовини від зіткнення з навколишнім середовищем. *Мікрокапсули* – це укладені в оболонку з полімеру тверді, рідкі або газоподібні лікарські речовини. Оболонка їх утворюється з адсорбованих крапель коацервату полімеру, які злипаються в суцільну плівку і спеціальною обробкою переводяться в твердий стан.

Визначення молекулярної маси полімерів

Існує кілька методів визначення молекулярної маси ВМС:

1) **Метод осмометрії** заснований на використанні рівняння Вант-Гоффа. Для визначення молекулярної маси (M) полімеру будують залежність p/c від c , де p – осмотичний тиск розчину полімеру з концентрацією « c ». Пряму $p/c = f(c)$ екстраполюють до нульової концентрації. Величина відрізка, відсіченого нею на осі ординат, тобто $1/M$. Це найбільш точний метод визначення молекулярної маси. Він відрізняється високою трудомісткістю. Інтервал визначуваних $M - 10^4 - 10^6$ а.о.м.

2) **Метод світлорозсіювання** заснований на здатності розчинів полімерів розсіювати світло.

3) **Метод віскозиметрії** заснований на рівнянні Марка-Куна-Хаувінка. Величини для кожної системи «полімер-розчинник» отримують графічним методом, попередньо визначивши незалежним методом молекулярні маси кількох фракцій даного полімеру. Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси дуже зручний завдяки простоті обладнання, що застосовується, однак не завжди досить точний.

4) *Метод дифузії* заснований на рівнянні Ейнштейна, що зв'язує експериментально визначений коефіцієнт дифузії з молекулярною масою.

5) *Метод ультрацентрифугування*. В будь-якому полімері знаходяться молекули різних розмірів. Тому молекулярна маса, визначена будь-яким методом, являє собою середню величину. Розрізняють середньоарифметичне значення молекулярної маси і середньомасове значення. Для мономолекулярних систем ці значення рівні; для полімолекулярних середньомасове значення завжди більше середньочислового. Відношення середньомасового значення до середньочислового служить мірою полімолекулярності.

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Дайте визначення і характеристику ВМС.
2. Наведіть класифікацію ВМС.
3. Вплив структури молекули ВМС на процес розчинення речовин.
4. Перелічіть фактори, що викликають порушення стійкості розчинів ВМС.
5. Назвіть особливості приготування розчинів обмежено набрякаючих ВМС.
5. Дайте характеристику колоїдних розчинів. Перерахуйте їх властивості.
6. Перерахуйте препарати захищених колоїдів. Дайте їм характеристику.
7. Класифікація розчинів полімерів.
8. У чому особливості розчинення полімерів?
9. Які особливості будови молекул ВМС визначають? Аномальні властивості розчинів полімерів?
10. Набрякання. Чим характеризується ступінь і швидкість набрякання?
11. Який вплив різних електролітів на ступінь набрякання?
12. Що розуміють під обмеженим і необмеженим набряканням?
13. За яким принципом розташовані іони в ліотропних рядах?
14. Як змінюються термодинамічні функції при мимовільному розчиненні ВМС?
15. Охарактеризуйте типи в'язкості розчинів ВМС?
16. Що таке тиск набрякання? Рівняння Поздняка?
17. Ізоелектрична точка желатину. Ізоелектричний стан білкової молекули.
18. Поліелектроліти. Мембранна рівновага Доннана.
19. Що таке синерезис? Його біологічне значення.
20. Які методи визначення ІЕТ білка Вам відомі?
21. Якими методами можна визначати молекулярну масу полімеру?
22. Наведіть приклади застосування полімерів у медицині і фармації.

Основна література:

1. Губський Ю. І. Медична хімія. – К.: Книга-плюс, 2021. – 520 с.
2. Цубер В. Ю., Котвицька А. А., Тихонович К. В.; за ред. Цубер В. Ю. Medical Chemistry: підручник. – Київ: Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина», 2022. – 392 с. – ISBN 978-617-505-895-4.
3. Журавель І. І., Сорохман Т. В. Медична хімія: підручник. – Львів: Видавництво ЛНМУ, 2020. – 488 с.
4. Бобрик І. М., Тищенко Т. М. Медична хімія: навчальний посібник. – Вінниця: Нова Книга, 2019. – 432 с.
5. Лебедева О. В. Медична хімія: навчальний посібник. – Харків: ХНМУ, 2021. – 368 с.
6. Solomons T. W. G., Fryhle C. V. Organic Chemistry. – Hoboken: Wiley, 2020. – 1200 с.

Додаткова література:

1. Калюжна Л. Д. Основи біоорганічної хімії. – Київ: Медицина, 2018. – 284 с.
2. Voet D., Voet J. G. Biochemistry. – Hoboken: Wiley, 2016. – 1408 с.
3. Rodwell V. W., Bender D. A., Botham K. M., Kennelly P. J., Weil P. A. Harper's Illustrated Biochemistry. – 31-е вид. – New York: McGraw Hill, 2018. – 1152 с.
4. Музиченко В. П., Луцевич Д. Д., Яворська Л. П.; за ред. Зіменковського Б. С. Медична хімія: підручник (ВНЗ I–III р. а.). – 3-є вид., випр. – Київ: Видавництво «Медицина», 2018. – 496 с. – ISBN 978-617-505-630-1.