

Л. М. МИРОНОВИЧ, О. О. МАРДАШКО

# МЕДИЧНА ХІМІЯ

ВИДАВНИЦТВО “КАРАВЕЛА”

Л. М. Миронович, О. О. Мардашко

# МЕДИЧНА ХІМІЯ

*Рекомендовано*

*Міністерством освіти і науки України*

*як навчальний посібник*

*для студентів вищих навчальних закладів*

Київ «Каравела» 2007

УДК 543/544:61  
ББК 24.4/24.6  
М 64

Гриф надано  
Міністерством освіти і науки України  
(лист № 1.4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.)

**Рецензенти:**

**С. І. Коваленко,**

д. фарм. н., професор кафедри фармацевтичної хімії  
Запорізького медичного університету;

**А. М. Романюк,**

д. мед. н., професор, завідувач кафедри патоморфології  
з курсами судової медицини, гістології, ембріології і цитології  
Медичного інституту при Сумському державному університеті.

**В. О. Стороженко,**

к. х. н., професор кафедри неорганічної, фізичної, колоїдної,  
органічної та біологічної хімії  
Української медичної стоматологічної академії.

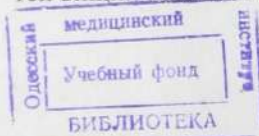
**Миронович Л. М., Мардашко О. О.**

**М 64 Медична хімія: Навч. посібник. – К.: Каравела, 2007. – 168 с.**

**ISBN 966-8019-69-5**

У навчальному посібнику викладено сучасні дані з медичної хімії. Розглянуто хімію біогенних елементів, екологічні аспекти навколишнього середовища, елементи хімічної термодинаміки й основи хімічної кінетики. Викладено властивості істинних розчинів, колоїдів і розчинів високомолекулярних сполук. Приділена увага медико-біологічному аспекту розглянутих питань і сучасним методам дослідження біологічного матеріалу.

Посібник рекомендований для студентів медичних спеціальностей вищих навчальних закладів.



УДК 543/544:61  
ББК 24.4/24.6

**ISBN 966-8019-69-5**

© Миронович Л. М., Мардашко О. О., 2007  
© Видавництво «Каравела», 2007

# ЗМІСТ

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПЕРЕДМОВА .....                                                                | 4   |
| Розділ 1. ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ .....                                      | 5   |
| 1.1. Біогенні s- та p-елементи.....                                            | 5   |
| 1.2. Біогенні d-елементи .....                                                 | 14  |
| 1.3. Комплексоутворення в біологічних системах .....                           | 18  |
| Розділ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ<br>В БІОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНАХ .....           | 28  |
| 2.1. Характеристика розчинів .....                                             | 28  |
| 2.2. Основи титриметричного аналізу.....                                       | 34  |
| 2.3. Кислотно-основна рівновага в біологічних розчинах .....                   | 36  |
| 2.4. Буферні системи.....                                                      | 44  |
| 2.5. Колігативні властивості розчинів .....                                    | 50  |
| Розділ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ<br>ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ..... | 57  |
| 3.1. Хімічна термодинаміка.....                                                | 57  |
| 3.2. Кінетика біохімічних реакцій .....                                        | 67  |
| 3.3. Хімічна рівновага.....                                                    | 85  |
| 3.4. Добуток розчинності.....                                                  | 88  |
| 3.5. Електрохімічні явища .....                                                | 89  |
| 3.6. Окисно-відновні реакції у процесах життєдіяльності.....                   | 99  |
| Розділ 4. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ .....                                  | 104 |
| 4.1. Поверхневі явища .....                                                    | 104 |
| 4.2. Йонний обмін .....                                                        | 112 |
| 4.3. Хроматографія.....                                                        | 114 |
| 4.4. Властивості колоїдних розчинів .....                                      | 124 |
| 4.5. Коагуляція колоїдних розчинів.....                                        | 135 |
| 4.6. Властивості розчинів біополімерів .....                                   | 147 |
| Список літератури.....                                                         | 155 |
| Додатки .....                                                                  | 156 |

## ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник призначений для студентів медичних спеціальностей вищих навчальних закладів та інших навчальних закладів, де хімія не є спеціальною дисципліною.

Нагальна потреба у виданні такого посібника викликана відсутністю підручника з медичної хімії, в якому у стислій формі був би поданий матеріал стосовно хімії біогенних елементів, фізичної та колоїдної хімії, необхідний для подальшого навчання майбутнього лікаря.

Матеріал поданий відповідно до програми навчання за Болонським процесом у медичних закладах. У першому розділі мова йде про сучасний стан екології; розглядаються біогенні елементи за різними ознаками; наведені відомості про комплексні сполуки і їх роль у живому організмі. У другому розділі розглядаються основи кислотно-основних рівноваг у біологічних розчинах, у тому числі колігативні властивості розчинів. Значна увага приділена буферним розчинам і методам кількісного аналізу біологічного матеріалу.

Третій розділ присвячений загальним закономірностям перебігу хімічних процесів – термодинаміці, кінетиці, каталізу стосовно живих організмів. Розглянуті питання хімічної рівноваги у відкритих системах, основи електрохімічних явищ.

Четвертий розділ висвітлює фізико-хімічні основи поверхневих явищ. Розглянуті найважливіші дисперсні системи, у тому числі розчини біополімерів. Порівнюються їх молекулярно-кінетичні, оптичні й електрокінетичні властивості. Розглянуті сучасні фізико-хімічні методи аналізу, одержання та властивості колоїдних розчинів, сорбційні явища біологічно-активних сполук; адсорбція та йонний обмін у процесах життєдіяльності рослин і організмів.

# Розділ 1. ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

## 1.1. Біогенні *s*- та *p*-елементи

*Загальні відомості.* У процесі життєдіяльності рослинні і тваринні організми постійно засвоюють різноманітні елементи, тобто відбувається обмін речовин. Взаємозв'язок між хімічним складом земної кори, живого організму та Світового океану довів академік В.І. Вернадський. В.І. Вернадський виявив, що міграція елементів, їх розсіювання і концентрація залежать від розмірів атомних і йонних радіусів, атомної ваги і здатності елементів до утворення хімічних сполук.

У живому організмі є більшість хімічних елементів. Встановлено, що у живому організмі масою 70 кг вміщується 45 кг Оксигену, 12 кг Карбону, 7 кг Гідрогену, 2 кг Нітрогену, приблизно 1 кг Кальцію, від 70 до 860 г Хлору, Натрію, Калію, Сульфуру, Фосфору відповідно. Останні елементи представлені декількома грамами (Ферум, Магній, Йод, Кобалт, Манган, Хром, Селен, Молібден) чи міліграмами (Нікол, Титан, Бром, Плюмбум, Станум та ін.). Їх відносять до біогенних елементів.

*Біогенні елементи* – це хімічні елементи, які беруть участь у біологічних процесах живих організмів. Загальний закон розподілу хімічних елементів відкрив О.П. Виноградов: кількісний склад хімічних елементів у живій речовині обернено пропорційний їх порядковим номерам у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва, тобто кількісний хімічний склад живої речовини є періодичною функцією порядкового номера елемента.

Ця закономірність не застосовна до елементів головних підгруп I, II і VII груп. Кількісний склад ковалентно зв'язаних атомів зменшується зі зростанням заряду ядра атомів у групі, а елементів, які є в організмі у вигляді йонів, – збільшується до оптимального йонного радіуса, а потім зменшується.

Взагалі, одинадцять біогенних елементів (O, N, H, S, Ca, Mg, K, Na, Cl, P, C) складають 99,5% маси організму, а решта елементів – 0,5%. У живому організмі елементи розподілені нерівномірно. Купрум концентрується у печінці; Цинк – у підшлунковій залозі;

Йод – у щитовидній залозі; Флуор – у зубній емалі; Алюміній, Арсен, Ванадій – у волосся та нігтях; Кадмій, Меркурій, Манган – у нирках; Барій – у сітківці ока; Стронцій – у передміхуровій залозі та ін. Більшість хімічних елементів у максимальних концентраціях розташована у печінці, оскільки остання є функціональним депо хімічних елементів в організмі. До основних депо відносять також кісткову та м'язову тканини.

В організмі хімічні елементи знаходяться у білково-зв'язаному вигляді; йонному вигляді чи у стані зворотної рівноваги між собою. На їх вміст в організмі впливають такі чинники:

- розповсюдженість елементів у земній корі;
- здатність до утворення міцних зв'язків і ланцюга;
- лабільність зв'язків і атомів;
- здатність до утворення стійких координаційних сполук з біологічними молекулами;
- утворення сполук, які добре розчиняються у воді і можуть концентруватися в організмі.

Існують різні класифікації біогенних елементів. За кількісним складом їх розподіляють на:

- *макроелементи* ( $10^{-2}$  % і вище), до яких відносять С, Н, О, N, P, S, Na, Ca, K, Cl;
- *мікроелементи* ( $10^{-3}$  –  $10^{-12}$  %), до яких відносять Mg, Cu, Zn, Mn, Co, Fe, I, Al, Mo;
- *ультрамікроелементи* (менше  $10^{-12}$  %), до яких відносять Ra, Hg.

Існує багато інших класифікацій. О.П. Виноградов запропонував класифікацію, згідно з якою біологічна роль елементів визначається електронною будовою їх атомів. Виходячи з цього, до біогенних елементів належать елементи s-, p-, d-блоків.

Значення біогенних елементів у організмі враховує класифікація В.В. Ковальського, яка вказує на їхню роль в організмі: елементи, що постійно наявні в організмі, беруть участь у обміні речовин і є незамінними; елементи, які наявні в організмі, але їх біологічна роль мало вивчена; елементи, які наявні в організмі, але їх біологічна роль не з'ясована.

Якщо доведена фізіологічна активність елементів, то їх називають *біотиками* (А.І. Венчиков). Виходячи з цього вони поділені на три групи:

- до елементів I групи відносять елементи, які постійно перебувають в організмі, беруть участь в обміні речовин, входять до складу хімічних та біохімічних сполук і створюють фізико-хімічні умови для перебігу фізіологічних процесів (C, H, O, N, P, S, Na, Ca, K, Cl, Mg та ін.);
- до елементів II групи відносять елементи, що беруть участь у процесах обміну і в більшості випадків є біокаталітичними елементами чи входять до структури ферментів (Cu, Zn, Mn, Co, Fe, I та ін.);
- до елементів III групи відносять елементи, які пригнічують життєздатність мікробів (ретикуло-ендотеліальні елементи As, Hg, Sb).

Умовно елементи можна поділити на токсичні і нетоксичні.

*Токсичні елементи* – хімічні елементи, які чинять негативний вплив на живі організми і виявляються тільки при досягненні деякої концентрації, яка визначається природою організму. Токсичність визначають як міру будь-якої аномальної зміни функції організму під дією хімічного елемента. Токсичність є порівняльної характеристикою. Вона визначається природою елемента, дозою і молекулярною формою, в якій знаходиться окремий елемент. Максимальну токсичність виявляють хімічно активні частинки, координативно насичені йони, у тому числі йони вільних металів. Утворення комплексних сполук йонами металів сприяє зменшенню токсичності і виведення їх з організму.

*Екологічні аспекти хімії елементів.* Організм людини – відкрита система, і її функціонування залежить від якості речовин, які надходять із зовнішнього середовища і забезпечують життєдіяльність людини. Встановлено, що людина за добу споживає у середньому 2,5 л води, 15 кг сухого повітря, 1,5 кг різноманітних харчів, тобто людина залежить від компонентів, які входять до складу повітря, води, ґрунту.

О.П. Виноградов довів, що поверхня землі неоднорідна за хімічним складом. Рослини і людство використовують неоднакові за хімічним складом речовини. Концентрація біометалів у організмі при нормальному його функціонуванні підтримується на деякому рівні за допомогою гормонів і протеїнів (*біотична доза*). Хімічний склад рослин і тварин, які споживаються як харчові продукти, чинить вплив на організм людини.

На сьогодні людство зіткнулося з проблемами, які ставлять під загрозу його існування. Це екологічне навантаження внаслідок великої кількості техногенних домішок. До *техногенних домішок* відносять домішки, які утворені внаслідок виробничої діяльності людини (важкі метали, діоксини, пестициди, нітрати та ін.).

Реальні системи, в яких внаслідок життєдіяльності відбувається кругообіг елементів, називаються *екосистемами* (біогеоценозами). Згідно з вченням В.І. Вернадського оболонка планети, яка змінена внаслідок господарської діяльності людини, називається *ноосферою*. Головну роль у ноосфері відіграє техногенна міграція елементів – *техногез*.

У повітрі наявний  $\text{CO}_2$ , який реагує з водою і утворює слабку кислоту у нормі. Останніми роками кислотність дощів суттєво зросла за рахунок викидів в атмосферу великої кількості сульфурвмісних речовин, які в кінцевому випадку утворюють сульфатну кислоту, що призводить до випадання “кислих” дощів. “Кислі” дощі вимивають з ґрунту корисні речовини, чинять негативний вплив на флору і фауну, заважають фотосинтезу.

Зростання потужностей хімічної, металургійної промисловості, розвиток виробництва електроенергії (ТЕЦ) призводить до викиду великих кількостей шкідливих речовин, у тому числі пилу. Забруднення повітря цими речовинами призводить до виникнення раку дихальних шляхів, пневмонії, бронхіту, астми, туберкульозу, розвитку тяжких алергій.

Велику шкоду організму людини наносять канцерогенні речовини. До них відносять оксиди азоту, нітрати і нітрити, полігалогенпохідні бензену, галогенвмісні інсектициди, продукти вихлопів двигунів та інші. Вони викликають захворювання на рак і впливають на спадковість.

Накопичення у воді йонів Меркурію, Кадмію, Плюмбуму призводить до різноманітних хвороб. Так, надлишок йонів Кадмію призводить до патологічної крихкості кісток; йонів Меркурію – до розвитку паралічу, глухоти, сліпоти; йонів Плюмбуму – до тяжких хвороб кровообігу. Всі ці йони погано виводяться з організму і накопичуються до токсичних концентрацій. Вони потрапляють в організм людини з водою, а найбільше з морепродуктами, оскільки значна частина населення землі вживає морепродукти як основну їжу.

Якість води незадовільна. Аналізи показують, що в 1 л води є до  $10^6$  бактерій та вірусів, кількість яких набагато вище у районах з підвищеною температурою. Тому питну воду обов'язково дезінфікують. Метод хлорування води, що застосовується в Україні, знешкоджує бактерії та мікроби, але може призвести до утворення токсичних речовин, наприклад діоксинів. Діоксини у маленьких концентраціях  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  моль/л негативно впливають на організм і викликають різноманітні хвороби. Вони накопичуються в організмі і протягом тривалого часу не виводяться з нього.

Велику шкоду наносять нітрати, які надходять в організм людини з їжею. Надлишок нітратів призводить до підвищення вмісту у крові метгемоглобіну, що приводить до зниження тканинного дихання. Нітриту та нітрозосполуки, які утворюються із нітратів, викликають мутації, розвиток злоякісних пухлин, впливають на діяльність щитовидної залози. Особливо нітрати діють на дітей, тому що ферментні системи у них розвинені слабо і нітрати практично повністю переходять у нітриту.

Зростає кількість речовин, які надходять до організму і є шкідливими для життя, це так звані *ксенобіотики*. На цей час їх є приблизно 4 млн. Виникнення ксенобіотиків пов'язано з низькою якістю виробництва хімічних препаратів, у тому числі виробництвом ліків і їх застосуванням. Природа створила систему захисту металолігандного гомеостазу і зберігання чистоти внутрішнього середовища організму. Необхідні речовини доставляє кровоносна система, а відходи видаляються кровоносною системою (дрібне сміття) і лімфою (велике сміття). У лімфі відбувається очищення від токсичних відходів – ксенобіотиків. Захист внутрішнього середовища від ксенобіотиків відбувається за рахунок таких бар'єрів – шкіри, внутрішньої поверхні шлунково-кишкового тракту і дихальних шляхів; транспортних механізмів – вони забезпечують виведення ксенобіотиків з організму; ферментів, які перетворюють ксенобіотики у менш токсичні сполуки і легко виводяться з організму; тканинного депо, де можуть накопичуватися нейтралізовані ксенобіотики і зберігатися тривалий час; штучної детоксикації організму фізичними та хімічними методами.

Зони, у межах яких тварини та рослини характеризуються деяким визначеним хімічним елементним складом, називають

біогеохімічними провінціями. Вони становлять собою території різних розмірів із постійними характеристиками реакції організму. Розрізняють: природні провінції і техногенні провінції. Останні виникають внаслідок розроблення рудних родовищ, викидів металургійної та хімічної промисловостей, застосуванням пестицидів і мінеральних добрив у сільському господарстві. Дефіцит чи надлишок елементів може приводити до формування біогеохімічних провінцій. Встановлено, що в цих провінціях внаслідок дисбалансу мінерального живлення виникають хвороби. Хвороби, які викликаються надлишком чи дефіцитом елементів у деякій провінції, називають *ендемичними хворобами*. Вони мають характер ендемій.

Недостатність Йоду призводить до ендемічного зоба (у західних районах України Йод додають у сіль). Надлишок Флуору призводить до хронічного флюорозу (Полтавська область). Дефіцит в організмі Купруму призводить до деструкції кровоносних судин, дефектів сполучної тканини. У дітей дефіцит Купруму викликає хворобу мозку (синдром Менієса). Надлишок Феруму призводить до сидерозу очей і легень (Чернігівська область), а недостатність Феруму – до анемії. До анемії призводить і дефіцит Кобалту. Доведено, що серцево-судинна патологія обернено залежить від жорсткості води. Чим вона вища, тим менше випадків серцево-судинних захворювань.

Для організму характерно підтримання на однаковому рівні концентрації йонів металів і лігандів, тобто металолігандного гомеостазу. Його порушення може бути зумовлено такими чинниками:

- в організм надходять йони-токсиканти з навколишнього середовища, при цьому вони утворюють більш міцні комплексні сполуки із біолігандами, ніж біометали. Наприклад, йони Кальцію легко заміщуються радіоактивним йоном Стронцію і радіонуклід є внутрішнім джерелом випромінювання, що призводить до розвитку саркоми, лейкемії;
- в організм надходить мікроелемент, необхідний для життєдіяльності людини, але в кількостях, набагато більших, що призводить до захворювань;
- порушення балансу мікроелементів у біогеохімічних областях. Так, у місцях видобування нафти спостерігається дефіцит йонів Кобалту;

- зміна ступеня окиснення центрального атома мікроелемента чи зміна конформаційної структури біокомплекса. Наприклад, токсична дія нітратів полягає у зміні ступеня окиснення йона Феруму, що не дає змоги до транспортування кисню;
- підвищення концентрації токсичних комплексо-утворюючих груп, які вміщують Фосфор, Оксиген, Сульфур і здатних утворювати міцні зв'язки з йонами біометалів. Відбуваються конкуруючі реакції між лігандами за йон металу. Так, СО утворює більш міцний комплекс з гемоглобіном, ніж кисень, і кисень не переноситься легеньми до тканин.

Роль різноманітних хімічних елементів у забрудненні зовнішнього середовища і виникнення деяких хвороб до кінця не вивчена. Тому медичні працівники зобов'язані брати участь у розробці та застосуванні технічних, профілактичних, санітарно-гігієнічних та лікувально-оздоровчих заходів.

*Електронна будова s-, p-елементів.* До біогенних елементів належить численна група s-, p-елементів (Na, K, Ca, Mg, Al, C, O, H, S, N та ін.).

Характерною їх особливістю є заповнення зовнішніх s-, p-електронних шарів. Деякі характеристики елементів наведені у таблиці 1.1.

**Таблиця 1.1. Деякі властивості s-, p-елементів**

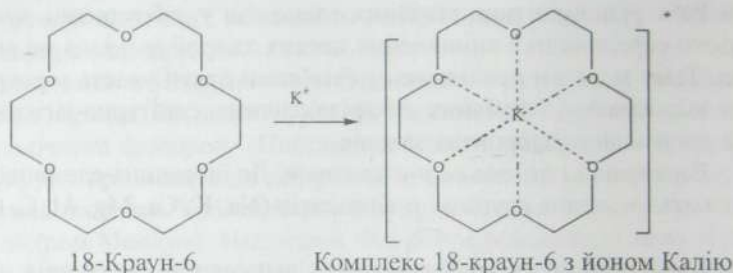
|                                            | Na     | Mg     | Al         | Si         | P          | S          | Cl         |
|--------------------------------------------|--------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Будова зовнішнього електронного шару атома | $3s^1$ | $3s^2$ | $3s^23p^1$ | $3s^23p^2$ | $3s^23p^3$ | $3s^23p^4$ | $3s^23p^5$ |
| Відносна електронегативність               | 0,93   | 1,2    | 1,6        | 1,9        | 2,2        | 2,6        | 3,0        |
| Радіуси атомів, нм                         | 0,189  | 0,16   | 0,143      | 0,118      | 0,095      | 0,102      | 0,099      |
| Перші потенціали іонізації, В              | 5,14   | 7,64   | 5,98       | 8,15       | 10,48      | 10,36      | 13,01      |

Хімічні елементи, в атомах яких заповнюється електронами s-підрівень зовнішнього рівня, називаються s-елементами. Невеликий заряд ядра, великий розмір атома сприяють тому, що s-елементи є типовими металами, показником цього є невеликий потенціал іонізації (табл. 1.1).

Внаслідок великої хімічної активності *s*-елементи вступають у реакції з простими речовинами, водою. У водному розчині йони *s*-елементів здатні до утворення донорно-акцепторних зв'язків, які є нестійкими.

*s*-Елементи утворюють міцні комплекси з циклічними поліестерами – краун-ефірами. Йонофори здатні переносити йони *s*-елементів крізь ліпідні бар'єри мембран.

Краун-ефіри одержують дегідратацією етиленгліколю. Прикладом може бути поліестер 18-краун-6, який утворює міцний комплекс з йоном Калію.



Молекули йонофоров мають внутрішньо-молекулярну порожнину, в яку може входити йон деякого розміру. Лужні метали приєднуються за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, а лужноземельні метали утворюють ковалентний зв'язок. Взагалі відбувається утворення супрамолекул. Двозарядні йони елементів ПА групи утворюють більш міцні комплекси. Наприклад, відносно Стронцію ефективна макроциклічна сполука – криптанд. Йонофоров є і циклічний пептид – валіноміцин, який здатний переносити йони Калію крізь мембрани. Йонофор граміцидин здатний до перенесення крізь мембрани йонів Калію і Натрію.

Йони Калію і Натрію відіграють важливу роль у підтримці осмотичної рівноваги, стабілізації об'єму клітин, утворенні мембранного потенціалу.

Йон Натрію – основний міжклітинний йон. Його концентрація поза клітиною у 10-15 разів вище, ніж всередині її. Йон Калію – внутрішньоклітинний йон з концентрацією у 30-35 разів вище, ніж у міжклітинному просторі. Така різниця концентрацій забезпечує

роботу натрій-калієвого насоса проти їх електрохімічних градієнтів. Робота здійснюється за рахунок енергії АТФ.

До біогенних елементів належать макроеlementи Магній і Кальцій, які входять до групи біотиків і відіграють роль пластичного матеріалу. Вони створюють фізико-хімічні умови для перебігу фізіологічних процесів.

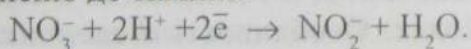
Кальцій має більший радіус йона і меншу енергію йонізації порівняно з Магнієм. Карбонати і фосфати кальцію є основним матеріалом, який бере участь у формуванні кісткової та зубної тканин. Фосфат та карбонат кальцію є малорозчинними сполуками, легко засвоюються живим організмом.

Кальцій є необхідним елементом для нормальної життєдіяльності, але при його надлишку в організмі можуть спостерігатися патології (відкладення його солей на стінках кровоносних судин – атеросклероз, глаукома, сечокам'яна хвороба, подагра).

Магній і Кальцій конкурують між собою. Наприклад, йон Кальцію пригнічує активність ферментів, які активуються йонами Магнію. Загальні концентрації Магнію всередині клітини вище, ніж зовні, а Кальцію – навпаки. Магній-кальцієвий насос не виявлений. Магній має антисептичну дію, знижує артеріальний тиск.

Елементи, в яких відбувається добудова *p*-підрівня зовнішнього валентного рівня, називають *p*-елементами. Валентними є електрони *s*- і *p*-підрівнів. Виходячи з табл.1.1, видно, що у періодах зліва направо зростає заряд ядер. Потенціал йонізації, неметалічні властивості у періодах збільшуються. Елементи, які знаходяться на діагоналі Be-At і вище є неметалами і утворюють тільки аніони і сполуки з ковалентними зв'язками. Інші *p*-елементи мають амфотерні властивості, крім Індію, Талію, Полонію, Вісмуту (метали). Більшість *p*-елементів неметалів є біогенними елементами. До біогенних елементів відносять тільки *p*-елемент-метал алюміній.

У процесі реакції *p*-елементи неметали можуть віддавати чи приймати електрони, тому вони беруть участь у метаболічних окисно-відновних реакціях. Окисно-відновні реакції, в яких беруть участь *p*-елементи, лежать в основі їх токсичної дії на організм. Наприклад, перехід нітратів у нітрити призводить до зниження перенесення кисню до тканин:



*p*-Елементи утворюють полідентатні хелатні сполуки з амінокислотами, поліпептидами, білками, нуклеїновими кислотами, вуглеводами тощо.

*p*-Елементи беруть участь у основних біохімічних процесах; утворюють білкові, фосфатні, бікарбонатні буферні системи; беруть участь у транспортуванні речовин і продуктів метаболізму.

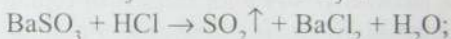
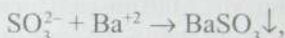
З низькомолекулярних сполук *p*-елементів найбільше значення мають аніони:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Для контролю за деякими оксоаніонами у біологічному матеріалі використовують якісні реакції:

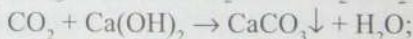
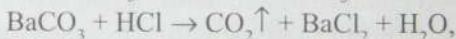
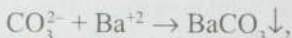
- дія хлориду барію на сульфат-іони призводить до утворення білого осаду, який нерозчинний у кислотах:



- дія хлориду барію на сульфит-іони призводить до утворення білого осаду, розчинного у кислотах. Для визначення  $\text{SO}_2$  використовують реакцію знебарвлення розчину перманганату калію:



- дія хлориду барію на карбонат-іони приводить до утворення білого осаду, розчинного у розведених мінеральних кислотах.  $\text{CO}_2$  виявляють за помутнінням баритової чи вапняної води:



- нітрит-іон за наявності сульфатної чи хлороводневої кислот окиснює  $\text{I}^-$  до вільного йоду, який забарвлює розчин у бурий колір. Йод дає синє забарвлення з крохмалем:



## 1.2. Біогенні *d*-елементи

У періодичній системі Д.І. Менделєєва *d*-елементи розміщені у великих періодах. Особливості *d*-елементів визначаються

електронною будовою їх атомів. У зовнішньому електронному шарі є, як правило, не більше 2  $s$ -електронів,  $p$ -підрівень вільний, а відбувається заповнення  $d$ -підрівня передостаннього рівня. Ємність  $d$ -підрівня дорівнює 10. Електронна будова валентного рівня  $d$ -елементів:  $(n-1)d^{1-10}, ns^{1-2}$ . Елементи, у яких відбувається добудова  $d$ -підрівня передостаннього рівня називають  $d$ -елементами. Вони розміщені між  $s$ - і  $p$ -елементами, тому одержали назву "перехідні елементи".

Відомо більше 30  $d$ -елементів, які в періодичній системі утворюють три повні декади ( $\text{Sc}^{21} - \text{Zn}^{30}$ ,  $\text{Y}^{39} - \text{Cd}^{48}$ ,  $\text{La}^{57} - \text{Hg}^{80}$ ) та декілька елементів четвертої декади. Заповнення електронами  $d$ -підрівня відбувається за правилом Гунда.

Властивості простих речовин  $d$ -елементів визначаються у першу чергу структурою зовнішнього шару і мало залежать від передостанніх електронних шарів. Невисокі значення енергії йонізації показують на слабкий зв'язок зовнішніх електронів з ядром, що визначає їх хімічні та фізичні властивості. Для атомів перехідних металів є два стійких стани: у першому орбіталі передостаннього  $d$ -підрівня заповнені на 50% ( $nd^5$ ), а в другому –  $d$ -орбіталі заповнені повністю. Перехідні метали виявляють тільки позитивний ступінь окиснення і є типовими металами.

За хімічною активністю перехідні метали різні. У межах одного сімейства стійкий ступінь окиснення елементів зростає внаслідок збільшення кількості  $d$ -електронів, які здатні брати участь в утворенні хімічних зв'язків, а потім спадає. Розміри атомів  $d$ -елементів у періодичній системі зверху донизу зростають, енергія йонізації зменшується і металічні властивості збільшуються.

$d$ -Елементи мають досить велику кількість валентних електронів, енергія яких різна, при цьому не всі з них беруть участь в утворенні зв'язків. Тому  $d$ -елементи виявляють змінний ступінь окиснення і для них характерні реакції окиснення-відновлення. Вищий ступінь окиснення відповідає номеру групи, в якій розташовані  $d$ -елементи.  $d$ -Елементи водневих сполук не утворюють у зв'язку з відсутністю негативного ступеня окиснення.

Здатність  $d$ -елементів виявляти змінний ступінь окиснення зумовлює їх до участі у редокс-процесах. Елементи  $d$ -блоку утворюють бінарні сполуки (оксиди, сульфіді, галогеніди), гідратні

сполуки (кислоти, основи, солі). Найцікавішим є розгляд оксидів та їх гідратних форм. Розглянемо властивості на прикладі Марганцю.

$\text{MnO}$  – основний оксид, ступінь окиснення +2;

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  – основний оксид, ступінь окиснення +3;

$\text{MnO}_2$  – амфотерний оксид, ступінь окиснення +4;

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  – кислотний оксид, ступінь окиснення +7;

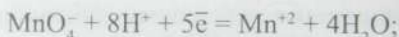
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  – основи;

$\text{H}_2\text{MnO}_3$  – амфотерна сполука;

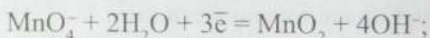
$\text{HMnO}_4$  – кислота.

Оксиди мангану вищих ступенів окиснення виявляють кислотні властивості. У медицині окисні властивості перманганату калію застосовують для дезінфекції розчинів і різноманітних приладів, промивання шлунка після отруєння. Окиснювальні властивості перманганату калію виявляються активно у кислому середовищі, повільніше у слабколужному та нейтральному середовищах:

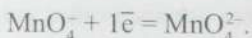
- у кислому середовищі



- у нейтральному середовищі



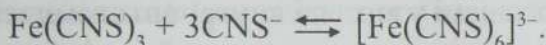
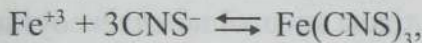
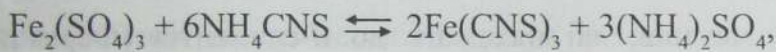
- у лужному середовищі



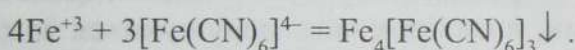
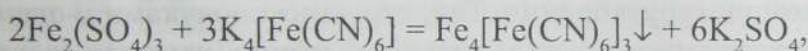
Наявність  $\text{MnO}_4^-$  можна визначити за забарвленням розчину – рожеве забарвлення при малих концентраціях і малинове забарвлення при більш високих концентраціях. Для перевірки наявності йона  $\text{MnO}_4^-$  до розчину у присутності сульфатної кислоти по краплям додають розчин оксалату амонію. Знебарвлення розчину підтверджує наявність йонів  $\text{MnO}_4^-$ .

Визначення йонів Ферума (III) широко застосовують у судовій експертизі.

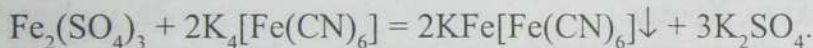
Дія роданіду амонію на йони  $\text{Fe}^{+3}$  приводить до утворення червоного забарвлення. Реакція дуже чутлива. Надлишок роданіду амонію приводить до утворення у подальшому комплексних йонів:



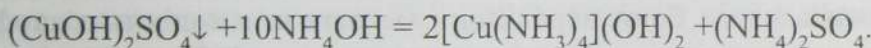
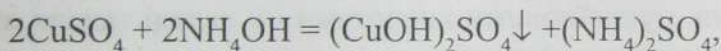
Комплексні сполуки утворюються при дії на йони Ферума (III) гексаціаноферату (II) калію (жовтої кров'яної солі). Одержаний осад має синє забарвлення – “берлінська лазур”.



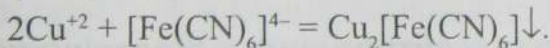
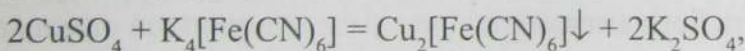
На цей час встановлено, що реакція відбувається з утворенням осаду такої будови:



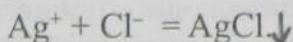
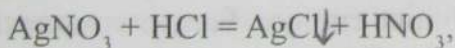
Дія розчину амоніаку на йони Купруму (II) приводить до утворення осаду основної солі, який розчиняється при надлишку амоніаку з утворенням прозорого розчину інтенсивно синього кольору за рахунок утворення комплексної сполуки:



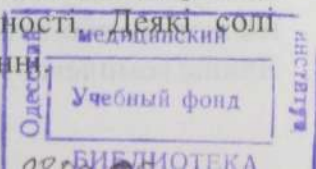
Утворення червоно-бурого осаду гексаціаноферату (II) купруму відбувається при додаванні гексаціаноферату (II) калію до розчину, який вміщує йони Купруму (II)



Дія розчину хлороводневої кислоти на солі аргентуму (I) призводить до утворення білого осаду:



Розчинні у воді солі перехідних металів зазнають гідролізу за катіоном і сприяють підвищенню кислотності. Деякі солі утворюють аквакомплекс з водою при розчиненні.



Йони металів, які належать до *d*-елементів (Ферум, Хром, Кобальт та ін.), внаслідок високої комплексоутворюючої здатності знаходяться в організмі у вигляді внутрішньокomплексних сполук з білками і входять до складу металопротейдів, ферментів, вітамінів. Так, Цинк входить до складу ферменту крові карбоангідрази; Хром є складовою частиною трипсину.

Токсичні властивості багатьох речовин обумовлені їх здатністю до комплексоутворення. Так, отруєння сполуками *d*-елементів пояснюється утворенням в організмі міцних комплексів з білками, ферментами, внаслідок чого порушуються важливі процеси обміну.

У медичній практиці для лікування багатьох захворювань як ліки використовують комплексні сполуки Купруму, Аргентуму, Цинку, Кобальту, Хрому.

Йони перехідних металів у шлунку зв'язуються у різноманітні комплекси із простими біолігандами, за які виступають  $\alpha$ -амінокислоти, карбонові кислоти, вуглеводи тощо. У такому вигляді вони проходять крізь клітинні мембрани. У клітині вони можуть реагувати з високомолекулярними транспортними протеїнами, нуклеотидами, нуклеїновими кислотами і у складі такого комплексу виконувати основну функцію.

Досить часто йони перехідних металів взаємодіють з апоферментом, утворюючи металофермент, так званий біологічний каталізатор. Серед них найбільш поширені йони Феруму, Кобальту, Купруму, Цинку, Молібдену, Мангану. У металовмісних ферментах йони металів входять до складу активного центру і підвищують чи блокують його активність.

### 1.3. Комплексоутворення в біологічних системах

Комплексні сполуки становлять найрізноманітніший клас неорганічних та органічних сполук. Багато комплексних сполук відіграють значну роль у біологічних процесах (гемоглобін, вітамін  $B_{12}$ , хлорофіл). Комплексні сполуки застосовують як ліки. Вони вміщують ліганди, що специфічно реагують з окремими йонами металу або групами йонів металів (наприклад, детоксиканти). Явище комплексоутворення широко використовують в аналітичній

хімії для виявлення деяких металів і сполук. Із комплексоутворенням пов'язані процеси, які відбуваються за наявності каталізатора. Добування деяких металів (наприклад, золота) також пов'язане із комплексоутворенням.

Комплексними називаються сполуки, в кутах кристалічної решітки яких розміщені комплексні йони, здатні до самостійного існування у розчинах.

Комплексний йон – це складний йон, який включає йон металу (інколи неметалу), пов'язаного з нейтральними молекулами або йонами, і здатний до самостійного існування.

Будову комплексних сполук пояснює координаційна теорія А. Вернера (1893). Згідно з теорією Вернера один з йонів (звичайно позитивний) займає центральне місце і називається комплексоутворювачем, або центральним йоном.

Як комплексоутворювачі виступають йони *s*-, *p*-, *d*-, *f*-елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва, але найчастіше це йони перехідних металів, а також неметалів (P, B, Si).

Навколо комплексоутворювача скоординоване деяке число нейтральних молекул ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) або протилежно заряджених йонів, які називають лігандами.

Ліганди, які приєднуються до комплексоутворювача одним  $\sigma$ -зв'язком, є монодентатними ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ). Якщо ліганд приєднаний до комплексоутворювача двома  $\sigma$ -зв'язками, то його називають бідентатним ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), а якщо декількома  $\sigma$ -зв'язками – полідентатним. Полідентатні ліганди звичайно утворюють циклічні угруповання (*хелати*). Дентатність може бути змінною залежно від природи комплексного йона.

Комплексоутворювач з лігандами складають внутрішню координаційну сферу, при цьому число лігандів, що оточують комплексоутворювач, називають координаційним числом. Координаційне число є величиною змінною і залежить від електронної структури комплексоутворювача, а також заряду лігандів. Найбільш поширені координаційні числа 4 і 6 (однак відомі комплекси з координаційними числами від 2 до 8 і вище).

Решта йонів, які не розмістилися у внутрішній сфері, містяться на більшій відстані від комплексоутворювача, утворюючи зовнішню координаційну сферу.



Йони, які містяться у зовнішній координаційній сфері, пов'язані з внутрішньою координаційною сферою йонними зв'язками (йонногенно), а у внутрішній сфері – нейонногенно.

Заряд комплексного йона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів, при цьому заряд нейтральних молекул дорівнює нулю.

За знаком заряду комплексного йона розрізняють:

• аніонні комплекси, наприклад:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексаціаноферат (II) калію;

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – тетрагідроксоалюмінат (III) натрію.

Назви утворюються так: спочатку вказують кількість лігандів (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- та ін.), потім назви лігандів у алфавітному порядку ( $\text{NH}_3$ -амін;  $\text{H}_2\text{O}$ -аква; -Cl-хлоро). Далі називають комплексоутворювач з додаванням закінчення *-ат* і ступені його окиснення у дужках. Наприкінці окремим словом зазначають назву зовнішньої сфери у родовому відмінку;

• катионні комплекси, наприклад:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – хлорид діамінаргентум (I);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$  – бромід гексааквахром (III).

Назви утворюються так: спочатку вказують назву аніонів зовнішньої координаційної сфери, а потім окремим словом координаційний йон як описано вище, тільки йон комплексоутворювач зазначається у називному відмінку;

• нейтральні комплекси, наприклад:

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  – триакватрихлороалюміній;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  – діаміндиціаноплатина.

Назви утворюються, як описано вище, при цьому можна не вказувати ступінь окиснення комплексоутворювача, оскільки він визначається однозначно.

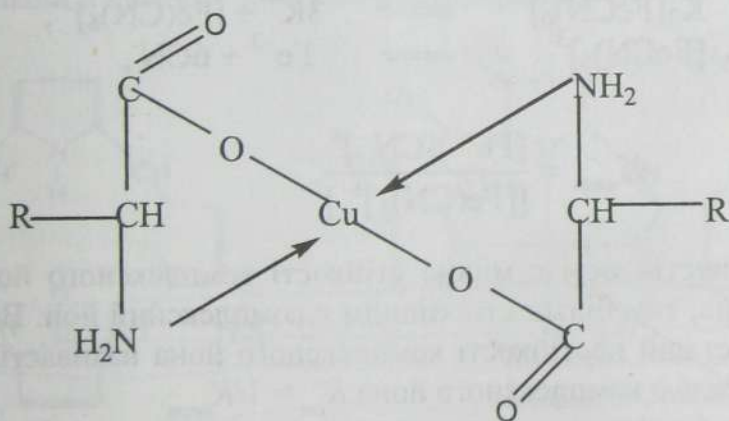
*Класифікація комплексних сполук за природою лігандів:*

- аміакати і амінати мають у своєму складі молекули амоніаку або амінів, як ліганди, наприклад  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ;
- аквакомплекси, де лігандами є молекули води, наприклад  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ;
- ацидосполуки – це сполуки, де лігандами є кислотні залишки, наприклад  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Більшість з них існує у кристалічному стані, а в розчині вони розкладаються на йони. Такі нестійкі комплекси мають назву подвійних солей, наприклад,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (алюмокалієві кварци);

- гідроксокомплекси, де як ліганди виступають йони  $\text{OH}^-$ , наприклад  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ;

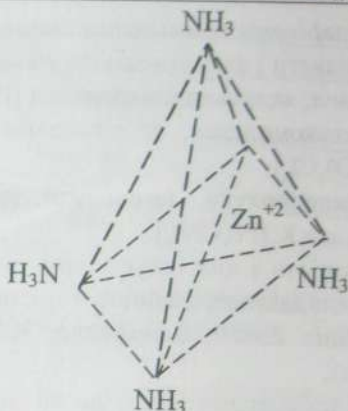
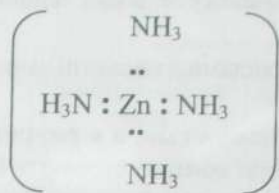
– хелатні комплекси, де лігандами є поліаміни, поліамінокислоти, полікислоти, тобто полідентатні та бідентатні ліганди. Наприклад, хелатні сполуки утворюють  $\alpha$ -амінокислоти з йонами  $\text{Cu}^{+2}$ .



Багато йонів металів утворюють внутрішньоконплексні сполуки з полідентантними лігандами.

Залежно від природи конплексоутворювача, геометрія конплексного йона різна. Так, для  $d$ -елементів найбільш характерна геометрична симетрія з утворенням тетраедра, октаедра.

Наприклад, у конплексі  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  полярні сполуки амоніаку, що оточують йон Цинку, розміщені у чотирьох вершинах тетраедра.



Координаційні зв'язки в комплексних йонах полярні. Комплексні йони з високою полярністю зв'язку здатні дисоціювати при розчиненні у полярних розчинниках.

Так, для  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{+3}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Ста́ла нестійко́сті є мірою стійко́сті комплексного йона, чим вона менша, тим більш стійкі́йшим є комплексний йон. Величина зворотна сталій нестійко́сті комплексного йона називається ста́лою стійкі́стю комплексного йона  $K_{\text{ст}} = 1/K_{\text{нест}}$ .

Медико-біологічне значення комплексних сполук. Комплексні сполуки в організмі відіграють значну роль, тому що біологічно важливі йони металів знаходяться у вигляді комплексних сполук. Їхня концентрація підтримується шляхом контролю протеїнами та гормонами крізь координаційні системи. Недостатня кількість або надлишок деяких йонів металів приводить до тяжких захворювань (недостатня кількість йонів Купруму приводить до деструкції судин, цирозу печінки; надлишок йонів Купруму викликає хворобу Вільсона, інфаркт міокарда, ревматизм).

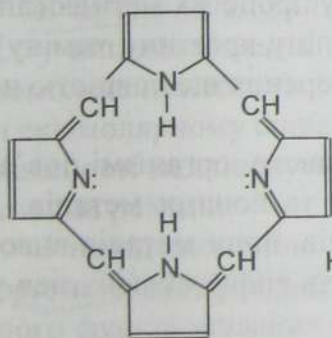
Cu, Fe

Комплекси, які вміщують йони Феруму (II), запасують, транспортують кисень, забезпечують тканини  $O_2$ . Наприклад, гемоглобін, бере участь у перенесенні кисню з легень у тканини; міоглобін накопичує кисень у м'язах і структурно подібний до гемоглобіну; цитохроми, гемовмісні білки, які забезпечують перенесення електронів від субстрату, що окиснюється, до кисню.

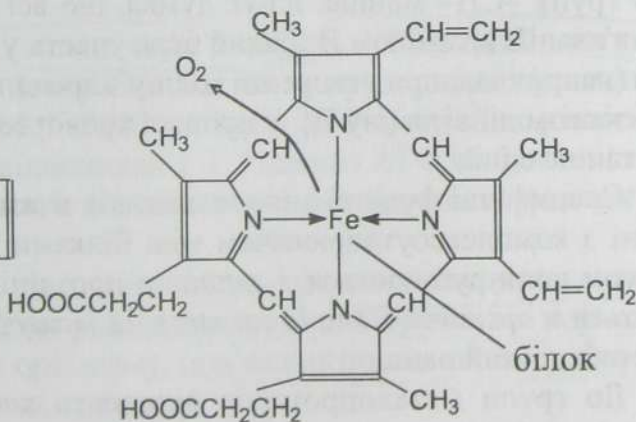
У ферумовмісних біокомплексах, атом Феруму розміщений у центрі плоскої порфіринової системи.

Порфірини – високоспряжені молекули, які вміщують чотири пірольних кільця, з'єднаних між собою метиленовими групами в  $\alpha$ -положенні.

У молекулі порфірину два протони, пов'язані з атомом Нітрогену пірольного кільця, легко заміщуються на атом Феруму (Кобалту) з утворенням хімічного зв'язку. Два інших атома Нітрогену пірольних циклів утворюють з йонами металів донорно-акцепторні зв'язки. Утворюється комплексна сполука. Наприклад, у гемоглобіні білкова частина пов'язана з простетичною групою (гемом) хімічним зв'язком, а кисень – донорно-акцепторним зв'язком.



Порфірин



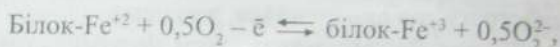
Гемоглобін

Координаційне число у гемоглобіні дорівнює 6. Кожен пірольний цикл має своє розташування подвійних зв'язків і різні замісники у  $\beta$ -положенні пірольного циклу.

У процесі дихання кисень бере участь тільки в активному стані. Активація кисню відбувається за участю великої кількості комплексних сполук – цитохромної системи. Цитохроми також у

своєму складі містять гем, а гістидинові та метіонові залишки поліпептидного ланцюга з'єднані координаційним зв'язком, що не дає змоги для зв'язування кисню.

Перенесення електрона цитохромом супроводжується зміною ступеня окиснення Феруму:



Зміна ступеня окиснення Феруму покладено в основу механізму транспортування електронів від субстрату, що окиснюється, до молекулярного кисню. Гем цитохромоксидази вміщує йони Феруму і йони Купруму, внаслідок чого молекула кисню повністю відновлюється.

Комплексною сполукою є вітамін  $\text{B}_{12}$  (ціанокобаламін), який сприяє нормальному кровотворенню. У вітаміні  $\text{B}_{12}$  комплексують утворювачем є йон Кобальту (III), координаційне число дорівнює 6. Структура його подібна порфірину, але коррінове кільце має на одну групу  $-\text{CH}=\text{}$  менше. Існує думка, що всі йони  $\text{Co}^{+3}$  в організмі пов'язані з вітаміном  $\text{B}_{12}$ , який бере участь у процесах метилювання (наприклад, при утворенні холіну, адреналіну, креатину, тиміну). Механізм дії вітаміну  $\text{B}_{12}$  у процесі кровотворення ще повністю не встановлений.

Специфічні функції мікроелементів в живому організмі пов'язані з комплексують утворювачем між білками та йонами металів. З часом вони руйнуються, і залишки протеїнів, йони металів виводяться з організму, але йони металів можуть знову включатися у метаболічний ланцюг.

До групи металопротеїнів відносять хлоровмісні комплексні сполуки. Комплексують утворювачем у хлорофілі є йон Магнію, а лігандами – пірольні кільця. Хлорофіл у процесі біосинтезу поглинає  $\text{CO}_2$  і воду, перетворюючи їх у складні органічні речовини (крохмаль, сахарозу).

Функція Купруму в організмі людини дуже велика. Купрум входить до складу окисного ферменту – цитохромоксидази у еквівалентних кількостях із простетичними групами гему. Встановлений такий механізм перенесення електрона у ланцюзі:

Купрум  $\rightarrow$  цитохром  $\alpha$ -купрум – цитохром  $\alpha_3 \rightarrow O_2$ ,  
що пов'язане з переходом  $Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^{+}$ .

Купрум входить до складу комплексних сполук інших ферментів, які, наприклад, каталізують окиснення аскорбінової кислоти (вітамін С) до дегідроаскорбінової кислоти; окисного дезамінування  $\alpha$ -амінокислот.

Для Цинку є характерним утворення комплексних сполук з оксигено-, нітрогеновмісними лігандами з координаційним числом найчастіше 4 і 6. Цинк бере участь в перенесенні електронів у дихальному ланцюгу. Цинк бере участь у регулюванні генів. Є сімейство сайт-специфічних ДНК-зв'язувальних білків типу “цинкові пальці”, які вміщують домени, що повторюються із 30  $\alpha$ -амінокислотами.

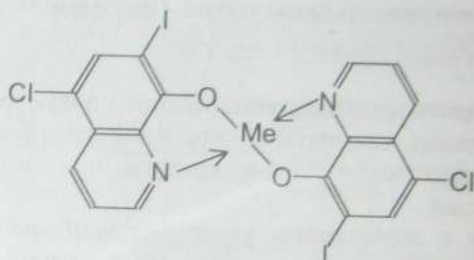
Домени складаються в одну структурну одиницю біля Цинку, який пов'язаний з 2 залишками цистеїну і 2 залишками гістидину. “Цинкові пальці” розпізнають специфічну послідовність ДНК і зв'язуються з нею за відповідною конформацією вигинами спіралі ДНК.

В інтактній клітині тільки мала кількість АТФ і АДФ міститься у вигляді вільних йонів. Взагалі вони представлені у вигляді комплексних сполук  $Mg^{+2}$ -АДФ $^{2-}$  і  $Mg^{+2}$ -АТФ $^{2-}$ , наявних у клітині в еквімолярному співвідношенні 1:1. Гідроліз АТФ відбувається за наявності надлишку йонів Магнію через послідовність ферментативних реакцій.

З наведених вище прикладів видно, що комплексоутворення в організмі відіграє велику роль в гомеостазі. Порушення нормального функціонування організму, пов'язаного з комплексоутворенням, призводить до тяжких хвороб.

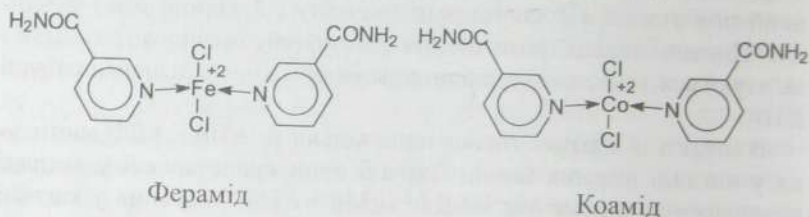
Біосистеми взаємодіють з йонами різних металів. Знання властивостей координаційних сполук дозволяє використовувати їх для діагностики захворювань і для контролю за лікуванням основного захворювання.

В основі бактерицидної дії нітроколіну, ентеросептолу та інших, лежить їх здатність утворювати міцні хелатні комплекси з йонами металів, внаслідок чого зв'язуються мікроелементи, які необхідні для життєдіяльності бактерій.



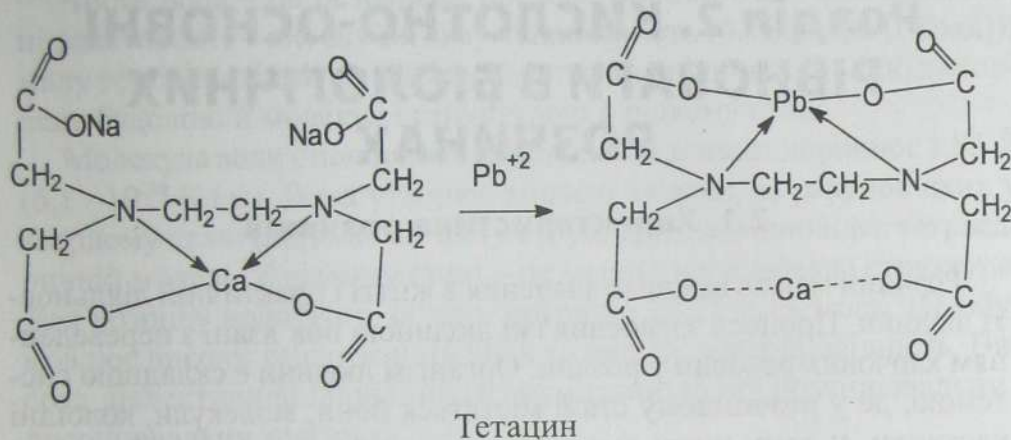
### Хелат ентросептолу з іоном двохвалентного металу

Для профілактики і лікування ферумдефіцитних анемії застосовують комплексні сполуки на основі Ферума – ферамід, фербитол. Для полегшення кровотворення, синтезу гемоглобіну застосовують комплексні сполуки Кобалту, наприклад, коамід.



Детоксиканти (антидоти) – це сполуки, які вибірково реагують з іонами металів або надлишком біометалів. При отруєннях важкими та рідкоземельними металами для лікування застосовують комплексони, які є багатоосновними органічними кислотами або їх солями, що містять у своєму складі аміногрупи (амінокислоти). Широко використовують династрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б) при отруєнні сполуками Кальцію. Трилон Б перетворюється на тетацин, який є ефективним антидотом при отруєнні солями кобалту, ртуті, кадмію, барію та плюмбуму.

Комплексні сполуки деяких йонів металів із комплексонами відносно малоактивні. Вони більш стійкі, ніж комплексні сполуки тих самих йонів із протеїнами.

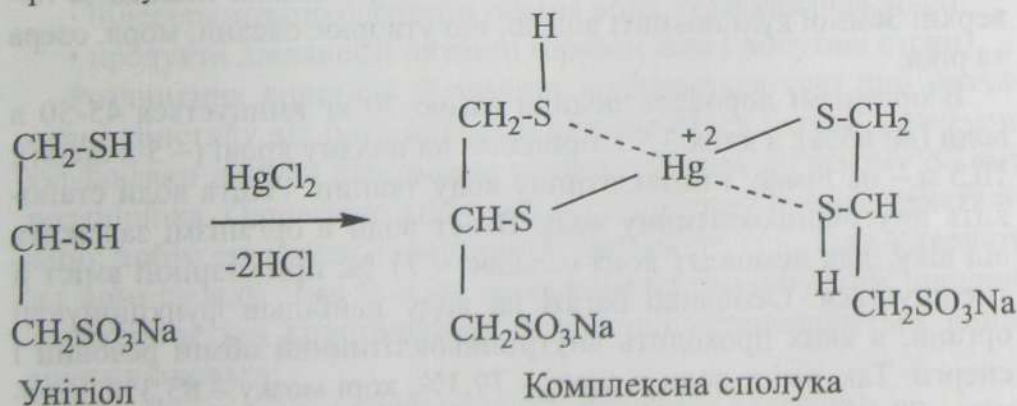


Ці сполуки є ліпідорозчинними і здатними проходити назовні через клітинні мембрани і виводитися із сечовиною з організму.

Комплексиони можуть викликати побічні ефекти, тому що виводять з організму не тільки надлишок йонів металів, але й необхідні організму йони.

Комплексиони застосовують як антиоксиданти при зберіганні лікарських препаратів, деяких вітамінів, донорської крові.

Сильними антидотами при отруєнні важкими металами є тіолі, які вміщують більше однієї  $-SH$ -сульфогідрольної групи. Наприклад, 2,3-димеркаптопропанон (БАЛ), унітіол, Д-пеніциламін (Д-ПАМ). Захисна дія цих антидотів заснована на утворенні комплексних сполук, які практично не розчинні у воді і виводяться з організму.



## Розділ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНАХ

### 2.1. Характеристика розчинів

Розчини мають важливе значення в житті і практичній діяльності людини. Процеси засвоєння їжі людиною пов'язані з переведенням харчових речовин у розчин. Організм людини є складною системою, де у розчинному стані містяться йони, молекули, колоїдні частинки, у тому числі високомолекулярні сполуки (фізіологічні рідини, лімфа, сеча, слина, шлунковий сік). Процеси біосинтезу, ферментативного каталізу відбуваються у розчинах. З розчиненням пов'язані процеси дихання. Більшість лікарських препаратів ввозиться в організм у вигляді розчинів.

*Розчини* – це гомогенні системи, які складаються з двох або більшої кількості компонентів, відносні кількості яких можна змінювати у досить широких інтервалах. Будь-який розчин складається з розчинених речовин і розчинника. *Розчинник* – це середовище, в якому рівномірно розподілені речовини у вигляді йонів, молекул, колоїдних частинок (ВМС). Розчинником вважається компонент, якого є більша кількість. Ми будемо розглядати розчини, де розчинником є вода як складова частина всіх клітин і тканин. Істинні розчини розподіляються на молекулярні та йонні. Вони є стійкими.

*Вода.* Вода найпоширеніша на Землі речовина. Майже  $\frac{1}{4}$  поверхні Земної кулі покриті водою, що утворює океани, моря, озера та ріки.

В організмі дорослої людини вагою 70 кг вміщується 45-50 л води (до 65%), з яких 3,5 л припадає на плазму крові (~ 5 л крові); 10,5 л – на лімфу і позаклітинну воду тканин. Решта води становить внутрішньоклітинну воду. Вміст води в організмі залежить від віку: для немовлят вона складає ~ 71 %; при старінні вміст її зменшується. Особливо багаті на воду найбільш функціонуючі органи, в яких проходить внутрішньоклітинний обмін речовин і енергії. Так, вміст води у серці – 79,3%; корі мозку – 83,3%; легенях – 79,1 %; скелеті – 22%.

Чиста вода – це безбарвна прозора рідина. Вода має аномальні властивості – високу питому теплоємність (4,1868 Дж/(г·град)); малу теплопровідність; високу електричну проникність, що зумовлене будовою її молекул і структурою в рідкому стані.

Молекула води є полярною, її дипольний момент дорівнює 1,85 Д (6,1 · 10<sup>-30</sup> Кл·м). Вона утворює водневі зв'язки, за рахунок яких у твердому стані (лід) має сітчасту структуру, яка відповідає тетраедричній моделі. У рідкому стані – це менш упорядкована структура. Для розриву водневого зв'язку потрібно 25,12 кДж/моль. Це обумовлює високу теплоємність води та низьку теплопровідність. Висока діелектрична проникність обумовлює гарну розчинювальну і дисоціювальну здатність.

У молекулі води довжина зв'язку О-Н дорівнює 0,0958 нм, валентний кут – 104°31'.

В організмі вода перебуває у вільному та зв'язаному станах. Вона забезпечує всмоктування та перенесення речовин і продуктів обміну; бере участь у процесах набухання та дифузії; підтримує постійну концентрацію йонів Гідрогену у рідких середовищах; бере участь у процесах гідролізу речовин; забезпечує буферні властивості біологічних рідин організму; регулює величини мембранних потенціалів і активність ферментів.

Таким чином, життєдіяльність живого організму – це фізико-хімічні процеси, які відбуваються у водному середовищі за участю розчинних у воді сполук.

Розчини можна розглядати як:

- природні (біологічні рідини, ґрунтові води, річкова вода тощо);
- цілеспрямовано одержані (питна вода, технологічна вода);
- продукти діяльності людини (промислові і побутові стоки).

Розчинення кристалу у розчині відбувається так: при розчиненні кристалу від його поверхні відриваються окремі молекули, які завдяки дифузії рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчинника. Одночасно відбувається зворотний процес кристалізації, тобто молекули знову притягуються до кристалу і входять до його складу. Чим більша концентрація розчину, тим швидше спостерігається кристалізація. У розчині встановлюється динамічна рівновага:

нерозчинна речовина  $\rightleftharpoons$  речовина в розчині.

Розчини, в яких при даній температурі і тиску встановлюється динамічна рівновага між розчиною речовиною і розчинником, називають *насиченими*. *Ненасичені* розчини мають меншу кількість розчиненої речовини, ніж насичені, а *пересичені* розчини – більшу кількість розчиненої речовини, ніж насичені.

Термодинамічні аспекти розчинення розглянуті в розділі 3.

Здебільшого використовують ненасичені розчини. Концентрацією розчину називається кількість розчиненої речовини, яка є в певній кількості розчину або розчинника. Найчастіше застосовують такі способи вираження концентрацій:

– *відсоткова концентрація*,  $\omega$ , % – показує кількість грамів розчиненої речовини у 100 г розчину. Наприклад, 0,9% розчин NaCl – це такий розчин, у 100 г якого міститься 0,9 г NaCl і 99,1 г  $H_2O$

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розчинника}} + m_{\text{реч}}} \cdot 100\%;$$

– *молярна концентрація*,  $C_M$  – показує кількість молей речовини, розчинених у 1 л розчину. Так, 1 М розчин HCl – це такий розчин, в 1 л якого розчинено 1 моль (36,5 г) HCl:

$$C_M = \frac{m_{\text{речов}}}{M_{\text{речов}} \cdot V_{\text{розчину}}}, [\text{моль/л}];$$

– *молярна концентрація еквівалента* (нормальність),  $C_N$  – показує кількість речовини еквівалента, розчиненої в 1 л розчину. Так, 2N розчин  $H_2SO_4$  – це такий розчин, в 1 л якого вміщується два грам-еквівалента, тобто 98 г  $H_2SO_4$

$$C_N = \frac{m_{\text{речов}}}{E_{M_{\text{речов}}} \cdot V_{\text{розчину}}}, [\text{екв/л}], [\text{моль/л}].$$

Маса розчиненої речовини в одному мілілітрі розчину є *титром* розчину,  $g/cm^3$ .

Користуючись розчинами, концентрація яких виражена молярною концентрацією еквівалента, можна обчислити, у яких об'ємних відношеннях вони повинні бути змішані, щоб розчинені речовини прореагували без залишку.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2.$$

Отже, об'єми розчинів реагуючих речовин обернено пропорційні їх нормальностям. Це широко використовують в аналітичній хімії для різноманітних розрахунків.

Молярну концентрацію еквівалента можна розрахувати за формулою

$$C_N = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{E_m},$$

де  $\rho$  – густина;  $E_m$  – еквівалентна маса.

Молярна концентрація за формулою

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M},$$

де  $\rho$  – густина;  $M$  – молекулярна маса речовини.

*Розчинність газів у рідинах.* Гази незначно розчинюються у рідинах. З підвищенням температури розчинність газів зменшується і навпаки. Підвищення тиску приводить до збільшення розчинності газів, а зменшення тиску – до зменшення розчинності газів у рідинах.

Залежність розчинення газів від тиску підпорядковується закону Генрі: розчинність газу в даному об'ємі рідини прямо пропорційна тиску цього газу над рідиною за постійної температури:

$$C = K \cdot P,$$

де  $C$  – вагова концентрація газу в насиченому розчині;  $K$  – стала Генрі;  $P$  – тиск газу.

Загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків (Дальтон):

$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n,$$

і розчинність кожного із компонентів газової суміші пропорційна його парціальному тиску.

Два закони об'єднані в один – *закон Генрі-Дальтона*. Цей закон виконується відносно точно у випадку розведених розчинів при невеликих парціальних тисках газу. Він виконується у біологічних системах. Надходження газів з повітря у кров і навпаки підкоряється закону Генрі-Дальтона з деякими відхиленнями.

На основі досліджень І.М.Сеченов встановив, що розчинність вуглекислого газу зменшується при поглинанні  $\text{CO}_2$  фізіологічними розчинами за рахунок наявності в розчиннику електролітів і виражається формулою

$$C = C_o e^{-ka},$$

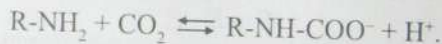
де  $C$  – розчинність газу за наявності електроліту у воді;  $C_o$  – розчинність газу в чистому розчиннику;  $e$  – основа натурального логарифма;  $a$  – концентрація електроліту;  $k$  – стала.

І.М.Сеченов довів, що  $2/3$  усього  $\text{CO}_2$  розчиняється в плазмі крові,  $1/3$  зв'язується з еритроцитами, при цьому перехід  $\text{CO}_2$  з крові в легені подібний до дифузії газу з рідини і повітря.

Аномально висока розчинність  $\text{CO}_2$  в організмі обумовлена також хімічною взаємодією газу з розчинником (водою).

Кисень обмежено розчиняється у воді, але наявність гемоглобіну у розчині приводить до різкого зростання розчинності кисню. Це обумовлене зв'язуванням кисню атомами Ферума, які входять до складу гемму. Фіксація кисню однією субодиницею гемму змінює конформацію гемоглобіну, і розчинність кисню збільшується.

Розчинність кисню зменшується за наявності  $\text{CO}_2$ , і кисень виділяється з оксигемоглобіну при тому самому парціальному тиску.  $\text{CO}_2$  фіксується білковою частиною гемоглобіну



Зміна розчинності газів за рахунок зменшення тиску може призвести до тяжких патологій. Так, різке зниження атмосферного тиску, наприклад, розгерметизації скафандрів льотчиків при польотах на висоті; швидкий підйом водолазів із значних глибин приводить до виділення надлишкових кількостей розчинених газів з крові і відбувається закупорювання бульбашками газу кровоносних судин (кесонна хвороба).

Для покращання постачання в тканини кисню при деяких хворобах (газовій гангрені, деяких видів анемії) хворих поміщають у барокамери з підвищеним вмістом кисню і підвищеним тиском.

*Розчинність твердих речовин в рідинах.* Розчинність твердих речовин супроводжується хімічною взаємодією розчиненої речовини і розчинника з утворенням сольватів. Сольвати виділені і окремо

вивчені. Відносно води сольвати називають гідратами, а процес їх утворення – гідратацією. Механізм гідратації залежить від природи розчиненої речовини і може бути зумовлений йон-дипольною взаємодією, донорно-акцепторною взаємодією, диполь-дипольною взаємодією. Гідрати, як правило, нестійкі сполуки, що розкладаються при випарюванні розчинів ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Процес утворення гідратів супроводжується виділенням тепла або його поглинанням.

*Розчинність* – це здатність одних речовин взаємодіяти з іншими і рівномірно розподілятися в них під дією типового руху частинок та дифузії. Чисельно розчинність виражають кількістю грамів розчиненої речовини у насиченому розчині у 100 г розчинника (води). Розчинність залежить від температури. Для більшості речовин вона зростає зі збільшенням температури. Так, розчинність  $\text{CuSO}_4$  у воді за температури  $20^\circ\text{C}$  складає 20 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ , а за температури  $100^\circ\text{C}$  – 73 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Це явище широко використовують для очищення різних речовин від домішок (перекристалізація).

При розчиненні твердих речовин об'єм системи практично не змінюється, і розчинність практично не залежить від тиску.

Рідини також можуть розчинятися у рідинах. Встановлено, що полярна речовина краще розчиняється у полярній рідині (спирт-вода), неполярна речовина – у неполярній рідині (бензен-толуол). Деякі рідини розчиняються тільки обмежено, якщо збовтати діетиловий етер з водою, то утворюються два шари: верхній – насичений розчин води в етері, а нижній – насичений розчин етеру у воді.

Якщо в систему, що складається з двох рідин, які не змішуються, ввести третю речовину, здатну розчинятися у кожній з цих речовин, то розчинена речовина буде розподілятися між обома рідинами пропорційно своїй розчинності у кожній з них. Закон розподілу Нернста – при сталій температурі відношення концентрацій розчиненої речовини, розподіленої між двома рідинами, що не змішуються, є величина стала

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{const},$$

де  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрації розчиненої речовини у першому і другому розчиннику.

Це явище широко використовують у фармацевтичній промисловості для екстракції корисних речовин з біологічного матеріалу (лікарських рослин); лабораторній практиці для розділення сумішей на окремі речовини (пуринових, піримідинових основ; амінокислот).

## 2.2. Основи титриметричного аналізу

Титриметричним аналізом називають метод кількісного аналізу, в якому вимірювання маси деякої речовини проводиться шляхом вимірювання об'ємів. Суть методу полягає в такому: до розчину, який приготований з наважки дослідної речовини, поступово додають розчин точно відомої концентрації до того часу поки взаємодіючі речовини не прореагують повністю. Потім на основі точного вимірювання об'єму розчину, що додають, обчислюють вміст дослідної речовини у розчині.

Момент закінчення реакції, коли взаємодіючі речовини повністю прореагують між собою, називають *точкою еквівалентності*. Титриметричний метод кількісного аналізу базується на стехіометричних відношеннях, який виражається *законом еквівалентів*: усі речовини, які вступають одна з одною у хімічні реакції, реагують в кількостях, пропорційних хімічним еквівалентам цих речовин.

Для проведення титриметричного аналізу необхідно щоб:

- реакція була практично необоротною;
- момент закінчення реакції (точка еквівалентності) повинна бути добре помітною;
- реакція повинна проходити швидко;
- зовнішні умови не повинні впливати на реакцію.

Титриметричний аналіз поділяється на:

- *окисно-відновний метод* (оксидиметрія), базується на застосуванні окисно-відновних реакцій;
- *метод нейтралізації*, що використовує реакції нейтралізації;
- *метод осадження і комплексоутворення*, ґрунтується на використанні реакцій, які супроводжуються випаданням осаду або утворенням комплексних сполук.

У медичній аналітичній практиці широко використовують метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації). Цей метод базується на застосуванні реакції йонів  $H^+$  і  $OH^-$ .

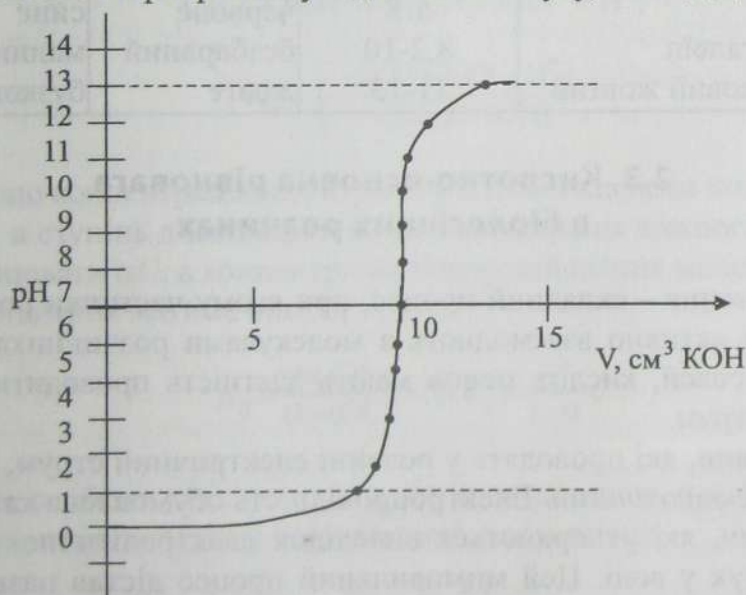
Залежність рН розчину, який титрується, від кількості додавання реагенту називають *кривою титрування*. Величину рН розчину визначають за допомогою індикаторів. Однаковій кількості еквівалентів кислоти та основи у розчині відповідає еквівалентна точка.

Розглянемо випадок титрування сильної кислоти (HCl) сильною основою (NaOH). У табл.2.1 наведені результати окремих етапів титрування при вихідній кількості кислоти 10 см<sup>3</sup> (збільшенням об'єму розчину для спрощення нехтуємо).

**Таблиця 2.1. – Дані титрування кислоти лугом**

| Луг, який додають,<br>см <sup>3</sup> | рН<br>розчину | Луг, який додають,<br>см <sup>3</sup> | рН<br>розчину |
|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| 0                                     | 1             | 0,00009                               | 8             |
| 9                                     | 2             | 0,0009                                | 9             |
| 0,9                                   | 3             | 0,009                                 | 10            |
| 0,09                                  | 4             | 0,09                                  | 11            |
| 0,009                                 | 5             | 0,9                                   | 12            |
| 0,0009                                | 6             | 9                                     | 13            |
| 0,00009                               | 7             |                                       |               |

Дані табл. 2.1 можна зобразити кривою титрування (рис.2.1), тобто залежності рН розчину від кількості луку, який додають.



**Рис. 2.1. Крива титрування сильної кислоти сильною основою**

Поблизу еквівалентної точки ( $\text{pH} = 7$ ) додавання дуже маленьких кількостей реагентів різко змінює  $\text{pH}$  розчину. Тому перехід через межу еквівалентності легко здійснити за допомогою індикаторів (хімічним методом).

*Індикатори* – це речовини, які змінюють своє забарвлення залежно від концентрації йонів Гідрогену в розчині. Кожен індикатор характеризується вузькою областю значень  $\text{pH}$ , в якій його колір змінюється. Чим слабша кислота, тим менше відбиття точки еквівалентності і менш вузький інтервал значень  $\text{pH}$  індикатора.

Існує багато теорій, які пояснюють зміну забарвлення індикатора (Оствальд, 1891; Гантч, 1907; Б'єррум, 1918). Встановлено, що органічні речовини існують залежно від  $\text{pH}$  середовища у вигляді основної або кислотної форм, які мають різне забарвлення. Характеристика індикаторів наведена у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Переходи забарвлення індикаторів

| Індикатор            | Інтервал переходу $\text{pH}$ | Забарвлення |          |
|----------------------|-------------------------------|-------------|----------|
|                      |                               | у кислоті   | в основі |
| Метилловий оранжевий | 3,1-4,4                       | червоне     | жовте    |
| Метилловий червоний  | 4,2-6,2                       | червоне     | жовте    |
| Лакмус               | 5-8                           | червоне     | синє     |
| Фенолфталеїн         | 8,2-10                        | безбарвний  | малинове |
| Алізариновий жовтий  | 11-13                         | жовте       | бузкове  |

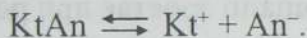
### 2.3. Кислотно-основна рівновага в біологічних розчинах

Розчинення – складний процес, при якому частинки розчинної речовини активно взаємодіють з молекулами розчинника. Водні розчини солей, кислот, основ мають здатність проводити електричний струм.

Речовини, які проводять у розчині електричний струм, називаються *електролітами*. Електропровідність обумовлена катіонами і аніонами, які утворюються внаслідок електролітичної дисоціації сполук у воді. Цей мимовільний процес дістав назву *електролітичної дисоціації*. Вчення, яке пояснює і кількісно описує ці

процеси, дістало назву *теорії електролітичної дисоціації*, засновником якої є С.Арреніус (1887). Подальший розвиток ця теорія одержала в працях П.Дебая, Н.Планка, Є.Хюккеля.

У загальному вигляді процес розкладання електроліту  $KtAn$  можна зобразити так:

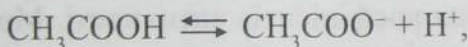


Кількісно процес електролітичної дисоціації характеризується ступенем електролітичної дисоціації ( $\alpha$ ) і сталої електролітичної дисоціації ( $K_g$ ).

Ступінь електролітичної дисоціації – це відношення кількості розкладених на йони молекул ( $n$ ) до загальної кількості розчинених молекул ( $N$ ),  $\alpha = n/N$ .  $\alpha$  змінюється від 0 (неелектроліт) до 1 (повна дисоціація). Якщо  $\alpha \geq 0,3$ , то маємо *сильні електроліти* (NaOH, HCl, KCl). *Слабкі електроліти* ( $NH_4Cl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2CO_3$ ) мають  $\alpha \leq 0,03$ . Електроліти середньої сили мають  $\alpha$  в межах 0,03 – 0,3 (молочна кислота, лимонна кислота).

Стала електролітичної дисоціації є відношенням сталої швидкості прямої реакції до сталої швидкості зворотної реакції.

Наприклад, для дисоціації оцтової кислоти



$$K_g = \frac{\bar{k}}{k} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Якщо концентрацію електроліту оцтової кислоти позначити через  $C$ , а ступінь дисоціації її  $\alpha$ , то концентрація кожного йона буде дорівнювати  $\alpha C$ , а концентрація недисоційованих молекул  $(1-\alpha)C$ . Тоді рівняння матиме вигляд

$$K_g = \frac{(\alpha C)^2}{(1-\alpha)C}, \text{ або } K_g = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C.$$

Для слабких електролітів  $\alpha \ll 1$ ; величиною  $\alpha$  в знаменнику можна знехтувати, тоді рівняння набуває вигляду

$$K_g = \alpha^2 C,$$

звідси

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_g}{C}}$$

Останнє рівняння характеризує закон розведення Оствальда, який справедливий для розведених розчинів слабких електролітів. Видно, що ступінь дисоціації зростає при розведенні розчину.

*Сильні електроліти.* У водних розчинах сильні електроліти звичайно повністю дисоційовані. Для оцінки стану йонів сильних електролітів у розчині користуються умовною ефективною концентрацією або активністю ( $a$ ) (Г.Л'юїс). Під *активністю йона* розуміють ту ефективну умовну його концентрацію, відповідно до якої він діє під час хімічних реакцій. Зв'язок між активністю та концентрацією зображається співвідношенням:

$$a = f \cdot C,$$

де  $f$  – коефіцієнт активності;  $C$  – молярна концентрація електроліту.

Для різних йонів коефіцієнти активності різні. Якщо  $f = 1$ , то  $a = C$ .

У водних розчинах сильних електролітів природа йонів мало впливає на значення коефіцієнтів активності. Можна вважати, що коефіцієнт активності певного йона залежить від його заряду та йонної сили розчину ( $I$ ):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

де  $I$  – йонна сила;  $C_i$  – молярна концентрація йона;  $Z_i$  – заряд йона.

Виходячи з йонної сили розчину і заряду йона за табличними даними знаходять коефіцієнт активності.

Йонна сила плазми крові людини дорівнює близько 0,15 моль/л.

З йонним середовищем організму пов'язані редокс-процеси. Від вмісту йонів залежить величина осмотичного тиску плазми крові, спинномозкової рідини. Від природи і стану йонів розчинів залежить проникність клітинних мембран.

У нормальному стані водний сольовий склад систем організму утримується на одному рівні внаслідок діяльності нирок, печінки, кишковика, потових залоз та ін.

*Йонний добуток води.* Особливу фізіологічну активність мають йони Гідрогену і гідроксид-іони. Вони впливають на ферментативну активність, визначають рН внутрішніх середовищ організму.

Вода є слабким електролітом (з кожного мільярду молекул води дисоціюють тільки дві молекули за звичайної температури), і процес її дисоціації можна зобразити так:



Стала електролітичної дисоціації:

$$K_g = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ або } [\text{H}_2\text{O}]K_g = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Концентрація недисоційованих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  у воді практично дорівнює загальній концентрації води, тобто 55,55 моль/л ( $1000 : 18 = 55,55$  моль), тому, замінивши в останньому рівнянні добуток  $[\text{H}_2\text{O}]K_g$  новою сталою  $K_w$ , одержимо:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Величина  $K_w$  називається *йонним добутком* води. Будь-який водний розчин (кислоти, основи, солі) вміщує йони  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ , тому ступінь кислотності можна виразити водневим показником рН.

*Водневий показник* – негативний десятковий логарифм молярної концентрації йонів Гідрогену в розчині.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-],$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Взагалі, якщо  $\text{pH} < 7$  – середовище кисле;  $\text{pH} > 7$  – середовище лужне;  $\text{pH} = 7$  – середовище нейтральне. За температури  $37^\circ\text{C}$  кислими є розчини з  $\text{pH} \leq 6,8$ , а лужними є розчини з  $\text{pH} \geq 6,8$ .

Для багатьох процесів величина рН має велике значення. Так, рН крові людини 7,36 (табл. 2.3). Зміна рН на 0,2 призводить до тяжких хвороб, смерті.

Таблиця 2.3 – Значення рН у фізіологічних рідинах організму людини

| Фізіологічна рідина     | рН   | Межі відхилень |
|-------------------------|------|----------------|
| Шлунковий сік           | 1,65 | 0,9-2,0        |
| Слина                   | 6,75 | 5,6-7,9        |
| Кров (плазма)           | 7,36 | 7,25-7,44      |
| Сік підшлункової залози | 8,65 | 8,6-9,0        |

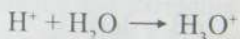
Як видно з табл. 2.3, концентрація йонів Гідрогену залежить від природи фізіологічного розчину. У розчинах розрізняють:

- загальну кислотність, яка відповідає загальній концентрації йонів Гідрогену (визначається титруванням);
- активну кислотність, яка дорівнює активності йонів Гідрогену у фізіологічному розчині (визначається колориметричними і потенціометричними методами);
- потенціальну кислотність, яка дорівнює концентрації недисоційованих молекул слабких кислот і розраховується як різниця між загальною та активною кислотностями.

Найчастіше кислотність визначають за допомогою індикаторів (лакмусу, фенолфталеїну).

*Теорії кислот та основ.* У світлі теорії електролітичної дисоціації *кислоти* – це сполуки, які у водному розчині як позитивні йони утворюють тільки йони  $H^+$  ( $H_3O^+$ ), а *основи* – сполуки, що як негативні йони утворюють тільки  $OH^-$ .

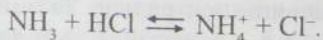
Теорія Арреніуса справедлива тільки для водних розчинів і доведено, що йони Гідрогену є в формі



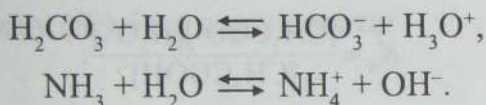
і відсутні у вигляді  $H^+$ .

Молекули у протолітичних реакціях, які відбуваються у водних розчинах, залежно від характеру процесу виконують різні функції.

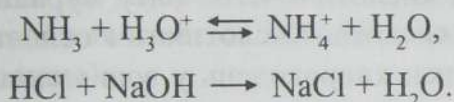
Вода може бути середовищем, в якому має місце процес:



Молекули води можуть безпосередньо брати участь у перенесенні протона і виявляти кислотно-основні властивості залежно від природи іншої речовини системи.

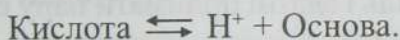


Дуже поширена реакція нейтралізації, внаслідок якої проходження реакції між основою і кислотою призводить до утворення води



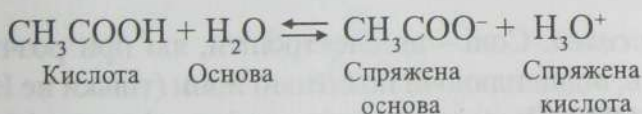
Подальше вивчення дисоціації у неводних розчинниках розширило уявлення про речовини, які виявляють кислотно-основні властивості.

За теорією Бренстеда (Бренстед, Лоурі, 1923) кислотність і основність пов'язані з перенесенням протона  $\text{H}^+$ .

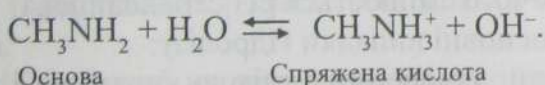


Кислота і основа утворюють спряжену кислотно-основну пару, у якій чим сильніше кислота, тим слабша основа і навпаки. Кислотні властивості є лише за наявності основи; основні властивості – тільки за наявності кислоти.

*Кислоти Бренстеда* (протонні кислоти) – нейтральні молекули чи йони, які здатні віддавати протон (донори протонів).



*Основи Бренстеда* – нейтральні молекули або йони, які здатні приєднати протон (акцептори протонів).



Отже, кислотою і основою можуть бути різні молекули або йони, здатні до відщеплення або приєднання протона, а реакції такого типу називаються протолітичними. Кислотно-основна рівновага характеризується сталою рівноваги – стала протолізу ( $K_n = K[\text{H}_2\text{O}]$ ):

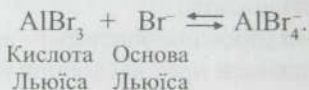
$$K_n = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

На практиці використовують негативний логарифм  $pK_n = -\lg K_n$ . Для кислот, чим більше  $pK_n$ , тим слабша кислота; для основ, чим більше  $pK_n$ , тим сильніше основа. Так,  $pK_n$  для мурашиної кислоти 3,8, а для оцтової кислоти – 4,76. Тому мурашина кислота сильніша, ніж оцтова кислота. Кислотність і основність залежать від природи розчинника: хлороводень у воді – сильний електроліт; в оцтовій кислоті – слабкий електроліт.

Деякі речовини не можна віднести до кислот і основ Бренстеда через відсутність протона ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ). Дж. Льюїсом (1923) була запропонована загальна теорія кислот і основ, яка враховує будову зовнішніх електронних оболонок атомів.

*Кислотами Льюїса* можуть бути атом, молекула, катіон, які мають вакантну орбіталь і здатні приймати пару електронів (акцептори пари електронів).

*Основи Льюїса* – це атом, молекула, аніон, що мають хоча б одну пару валентних електронів, яку здатні віддавати партнеру для утворення ковалентного зв'язку (донори пари електронів).

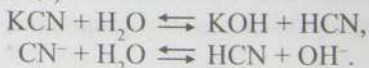


*Гідроліз солей.* Солі – це електроліти, які при розчиненні у воді дисоціюють, відщеплюючи позитивні йони (тільки не  $\text{H}^+$ ) і негативні йони (крім  $\text{OH}^-$ ). При розчиненні у воді деякі з них гідролізуються.

*Гідролізом* називається взаємодія речовини (солі) з водою, тобто складові частини солі сполучаються зі складовими частинами води, внаслідок чого змінюється pH середовища.

Розглянемо основні випадки гідролізу:

- Гідроліз солей, утворених слабкою кислотою і сильною основою, призводить до утворення слабких кислот та сильних основ. У розчині накопичуються йони  $\text{OH}^-$  і середовище має  $\text{pH} > 7$  (лужне середовище):

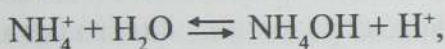
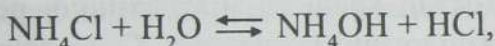


Стала гідролізу ( $K_r$ ) буде дорівнювати:

$$K_r = \frac{K_w}{K_a},$$

де  $K_a = K_n$  (слабкої кислоти).

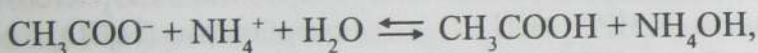
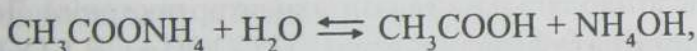
- Гідроліз солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою, приводить до утворення слабких основ та сильних кислот. У розчині накопичуються йони  $H^+$ , і середовище має  $pH < 7$  (кисле середовище):



$$K_r = \frac{K_w}{K_a},$$

де  $K_b = K_n$  (слабкої основи).

- Гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою, приводить до утворення слабких основ та кислот. Реакція середовища близько  $pH 7$  і залежить від відносної сили утвореної слабкої кислоти чи слабкої основи:



$$K_r = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}.$$

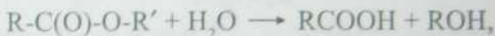
- Солі, які утворені сильною кислотою та сильною основою, не гідролізуються і  $pH$  середовища не змінюється.

Ступінь гідролізу залежить від температури, концентрації розчиненої солі (при великих розведеннях практично не залежить) і природи солі.

У медичній практиці не застосовують солі, які гідролізуються у водних розчинах. Але широко використовують солі, які не гідролізуються ( $NaCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ).

Гідролізу в організмі піддаються біологічно активні речовини — білки, полісахариди, нуклеїнові кислоти, ліпіди, при цьому утворюються кислі продукти ( $pH < 7$ ). Наприклад, під дією ферментів

гідролізу підлягають естери (жири), пептиди (пептидний зв'язок), молекули АТФ (естеровий зв'язок) та ін.:



## 2.4. Буферні системи

Організм людини намагається зберігати осмотичний тиск, сталу температуру, склад крові та міжклітинної речовини, енергію Гіббса та інші фізіологічні показники. *Гомеостаз* – це динамічна сталість внутрішнього середовища живого організму.

Також для гомеостазу є типовим збереження рН середовища, оскільки біохімічні реакції відбуваються при певних значеннях рН.

Розчини, рН яких практично не змінюються при додаванні невеликих кількостей сильних основ та кислот, також при розведенні називають *буферними розчинами*.

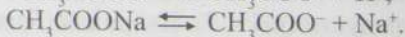
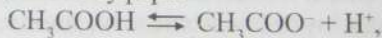
*Загальна характеристика буферних розчинів.* Буферні розчини за складом бувають в основному двох видів:

- *кислотні* – суміш слабкої кислоти (донора протонів) і солі, яка має з кислотою загальний аніон (акцептор протонів). До них належать: ацетатна буферна система ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ); гідрофосфатна ( $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$ ); гідрокарбонатна ( $H_2CO_3 + NaHCO_3$ ); гемоглобінова ( $HnHb + KNb$ ); оксигемоглобінова ( $HnHbO_2 + KNbO_2$ );
- *основні* буферні системи – суміш слабкої основи (акцептор протонів) і солі, яка має у своєму складі загальний катіон з основою (донор протонів). До них відносять амонійну буферну систему ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ).

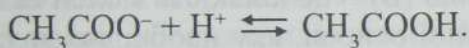
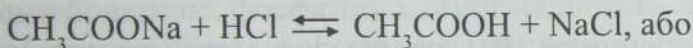
Білкові буферні системи залежно від складу амінокислот, які входять до складу білка, можуть утворювати як кислу так, і основну буферну систему.

Здатність буферної системи зберігати постійне значення рН називається *буферною дією*.

*Механізм дії буферних систем.* Розглянемо механізм буферної дії на прикладі оцтового буфера.



Додавання невеликої кількості сильної кислоти HCl призводить до реакції:

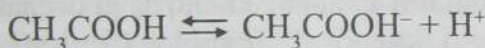


Видно, що сильна кислота (HCl) замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), і концентрація йонів Гідрогену збільшується незначно. За законом розведення Оствальда підвищення концентрації слабого електроліту ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) знижує ступінь дисоціації незначно, і концентрація йонів  $\text{H}^+$  практично не змінюється.

Додавання до ацетатного буфера розчину сильної основи (NaOH) призводить до утворення еквівалентної кількості слабкоосновної солі і води:



В цілому рівновага системи не порушується, оскільки утворення надлишку  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  зміщує рівновагу



у бік утворення кислоти, а води навпаки.

Кислотність і основність буферних систем розраховують виходячи з рівнянь Гендерсон-Гассельбаха:

- кисла буферна система

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{Кисл}]}{[\text{Сіль}]},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_M(\text{кисл}) \cdot V(\text{кисл})}{C_M(\text{солі}) \cdot V(\text{солі})};$$

- основна буферна система

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Основа}]}{[\text{Сіль}]},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_a + \lg \frac{C_M(\text{основи}) \cdot V(\text{основи})}{C_M(\text{солі}) \cdot V(\text{солі})}.$$

*Буферна ємність.* Здатність буферної системи підтримувати постійне значення рН не є безмежною, вона обмежується буферною ємністю.

*Буферна ємність (В)* – це кількість молей еквівалентів сильної кислоти або сильної основи, яку необхідно додати до 1 літра буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю:

$$V_{\text{кисл}} = \frac{C_N(\text{кисл}) \cdot V(\text{кисл})}{\Delta \text{рН} \cdot V_{\text{буф.розч}}},$$

$$V_{\text{осн}} = \frac{C_N(\text{основи}) \cdot V(\text{основи})}{\Delta \text{рН} \cdot V_{\text{буф.розч}}}.$$

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів системи та їх співвідношення. Чим вища концентрація вихідних речовин, тим більша буферна ємність. Вона максимальна при відношенні компонентів 1:1.

Біохімічні реакції проходять при певних значеннях рН. Тому вибір фізіологічного розчину (буферної системи) залежить від величини сталої дисоціації слабкої кислоти або слабкої основи. Так, при співвідношенні [кислота] : [сіль] = 10 : 1 або 1 : 10 маємо

$$\text{рН} = \text{р}K_a \pm 1.$$

Потрібно враховувати природу компонентів, оскільки досліджувані речовини можуть утворювати важкорозчинні осадки або комплекси у буферному середовищі. Так, фосфатні, карбонатні буферні системи можуть при рН 7-9 осаджувати Кальцій.

*Буферні системи організму.* Фізіологічні розчини організму (кров, лімфа, шлунковий сік, сеча) характеризуються постійністю концентрації йонів Гідрогену. Це явище називається *ізогідрією*. В організмі утворюється внаслідок метаболізму багато різних кислот: піровиноградна, молочна, лимонна та інші, які з катіонами утворюють буферні системи.

Головним джерелом йонів Гідрогену в організмі є  $\text{CO}_2$  (15000 ммоль/добу), який утворюється внаслідок метаболізму, наприклад декарбоксилювання кислот.



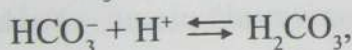
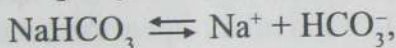
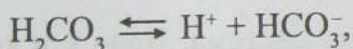
Організм людини постійно зазнає навантаження надлишку йонів  $H^+$ , що компенсується такими основними буферними системами: гідрокарбонатною, фосфатною, гемоглобіною, оксигемоглобіною, білковою. Дія їх в організмі взаємопов'язана і забезпечує постійність рН у крові, клітинах, міжклітинній рідині, плазмі.

Буферні системи крові є буферними системами плазми (гідрокарбонатна, фосфатна, білкова) і еритроцитів (гемоглобінова, гідрокарбонатна, система органічних фосфатів). Буферні ємності окремих буферів крові наведені в табл. 2.4

Таблиця 2.4 – Буферна ємність окремих буферів крові

| Назва буферної системи      | Відсоток відносної буферної ємності |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Гемоглобін і оксигемоглобін | 35                                  |
| Гідрокарбонат плазми        | 35                                  |
| Гідрокарбонат еритроциту    | 18                                  |
| Білки плазми                | 7                                   |
| Органічні фосфати           | 3                                   |
| Неорганічні фосфати         | 2                                   |

Гідрокарбонатна буферна система. Вона забезпечує приблизно 55% буферної ємності крові ( $H_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ).



Кисотно-основний стан буферної системи оцінюють за рівнянням Гендерсона-Гассельбаха

$$pH = pK_a + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

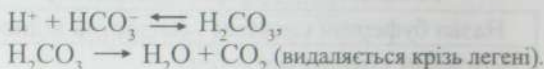
$$pH = pK_a + \lg \frac{[HCO_3^-]}{K \cdot P_{CO_2}}$$

де  $P_{CO_2}$  – парціальний тиск  $CO_2$  у крові, який в нормі становить приблизно 5,3 КПа, що відповідає концентрації  $CO_2$  – 1,2 ммоль/л;  $K$  – стала, яка в нормі дорівнює 0,23.

Розрахунки показали, що рН гідрокарбонатного буфера крові дорівнює 7,40.

Кислотно-основний стан крові визначається величиною рН, концентрацією йонів  $\text{HCO}_3^-$  і тиском  $\text{CO}_2$  у крові. Співвідношення у позаклітинній рідині  $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = 20 : 1$ .

Зниження відношення  $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$ , тобто зсув у кислу область, приводить до *ацидозу*, а підвищення цього відношення приводить до *алкалозу*. Ацидоз трапляється частіше внаслідок утворення йонів  $\text{H}^+$  при проходженні метаболізму:

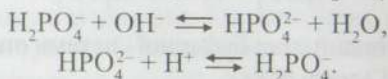


Нова кількість гідрокарбонат-йонів виробляється у нирках. У регуляції кислотно-основного стану крові беруть участь і легені.

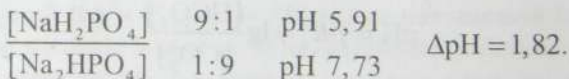
Метаболічні порушення мають безсимптомний перебіг (ацидоз, алкалоз), викликають основні терапевтичні захворювання і потребують клінічного контролю.

Респіраторні порушення кислотно-основного стану виникають за рахунок зміни  $\text{CO}_2$ , клінічно легко визначаються вимірюванням  $\text{pCO}_2$ .

*Фосфатна* буферна система. Вона є в крові, клітинній рідині (особливо в нирках). У клітинах представлена  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , а в плазмі крові та міжклітинній рідині –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

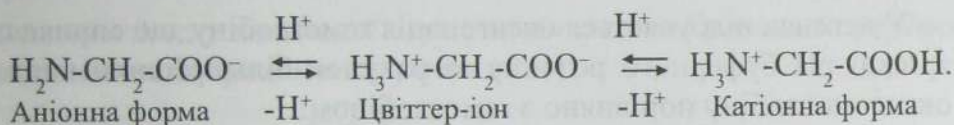


Фосфатна буферна система записується так:



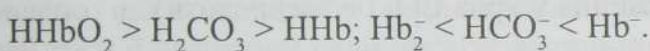
Співвідношення  $\text{HPO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 4 : 1$ .

*Білкова* буферна система є амфотерною, оскільки до складу білка входять  $\alpha$ -амінокислоти, які вміщують кислотні групи ( $\text{COOH}$ ,  $^+\text{NH}_3$ ) і основні групи ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_2$ ). У біполярному йоні кількість аміногруп дорівнює кількості карбоксильних груп (ізоелектрична точка, ІЕТ).

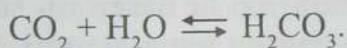


У наведеному рівнянні проілюстровано механізм білкової буферної системи. Білки і гемоглобін є полівалентними аніонами і зсувають рН крові в лужну область (рН крові 7,36 у нормі). Роль білкової буферної системи в крові дуже незначна (табл.2.4).

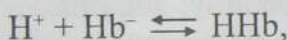
Гемоглобін-оксигемоглобінова буферна система реалізується в еритроцитах сумісно з бікарбонатною буферною системою. За силою своєї кислоти або основи ці буферні системи можна розмістити так:



$\text{CO}_2$  виділяється у кров різними тканинами. Молекули  $\text{CO}_2$  дифундують крізь мембрану в еритроцити, де відбувається реакція під дією ферменту карбоангідрази

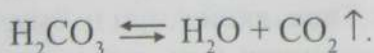
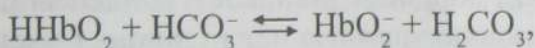


Внаслідок дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , відбувається реакція:

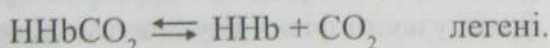
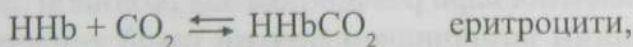


тому що  $\text{Hb}^-$  є більш сильною спряженою основою, ніж  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HbO}_2^-$ .

В еритроцитах збільшується концентрація гідрокарбонат-іонів, які дифундують у позаклітинну рідину і переносяться до легенів, де проходять процеси з виділенням  $\text{CO}_2$  легеньми у повітря:



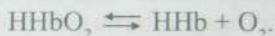
Частка  $\text{CO}_2$  зв'язується з гемоглобіном і теж переноситься в легені, де відбуваються процеси:



У легенях відбувається оксигенація гемоглобіну, що сприяє підтримці рН буферного розчину за рахунок більшої сили кислоти оксигемоглобіну порівняно з гемоглобіном:



За рахунок низького парціального тиску кисню оксигемоглобін дисоціює з утворенням кисню, який дифундує у клітини.



Утворений гемоглобін також не зсуває рН середовища внаслідок надходження у кров  $\text{CO}_2$  (вуглекислоти).

## 2.5. Колігативні властивості розчинів

Властивості розчинів, які не залежать від природи розчиненої речовини, а залежать тільки від кількості її, називаються *колігативними*. До них належать осмотичний тиск; зниження тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину; дифузія.

Колігативні властивості розчинів відіграють значну роль у підтримці організмом постійності внутрішніх середовищ для його нормального функціонування.

*Зниження тиску пари розчинника над розчином.* У закритій ємності при певній температурі встановлюється динамічна рівновага між рідиною і парою, тобто швидкість випаровування рідини з одиниці поверхні дорівнює швидкості конденсації пари в об'ємі.

Пара, яка заповнює простір над рідиною, є насиченою за даних температури і тиску. Тиск, який є при цьому, можна вимірювати.

Якщо у рідині розчинити будь-яку нелетку речовину, то кількість розчинника зменшується у загальному об'ємі, і відповідно буде зменшуватися тиск насиченої пари над розчином. Отже, тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником при тій самій температурі (Рауль, 1886). У 1887 р. французький фізик Рауль встановив такий закон: *відносно*

значення тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = v \text{ або } \Delta P = KC,$$

де  $P_o$ ,  $P$  – тиск пари над розчинником та розчином відповідно;  $v$  – мольна частка розчиненої речовини;  $C$  – молярна концентрація розчину;  $K$  – коефіцієнт, який дорівнює  $\Delta P$  при концентрації розчину 1 моль/л.

Індивідуальні речовини характеризуються певними температурами фазових переходів. Так, вода під тиском  $1,01 \cdot 10^5$  Па кипить при  $100^\circ\text{C}$  і кристалізується за температури  $0^\circ\text{C}$ .

Встановлено, що всяка рідина починає кипіти за тієї температури, за якої тиск її насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску.

Якщо у воді (розчиннику) розчинити будь-яку нелетку речовину, то тиск водяної пари знизиться і щоб довести тиск пари цього розчину до  $1,01 \cdot 10^5$  Па, треба нагріти його вище  $100^\circ\text{C}$ . Звідси випливає, що температура кипіння розчину завжди вища за температуру кипіння розчинника. Також пояснюється і зниження температури замерзання. Це зумовлено наслідками закону Рауля:

- *підвищення температури кипіння розчину пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_{\text{мол}} \text{ або } \Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{m_{\text{розч}} \cdot M_{\text{реч}}},$$

де  $E$  – ебуліоскопічна стала розчинника ( $E_{\text{води}} = 0,52$  кг·град/моль);  $C_{\text{мол}}$  – моляльна концентрація розчину, яка дорівнює  $m_{\text{реч}} \cdot 1000 / m_{\text{розч}} \cdot M_{\text{реч}}$ ;  $\Delta T_{\text{кип}}$  – підвищення температури кипіння ( $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип,розчину}} - T_{\text{кип,розчинника}}$ );

- *зниження температури замерзання розчину пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини:*

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_{\text{мол}} \text{ або } \Delta T_{\text{зам}} = K \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{m_{\text{розч}} \cdot M_{\text{реч}}},$$

де  $K$  – кріоскопічна стала розчинника ( $K_{\text{вод}} = 1,86$  кг·град/моль);  $\Delta T_{\text{зам}}$  – зниження температури замерзання розчину ( $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам,розчинника}} - T_{\text{зам,розчину}}$ ).

На вимірюванні температур кипіння і замерзання розчинів ґрунтуються ебуліоскопічний і криоскопічний методи визначення молекулярної маси, які у наш час практично не використовують. Так,  $\Delta T$  замерзання крові людини (депресія крові) дорівнює  $-0,56^\circ\text{C}$ . Наслідки закону Рауля широко використовують для визначення концентрації речовини в антифризах. Слід пам'ятати, що вищенаведені формули справедливі тільки для розведених розчинів.

*Дифузія* – це мимовільний процес вирівнювання концентрації розчину внаслідок хаотичного теплового руху частинок речовини. Процес є повільним і відбувається зі зміненням ентропії, і коли вона досягає максимуму, дифузія припиняється.

Дифузія відбувається з деякою швидкістю, під якою розуміють кількість речовини, яка дифундує за одиницю часу через одиницю поверхні. Швидкість дифузії описується першим законом Фіка:

$$\omega = -DS \frac{\Delta C}{\Delta X},$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії, який чисельно дорівнює масі речовини, що дифундує за одиницю часу через одиницю поверхні при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці;  $S$  – умовна площа;

$\frac{\Delta C}{\Delta X}$ , – градієнт концентрації, який показує на зміну концентрації  $C$  у прямому напрямку на одиницю довжини  $X$ .

Перший закон Фіка дає уявлення про лінійну двосторонню дифузію.

*Осмо́с та осмотичний тиск.* Можливе явище з однобічною дифузією, яке широко спостерігається у тваринному та рослинному світі. Мембрани живих клітин пропускають одні частинки і не пропускають інші. Штучні плівки з колодію, целофану мають такі самі властивості.

Мимовільний процес переходу розчинника через напівпроникну перетинку (мембрану) з тієї частини системи, де концентрація розчиненої речовини нижча, у другу, де вона вища, називається *осмосом*. Тиск, який виникає внаслідок однобічної дифузії розчинника у розчині, називають *осмотичним тиском*.

Наллємо в деяку ємність, яка має напівпроникну перетинку (рис.2.2), в одну частину чистий розчинник, а в іншу – його розчин. Мембрана внаслідок однобічної дифузії буде пропускати тільки розчинник з комірки 1, де немає розчиненої речовини, у комірку 2, де є розчинена речовина. Внаслідок цього об'єм в комірці 2 буде збільшуватися, концентрація розчину – знижуватися. Виникає осмотичний тиск.

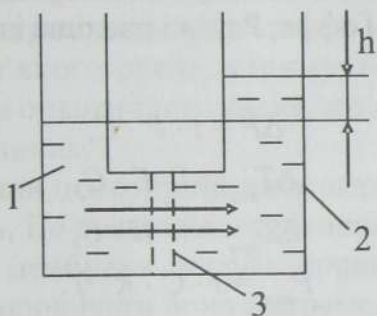


Рис. 2.2. Схема осмосу. 1 – комірка з чистим розчинником; 2 – комірка з розчином; 3 – мембрана

Осмотичний тиск визначається законом Вант-Гоффа: осмотичний тиск розведеного розчину неелектроліту дорівнює тому тиску, який би давала розчинена речовина за тієї самій температури, якщо б у газоподібному стані займала об'єм, що дорівнював об'єму розчину:

$$P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T,$$

$$P_{осм} = \frac{m_{реч} \cdot R \cdot T}{M_{реч} \cdot V},$$

де  $C_M$  – молярна концентрація розчину, яка дорівнює  $m_{реч} / (M_{реч} \cdot V)$ ;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Вимірюючи осмотичний тиск, можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини (білків).

Якщо температура розчинів різної концентрації однакова, то  $P_1 C_2 = P_2 C_1$ . Постійність концентрації розчинів дає  $P_1 T_2 = P_2 T_1$ . У випадку  $T_1 = T_2$  і  $C_1 = C_2$  осмотичний тиск однаковий  $P_1 = P_2$ .

Закон Рауля, розглянутий вище, і закон Вант-Гоффа виконуються для ідеальних розчинів і розведених розчинів неелектролітів. Для кількісного опису колігативних властивостей електролітів введений множник – ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ).

*Ізотонічний коефіцієнт* показує, у скільки разів концентрація активних частинок у розчині електроліту більше порівняно з еквімолярним розчином неелектроліту:

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

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації електроліту;  $n$  – кількість йонів, утворених при дисоціації однієї молекули електроліту.

Тоді закони Вант-Гоффа, Рауля і наслідки із законів Рауля можна записати:

$$\Delta P = i \cdot P \cdot C,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C,$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T.$$

Розчини, які мають більш високий осмотичний тиск, ніж плазма крові, називають *гіпертонічними*. *Гіпотонічні* розчини мають осмотичний тиск нижче, ніж осмотичний тиск плазми крові. Гіпертонічні розчини застосовують у медицині для обробки поранень. У хірургії використовують гіпертонічні пов'язки – це марля, яка змочена гіпертонічним розчином (NaCl). Течія рідини поранення спрямовується відповідно до явища осмосу по марлі назовні, що сприяє очищенню поранення від гною, продуктів розкладання. Гіпертонічними розчинами є слабкі речовини (магnezія, глауберова сіль), які викликають перехід великої кількості води із слизуватої оболонки кишкового у його просвіт і викликає проносну дію.

Якщо розчини мають осмотичний тиск, однаковий з осмотичним тиском плазми крові, то вони називаються *ізотонічними*. До ізотонічних розчинів відносять 0,85-0,9% розчини хлориду натрію і 4,5-5 % розчини глюкози.

Треба пам'ятати, що фізіологічні розчини мають однаковий осмотичний тиск і містять велику кількість корисних речовин, мають визначені величини рН, тобто є багатоконпонентними системами.

Підтримка організмом стійких кількісних показників є основою гомеостазу. Великий осмотичний тиск крові людини – 755-796 кПа при 37 °С – підтримується внаслідок наявності у кро-

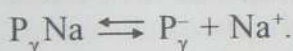
ві різноманітних йонів, низько- та високомолекулярних сполук. Постійність осмотичного тиску називається *ізоосмією*. Частина осмотичного тиску, яка зумовлена наявністю білків, називається *онкотичним* тиском. Онкотичний тиск відіграє значну роль у обміні води між кров'ю та тканинами, розподілом її між судинним руслом і позасудинним простором.

Чинить вплив на фізичні процеси окрема фільтрація. Великі молекули білка не проходять крізь стінки капілярів і залишаються всередині кров'яного русла, утримуючи при цьому частину води відповідно до онкотичного тиску, що підтримує постійність води у крові і тканинах.

Всередині клітини осмотичний тиск завжди більший, ніж у позаклітинній рідині. Це пояснюється рівновагою Доннана.

Крізь клітинні мембрани можуть проникати йони маленьких йонів і не можуть проникати йони макромолекул (білків).

Припустимо, що в міжклітинній рідині є хлорид натрію з концентрацією  $C_{кл}$ , а всередині клітини натрієві солі білків з концентрацією  $C_{вн}$ , які дисоціюють:



Йони Натрію проникають крізь мембрану, а йони білка – ні. Якщо із позаклітинної рідини у клітину перейде  $x$  йонів Хлору, то перейде така сама кількість йонів Натрію, і середовище буде нейтральним.

$$[Na^{+}][Cl^{-}] = [Na^{+}][Cl^{-}],$$

всередині                      зовні

$$(C_{кл} + x)x = (C_{вн} - x)(C_{вн} - x),$$

всередині                      зовні

$$C_{кл}x + x^2 = C_{вн}^2 + 2C_{вн}x + x^2,$$

$$x = \frac{C_{вн}^2}{C_{кл} + 2C_{вн}}.$$

Аналіз рівняння Доннана показує:

-  $C_{\text{вн}} \gg C_{\text{вн}}$ , то можна знехтувати у знаменнику  $C_{\text{вн}}$  і одержимо  $x = 1/2 C_{\text{вн}}$ , тобто всередину проникне приблизно половина йонів  $\text{Na}^+$ ;

-  $C_{\text{вн}} \gg C_{\text{вн}}$ , тоді чисельник є малою величиною і відповідно  $x$  – дуже мала величина. Всередину клітини проникає дуже мала кількість йонів Натрію;

-  $C_{\text{вн}} = C_{\text{вн}}$ , тоді  $x = 1/3 C_{\text{вн}}$ , і всередину клітини проникає третина йонів Натрію.

Виходячи з аналізу рівняння Доннана, видно, що всередині клітини концентрація йонів завжди вище, ніж зовні. Однак ефект Доннана не є однією причиною розподілу електролітів в організмі, оскільки фізіологічні процеси складні і пов'язані з обміном речовин.

Явище осмосу відіграє значну роль у біологічних системах. Поживні речовини і волога надходять з ґрунту у рослини завдяки осмотичним та капілярним явищам. Осмотичний тиск у рослинах досягає 1-1,5 мПа і збільшується від кореня до листя. Квіти і плоди мають більший осмотичний тиск, ніж листя. Вода, яка проникає у клітину, дає підвищений тиск і надає пружності клітинам – *тургор*.

Якщо клітина потрапляє в середовище з підвищеною концентрацією солей, то це призводить до осмосу, при якому вода дифундує із клітини у розчин. При потрапленні еритроцитів у гіпертонічний розчин відбувається зниження протопласта і відділення його від клітинних стінок, зморщування клітини – явище *плазмолізу*.

Якщо клітина потрапляє у розчин з пониженою концентрацією речовин, то вода дифундує із розчину в клітину, що призводить до її набрякання. У разі руйнування еритроцитної мембрани і виходу її вмісту назовні клітини спостерігається явище *гемолізу*.

Гемоліз у нормі постійно відбувається в організмі людини, завершуючи життєвий шлях еритроцитів. Гемоліз може відбуватися під дією отрути, холоду, ліків. Гемоліз еритроцитів, що містяться у гіпотонічному розчині, набув назви “осмотичного шоку”.

Головна роль в осморегуляції належить обміну речовин між кров'ю і сполучною тканиною. Прикладом осмотичного приладу є нирки, основна функція яких – видалення кінцевих продуктів обміну речовин із крові за рахунок осмосу.

## Розділ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ

### 3.1. Хімічна термодинаміка

Хімічні перетворення, які відбуваються у живому та неживому світі, супроводжуються руйнуванням старих хімічних зв'язків і утворенням нових зв'язків у кінцевих продуктах перетворення. Крім того, хімічні процеси супроводжуються поглинанням чи виділенням тепла; поглинанням чи випромінюванням світла; зміною об'єму; різними електричними явищами та ін. У хімічних реакціях тісно пов'язані хімічні та фізичні явища. Все це вивчає термодинаміка. *Термодинаміка* – наука, що вивчає взаємоперетворення різних видів енергії, які пов'язані з переходом між тілами, у формі тепла і роботи. *Хімічна термодинаміка* вивчає не тільки співвідношення між хімічною та іншими видами енергій, а також досліджує можливості мимовільного проходження хімічного процесу у конкретних умовах за допомогою термодинамічних методів. Термодинамічні методи дають змогу з'ясувати, які хімічні перетворення можуть проходити мимовільно; як потрібно змінювати умови ( $T$ ,  $P$ ,  $C$ ) для спрямованого проходження хімічної реакції; дозволяють визначити теплові ефекти і максимальну (мінімальну) кількість роботи, яка може бути одержана (витрачена) при проходженні хімічного процесу.

У живому організмі безперервно відбувається обмін речовин, тобто проходить велика кількість біохімічних реакцій (хімічні реакції, які проходять у живому організмі за наявності ферментів). Цей процес набув назву *метаболізму*.

Метаболізм відбувається за двома основними напрямками:

- реакції розпаду складних хімічних речовин (дисиміляція, катаболізм) на прості речовини з виділенням енергії;
- синтез з простих речовин більш складних речовин (асиміляція, анаболізм), необхідних для оновлення організму, при цьому потрібно витрачати енергію.

Тому важливо знати основи хімічної термодинаміки для розуміння процесів, які відбуваються в організмі внаслідок метаболізму. Закони термодинаміки є загальними і виконуються незалежно від того, в якій системі відбувається хімічний процес.

*Основні поняття термодинаміки.* Хімічна термодинаміка як об'єкт вивчення використовує *термодинамічну систему* – тіло чи сукупність тіл, які перебувають в енергетичній взаємодії і умовно чи фізично виділених із навколишнього середовища відокремлюючими тілами.

Розрізняють системи: ізольовані, закриті і відкриті. *Ізольована* система не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією. Практично такі системи не існують, їх застосовують для теоретичного розгляду термодинамічних явищ. *Закрита* система обмінюється енергією з навколишнім середовищем, але не обмінюється масою. До них відносять процеси, які відбуваються у закритих ємностях (автоклавах, барокамерах). *Відкрита* система – система, у якій відбувається обмін енергією та масою з навколишнім середовищем. Організм людини – типова відкрита система, оскільки в ній безперервно відбувається обмін речовиною та енергією – надходження продуктів харчування, кисню, води та виведення продуктів обміну (сечовина, піт,  $\text{CO}_2$ ); охолодження чи нагрівання тіла внаслідок зміни температури як тіла, так і навколишнього середовища.

Залежно від наявності межі поділу фаз розрізняють:

- *гомогенні системи* – це однорідні системи, які не мають поверхні поділу фаз (змішування газів чи рідин, при цьому рідини повинні бути розчинні одна в одній; не спостерігаються у живому організмі);
- *гетерогенні системи* складаються з окремих фаз, які мають поверхню поділу і різні фізико-хімічні властивості (кров, лімфа). Гетерогенні реакції відбуваються на межі поділу фаз. Всі ферментативні реакції, що проходять в організмі, належать до гетерогенних реакцій.

*Фазою* називають гомогенну частку гетерогенної системи, яка має однаковий хімічний склад, фізичні та хімічні властивості й відокремлена від інших частин поверхнею поділу, перехід через яку призводить до зміни її властивостей ( $T$  – тверда,  $P$  – рідина,  $G$  – газ).

Термодинамічна система характеризується станом, тобто сукупністю її властивостей. Величини, які характеризують окремі властивості термодинамічної системи, називають *термодинамічними параметрами*. До них відносять  $P$ ,  $T$ ,  $V$ , які пов'язані рівнянням стану  $f(P, V, T) = 0$ . Залежність різних термодинамічних процесів при сталості одного параметра наведена на рис.3.1.

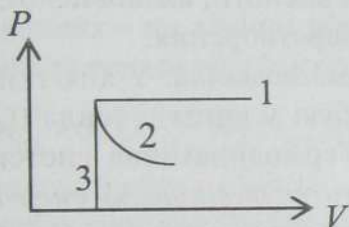


Рис.3.1. Графічне зображення термодинамічних процесів:  
1 — ізобаричний ( $P = \text{const}$ ); 2 — ізоермічний ( $T = \text{const}$ );  
3 — ізохоричний ( $V = \text{const}$ )

Якщо  $T = \text{const}$ , процес ізоермічний (широко використовують у науково-дослідницькій роботі, наприклад, у термостатах). Якщо  $P = \text{const}$ , процес ізобаричний (використовують при лікуванні деяких захворювань у барокамерах). Ізохоричний процес відбувається при  $V = \text{const}$  (хімічні перетворення при одержанні деяких діючих речовин фармацевтичних виробництв). Крім того, розрізняють ізобарно-ізоермічні процеси:  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  (приблизно відбуваються в організмі людини в нормі); ізохорно-ізоермічні процеси:  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  (хімічна, фармацевтична промисловості).

До функцій стану відносять:  $E$  (енергію),  $U$  (внутрішню енергію),  $H$  (ентальпію),  $S$  (ентропію). Визначено, що зміна величин цих функцій не залежить від шляху переходу, який був здійснений, а залежить тільки від початкових ( $E_1$ ,  $U_1$ ,  $H_1$ ,  $S_1$ ) та кінцевих ( $E_2$ ,  $U_2$ ,  $H_2$ ,  $S_2$ ) станів. Повна енергія системи складається з кінетичної енергії рухомих частин системи, потенціальної енергії впливу на систему зовнішніх силових полів та внутрішньої енергії системи.

Термодинамічні процеси, які відбуваються, можуть бути оборотними і необоротними. *Оборотним* є рівноважний процес, якщо проходження його у зворотному напрямку приводить систему до вихідного стану і при цьому у зовнішньому середовищі не спостерігається ніяких змін. Якщо при проходженні процесу у

зворотному напрямку спостерігаються зміни у зовнішньому середовищі і не одержується вихідна речовина, то маємо *необоротний* процес. Усі процеси життєдіяльності людини є необоротними. Крохмаль внаслідок хімічних перетворень переходить у прості речовини ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Жири, фосфоліпіди гідролізуються за наявності ферментів до гліцерину, вищих жирних кислот, біогенних амінів, фосфатної кислоти, амінокислот, які далі вступають у різноманітні хімічні перетворення.

*Перший закон термодинаміки.* У хімічній термодинаміці розглядають обмін енергією у вигляді тепла ( $Q$ ) і обмін енергією у вигляді роботи ( $A$ ). Термодинамічна система має деякий запас енергії, яку називають *внутрішньою енергією*, яка складається з кінетичної і потенціальної енергій і позначається літерою  $U$ . Залежить від фізичного стану речовини і не залежить від способу її одержання. Внутрішня енергія має *екстенсивну* властивість, тобто залежить від кількості розглянутої речовини. Повну внутрішню енергію визначити на цей час неможливо, тому використовують зміну внутрішньої енергії ( $\Delta U$ ), яку визначають експериментально.

В ізольованій системі сума всіх видів енергії є величиною постійною. Перший закон термодинаміки по суті є законом збереження енергії і встановлює співвідношення між тепловою енергією ( $Q$ ) і роботою ( $A$ ) при зміні загальної енергії системи ( $\Delta U$ ):  $\Delta U = Q - A$ .

Формулювання *першого закону термодинаміки*: запас енергії є постійним у будь-якій ізольованій системі. Часто його формулюють так: *вічний двигун першого роду неможливий*.

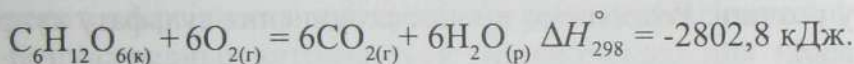
Хімічні процеси, які проходять у живих організмах, відбуваються за сталого тиску, тому

$$Q_p = \Delta U - P\Delta V,$$

де  $P$  – тиск;  $\Delta V$  – зміна об'єму.

Позначимо  $U + PV = H$ , тоді  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ . Величина  $H$  отримала назву *ентальпії* (тепловміст). Таким чином, тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії системи. Якщо  $\Delta H < 0$ , то процес *екзотермічний* (відбувається виділення тепла), а якщо  $\Delta H > 0$ , то процес *ендотермічний* (відбувається поглинання тепла).

Для розрахунків використовують стандартну ентальпію утворення речовини  $\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль (довідкова величина), яка показує кількість тепла, яке поглинається при утворенні одного моля речовини за 101,325 кПа і температури 298,15 К (25 °C). Стандартні ентальпії утворення простих речовин (C, O<sub>2</sub>, Co та ін.) взяті рівними нулю. Використовуючи стандартні ентальпії утворення речовин, роблять термодинамічні розрахунки за термохімічними рівняннями. Термохімічні рівняння – це хімічні рівняння, в яких зазначені фазовий стан речовин та тепловий ефект реакції.



**Закон Гесса.** “Тепловий ефект реакції залежить тільки від природи і стану початкових речовин та кінцевих продуктів і не залежить від умов проходження реакції”. Графічна ілюстрація закону наведена на рис.3.2.

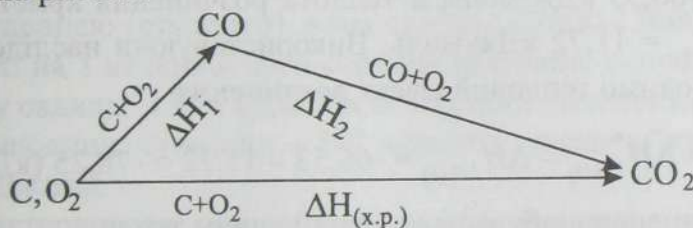
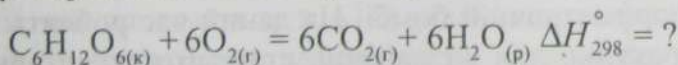


Рис.3.2. Графічне зображення закону Гесса

Для розрахунків теплових ефектів використовують наслідок із закону Гесса: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції:

$$\Delta H_{298(\text{х.р.})}^\circ = \sum \Delta H_{298(\text{кін.пр.})}^\circ - \sum \Delta H_{298(\text{вих.реч.})}^\circ$$

Наприклад, окиснення глюкози в організмі в кінцевому результаті призводить до простих речовин. Необхідно розрахувати кількість тепла, яке при цьому виділяється. Записуємо термохімічне рівняння реакції і за довідником знаходимо значення стандартних ентальпій утворення речовин відповідно до їх агрегатного стану.



$$\Delta H_{298}^\circ, \text{кДж/моль:} \quad -1273 \quad 0 \quad -393,5 \quad -285,8$$

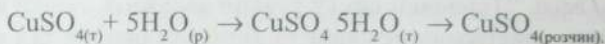
Використовуючи наслідок із закону Гесса, знаходимо:

$$\Delta H_{298(x,p)}^{\circ} = 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1273) - 6(0),$$

$$\Delta H_{298(x,p)}^{\circ} = -2802,8 \text{ (кДж/моль)}.$$

Реакція окиснення глюкози відбувається з виділенням тепла (екзотермічна).

Відомо, що розчинення хімічної сполуки супроводжується тепловим ефектом розчинення, який залежить від концентрації сполуки у розчині. Розглянемо процес розчинення сульфату купрум(II) у воді.



З довідника знаходимо, що теплота розчинення безводної солі  $\Delta H_{298(2)}^{\circ} = -66,53$  кДж/моль, а теплота розчинення кристалогідрату –  $\Delta H_{298(1)}^{\circ} = 11,72$  кДж/моль. Використовуючи наслідок закону Гесса, знаходимо тепловий ефект розчинення

$$\Delta H_{298(\text{розч})}^{\circ} = \Delta H_{298(2)}^{\circ} - \Delta H_{298(1)}^{\circ} = -66,53 - 11,72 = -78,25 \text{ (кДж/моль)},$$

тобто розчинення відбувається з виділенням тепла.

При фазових переходах (кристалізація, сублімація, випаровування, плавлення) також відбувається зміна енергії. Тепловий ефект переходу з одного кінцевого стану в інший дорівнює різниці між тепловими ефектами утворення відповідних фазових станів речовини. Наприклад, сублімація льоду відбувається з поглинанням тепла:



$$\Delta H_{298(\text{ф.п})}^{\circ} = \Delta H_{298(r)}^{\circ} - \Delta H_{298(г)}^{\circ} = -241,83 - (-291,67) = +49,84 \text{ (кДж/моль)}.$$

Для одержання даних стосовно стандартних ентальпій згорання речовин використовують калориметричний метод. Суть методу заснована на визначенні тепла, яке виділяється при спалюванні речовин в калориметричній бомбі. На даний час роблять квантово-хімічні розрахунки для визначення стандартних ентальпій утворення речовин.

Біохімічні реакції в організмі проходять з виділенням чи поглинанням тепла. Харчові продукти, які надходять в організм, перетворюються на прості речовини з виділенням енергії. Енергія витрачається на роботу усередині організму, пов'язану з диханням; кровообігом; з нагріванням зовнішнього середовища (теплообмін); випаровуванням вологи; рухом людини; для синтезу ферментів, гормонів, клітин та ін.

Для поповнення енергії в організмі існують три основні групи речовин: вуглеводи, білки і жири, які внаслідок метаболізму вивільняють енергію, яка запасається в легко мобілізованій формі чи безпосередньо витрачається. Характерною для кожного організму є величина основного обміну, тобто кількість енергії, необхідної людині при повному м'язовому спокої. Ця величина встановлюється санітарними нормами і залежить від виконуваної роботи, віку. Так, для людини, зайнятої тяжкою фізичною чи розумовою працею (студенти), вона складає 12000-13000 кДж за добу. Взагалі на 1 кг живої ваги середня величина основного обміну за добу складає 134,5 кДж. Ця величина залежить від фізичного стану людини: стан сну – 272 кДж/год; тяжка м'язова праця – 1880 кДж/год.

Для характеристики харчових продуктів, які внаслідок метаболізму дають енергію для нормального функціонування організму, використовують термін *калорійність*. Розрахунки калорійності проводять із розрахунку кількості поглинених білків, жирів, вуглеводів і питомої калорійності.

*Питома калорійність* показує кількість енергії, утвореної при засвоєнні 1 г харчової речовини. Наприклад, при засвоєнні глюкози в організмі виділяється 2802,8 кДж/моль тепла, тоді питома калорійність глюкози буде дорівнювати  $\Delta H/M$ , де  $M$  – молекулярна маса, тобто  $2802,8/180 = 15,57$  (кДж/г).

Для розрахунків використовують середні значення калорійності: вуглеводи 16-17,5 кДж/г, білки 16-17,5 кДж/г, жири 37-40 кДж/г.

Найбільш поширена з вуглеводів – глюкоза, яку часто називають “пальним життям”. В організмі вона потрібна для одержання чистої енергії, яка запасається в АТФ (аденозинтрифосфат). Калорійність білків збігається з калорійністю вуглеводів, але вони є запасним шляхом одержання енергії, оскільки основна функція

білка – створення будівельного матеріалу для клітин. Один із напрямків метаболізму жирів відбувається з отриманням енергії через стадію окиснення до простих речовин. Питома калорійність його приблизно у 2,5 рази більше, ніж вуглеводів, тому жири забезпечують енергетичні запаси в організмі. Слід пам'ятати, що калорійність враховує тільки потребу організму в енергії, а не в будівельних матеріалах. Тому для нормального функціонування організму встановлені норми споживання за добу: жирів 60-70 г (20-25 % енергії); білків 100-140 г (15-20 % енергії); вуглеводів близько 55-60 % енергії і застосування їх не регламентується, але надмірне споживання вуглеводів часто призводить до ожиріння. Норми, які наведені вище, використовують для складання раціональних та лікувальних дієт.

*Другий закон термодинаміки.* Перший закон термодинаміки не дає змоги визначити, в якому напрямку і до якої межі буде відбуватися процес, пов'язаний із перетворенням енергії.

Мімовільні процеси відбуваються у зазначених умовах, наприклад у навколишньому середовищі, в організмі людини, і не потребують особливих умов, при цьому спостерігається зменшення  $\Delta H$ . Так, тепло завжди переходить від більш гарячого тіла до менш нагрітого; дифузія молекул у розчинах, газах відбувається в області з більшою концентрацією до меншої. Процеси відбуваються мимовільно до встановлення рівноваги в системі, при цьому зворотний процес не відбувається.

Немимовільні процеси відбуваються тільки при дії зовнішніх факторів і віддаленні від стану рівноваги. Можливість визначення мимовільності проходження реакцій визначається *другим законом термодинаміки*: тепло не може переміщуватися саме по собі від більш холодного тіла до більш теплого (постулат Клаузіуса, 1850 р.). Є інші формулювання: неможливе створення вічного двигуна другого роду (Оствальд).

Можливо характеризувати другий закон термодинаміки, використовуючи функцію стану системи – ентропію ( $S$ ). Ентропія є величиною абсолютною. Будь-яка форма енергії може перейти в тепло, але виходячи з другого закону термодинаміки, частина енергії витрачається на корисну роботу, а частина залишається неначе зв'язаною. Зв'язана енергія витрачається на перехід системи

до максимального хаосу внаслідок зміни розташування молекул, що зумовлено зміною ентропії ( $\Delta S_{298}$ , Дж/моль К).

Ентропія зростає мимовільно ( $\Delta S > 0$ ) за рахунок збільшення руху частинок при нагріванні, випаровуванні, розриві зв'язків атомів у молекулах та ін. Математичний вираз другого закону термодинаміки

$$\Delta S \geq Q/T,$$

де  $Q$  – тепловий ефект;  $T$  – температура процесу; знак „ $\geq$ ” показує, що процес зворотний.

*Термодинамічні потенціали:* вільна енергія Гіббса  $G$  ( $P, T - \text{const}$ ) та вільна енергія Гельмгольца  $F$  ( $V, T - \text{const}$ ). Якщо  $\Delta H \neq 0$  і  $\Delta S \neq 0$ , то можливість мимовільного проходження реакції визначається за рівняннями:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (P, T - \text{const}),$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (V, T - \text{const}).$$

Вільна енергія – енергія, яка може бути максимально перетворена на роботу:  $A_{\text{Рmax}} = -\Delta G$ ;  $A_{\text{Vmax}} = -\Delta F$ . Оскільки у мимовільному процесі  $A_{\text{max}} > 0$ , то  $\Delta G < 0$  і  $\Delta F < 0$ . Якщо  $\Delta G > 0$  і  $\Delta F > 0$ , то мимовільно процеси у прямому напрямку не відбуваються. Процес є рівноважним при  $\Delta G = 0$  і  $\Delta F = 0$ .

Розглянемо, чи буде мимовільно відбуватися процес окиснення глюкози ( $T = 298,15$  К), якщо  $\Delta H_{298(x,p)}^\circ = -2801,7$  кДж/моль, а  $\Delta S_{298(x,p)}^\circ = +259,3$  Дж/моль К. Згідно з основним рівнянням термодинаміки  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , реакція буде мимовільно проходити, якщо  $\Delta G_{298(x,p)}^\circ < 0$ . Розрахуємо зміну вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G_{298(x,p)}^\circ = \Delta H_{298(x,p)}^\circ - T\Delta S_{298(x,p)}^\circ,$$

$$\Delta G_{298(x,p)}^\circ = -21801,7 - 259,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 = -2879 \text{ (кДж/моль)}.$$

Реакція буде відбуватися мимовільно при зазначеній температурі.

Вплив ентальпійного і ентропійного чинників на напрямок процесу наведений в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Напрямок і умови проходження процесу

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | Напрямок і умови проходження процесу                            |
|------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| +          | +          | Реакція може проходити мимовільно тільки за високої температури |
| +          | -          | Реакція не відбувається незалежно від температури               |
| -          | -          | Реакція відбувається мимовільно за низької температури          |
| -          | +          | Реакція відбувається мимовільно за будь-якої температури        |

Живі організми підкоряються всім основним законам, у тому числі термодинамічним. Трансформацію енергії в живих системах, її утворення і накопичення вивчає *біоенергетика*.

Більшість біохімічних перетворень відбувається у розчинах за участю йонів Гідрогену, тому стандартні стани термодинамічних функцій враховують концентрацію йонів Гідрогену, а також температуру. Вільна стандартна енергія Гіббса у біохімії позначається  $\Delta G^{\circ}$ . Встановимо значення різниці:

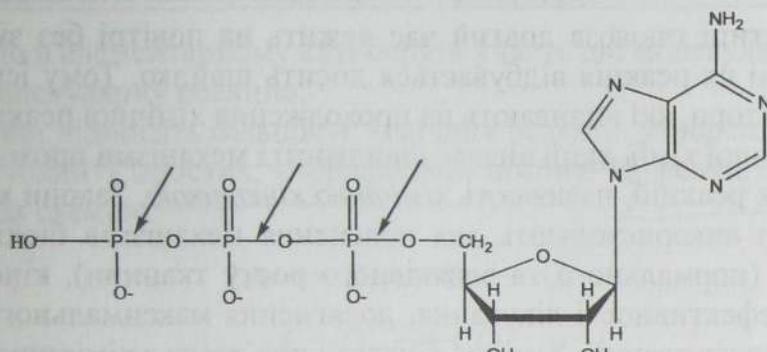
$$\Delta G^{\circ} - \Delta G^{\circ 1} = 39,95 \text{ кДж/моль.}$$

Біохімічні процеси, в яких  $\Delta G^{\circ 1} > 0$ , називають *ендергічними*, а процеси, в яких  $\Delta G^{\circ 1} < 0$ , – *екзергічними*.

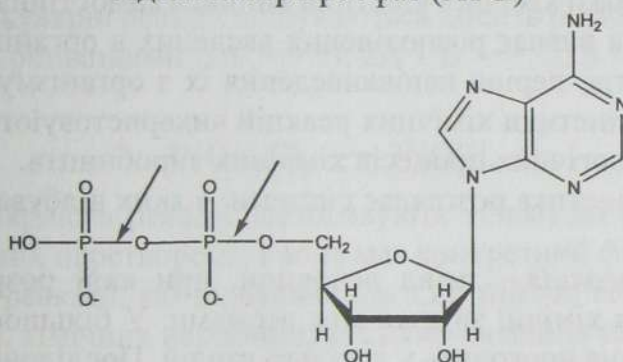
Живі організми відносять до відкритих систем, і їх стан визначається як стаціонарний, тобто рівноважний стан із постійною концентрацією частинок. Підтримування стаціонарного стану здійснюється шляхом надходження речовини з їжею та виведенням шкідливих речовин і продуктів метаболізму з організму. Продукти розкладання живого організму вміщують менше енергії, ніж продукти, які виділили енергію внаслідок метаболізму. Цим самим підтверджується виконання законів термодинаміки.

Енергія, яка необхідна для різних біохімічних реакцій в організмі, виділяється при розщепленні макроергічних зв'язків.

*Макроергічний зв'язок* – хімічний зв'язок у сполуках, які входять до складу живих організмів і при розщепленні яких виділяється значна кількість вільної енергії – 14-62 кДж/моль. Для аденозинтрифосфату вона складає –30,5 кДж/моль. Особливо важливу роль для живих організмів відіграє АТФ (аденозинтрифосфат), АДФ (аденозиндифосфат).



Аденозинтрифосфат (АТФ)



Аденозиндифосфат (АДФ)

Встановлено, що в організмі відбуваються реакції, які супроводжуються збільшенням енергії Гіббса. Такі реакції у неживому світі не відбуваються. Це зумовлено тим, що енергетично не вигідна реакція реалізується за рахунок спряження з іншою реакцією, у якій відбувається виділення енергії. Ці реакції відбуваються на одному ферменті, який поєднує два окремих хімічних процеси в один. Повне окиснення 1 молю глюкози приводить до утворення 38 молів АТФ.

Крім поліфосфатів до сполук, які вміщують макроергічні зв'язки, належать: ацилфосфати (ацетилфосфат), фосфати енолів (фосфоенолпіровиноградна кислота).

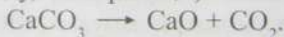
### 3.2. Кінетика біохімічних реакцій

Хімічна термодинаміка показує, чи можливий мимовільний процес у зазначених умовах. Розрахунки, проведені для окиснення глюкози у стандартних умовах, показують, що процес відбувається.

На практиці глюкоза довгий час лежить на повітрі без змін, а в організмі ця реакція відбувається досить швидко. Тому існують і інші фактори, які впливають на проходження хімічної реакції. Розділ фізичної хімії, який вивчає швидкості і механізми проходження хімічних реакцій, називають *хімічною кінетикою*. Закони хімічної кінетики використовують для пояснення механізмів біохімічних реакцій (нормального та злоякісного росту тканини), кінетичної оцінки ефективності лікування, досягнення максимального виходу продуктів реакції. Хімічна кінетика пов'язана з хімічним виробництвом. На базі хімічної кінетики виникла самостійна галузь фармакології, яка вивчає розподілення введених в організм лікувальних препаратів, період напіввиведення їх з організму. Результати досліджень кінетики хімічних реакцій використовують для розрахунків технологічних процесів хімічних виробництв.

Хімічна кінетика розглядає системи, в яких відбувається хімічна реакція.

*Хімічна реакція* – зміна речовини, при якій розриваються і утворюються хімічні зв'язки між атомами. У більшості випадків хімічна реакція проходить у декілька стадій. Послідовність етапів, з яких складається хімічна реакція, має назву механізму хімічної реакції, а кожен окремий етап є елементарним актом реакції. Залежно від фазового стану, в якому перебувають компоненти реакції, розрізняють кінетику гомогенних та гетерогенних реакцій. Хімічна реакція, що проходить в межах однієї фази, називається *гомогенною* хімічною реакцією (наприклад, реакції в істинних розчинах). Хімічна реакція, яка проходить на межі поділу фаз, називається *гетерогенною* хімічною реакцією (біохімічні реакції, які відбуваються на поверхні ферменту). В одному молекулярному акті одночасно беруть участь дві або три частинки. Мінімальна кількість молекул, яка бере участь в елементарному акті реакції, називається *молекулярністю*. Відомі моно-, бі- і тримолекулярні реакції. Реакцій більш високої молекулярності не буває. Найчастіше хімічні процеси складаються з моно- та бімолекулярних реакцій. До мономолекулярних реакцій належать реакції, в яких в елементарному акті бере участь одна молекула (реакції розкладання і радіоактивного розпаду, ізомеризації):

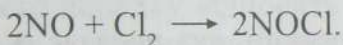


Якщо в елементарному акті беруть участь дві молекули, то маємо бімолекулярну реакцію.

До них відносять більшість хімічних реакцій: утворення складних речовин з простих, етерифікації, обміну. Ці реакції відбуваються за схемою:



Тримолекулярні реакції відбуваються досить рідко і описуються загальними рівняннями:  $3A \rightarrow B$ ;  $2A + B \rightarrow C$ ;  $A + B + C \rightarrow D$ , наприклад:



Молекулярність реакції застосовують тільки до елементарних актів хімічних перетворень, і вона має конкретний фізичний зміст. Механізми реакцій, які відбуваються в організмі, навколишньому середовищі, хімічних виробництвах дуже складні і їх вивчають висококваліфіковані науковці, використовуючи сучасні експериментальні методи дослідження.

Важливою кількісною характеристикою хімічного перетворення є швидкість хімічної реакції. Швидкістю хімічної реакції називають зміну концентрації будь-якої речовини, що бере участь у хімічній реакції, за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенної реакції) або на одиницю поверхні поділу фаз (для гетерогенної реакції):

$$\bar{\omega} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

де  $\bar{\omega}$  – середня швидкість реакції.

У зв'язку з тим, що в системі за рахунок хімічної реакції зменшується кількість речовини реагентів і збільшується кількість речовини продуктів, швидкість реакції можна виразити через ту чи іншу зміну (з відповідним знаком).

Швидкість хімічної реакції є величиною додатньою, має розмірність [моль/л·с]. Виходячи з визначення швидкості хімічної реакції, видно, що вона залежить від концентрації реагуючих речовин при заданих зовнішніх умовах. Функцію залежності

швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих компонентів називають *кінетичним рівнянням* хімічного перетворення. Швидкість гомогенної хімічної реакції прямо пропорційна концентраціям реагуючих речовин, піднесеним до ступенів, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції (закон діючих мас, К.Гульдберг і П.Вааге). Він є одним із постулатів хімічної кінетики.

У загальному вигляді для реакції



швидкість хімічної реакції дорівнює

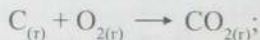
$$\omega = k \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot C_{A_3}^{n_3} \cdot \dots,$$

де  $k$  – стала хімічної реакції, яка показує, з якою швидкістю відбувається хімічна реакція при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/л. Вона не залежить від концентрації реагуючих речовин, але залежить від температури;  $n_1, n_2, n_3, \dots$  – стехіометричні коефіцієнти.

Якщо реакція є гетерогенною, то швидкість її визначається за формулою

$$\bar{\omega} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t},$$

де  $\bar{\omega}$  – середня швидкість;  $\Delta n$  – зміна кількості речовини, що вступила в реакцію або утворилася за одиницю часу ( $t$ ) на одиниці площі поверхні ( $S$ ).



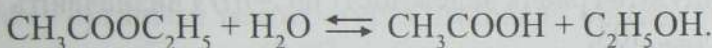
$$\omega = k \cdot C_{O_2}.$$

Величину  $n$  прийнято називати порядком реакції. Дослідження показали, що не завжди порядок реакції ( $n$ ) збігається зі стехіометричними коефіцієнтами у рівнянні реакції.

Порядок реакції є величиною формальною і може бути цілим, дробовим, нульовим числом. Суму порядків реакції за всіма реагуючими речовинами називають *загальним порядком реакції*.

Порядок реакції не завжди збігається з молекулярністю реакції. Наприклад, гідроліз естерів є бімолекулярною реакцією, а порядок

реакції перший, тому що швидкість реакції гідролізу визначається тільки концентрацією естеру



Бімолекулярна реакція першого порядку  $\omega = k \cdot C_{\text{естеру}}$

Розбіжність порядку та молекулярності реакції зумовлена тим, що стехіометричне рівняння описує процес у цілому і не відображає механізм процесу. Порядок і молекулярність збігаються для простих реакцій.

Для визначення порядку реакції застосовують метод підстановки. Порядок реакції, визначений експериментально, дозволяє визначити її механізм.

До реакцій нульового порядку відносять гетерогенні реакції, у яких швидкість надходження речовини набагато більша швидкості її витрачання, наприклад, спалювання вугілля. Швидкість реакції дорівнює

$$\omega = -\frac{dC}{dt},$$

а сталу швидкості реакції розраховують за формулою

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C_t).$$

Час, необхідний для реагування половини  $C_0$ , називають періодом напівперетворення ( $\tau_{1/2}$ ), і він для реакції нульового порядку дорівнює:  $\tau_{1/2} = C_0 / 2k_0$ .

Найбільш поширені реакції першого порядку, до них належать біохімічні реакції. Швидкість реакції, стала швидкості реакції та період напівперетворення описуються формулами:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = -kC;$$

$$k_t = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_t};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k_t}.$$

Сталу швидкості реакції знаходять експериментально, вимірюючи концентрації речовин при проходженні деякого часу хімічної реакції. Будують графік залежності  $\lg C = f(t)$  і визначають кут  $\alpha$ , тоді  $\operatorname{tg} \alpha = -k_1/2,303$ .

Період напівперетворення для реакцій першого порядку не залежить від початкової концентрації і служить характеристикою реакції.

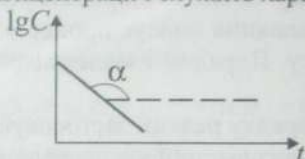


Рис. 3.3. Графічне визначення сталої швидкості реакції першого порядку

Тому період напівперетворення широко використовують для визначення зміни концентрації радіоактивних речовин при радіоактивному забрудненні; встановленні віку окремих археологічних цінностей.  $\tau_{1/2}$  є характеристикою, яка дозволяє розраховувати розкладання у навколишньому середовищі біологічно активних речовин, наприклад, пестицидів.

До реакцій другого порядку належать реакції сполучення ( $A + B \rightarrow C$ ), обміну ( $A + B \rightarrow C + D$ ), розкладу та інші. Кінетика реакцій цього порядку вивчена С.Крапивиним (1915 р.). Ми розглянемо реакції, коли реагуючі речовини вступають в реакцію в еквівалентних кількостях. Тоді маємо:

$$\omega = k_{II} C^2;$$

$$k_{II} = \frac{(C_o - C_t)}{t C_o C_t};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k C_o}.$$

*Залежність швидкості реакції від температури.* Швидкість хімічної реакції будь-якого порядку залежить від температури. Для розглянутих порядків реакції при невеликих температурах ( $< 200^\circ \text{C}$ ) ця залежність описується *правилом Вант-Гоффа*: при підвищенні температури на  $10^\circ \text{C}$  швидкість більшості реакцій збільшується у 2-4 рази. Математично ця залежність відображається так:

$$\gamma = -k_{T+10}/k_T, \text{ або } \omega_T = \omega_o \gamma^{\Delta T/10},$$

де  $\gamma$  – температурний коефіцієнт (2-4);  $\omega_0$ ,  $\omega_T$  – відповідно початкова швидкість і швидкість реакції за температури  $T$ .

У живому організмі температурні інтервали обмежені, тому що при температурах більше  $42\text{ }^\circ\text{C}$  відбуваються зміни у будові білків (денатурація) та настає інактивація ферментів. Процеси зазвичай проходять у невеликому інтервалі температур ( $-10$ - $45\text{ }^\circ\text{C}$ ), у рослинному світі до  $+60$ - $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Відомо, що ферментативні процеси характеризуються більш високими значеннями температурних коефіцієнтів ( $\gamma = 7$ - $10$ ).

*Енергія активації.* Для пояснення закономірностей перебігу хімічної реакції запропоновано дві теорії: теорія активних співударів і теорія перехідного стану.

*Теорія активних співударів.* Вона була сформульована С.М. Арреніусом (1889 р.). В її основу покладені уявлення, що хімічна реакція відбувається тільки при зіткненнях молекул чи частинок. Кількість зіткнень залежить від інтенсивності теплового руху молекул, тобто від температури. До хімічної взаємодії призводить не будь-яке зіткнення, а лише зіткнення активних молекул, що мають деякий запас енергії. Активні (реакційноздатні) молекули мають досить енергії для подолання енергетичного бар'єру (подолання сил відштовхування між електронними оболонками молекул при зближенні і їх зіткненні).

Енергія активації – надлишкова кількість середньої енергії молекул у момент зіткнення, що потрібна для хімічної взаємодії, яка призводить до утворення продуктів реакцій. Графічне зображення енергетики хімічної реакції наведено на рис. 3.4.

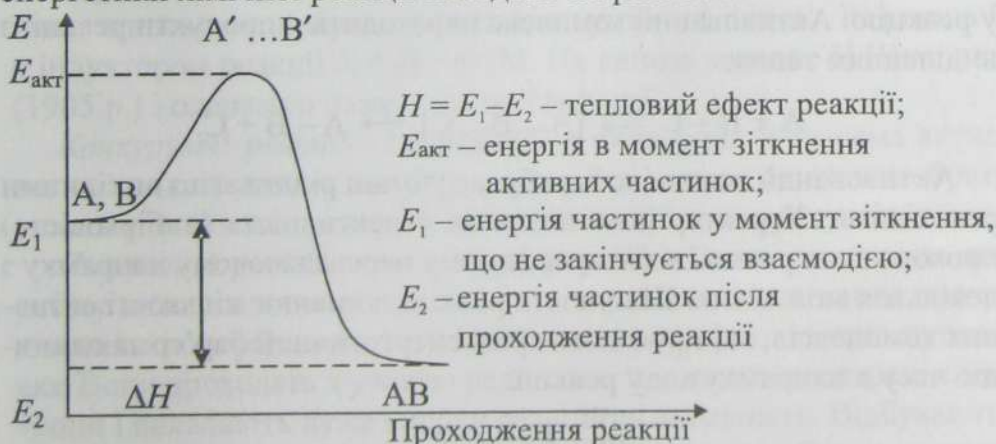


Рис. 3.4. Енергетична діаграма для одностадійної реакції

Встановлено, що чим більша  $E_{\text{акт}}$ , тим менша стала швидкості реакції. Залежність сталої швидкості реакції від температури більш точно виражає рівняння Арреніуса

$$k = Ze^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

де  $Z$  – передекспоненціальний множник, величина стала;  $e$  – основа натуральних логарифмів;  $E_{\text{акт}}$  – енергія активації;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Використовуючи рівняння Арреніуса, можна визначати енергію активації

$$E_{\text{акт}} = (\lg Z - \lg k) \cdot 2,303 \cdot R \cdot T.$$

Теорія активації співударів дає уявлення про активні співудари і енергію активації. Недолік – не розглядає механізм самого співудару.

*Поняття про теорію перехідного стану.* Теорія активного комплексу (перехідного стану) запропонована в 30-х роках ХХ сторіччя. В основу її також покладено уявлення про зіткнення молекул. Розглядаються тільки активні молекули.

При зіткненні активних молекул А і В починається перерозподіл хімічних зв'язків і утворення перехідного комплексу. Перехідний комплекс – це такий стан взаємодіючих молекул, коли старі зв'язки ще не розірвалися, а нові ще не утворилися, але перерозподіл зв'язків вже почався. Формування перехідного комплексу потребує затрат енергії. Утворення перехідного комплексу – процес енергетично більш вигідний, ніж повний розпад молекул, які вступають у реакцію. Активований комплекс переходить у продукти реакції з виділенням тепла:



Активований комплекс перебуває у стані рівноваги з вихідними реагентами. Характер його визначає селективність (вибірковість) проходження реакції в якомусь одному переважаючому напрямку з декількох можливих. Швидкість реакції дорівнює кількості активних комплексів, які проходять крізь енергетичний бар'єр за одиницю часу в напрямку ходу реакції:

$$\omega = Pk_{x,p}^* C_A C_{BC},$$

де  $P$  – частота розпаду перехідного комплексу, яка залежить від температури;  $k_{x,p}^*$  – стала хімічної рівноваги утворення перехідного комплексу.

Теорія активованого комплексу визначає енергетично найбільш вигідний напрям реакції і застосовується для обчислення швидкостей реакцій.

✓ *Кінетика складних реакцій.* Складними називають реакції, в яких загальне кінетичне рівняння вміщує декілька сталих швидкостей реакцій. До них належать: паралельні, послідовні, спряжені, оборотні, конкуруючі, ланцюгові реакції.

*Паралельні реакції* – це реакції, при яких однакові вихідні речовини внаслідок проходження реакції утворюють різні продукти.

Найчастіше паралельні реакції трапляються в органічній хімії, наприклад, при нітруванні толуолу утворюється суміш *o*- та *n*-нітротолуолів.

*Послідовними* реакціями називають реакції, які проходять через ряд послідовних реакцій  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Реакції такого типу поширені у природі, відбуваються внаслідок метаболізму в організмі людини. Наприклад, засвоєння крохмалю в організмі відбувається у послідовній схемі перетворення:



Швидкість послідовної реакції визначають за швидкістю найповільнішої стадії, яку називають *лімітуючою*.

*Спряженими* реакціями є реакції типу  $A + B \rightarrow C$ ,  $A + D' \rightarrow M$ , якщо одна з них відбувається тільки сумісно з іншою. Речовина  $B$  є індуктором реакції  $A + D \rightarrow M$ . Це явище вивчене Н.Шиловим (1905 р.) і одержало назву *хімічної індукції*.

*Конкуруючі реакції* – це реакції, в яких одна й та сама активна частинка (атом, вільний радикал, йон) може одночасно брати участь у декількох реакціях з утворенням різних продуктів.

*Ланцюгові реакції* – це хімічні реакції, в яких можливість перебігу кожного елементарного акту спряжена з успішним проходженням попереднього акту і, в свою чергу, зумовлює наступний акт. Вони проходять з участю радикалів, що мають неспарені електрони і виявляють дуже високу реакційну активність. Відбуваються у три етапи: ініціювання, зростання ланцюга, обрив ланцюга.

Значний внесок у вивчення ланцюгових реакцій зробив російський вчений М.М.Семенов. Вільнорадикальні ланцюгові реакції відбуваються в організмі, наприклад, пероксидне окиснення ліпідів.

Під дією різних факторів, у тому числі випромінювання (ультрафіолетового, рентгенівського), в організмі утворюються вільні радикали ( $R^{\bullet}$ ). За рахунок взаємодії йонів металів змінної валентності з киснем в організмі можуть також утворюватися вільні радикали, наприклад:



Утворені *in vivo* пероксидні радикали  $ROO^{\bullet}$ ,  $HOO^{\bullet}$  порівняно малоактивні, реагують вибірково і атакують зв'язки C-H алільного типу і O-H у деяких фенолах:



Тому феноли, наприклад  $\alpha$ -токоферол (вітамін Е), виконують в організмі роль антиоксиданта. Антиокиснювальна функція  $\alpha$ -токоферолу визначається здатністю зв'язувати активні вільні радикали у клітині. Вони відносно стійкі, не здатні до поновлення ланцюга.

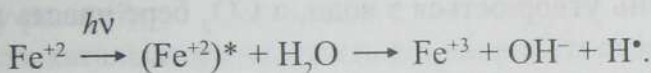
**Фотохімічні реакції** – реакції, які відбуваються під дією видимого чи ультрафіолетового випромінювання. Фотохімічні реакції підкоряються закону Гротгуса: хімічне перетворення речовини може викликати тільки світло, яке поглинається цією речовиною. Швидкість хімічних реакцій не залежить від температури.

Усі білки і нуклеїнові кислоти безбарвні, винятком є гемоглобін, який забарвлений за рахунок небілкового компонента (гему), тому фотохімічні реакції за їх участю розпочинаються за дії жорсткого ультрафіолетового випромінювання на довжині хвилі  $\lambda < 300$  нм. Час життя електронно-збуджених частинок невеликий ( $\sim 10^{-3}$  с). Якщо фотохімічна реакція не відбувається, то поглинена енергія переходить у тепло (нагрівання системи) або переходить у збуджений стан з подальшим висвітленням кванта світла (явище люмінесценції).

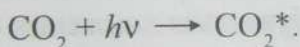
Важливою характеристикою фотохімічних реакцій є **квантовий вихід**, який показує відношення кількості молекул, що прореагували у фотохімічній реакції, до кількості поглинутих квантів ( $\gamma$ ). Якщо при поглинанні світла відбувається ланцюгова реакція, то  $\gamma > 1$ .

При поглинанні світла його частка переходить в теплову енергію і  $\gamma < 1$ . Теоретично  $\gamma = 1$ . Великий квантовий вихід характерний для тих фотохімічних реакцій, в яких відбуваються ланцюгові процеси (розгалужені або нерозгалужені).

В організмі людини також відбуваються фотохімічні реакції. Так,  $\text{Fe}^{+2}$ , поглинаючи світло на довжині хвилі 250 нм, переходить у збуджений стан і виявляє властивості окиснювача

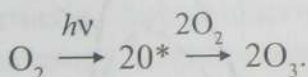


Дуже поширені фотохімічні реакції в атмосфері. Встановлено, що у тропосфері міститься основна маса водяної пари та  $\text{CO}_2$ , тому вони суттєво впливають на клімат Землі.  $\text{CO}_2$ , поглинаючи у цьому спектрі, затримує частку енергії, переходячи у збуджений стан:

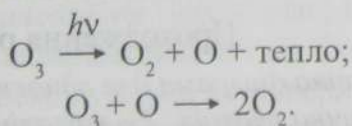


Далі відбувається витрачання енергії збудженої молекули у вигляді тепла, що сприяє прогріванню поверхні Землі приблизно на 20 °C ("парниковий ефект").

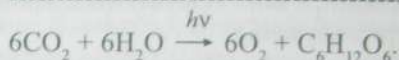
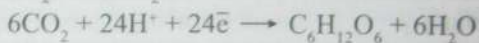
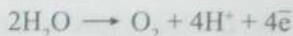
За рахунок короткохвильового випромінювання у стратосфері кисень переходить в озон за схемою:



Озон може розкладатися при зіткненні з атомами кисню або фотохімічним шляхом (відбувається поглинання випромінювання в діапазоні 200-300 нм, і озон діє як захисний екран, сприяючи розвитку життя на Землі). Крім того, виділяється тепло, яке підвищує температуру стратосфери ( $h = 20\text{-}50$  км):



За рахунок поглинання сонячного світла відбувається фотосинтез вуглеводів у зелених рослинах, при цьому утворюється кисень. Схему фотосинтезу можна зобразити так:



Утворення однієї молекули глюкози відбувається за рахунок поглинання хлорофілом 24 квантів світла. З наведених реакцій видно, що кисень утворюється з води, а  $\text{CO}_2$  бере участь в утворенні глюкози.

✓ *Каталіз та каталізатори.* Каталіз – зміна швидкості хімічної реакції під впливом невеликого додавання специфічних речовин, кількість яких під час реакції не змінюється.

Під каталізом розуміють прискорення хімічних реакцій. Іноді як каталізатор виступає один з продуктів реакції, тоді маємо *автокаталіз*.

Під час каталізу відбувається зниження енергії активації хімічної реакції за рахунок утворення проміжних нестійких асоціатів, які розпадаються в подальшому з виділенням продуктів реакції і каталізатора (рис. 3.5).

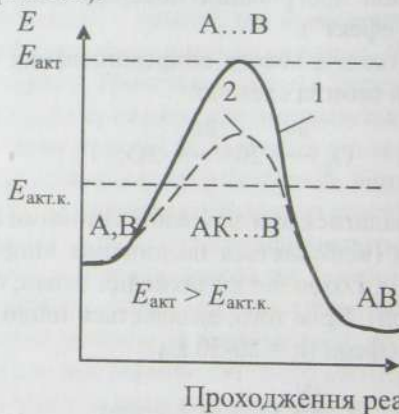


Рис. 3.5. Енергетична діаграма для одностадійної реакції:  
1 – некаталітична реакція; 2 – каталітична реакція

Каталізатор – це речовина, що реагує на проміжних стадіях процесу і регенерується в кінці реакції, впливаючи на швидкість хімічної реакції. Встановлено, що:

- каталізатор залишається хімічно незмінним, але бере участь у хімічному процесі;
- каталізатори виявляють селективність (вибірковість);
- одна масова частка каталізатора викликає перетворення великої кількості частинок вихідних речовин;
- каталізатори не впливають на істинну рівновагу системи і не змінюють константу рівноваги (однаково прискорюють пряму і зворотну реакції);
- активність каталізатора залежить від наявності сторонніх домішок.

Прискорювачі каталітичних процесів називаються *активаторами (проторами)*. Речовини, які знижують швидкість реакції, є *інгібіторами*.

Залежно від агрегатного стану каталізатора і реагуючих речовин розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

*Гомогенний каталіз.* Для гомогенного каталізу розроблено *теорію проміжних сполук*. Суть теорії полягає у припущенні, що в ході реакції створюються нестійкі проміжні сполуки каталізатора з реагуючими речовинами, які потім розпадаються з утворенням продуктів реакції, каталізатор при цьому вивільняється (рис.3.5). Утворення активованого комплексу відбувається з великою швидкістю.

Особливістю гетерогенного каталізу є утворення хемосорбованих комплексів, не здатних до самостійного існування, на активних центрах твердого каталізатора. Існують теорії:

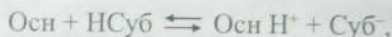
- *мультиплетна теорія*, яка впливає із принципу будови молекул реагуючих речовин і розташування атомів на активних центрах каталізатора;
- *електронно-хімічна* теорія показує, що адсорбція реагуючих молекул залежить від поділу електронів на поверхні і усередині каталізатора;
- *теорія активних ансамблів* передбачає, що активними є атоми твердої поверхні каталізатора, які не входять до кристалічної ґратки і вільно переміщуються по поверхні.

Частина реакцій може каталізуватися кислотами чи основами – кислотно-основний каталіз. Він проходить через стадію перенесення протона від однієї молекули до іншої. До цих реакцій відносять омилення естерів, інверсію цукрів, реакції етерифікації та ін.

Каталіз кислотою:



Каталіз основою:



*Кінетика ферментативних реакцій.* До білкових каталізаторів відносять ферменти (ензим). *Ферменти* – це білкові каталізатори біохімічних реакцій, необхідних для життєдіяльності організму. Відомо близько 2000 ферментів, за допомогою яких здійснюється до 2000 різних біологічних реакцій.

Ферменти поділяються на прості і складні. *Прості ферменти* мають тільки білкову природу. *Складні ферменти* складаються з білка і коферменту (вітаміни, нуклеотиди, йони металів), який пов'язаний з білком ковалентними або нековалентними зв'язками. Кофермент у ході біохімічної реакції зазнає змін ( $\text{НАД}^+ \rightleftharpoons \text{НАД} \cdot \text{Н}$ ,  $\text{ФАД} \rightleftharpoons \text{ФАД} \cdot \text{Н}_2$ ).

Біохімічні реакції та ферменти класифікують на 6 класів, кожен з яких має підкласи. Назва ферментів складається з назви субстрату з додаванням типу каталізуючої реакції і закінчується на *-аза*.

а) *Оксидоредуктази* каталізують окиснювально-відновні реакції за участю двох субстратів. Наприклад, окиснення молочної кислоти до піровиноградної відбувається під дією оксидоредуктази ( $\text{НАД}^+$ );

б) *трансферази* – це ферменти, які каталізують перенесення алкільних, ацильних, альдегідних, кетонних груп, а також груп, які містять Сульфур, Фосфор. Так, ацилювання холіну відбувається під дією трансферази з одержанням ацетилхоліну;

в) *гідролази* – ферменти, які каталізують гідроліз естерових, етерових, пептидних, глікозидних зв'язків (гідроліз *in vivo* жирів, білків, вуглеводів);

г) *ліази*, які беруть участь в утворенні подвійних зв'язків і приєднанні до них, а також в біохімічних реакціях, де відбувається відщеплення атомів або груп атомів за негідролітичним механізмом. Наприклад, перетворення гліцерин-1-фосфату до гідроксіацетону і гліцеринового альдегіду;

д) *ізомерази* – ферменти, які каталізують взаємоперетворення оптичних, геометричних і конфігураційних ізомерів (перетворення транс-ретиналю у цис-ретиналь);

е) *лігази* каталізують поєднання 2 молекул, спряжених з розірванням пірофосфатного зв'язку АТФ чи подібного сполучення (глутамінова кислота за участю НАД<sup>+</sup>, NH<sub>3</sub> перетворюється на глутамін).

Специфічність є найважливішою властивістю ферменту. *Специфічність* – це властивість ферменту вибирати з багатьох субстратів один чи декілька близьких за хімічною природою. Якщо фермент каталізує тільки один субстрат, одну специфічну реакцію, то маємо *абсолютну специфічність*. Якщо фермент діє на ряд близьких субстратів, які мають подібну будову, то говорять про *абсолютну групову специфічність* (амілаза легко розщеплює крохмаль, але не розщеплює цукор). *Відносна групову специфічність* виявляється, якщо фермент специфічний до типу хімічного зв'язку і допускає зміни субстрату (пепсин, трипсин гідролізують пептидні зв'язки; естераза гідролізує естерові зв'язки у жирах). Фермент, який діє тільки на один з просторових ізомерів, має стереохімічну специфічність (до цис-, транс-ізомерів).

Ферменти виявляють каталітичну активність у межах 10-50 °C (рис.3.6,а). З підвищенням температури при ферментативних реакціях зростає каталітична активність ферменту і досягає максимуму при оптимальній температурі (36,6 °C – нормальний фізіологічний стан людини), а далі зменшується, що зумовлене денатурацією білків. Встановлено, що швидкість ферментативної реакції набагато нижча за швидкість денатурації білка, і при T > 50 °C вони денатують необоротно.

Оптимум ферментативної активності в організмі людини перебуває в межах (5,0 – 9,0) рН. Деякі ферменти активні і при інших значеннях рН. Так, пепсин, який гідролізує пептидні зв'язки у шлунку, активний при рН 1,5-2,0, а оргіназа, яка гідролізує

пептидні зв'язки у дванадцятипалій кишці, виявляє активність при рН 9,5-9,9. При зміні рН середовища може відбуватися денатурація ферменту і зміна величини заряду молекули фермента, яка призводить до зміни структури фермента або зміни заряду функціональних груп, які беруть участь у зв'язку і каталізі субстрату.

Ферментативний каталіз відіграє велику роль у життєдіяльності людини. Ферменти прискорюють біохімічні реакції у  $10^4$ - $10^5$  разів і, як зазначалося, мають специфічність до субстрату.

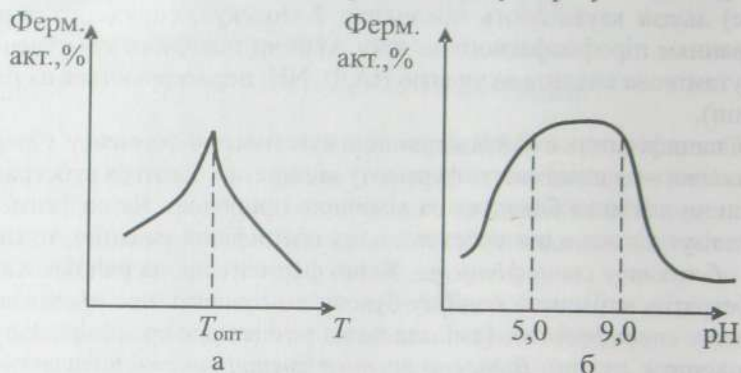


Рис.3.6. Вплив різних факторів на швидкість ферментативної реакції: а) вплив температури; б) вплив рН середовища

Перша модель каталітичної реакції (Фішер, 1890 р.) описувала взаємодію субстрату і ферменту за аналогією до системи “ключ-замок”, при цьому “замком” є тверда структура активного центру. Кожний фермент у тривимірній структурі має порожнину, в яку входить субстрат. Порожнину називають активним центром ферменту, при цьому в ньому містяться бокові ланцюги амінокислот, які проводять реакції. У складних ферментах цю функцію виконують коферменти. Кількість активних центрів у ферменті обмежена.

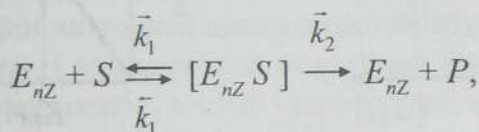
Пізніше була запропонована модель індивідуальної відповідності (Кошланд), в основі якої лежить гнучкість активного центру ферменту (модель “рука-рукавичка”).

Незалежно від запропонованого механізму каталітичної дії фермента повинні бути:

- можливість одночасної атаки на молекулу субстрату угруповань активного центру;

- утворення тимчасових ковалентних зв'язків між субстратом і активним центром ферменту з подальшим перерозподілом електронної густини;
- відповідність просторової структури активного центру фермента структурі субстрату.

Міхаеліс і Ментен (1913 р.) подали ферментативну реакцію у вигляді схеми



де  $E_{nz}$  – фермент;  $S$  – субстрат;  $[E_{nz} S]$  – ферментно-субстратний комплекс (комплекс Міхаеліса-Ментен);

$\bar{k}_1$ ,  $k_1$ ,  $\bar{k}_2$  – сталі швидкостей прямих і оборотних реакцій.

Лімітуючою стадією є процес розпаду комплексу Міхаеліса-Ментен до продуктів реакції. Кінетичне рівняння для розрахунку початкової швидкості ферментативної реакції ( $\omega_o$ ) залежно від концентрації субстрату ( $[S]$  – концентрація субстрату в певний момент часу;  $[S]_o$  – початкова концентрація субстрату) і ферменту ( $[E_{nz}]_o$  – початкова концентрація ферменту,

$$\omega_o = \frac{k_2 [E_{nz}]_o [S]_o}{K_M + [S]},$$

де  $k_2$  – кількість оборотів фермента, показує, яка кількість молекул субстрату в продукті за умови, що увесь фермент є у вигляді ферментно-субстратного комплексу;  $K_M$  – стала Міхаеліса-Ментен.

Встановлено, що початкова швидкість ферментативної реакції прямо пропорційна концентрації фермента (рис.3.7,а) і описується залежністю  $\omega_o = k[E_{nz}]$ .

Збільшення концентрації субстрату призводить до зростання швидкості ферментативної реакції до того часу, поки не відбудеться насичення активних центрів ферменту субстратом, і швидкість буде максимальною (рис.3.7,б). Концентрація субстрату, при якій швидкість ферментативної реакції складає половину максимальної ( $\omega_{\max}/2$ ), називається *сталою Міхаеліса-Ментен*. До точки А рис. 3.7,б швидкість ферментативної реакції пропорційна концентрації субстрату  $\omega_o = k[S]$ .

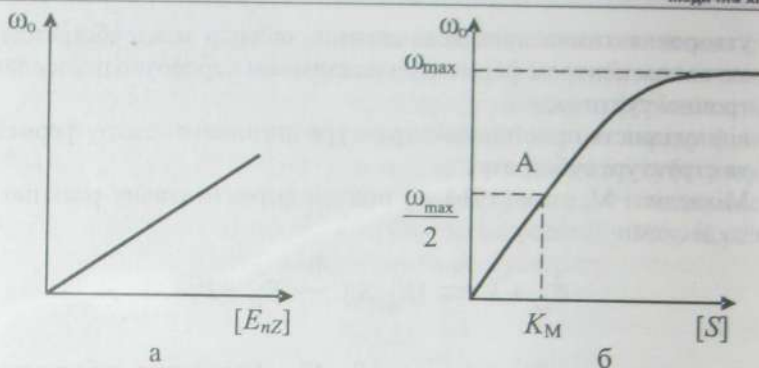


Рис. 3.7. Зростання початкової швидкості реакції від концентрації ферменту (а) і субстрату (б)

**Активация та інгібування ферментів.** Ферменти можуть підвищувати (знижувати) ферментативну активність під дією деяких речовин.

**Активатори** – речовини, які збільшують ферментативну активність або переводять ферменти з неактивного стану в активний. До них належать йони металів ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Mg^{+2}$  і т.д.), кислота  $HCl$  для активації пепсину, органічні речовини різної будови.

Зниження швидкості ферментативної реакції відбувається при додаванні **інгібіторів**. Інгібітори, які зменшують активність ферментів, внаслідок взаємодії з тими самими активними центрами, що і субстрат, називають **конкурентними**. Дія сульфаніламідних препаратів заснована на конкурентній реакції  $n-H_2N-C_6H_4-SO_2NHR$  з  $\alpha$ -амінокислотою, що не дає змоги утворення фолієвої кислоти (вітамін  $B_9$ ), відбувається стримування росту бактерій.

Інгібітори, які зменшують активність ферментів, внаслідок зв'язування інгібітора з ферментом, але не за тими функціональними групами, з якими реагує субстрат, називаються **неконкурентними**. Необоротне інгібування спостерігається за наявності отрути: пестицидів, йонів важких металів, бойових отруюючих речовин (зарин, зоман). Останнім часом зростає екологічне навантаження. Це зумовлене демографічним вибухом в останнє сторіччя, яке потребує розвитку промисловості і підвищення врожайності сільськогосподарських рослин. Для зберігання урожаю широко застосовують пестициди. Особливо шкідливі інсектициди,

отруйні речовини, які діють на комах та людей. Фосфорорганічні інсектициди інгібують фермент ацетилхолінестеразу, при цьому порушується передача нервових імпульсів і настає смерть.

При дії отрути, яка надходить в організм із навколишнього середовища, відбувається уповільнення швидкості ферментативної реакції. Уповільнення швидкості ферментативної реакції може відбуватися і при значному підвищенні концентрації субстрату, за рахунок того, що один активний центр може зв'язувати дві і більше молекули субстрату, і утворюється неактивна сполука. Внаслідок зміни активності ферментів, в тому числі за рахунок дії навколишнього середовища, виникають різноманітні хвороби, які дуже важко лікувати.

### 3.3. Хімічна рівновага

При проходженні деякої хімічної реакції може одночасно проходити як пряма реакція, так і зворотна. При проходженні оборотних реакцій спочатку швидкість прямої реакції ( $\vec{\omega}$ ) максимальна і в міру витрачання вихідних речовин швидкість її знижується. У системі збільшується кількість продуктів реакції, і швидкість зворотної реакції ( $\overleftarrow{\omega}$ ) зростає (рис. 3.8). Далі настає динамічна рівновага, за якої не відбувається ні накопичення продуктів реакції, ні витрачання вихідних речовин ( $\vec{\omega} + \overleftarrow{\omega} = 0$ ). Подібна рівновага називається *хімічною рівновагою*.

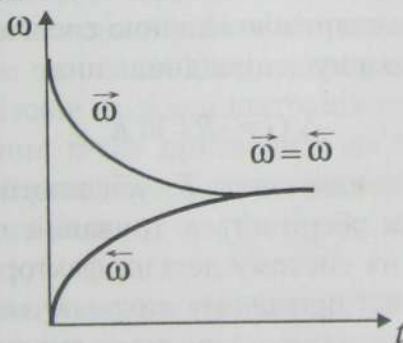


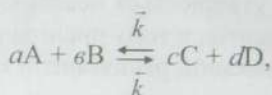
Рис. 3.8. Зміна швидкості прямої ( $\vec{\omega}$ ) та зворотної ( $\overleftarrow{\omega}$ ) реакції з часом  $t$

Можливість проходження реакції в прямому чи зворотному напрямках визначається співвідношенням ентальпійного та ентальпійного чинників. У момент рівноваги  $\Delta H = T\Delta S$  і  $\Delta G = 0$ . Хімічна

рівновага є процесом динамічним, тобто відбувається пряма і зворотна реакція, але змін у системі не помітно.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є *стала хімічної рівноваги* ( $K_p$ ). Стала хімічної рівноваги є відношенням сталої швидкості прямої реакції ( $\bar{k}$ ) до сталої швидкості зворотної реакції ( $\bar{k}$ ) у момент рівноваги. Концентрації усіх речовин у стані хімічної рівноваги є *рівноважними концентраціями*.

Розглянемо оборотну рівноважну реакцію:



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

де А, В, С, D – реагуючі речовини;  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

За постійної температури стала рівноваги оборотної реакції є величиною сталою у момент динамічної рівноваги. Взагалі  $K_p$  показує, у скільки разів швидкість прямої реакції більша чи менша за швидкість зворотної реакції. При  $K_p < 1$  у рівноважній системі переважають початкові речовини, а при  $K_p > 1$  – продукти реакції.

Величина сталої рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури, але не залежить від наявності каталізатора (ферментів). Між стандартною вільною енергією Гіббса та сталою хімічною рівновагою існує співвідношення

$$\Delta G = -RT \ln K_p,$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Хімічна рівновага зберігається тривалий час при зазначених умовах, але при дії на систему деяких факторів вона порушується. Закономірності, які при цьому виявляються, сформульовані у *принципі Ле-Шательє*: якщо на систему, яка перебуває у стані динамічної рівноваги, подіяти зовні, то хімічна рівновага системи буде змінюватися у напрямку, протилежному до цієї дії.

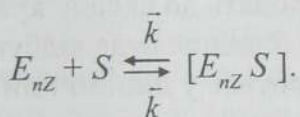
Порушення рівноваги внаслідок зміни концентрації будь-якої речовини, що бере участь у реакції. При зміні концентрації однієї з

вихідних речовин буде реалізовуватися пряма реакція до досягнення нового стану рівноваги. При зміні концентрації одного з продуктів реакції реалізується зворотна реакція. Так, для біохімічної реакції



накопичення глюкози в організмі зсуває хімічну рівновагу в зворотній бік, тобто утворення глюкози-6-фосфату.

*Порушення хімічної рівноваги внаслідок зміни температури.* Фактором, який визначає напрям зміщення хімічної рівноваги, є знак теплового ефекту хімічної реакції. При підвищенні температури екзотермічної реакції відбувається реакція у зворотному напрямку. У прямому напрямку проходять ендотермічні реакції. Підвищення температури тіла людини призводить до збільшення швидкості прямої реакції, відбувається інтенсифікація рівноважних біохімічних процесів (особливо на стадії утворення ферментно-субстратного комплексу).



*Порушення хімічної рівноваги внаслідок зміни тиску.* Тиск не впливає на хімічні реакції, які відбуваються у рідинах, оскільки вони не стискаються внаслідок великого внутрішнього тиску. В організмі людини в основному біохімічні реакції відбуваються у рідині, тому тиск не чинить впливу на напрями проходження зворотної реакції. У газовій фазі концентрація усіх речовин залежить від тиску. Збільшення тиску призводить до пропорційного збільшення концентрації речовин, а зменшення тиску – до зменшення концентрації речовин (їх маса при цьому залишається постійною у закритому об'ємі).

В разі збільшення тиску у закритій системі буде проходити реакція, яка призведе до зменшення тиску, тобто реакція, внаслідок якої збільшується об'єм системи і навпаки.

Для реакції  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  збільшення тиску буде призводити до проходження прямої реакції (утворення аміаку), тому що ця реакція відбувається зі зменшенням кількості молекул газів.

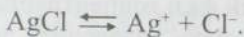
Біохімічні реакції в основному необоротні і відбуваються з одержанням продуктів реакції. Оборотної реакції реалізуються на стадії утворення ферментно-субстратного комплексу. На стан рівноваги при цьому впливають температура і концентрація субстрату та ферменту.

### 3.4. Добуток розчинності

Усякий розчин складається з розчинених речовин і розчинників. Однорідність розчинів робить їх подібними до хімічних сполук. Відмінність їх від хімічних сполук полягає в тому, що склад розчину змінюється в широких межах.

При розчиненні речовини у розчиннику спочатку відриваються окремі молекули від кристала, які внаслідок дифузії рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчинника. У ході розчинення кристала починається процес його кристалізації, тобто молекули у розчині знову вдаряються об поверхню нерозчиненої ще речовини, притягуються і знову входять до складу кристала. Чим більша концентрація розчину, тим швидше буде відбуватися процес кристалізації. Розчин, який перебуває у динамічній рівновазі з речовиною, що розчиняється, називається *насиченим розчином*.

При досягненні насиченості розчинення речовини припиняється. У разі розчинення електроліту, наприклад солі, у розчин переходять йони, і рівновага в насиченому розчині встановлюється між твердою сіллю та йонами, які перейшли у розчин. Наприклад, в насиченому розчині хлориду аргентуму встановлюється рівновага



Стала хімічної рівноваги описується рівнянням

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]},$$

$$K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

В насиченому розчині електроліту добуток концентрацій його йонів є величиною сталою за певної температури. Цю величину називають *добутком розчинності електроліту* ( $\text{ДР} = K[\text{AgCl}]$ ), тоді для розглянутого прикладу  $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ .

Числове значення добутку розчинності електроліту розраховують, виходячи з його розчинності. Так, розчинність хлориду аргентуму за 20 °С дорівнює  $1,34 \cdot 10^{-5}$  моль/л, тоді концентрація  $[Ag^+] = [Cl^-] = 1,34 \cdot 10^{-5}$  г-йон/л (за рівнянням реакції). Добуток розчинності

$$DР_{AgCl} = [Cl^-][Ag^+] = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 1,34 \cdot 10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Добуток розчинності має важливе значення в аналітичній хімії. Він дозволяє проводити кількісний аналіз з визначенням окремих речовин.

При осадженні необхідно, щоб речовина, яка визначається, кількісно була переведена в осад. Для повного осадження потрібно:

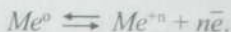
- проводити осадження тільки із розведених розчинів розведеними розчинами осаджувача;
- осадження проводити у підігрітих розчинах гарячими розчинами осаджувачів;
- застосовувати обчислений об'єм розчину осаджувача і додавати його невеликими порціями;
- осадження аморфних осадів, частинки яких достатньо великі, проводять з концентрованих розчинів;
- розчинність основного осаду повинна бути у 100-1000 разів менша розчинності очікуваних домішок в осаді.

### 3.5. Електрохімічні явища

Електрохімічні явища дуже поширені у природі. Електролізом розплавів чи водних розчинів речовин добувають метали, проводять електролітичне рафінування, застосовують у гальванотехніці. У повсякденному житті широко використовують гальванічні елементи, акумулятори. За рахунок електрохімічних реакцій відбувається негативне явище – корозія. З електрохімічними явищами пов'язане дихання людини та інші процеси, які відбуваються в організмі.

Як наслідок електрохімічних явищ є виникнення окисно-відновного потенціалу ( $\varphi$ ), який призводить до проходження окиснювально-відновних реакцій. Виникнення окисно-відновного потенціалу розглянемо на прикладі занурення цинкової пластини у

воду. Відбувається розчинення цинку і йони  $Zn^{+2}$  переходять у воду, при цьому пластина заряджається негативно, тому що вільні електрони залишаються на цинковій пластині:



На межі метал-розчин встановлюється рівноважний подвійний електричний шар (ПЕШ).

Внаслідок утворення ПЕШ позитивні та негативні заряди на межі метал-розчин зумовлюють виникнення різниці потенціалів, яке називають *електродним потенціалом* ( $\varphi_{Me/Me^{+n}}$ ). Система, в якій метал занурений у розчин своєї солі, називається *напівелементом*, або електродом. Значення  $\varphi$  залежить від природи металу, активності йонів металу у розчині, температури і виражається *рівнянням Нерста*:

$$\varphi_{Me^{+n}/Me} = \varphi_{Me^{+n}/Me}^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln a_{Me^{+n}},$$

де  $\varphi_{Me^{+n}/Me}^0$  – стандартний електричний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура;  $F$  – число Фарадея;  $n$  – заряд потенціалзумовлюючих йонів;  $a_{Me^{+n}}$  – активність (в окремому випадку – концентрація) потенціалзумовлюючих йонів.

При стандартній температурі рівняння набуває вигляду

$$\varphi_{Me^{+n}/Me} = \varphi_{Me^{+n}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{+n}].$$

*Стандартний нормальний потенціал* ( $\varphi^0$ ) – це нормальний потенціал, який виникає на пластинці, зануреній в розчин своєї солі з концентрацією 1 моль/л при стандартних умовах.

Абсолютне значення електродного потенціалу на цей час виміряти неможливо, тому його вимірюють відносно стандартного електрода. В електрохімії прийнято визначати потенціали відносно нормального водневого електрода (рис.3.9), потенціал якого умовно прийнятий за нуль ( $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$  В).

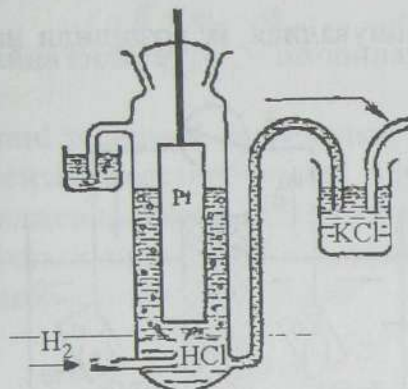
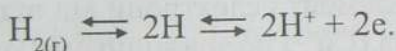


Рис.3.9. Схема нормального водневого електрода

Основою нормального водневого електрода є пластина чорненої платини, яка занурена в 1 М розчин HCl (або  $H_2SO_4$ ). Через розчин безперервно пропускають газуватий водень під тиском 101,3 кПа. За рахунок насичення пластини воднем утворюється подвійний електричний шар, внаслідок розкладання водню на Гідроген з подальшим утворенням йонів Гідрогену, які переходять у розчин



Пластина, насичена воднем, поводить ся як водневий електрод:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} + 0,059 \lg C_{H^+},$$

де  $\varphi^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0$ , тоді  $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg C_{H^+}$ , а так як  $pH = -\lg C_{H^+}$ ,

то можемо записати, що  $pH = -\varphi_{2H^+/H_2} / 0,059$ .

Таким чином, можна виміряти pH середовища, використовуючи водневий стандартний електрод. Якщо стандартний потенціал металу більший за водневий, то він позитивний, а якщо менший – негативний. Чисельні значення стандартних електродних потенціалів наведені в довідниках.

З двох потенціалів (електродів) різної хімічної природи можна скласти гальванічний елемент (рис.3.10). Мідно-цинковий гальванічний елемент (елемент Якобі-Данієля) працює за рахунок окисно-відновної реакції між цинком і сульфатом купруму. Він складається з мідного електрода, зануреного в розчин сульфату купруму, і цинкового електрода, зануреного в розчин сульфату цинку.

Щоб розчини не змішувалися, їх розділили напівпроникною перегородкою.

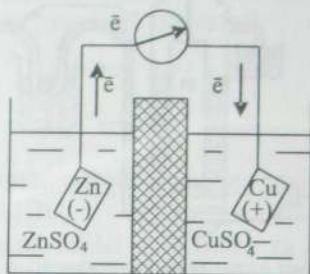
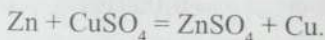
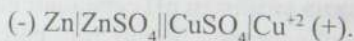


Рис.3.10. Схема гальванічного елемента

На цинковому електроді (аноді) проходить реакція окиснення цинку  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{+2}$ , при цьому електрони від цинкової пластини переходять до мідної. На мідному електроді (катоді) відбувається відновлення йонів Купрума, які є у розчині  $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$ . Атоми купрума виділяються на електроді у вигляді металу. В процесі роботи гальванічного елемента електрони від відновника ( $\text{Zn}^0$ ) переходять до окиснювача ( $\text{Cu}^{+2}$ ) по зовнішньому колу, і виникає електричний струм, а у розчині – рух йонів. Йони ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) рухаються від цинкового електрода до мідного, а аніони  $\text{SO}_4^{2-}$  – у зворотному напрямку. Рідина біля електролітів залишається нейтральною. Сумарне рівняння



Прийнятий такий вигляд запису гальванічного елемента



Гальванічний елемент може бути складений з різноманітних металів, занурених у розчин своїх солей. Але при практичному застосуванні враховують хімічну активність та економічність складеного елемента.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому колу гальванічного елемента, може виконувати корисну роботу, яка залежить від швидкості проходження окисно-відновної реакції (концентрації, температури). Максимальна різниця потенціалів катода і анода є *електрорушійною силою* (е.р.с.,  $E$ ) гальванічного елемента:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де  $E$  – електрорушійна сила;  $\varphi_K, \varphi_A$  – потенціали катода і анода відповідно.

На цьому рівнянні засновані розрахунки, пов'язані з роботою гальванічних елементів. Електрорушійна сила позитивна ( $E > 0$ ), оскільки при проходженні окисно-відновної реакції в гальванічному елементі виконується корисна робота. Для розрахунків електродних потенціалів використовують формулу

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Якщо реакція відбувається за температури 298 К, маємо

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції;  $[Ox]$ ,  $[Red]$  – концентрації йонів окисненої та відновленої форми відповідно;  $\varphi^\circ$  – стандартний електродний потенціал.

Щоб визначити потенціал того чи іншого електродного процесу, треба скласти гальванічний елемент з досліджуваного і стандартного водневого електродів і виміряти його електрорушійну силу, яка буде дорівнювати потенціалу повного електродного процесу ( $\varphi_{2H^+/H_2}^\circ = 0$ ).

Практично використовують більш зручні для користування електроди, стандартні нормальні потенціали яких відомі. Як електроди для порівняння найчастіше використовують хлорсрібний і каломельний електроди.

Хлорсрібний електрод (рис.3.11,а) є скляною або пластмасовою ємністю із срібною пластинкою, яка вкрита шаром важкорозчинної солі  $AgCl$  і залита розчином  $KCl$  визначеної концентрації. Потенціал, який виникає на межі срібна пластина – йон Аргентума, розраховують за формулою Нернста. На практиці використовують насичений розчин  $KCl$ . Для визначення концентрації дослідного йона вимірюють електрорушійну силу і розраховують електродний потенціал за формулою

$$E = \varphi_{\text{досл.}} - \varphi_{\text{хлорсрібн.}}$$

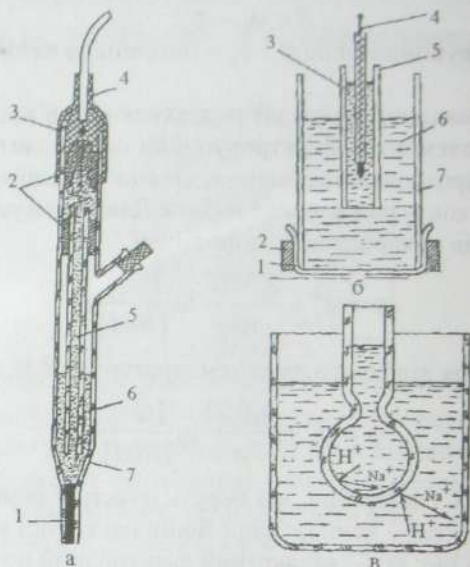


Рис.3.11. Схеми електродів:

а) хлорсрібного: 1 – срібло; 2 – гумові трубки;

3 – контактні електроди; 4 – ковпак; 5 – електролітичний ключ;

6 – насичений розчин KCl; 7 – корпус;

б) йоноселективного електрода з рідинною целюлозною мембраною:

1 – целюлозна мембрана; 2 – кільце, яке підтримує целюлозу;

3 – розчин електроліту в агар-агарі; 4 – хлорсрібний електрод;

5 – корпус; 6 – рідинний органічний іоніт; 7 – скляний корпус;

в) механізм виникнення потенціалу на скляній мембрані

В останні роки широкого розповсюдження набув принципово інший тип електродів, в електродній реакції яких електрони участі не беруть, а їх потенціали визначаються процесами розподілу йонів між мембраною і розчином. Їх називають *йоноселективними електродами*. До них відносять електроди, потенціали яких визначаються вмістом у розчині деякого йона.

Йоноселективні електроди поділяють на:

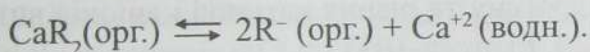
а) електроди з рідинними іонітовими мембранами;

б) скляні електроди;

в) електроди з твердими іонітовими мембранами.

Вони дозволяють визначати більшість катіонів ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  тощо) та аніонів ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ) у розчинах.

На рис. 3.11,б наведений йоноселективний електрод з рідинною мембраною. Мембранна рідина міститься в скляній трубці, яка закрита знизу целюлозною плівкою (як при діалізі). Вона проникна для усіх йонів і не пропускає органічну рідину. Для визначення потенціалу використовують хлорсрібний електрод порівняння. Органічна рідина, яка розташована між діалізною плівкою і допоміжним електродом, є робочою мембраною електрода. Між поверхнею мембрани і досліджуванним розчином виникає різниця потенціалів, яка пропорційна рН розчину, що аналізується. Прикладом йонселективного електрода може бути електрод, селективний відносно йону Кальцію. Використовують рідинну мембрану, яка містить 0,1 М розчин кальцієвої солі додецилфосфатної кислоти в діоктилфенілфосфонаті. Розчин порівняння внутрішнього хлорсрібного електрода містить  $CaCl_2$ . З кожного боку мембрани встановлюється рівновага



Активність йонів Кальцію в розчині постійна, тому потенціал селективного електрода буде залежати від активності йонів Кальцію у розчині (наприклад, крові людини).

Скляні електроди займають проміжне положення між електродами з рідинними і твердими мембранами, тому що скло є переохолодженою рідиною – сумішшю силікатів. Скло є сіткою з кремнійорганічних ланцюжків, де пустоти зайняті катіонами лужних металів, які утримуються електростатичними полями сусідніх атомів Оксигену. Катіони можуть заміщуватися на інші йони без порушення структури ґратки. Найбільш поширений скляний електрод, індикаторний на йон Гідрогену.

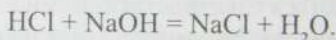
Згідно з йонообмінною теорією Нікольського у поверхневому шарі скла (рис.3.11,б) при дії на нього води чи кислоти відбувається заміщення катіонів лужних металів у силікатному скелеті скла на йони Гідрогену. Внаслідок цього поверхня скла функціонує як електрод, зворотний відносно  $H^+$ . Скляний електрод не застосовують у сильно лужних середовищах. Аніони розчину не чинять впливу на йонний обмін, оскільки не проникають всередину скла.

Скляні йоноселективні електроди застосовують для визначення рН і катіонів ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) у біологічних пробах (крові, плазмі, сироватці) та об'єктах навколишнього середовища.

Потенціометричні методи аналізу використовують з 1883 р. для кількісного визначення йонів у різних середовищах. Вони знайшли широке застосування у зв'язку з появою йоноселективних електродів. Залежність потенціалу індикаторного електрода використовують для визначення точки еквівалентності при титруванні.

У точці еквівалентності відбувається різка зміна потенціалу системи, яка реєструється приладом. При потенціометричному титруванні визначається загальний вміст електроліту в розчині, незалежно від того, перебуває він у вигляді йонів чи у вигляді сполук. Потенціометричне титрування використовують у методах нейтралізації, оксидиметрії, осадження, комплексоутворення. На сьогодні його широко використовують для визначення рН біологічних розчинів, забарвлених та каламутних розчинів. Для визначення рН розчину застосовують рН-метр (рН-340), для визначення активності йонів Гідрогену та різних катіонів і аніонів використовують йономери (І-120, Екотест-101).

Залежність потенціалу від концентрації йонів у розчині згідно з рівнянням Нернста використовують у методах прямої потенціометрії. При кислотно-основному титруванні як індикаторний електрод використовують скляний електрод, а як електрод порівняння – хлорсрібний. Внаслідок нейтралізації досліджуваного розчину змінюється рН. Розглянемо титрування  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ N}$  розчину хлороводневої кислоти  $0,1 \text{ N}$  розчином гідроксиду натрію



У ході додавання розчину лугу до досліджуваної рідини рН середовища буде збільшуватися ( $\text{pH} = 1$  дослідного розчину). У точці еквівалентності, коли до  $100 \text{ см}^3$  розчину  $0,1 \text{ N}$   $\text{HCl}$  додали  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ N}$  розчину  $\text{NaOH}$ , досліджуваний розчин буде містити тільки  $\text{NaCl}$ , і рН розчину дорівнює 7. Подальше додавання розчину  $\text{NaOH}$  призводить до збільшення рН за рахунок йонів  $\text{OH}^-$ , які є у розчині, що додається.

Розраховують потенціал електрода для кожного моменту титрування (значення електрода порівняння відоме і постійне). Середині

стрибка потенціалу на диференціальній кривій відповідає точка еквівалентності, яка визначає об'єм NaOH, потрібний для її досягнення. Залежно від об'єму NaOH, що додається, будують криві титрування (рис.3.12) і знаходять рН середовища.

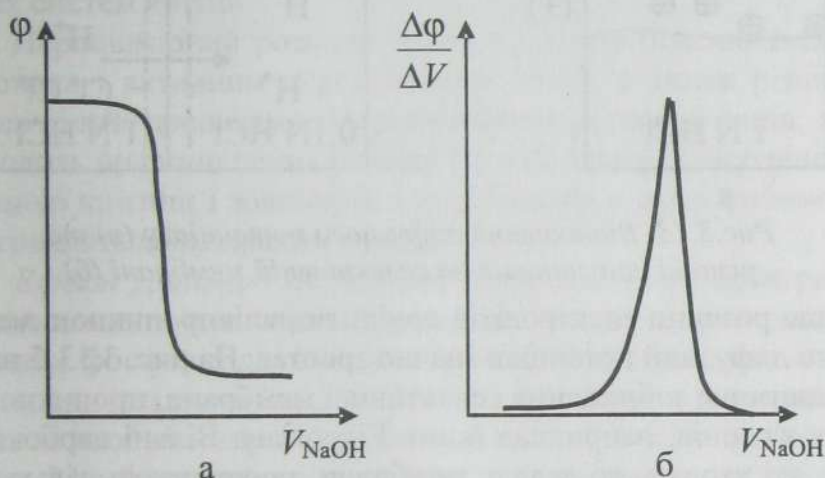


Рис.3.12. Криві потенціометричного титрування 100 см<sup>3</sup> 0,1 N розчину HCl 0,1 N розчином NaOH:  
а) інтегральна крива; б) диференційна крива

Потенціали виникають також у розчинах за рахунок дифузії. Так, якщо у ємність з концентрованою хлороводною кислотою обережно додавати розведену хлороводневу кислоту, відбувається дифузія іонів  $H^+$  і  $Cl^-$  із нижнього шару у верхній. Рухливість іонів Гідрогену приблизно у 5 разів більша, ніж іонів Хлору, внаслідок менших розмірів іонів  $H^+$ . Тому у верхній шар за одиницю часу перейде більше іонів  $H^+$ , ніж іонів  $Cl^-$ , і верхній шар заряджається позитивно, а нижній – негативно (рис. 3.13,а).

Різниця потенціалів на межі зіткнення двох розчинів електролітів різної концентрації чи різного складу, яка обумовлена різною рухливістю іонів, називається *дифузним потенціалом*.

Дифузний потенціал виникає у біологічних об'єктах, наприклад, при пошкодженні поверхневого шару (оболонки клітин). При цьому порушується селективність проникності і електроліти дифундують в клітину чи назовні. Тканина в основному заряджається негативно і виникає потенціал ушкодження (дифузний потенціал), який досягає 30-40 мВ і протягом деякого часу знижується до нуля.

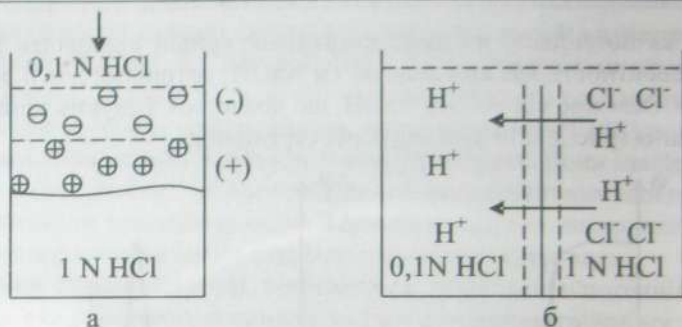


Рис. 3.13. Виникнення дифузного потенціалу (а) та різниці потенціалів на селективній мембрані (б)

Якщо розчини електролітів поділити напівпроникною мембраною, то дифузний потенціал значно зростає. На рис. 3.13,б наведене схематичне зображення селективної мембрани, проникної тільки для катіонів, наприклад йонів Гідрогену. Вільні карбоксильні групи, які входять до складу мембрани, пропускають тільки йони  $H^+$  (катіони), а аніони відштовхують. Є мембрани, які пропускають тільки аніони. Прикладом може бути оболонка еритроцитів, в яких селективність мембрани обумовлена наявністю аміногруп (проходять тільки аніони). На мембрані виникає *мембранний потенціал*. Для живої клітини він дорівнює 0,0767 В, що відповідає стану спокою живої клітини.

Метод очищення – *гемодіаліз*, базується на явищі вибіркової дифузії крізь напівпроникну мембрану, яка з одного боку омивається кров'ю, а з іншого – діалізуючим розчином. Як мембрани використовуються серозні оболонки, целофан.

Якщо одночасно з діалізом видаляється надлишок рідини, то метод називають *ультрафільтрацією* (гостра печінково-ниркова недостатність з гіпергідратацією).

Для детоксикації організму використовують *гемофільтрацію*. В цьому методі не використовують діалізуючий розчин. Рідинна частина крові, торкаючись діалізної мембрани, вивільняється від токсичних речовин середньомолекулярної маси.

Зміна мембранного потенціалу супроводжує передування нервових імпульсів, скорочення м'язів. У протоплазмі клітини, яка складається з декількох фаз, виникає міжфазовий потенціал.

Якщо одна фаза має більш розчинні катіони, то у суміжній області з'являється позитивний заряд і навпаки. При цьому на межі фаз виникає електрорушійна сила, яка обумовлює появу міжфазового потенціалу, який найбільш характерний *in vivo* для ліпідно-білкових систем клітин.

Нерівномірний розподіл йонів в клітині пояснюється ефектом Донана і активним перенесенням йонів, а також різними метаболічними процесами. Нерівномірний розподіл йонів, який призводить до виникнення різниці потенціалів між внутрішньою частиною клітини і зовнішнім середовищем у стані спокою клітини, називають *потенціалом спокою*.

*Ефект Донана* – це нерівномірний розподіл електролітів між клітинами та живлячою їх рідиною. В клітині розташовані йони білків, фосфоліпідів, аніонів, амінокислот тощо, які не дифундують, і дифундуючі йони  $K^+$ ,  $Na^+$ . Це призводить до виникнення донановської рівноваги при знаходженні клітини у розчині електроліту. Мембрани нервових клітин у стані спокою приблизно у 100 разів більш проникні для йонів  $K^+$ , ніж для йонів  $Na^+$ . У збудженому стані клітинна мембрана є більш проникною для йонів  $Na^+$ , ніж йонів  $K^+$ . Величина потенціалу спокою знаходиться для більшості клітин у межах 60-90 мВ. У збудженому стані йони  $Na^+$  рухаються всередину клітини, що призводить до зміни мембранного потенціалу (протягом мільйонних часток секунди мембранний потенціал змінюється від 75 мВ до 50 мВ). Потім вона є проникною для йонів Калію і непроникною для йонів Натрію. При досягненні рівноваги мембранний потенціал повертається до початкового значення. Процеси збудження клітин безперервно супроводжують всі явища життєдіяльності людини.

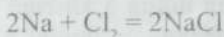
Раптове підвищення і падіння мембранного потенціалу називається *потенціалом дії*. Біопотенціали мозку реєструються за допомогою електроенцефалограм, а біопотенціали серця – у вигляді електрокардіограми, що має важливе значення у фізіології та медицині.

### 3.6. Окисно-відновні реакції у процесах життєдіяльності

Реакції, у результаті яких змінюються ступені окиснення елементів, називаються окисно-відновними (ОВР).

Окисно-відновні реакції мають велике значення в біологічних системах (фотосинтез, дихання, травлення), у техніці (наприклад, хімічна, фармацевтична, металургійна промисловість) і навколишньому середовищі.

Розглянемо просту реакцію



Процес віддачі електронів, який супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента, називається *окисненням*, а сам елемент – *відновлювачем*.

Приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення, називається *відновленням*, а сам елемент – *окиснювачем*.

Величина окисно-відновного потенціалу у реальних умовах визначається рівнянням Нернста-Петерса:

$$\varphi_{ox,red} = \varphi_{ox,red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Якщо окисно-відновна реакція відбувається у кислому або лужному середовищах, у формулі враховується рН, і при  $T = 298 \text{ K}$  вона має вигляд:

$$\varphi_{ox,red} = \varphi_{ox,red}^0 + \frac{0,059}{n} \left( \lg \frac{[Ox]}{[Red]} + \lg [H^+] \right).$$

При однаковій концентрації окисненої і відновленої форми окисно-відновний потенціал визначається за формулою:

$$\varphi_{ox,red} = \varphi_{ox,red}^0 - \frac{0,059}{n} \text{ рН}.$$

Окисно-відновний потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 101,3 \text{ кПа}$  і активності окиснених і відновлених форм 1 (моль/л), називається *окисно-відновним потенціалом* ( $\varphi_{ox,red}$ ).

Еквівалентну масу окисника (відновника) в ОВР розраховують як  $E_M = M/n$ , де  $M$  – молекулярна маса окиснювача (відновника);  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в ОВР (наприклад,

$\text{KMnO}_4$  у кислому середовищі утворює сіль марганцю (II), тоді  $E_M = 158/5 = 31,6$  г-моль/л, а еквівалент дорівнює 1/5).

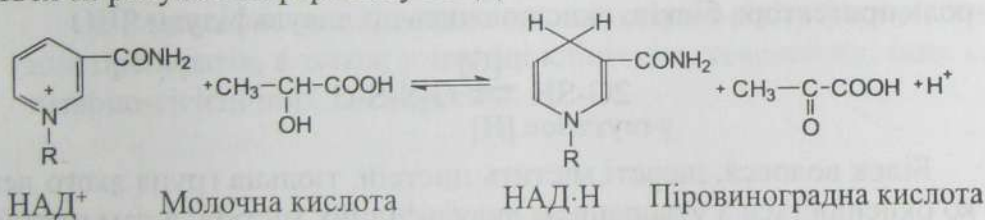
Критерієм мимовільності проходження ОВР є позитивне значення електрорушійної сили ( $E > 0$ ).

У живому організмі відбувається значна кількість окисно-відновних реакцій. Усю різноманітність електрохімічних процесів у організмі поділяють на:

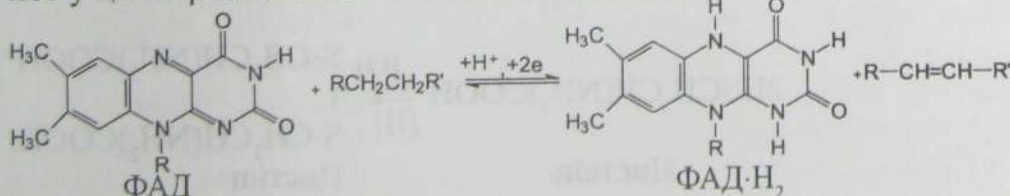
- процеси, пов'язані з перенесенням йонів без зміни їх зарядів і утворенням біоелектричних потенціалів;
- процеси, пов'язані з міжмолекулярним перенесенням і виникненням окисно-відновних потенціалів.

Процеси, які пов'язані з перенесенням йонів, характерні для живих клітин і пов'язані з різницею концентрації та складу всередині клітини і назовні (див. вище ефект Донана).

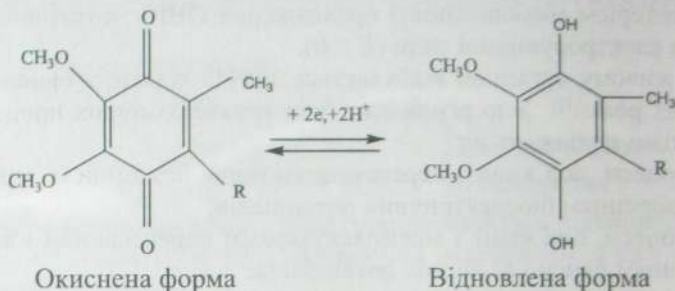
Процеси з перенесенням електронів. Відомі в організмі ОВР відбуваються з перенесенням електронів між молекулами і виникненням окисно-відновних потенціалів. Біохімічні реакції окиснення в організмі проходять ступенево внаслідок метаболізму і плавно. Найпоширенішими ОВР є такі, що відбуваються за наявності ферментів і коферментів залежно від рН середовища. Як коферменти виступають НАД<sup>+</sup>, ФАД, кофермент Q (убіхінон). Наприклад, окиснення спирту; молочної кислоти у піровиноградну здійснюється за рахунок коферменту НАД<sup>+</sup>.



Флавінзалежні коферменти відповідають за утворення подвійних зв'язків, наприклад утворення ненасичених карбонових кислот у циклі β-окиснення насичених жирних кислот.



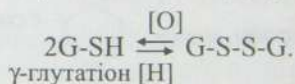
Убіхінон бере участь у перенесенні електронів в окисно-відновних реакціях в організмі.



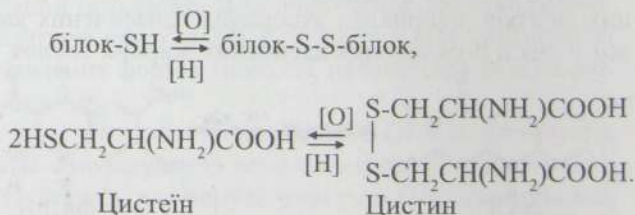
До реакцій окиснення відносять реакції ферментативного С-гідроксилювання  $RH + [O] \rightarrow ROH$ ; окиснення спиртової групи в альдегідну, а далі кислотну



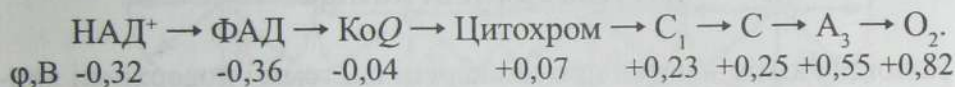
Ксенобіотики (чужорідні органічні речовини) ферментативно окиснюються; відбувається пероксидне окиснення ліпідів;  $\beta$ -окиснення жирних кислот; окиснення  $\alpha$ -амінокислот. Ліпоєва кислота бере участь в окисному декарбоксилюванні піровиноградної та  $\alpha$ -амінокислот. Велике значення має окиснення сполук *in vivo*, які мають тиольні групи ( $-SH$ ). Так, трипептид  $\gamma$ -глутатіон виконує роль протектора білків, окиснюючись до дисульфіду



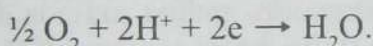
Білок волосся, шерсті містить цистеїн, тиольна група якого легко окиснюється з утворенням дисульфідних містків, а сам цистеїн окиснюється до цистину



Окисно-відновні процеси відбуваються при окисненні субстратів у мітохондріях. Відбувається ступінчасте перенесення електронів і протонів від молекул субстрату до кисню, який надходить з гемоглобіном, у клітковий дихальний ланцюг



Тобто реалізується *in vivo* реакція



Енергія, яка утворюється внаслідок біологічного окиснення, запасується у клітинах за рахунок синтезу АТФ. У дихальному ланцюзі утворюються *три молекули АТФ* при витрачанні однієї молекули кисню. За рахунок окисно-відновних реакцій організм одержує до 99% енергії, необхідної для життєдіяльності людини.

Фармацевтична дія деяких ліків пов'язана з окисно-відновними реакціями (йод, пероксид водню, перманганат калію є сильними окиснювачами).

Окисно-відновні реакції застосовують для кількісного визначення вмісту сечової кислоти у сечі, йонів Кальцію в плазмі крові, ацетону при "цукровому" діабеті, глюкози в крові, деяких ферментів та інших загальних методів – оксидиметрії (редоксметрії).

ОВР мають велике значення для синтезу і аналізу фармацевтичних препаратів, а також у техніці клінічних, токсикологічних і санітарно-гігієнічних досліджень.

## Розділ 4. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

### 4.1. Поверхневі явища

Колоїдна хімія – наука про дисперсні системи і поверхневі явища. Колоїдно-хімічні закономірності виявляються у рослинному і тваринному світі, практично в усіх сферах діяльності людини.

Поверхневими називають явища, які пов'язані з особливостями поверхні поділу фаз. Вони зумовлені поверхневою енергією і властивостями дисперсних систем. Проходження біохімічних процесів на поверхні поділу фаз складає основу життєдіяльності. Первинним актом транспортування речовин крізь біологічну мембрану є адсорбція речовини на біомембрані; еритроцити адсорбують та розносять  $\alpha$ -амінокислоти до різних органів; дія біокаталізатора починається з адсорбції субстрату на поверхні ферменту.

Поверхневий натяг є важливим параметром, який визначає властивості поверхні поділу фаз. Поверхня поділу фаз має вільну поверхневу енергію внаслідок того, що міжмолекулярні сили зчеплення на межі поділу фаз неоднакові. Розглянемо систему рідина – газ (Р-Г): молекули, які знаходяться всередині рідини, оточені такими самими молекулами і їх силові поля повністю компенсовані (рис.4.1). Молекули, які перебувають на межі поділу фаз, зазнають неоднакового притягання з боку молекул рідкого та газоподібного середовищ і мають некомпенсовані силові поля. Молекули рідини на поверхні зазнають дії сил, які намагаються втягнути їх всередину, при цьому поверхня рідини зменшується.

*Поверхневим натягом* є сила, розрахована на одиницю довжини периметра, який обмежує поверхню рідини, Н/м:  $\sigma = F/S$ . Для води поверхневий натяг 72,75 мДж/м<sup>2</sup> або  $7,3 \cdot 10^{-2}$  Н/м, для олії він складає 33 мДж/м<sup>2</sup>, тобто набагато менший.

Речовини, які зменшують поверхневий натяг чистих розчинників і концентруються на поверхні поділу фаз, мають назву *поверхнево-активних речовин (ПАР)*. До них належать органічні кислоти (R-COOH), спирти (R-OH), аміни (R-NH<sub>2</sub>), сульфопохідні (R-SO<sub>3</sub>H), синтетичні миючі засоби, мила, білки тощо.

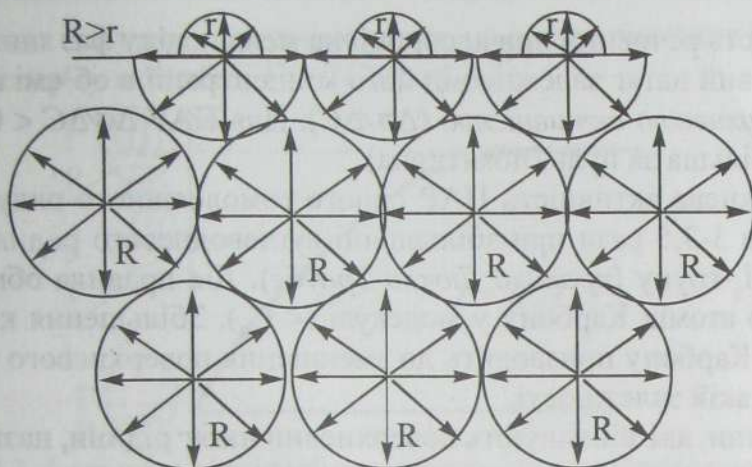


Рис.4.1. Схема дії міжмолекулярних сил всередині рідини та на її поверхні

Молекула ПАР дифільна і має полярну і неполярну частини. Полярна частина гідрофільна і сприяє розчиненню ПАР у воді, а неполярна частина гідрофобна і сприяє розчиненню ПАР у неполярних розчинниках. При розчиненні ПАР у воді поверхневий натяг зменшується (поверхневий натяг 0,005 М розчину стеарату натрію приблизно 30 мДж/м<sup>2</sup>). При додаванні ПАР у рідину взаємодія їх з диполем води (розчинника) слабкіша, ніж взаємодія між молекулами води, і молекули ПАР виштовхуються в поверхневий шар, де концентруються. Підвищення концентрації ПАР приводить до зниження поверхневого натягу, що можна виразити ізотермою поверхневого натягу (рис.4.2).

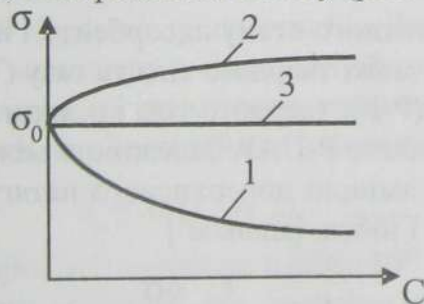


Рис.4.2. Ізотерма поверхневого натягу:

1 – для поверхнево-активних речовин; 2 – для поверхнево-інактивних речовин; 3 – для речовин, які не впливають на поверхневий натяг;  $\sigma_0$  – поверхневий натяг чистого розчинника

Здатність речовини при адсорбції на межі поділу фаз знижувати поверхневий натяг залежно від його концентрації в об'ємі називають *поверхневою активністю* ( $\Delta\sigma/\Delta C$ ). Для ПАР  $\Delta\sigma/\Delta C < 0$ , а адсорбція більша за нуль (позитивна).

Поверхнева активність ПАР одного гомологічного ряду збільшується в 3-3,5 рази при збільшенні вуглеводного радикалу на одну  $-\text{CH}_2$ -групу (*правило Дюкло-Траубе*). Дія правила обмежена кількістю атомів Карбону у молекулі ( $< \text{C}_8$ ). Збільшення кількості атомів Карбону призводить до зменшення поверхневого натягу, але не в такій залежності.

Речовини, які збільшують поверхневий натяг рідини, називають *поверхнево-інертними речовинами (ПІР)*. До них належать неорганічні солі, кислоти, основи (рис.4.2). Концентрація ПІР у поверхневому шарі менша, ніж в об'ємі, і поверхнева активність більша нуля ( $\Delta\sigma/\Delta C > 0$ ), а адсорбція негативна.

Деякі речовини, наприклад, багатоатомні спирти (гліцерин, етиленгліколь), вуглеводи, не впливають на поверхневий натяг ( $\Delta\sigma/\Delta C = 0$ ). Вони рівномірно розподілені в об'ємі розчинника і на поверхні поділу фаз (рис.4.2). Адсорбція не спостерігається.

Мимовільне накопичення однієї речовини на межі поділу фаз називається *адсорбцією*. Адсорбція є поверхневим явищем і відбувається мимовільно. Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, є *адсорбентом*; речовина, яка адсорбується, має назву *адсорбтив*; надлишок адсорбтиву у розчині називається *адсорбатом*.

Залежно від агрегатного стану адсорбенту і адсорбтиву розрізняють адсорбцію на межі твердого тіла та газу (Т-Г); рідини і газу (Р-Г); рідини і ПАР (Р-Р); твердого тіла і рідини (Т-Р).

Розглянемо адсорбцію Р-ПАР. Залежність між адсорбцією, концентрацією ПАР та зміною поверхневого натягу виражає фундаментальне рівняння Гіббса,  $[\text{моль/м}^2]$

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C},$$

де  $\Delta\sigma$  – зміна поверхневого натягу, що відповідає зміні концентрації  $\Delta C$ ;  $\Delta\sigma/\Delta C$  – поверхнева активність;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура.

Виходячи з експериментальних даних, на основі рівняння Гіббса будують ізотерму адсорбції  $\Gamma = f(C)$  (рис. 4.3).

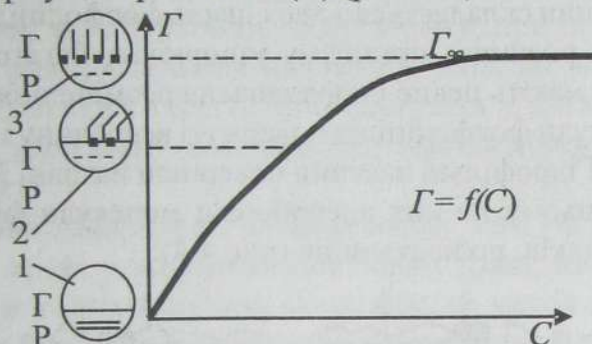


Рис. 4.3. Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини.  
1 – чистий розчинник; 2 – ненасичений мономолекулярний шар ПАР;  
3 – насичений мономолекулярний шар ПАР

Внаслідок дифільної будови молекули ПАР адсорбуються на межі поділу фаз вода-повітря, при цьому орієнтуються певним чином. Гідрофільна частина молекули (позначена кружком) має спорідненість з полярними молекулами води і взаємодіє з нею, а неполярна гідрофобна частина (позначена паличкою) виштовхується у неполярну фазу (повітря). При деякій концентрації розчину ПАР встановлюється гранична адсорбція, і на поверхні води утворюється моношар, тобто один ряд адсорбованих молекул.

Гранична адсорбція – це адсорбція у момент утворення моношару адсорбату, складеного із молекул ПАР. В цей час адсорбція не зростає і залишається постійною, оскільки поверхневий шар повністю заповнений (процес динамічний). Доведено, що  $1 \text{ м}^2$  площі адсорбційного моношару вміщує одну й ту саму мінімальну кількість ПАР одного гомологічного ряду, тому можна розрахувати площу однієї молекули, яку вона займає у моношарі

$$S_o = 1 / (\Gamma_{\infty} N_A),$$

де  $N_A$  – число Авогадро, яке дорівнює  $6,024 \cdot 10^{23}$ .

Товщина моношару залежить від довжини неполярної гідрофобної частини. Товщину моношару визначають за формулою

$$\delta = (\Gamma_{\infty} M) / \rho,$$

де  $M$  – молекулярна маса ПАР;  $\rho$  – густина.

В основу сучасних уявлень про будову біологічних мембран покладено теорію про будову мономолекулярного шару. Біологічна мембрана клітини складається з двох шарів фосфоліпідів, молекули яких у водних розчинах організму утворюють багатомолекулярні структури, які мають певне упорядковане розміщення. Гідрофобні частини молекули фосфоліпідів повернуті всередину і взаємодіють одна з одною. Гідрофільні частини повернені назовні і взаємодіють з водою, при цьому на них адсорбовані молекули фібрилярних і глобулярних білків, полісахаридів (рис.4.4).

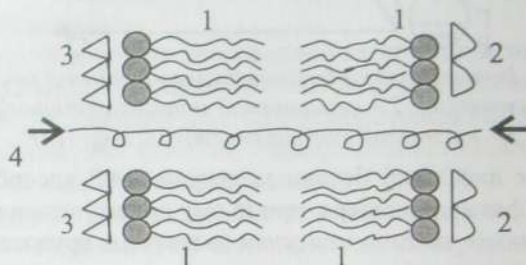


Рис.4.4. Схема будови біологічної мембрани типу сендвіча:

1 – подвійний шар фосфоліпідів; 2 – шар білків; 3 – шар полісахаридів; 4 – білки, які пронизують наскрізь біомембрану

Білки можуть бути як на поверхні біомембран, так і пронизувати наскрізь біомембрану. Вважають, що активний транспорт речовин крізь мембрану здійснюється внаслідок конформаційних змін білків, які пронизують біологічну мембрану.

**Адсорбція на твердих поверхнях.** Характерною особливістю твердих поверхонь є пористість. Тверді поверхні використовують для адсорбції газів (Т-Г) або рідин (Т-Р). Адсорбція газів і рідин залежить від структури адсорбенту. В медичній практиці застосовують різні сорбенти, найбільш поширені активоване вугілля і силікагель.

Активоване вугілля є основним адсорбентом у гемосорбції, при цьому адсорбуються жирні кислоти, органічні кислоти, індоли, скатоли, гуанідинові основи, білірубін та ін. Йonoобмінні смоли поглинають селективно і дозволяють видаляти йони Калію, амонію. *Гемосорбція* – процес очищення крові від токсичних речовин за допомогою гідрофобних адсорбентів зовні організму.

Цей метод використовують при нирковій та печінковій недостатності. Активоване вугілля використовують для поглинання отруйних речовин, які потрапили до організму; при шлункових захворюваннях; для поглинання надлишку газів, що накопичуються у кишковику; деяких алергій. Застосовують у вигляді карболену – 1 таблетка карболену масою 0,25 г має активну поверхню приблизно  $100 \text{ м}^2$ .

При гнійно-запальних захворюваннях має місце надходження токсинів з крові у шлунково-кишковий тракт, що дозволяє використовувати *ентеросорбцію* як загальний метод детоксикації організму. Як сорбенти використовують вугілля активоване ФАС-Е, «Карболонг», а також сорбент білігнін, який одержують із відходів деревини.

Розроблений та впроваджений у практику метод очищення лімфи шляхом сорбції (апарат поліфункціональний для лімфогенних методів лікування АЛГФ-2). Детоксикація відбувається за рахунок сорбції токсичних метаболітів (недоліком є те, що адсорбуються корисні речовини – білки, жири, ферменти, лімфоцити). Цей метод набув назви *лімфосорбції*. Використовуючи різні сорбенти, можна проводити очищення плазми від токсичних речовин (*плазмсорбція*).

Активоване вугілля гідрофобне (неполярне) і не змочується водою; залежно від марки (сировини та методу термічної обробки) має питому поверхню  $700\text{-}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . До гідрофобних адсорбентів відносять також тальк, графіт, парафін. Для *аплікаційної* терапії широко використовують парафін.

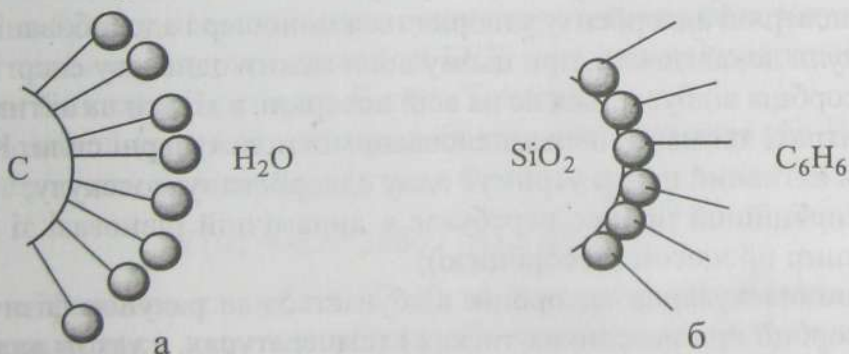


Рис. 4.5. Будова адсорбційного шару молекул ПАР:  
а – неполярне тіло (активоване вугілля) – полярна рідина;  
б – полярне тіло (силікагель) – неполярна рідина (бензен)

Гідрофільні (полярні) адсорбенти – це силікагель ( $\text{SiO}_2$ ), алюмогель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), глини, цеоліти. Вони краще адсорбують з неполярних розчинників, тому що добре змочуються водою і адсорбують її. Застосовують їх для сушіння від вологи деяких медичних приладів.

На рис.4.5 показана взаємодія молекул ПАР з гідрофільними та гідрофобними адсорбентами.

Адсорбція на мікропористих ( $d < 1,2$  нм) адсорбентах відбувається за рахунок об'ємного заповнення простору пор; адсорбція на мезопористих адсорбентах ( $d = 1,2-4,0$  нм) являє собою капілярну конденсацію пари адсорбату.

Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють фізичну та хімічну (хемосорбцію) адсорбцію. При *хемосорбції* молекули адсорбату утворюють з адсорбентом поверхневі хімічні сполуки. Хемосорбцію розглядають як хімічну реакцію на межі поділу фаз. *Фізична* адсорбція являє собою взаємодію адсорбенту і адсорбату за рахунок сил Ван-дер-Ваальса та водневих зв'язків. Фізична адсорбція відбувається спонтанно і оборотно. Процес зворотний адсорбції – *десорбція*. Десорбція викликана прагненням до рівномірного розподілу молекул речовини в результаті теплового руху. Встановлюється динамічна адсорбційна рівновага, причому достатньо швидко. Фізична адсорбція малоспецифічна, нелокалізована і зменшується з підвищенням температури.

Адсорбція газів на твердому адсорбенті описується теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

- на поверхні адсорбенту утворюється моношар і адсорбовані молекули локалізовані, при цьому вони мають однакову енергію;
- адсорбція відбувається не на всій поверхні, а тільки на активних центрах, які мають некомпенсовані міжмолекулярні сили. Кожний активний центр утримує одну адсорбовану молекулу;
- адсорбційний процес перебуває в динамічній рівновазі зі зворотним процесом (десорбцією);
- мономолекулярна адсорбція відбувається за рахунок фізичної адсорбції при невеликих тисках і температурах, а також внаслідок хемосорбції.

Графічно мономолекулярна теорія адсорбції зображується ізотермою мономолекулярної адсорбції (рис.4.6).

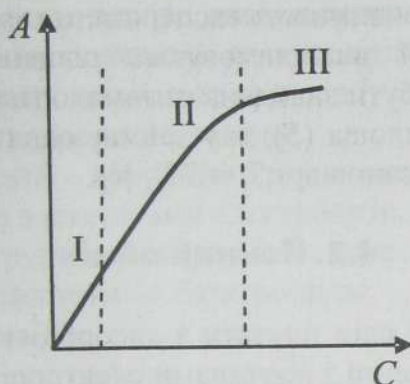


Рис. 4.6. Ізотерма мономолекулярної адсорбції:

I – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Генрі;

II – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Фрейндліха;

III – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Ленгмюра

Математично описується рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kP}{1+kP} \text{ або } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1+kC},$$

де  $\Gamma$  – адсорбція;  $\Gamma_{\infty}$  – гранична адсорбція;  $k$  – стала, яка характеризує поверхневу активність адсорбтиву;  $P$  – рівноважний тиск пари адсорбтиву в об'ємі фази, що межує з адсорбентом;  $C$  – рівноважна концентрація розчину, що межує з адсорбентом.

Це рівняння можна застосовувати при адсорбції ПАР із розчинів за невеликих концентраціях.

За наявності активних центрів на поверхні адсорбційний шар не завжди буде суцільним і матиме моношар, тому використовують теорію полімолекулярної адсорбції БЕТ, названої за початковими літерами її авторів (Брунауер, Еммет, Теллер).

На практиці (рис.4.6) для середніх концентрацій газу або ПАР використовують емпіричне рівняння Фрейндліха

$$\Gamma(A) = kC^{1/n}, \text{ або } \Gamma(A) = kP^{1/n},$$

де  $A$  – абсолютна адсорбція ( $\Gamma=A$ ) на твердому адсорбенті;  $P$  – рівноважний тиск пари адсорбтиву;  $C$  – рівноважна концентрація адсорбтиву;  $k$  – коефіцієнт, який чисельно дорівнює величині адсорбції при концентрації адсорбтиву (ПАР) 1 моль/л;  $n$  – коефіцієнт, який характеризує відмінність ділянки ізотерми адсорбції від прямої.

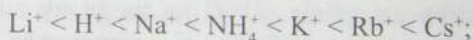
Коефіцієнти  $k$  і  $n$  визначають експериментально. Для визначення граничної адсорбції використовують рівняння Ленгмюра. За значенням  $\Gamma_{\infty}$  може бути знайдена питома активність поверхні ( $S_0$ , м<sup>2</sup>/г), якщо відома площа ( $S$ ), яку займає одна молекула газу або ПАР у насиченому моношарі  $S_0 = S \Gamma_{\infty} N_A$ .

## 4.2. Йонний обмін

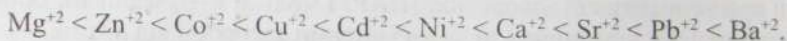
Йонний обмін не слід плутати з адсорбцією йонів на твердій поверхні при її зіткненні з розчинами електролітів. Йонна адсорбція – явище більш складне, ніж молекулярна адсорбція, тому що адсорбент по-різному адсорбує йони, які є в розчині електроліту. Йони одного знаку утримуються сильніше, ніж йони іншого знаку, які залишаються у поверхневому шарі розчину. Утримання йонів адсорбентом визначається хімічними та електростатичними силами, які визначаються залежно від властивостей адсорбенту і самих йонів. Адсорбція йонів характеризується високою вибірковістю і має обмінний характер. На негативно заряджених поверхнях твердих адсорбентів адсорбуються переважно катіони, а на позитивно заряджених – аніони.

Особливості вибіркової адсорбції підкорюються *правилу Панета-Фаянса* – адсорбуються тільки йони, які здатні добудувати кристалічну ґратку твердого тіла, при цьому знаходяться у надлишку і утворюють важкорозчинні сполуки. Краще адсорбуються йони з більш високим зарядом, тому що краще притягуються до поверхні твердого адсорбенту, ніж одновалентні йони ( $Al^{+3} > Ca^{+2} > K^{+}$ ). Серед йонів однакової валентності чим більший порядковий номер елемента, тим вища його здатність до адсорбції. Максимальну адсорбцію мають йони найбільшого розміру. Ряд йонів з однаковою валентністю, розташованих у порядку за їх здатністю до адсорбції, називають *ліотропним рядом*:

– для однозарядних йонів



– для двозарядних йонів



**Йонний обмін** – це процес еквівалентного (стехіометричного) обміну йонами між розчином електролітів та іонітом (твердим тілом). Йонообмінна хроматографія відбувається за рахунок сил електровалентного хімічного зв'язку.

**Іоніти** (сорбенти) – нерозчинні речовини, здатні до йонного обміну при контакті з розчинами електролітів.

Іоніт має дві групи йонів (рис.4.7), одна з них є у фазі іоніту, а інша здатна дисоціювати і є електролітом.

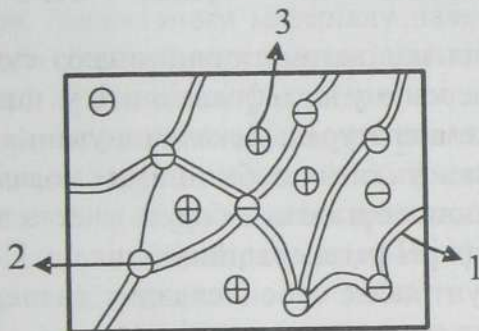


Рис.4.7. Модель матриці катіоніту:

1 – каркас; 2 – фіксований аніон; 3 – рухомий катіон, здатний до обміну

Розрізняють катіоніти і аніоніти. **Катіоніти** (Kat) здатні до обміну йонів розчину:  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  та інші. У **аніонітів** (An) обміну підлягають аніони розчину:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  та інші, при цьому каркас несе позитивний заряд. Іоніти, які виявляють амфотерні властивості, мають назву **амфолітів**.

Розрізняють природні та синтетичні іоніти. До природних відносять алюмосилікатні матеріали – гідрослюда, цеоліти, монтморилоніт та інші. До синтетичних іонітів відносять йонообмінні смоли, сульфувугілля, йонообмінні целюлози, які мають функціональні групи  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-PO(OH)_2$ ,  $-CH_2OH$ .

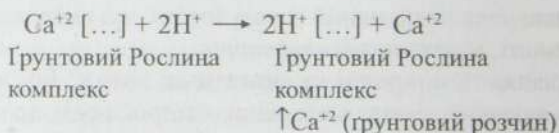
Йонообмінна здатність іонітів обмежена. Вона характеризується **обмінною ємністю**, яка показує, яке число г-екв йонів здатне до йонного обміну у 1 кг безводного іоніту. Її визначають відносно 0,1 N розчину NaOH (для катіонітів) чи 0,1 N розчину HCl (для аніонітів).

Багатозарядні йони утримуються іонітом сильніше, ніж однозарядні. Існують ліотропні ряди йонів відносно іонітів (див. вище).

Дуже широко застосовують метод йонного обміну для очищення води від розчинених солей (знесолення). Для цього її пропускають послідовно через катіоніт в  $H^+$ -формі і аніоніт в  $OH^-$ -формі, при цьому катіони і аніони поглинаються йонообмінними смолами, а звільнені йони Гідрогену та гідроксилу утворюють воду.



Велике значення має автоматичний аналіз сумішей амінокислот на тонкодисперсному сульфокатіоніті у цитратному буфері при підвищених температурах. Декальцинування крові з метою її консервації здійснюють катіонообмінними смолами. Різні тканини рослинних і тваринних організмів беруть участь в йонному обміні в певних інтервалах рН регенераційних циклів. Йонний обмін має місце у ґрунті. Ґрунт являє собою складну дисперсну систему, до складу якої входять нерозчинні у воді органічні і органомінеральні сполуки, алюмосилікатні сполуки, які формують каркас – іоніт. Внаслідок великої поверхні він має підвищену адсорбційну і йонообмінну здатність (катіонообмінну). Катіонообмінні властивості є основною причиною надходження у ґрунт багатьох катіонів, важливих для рослин, які переходять у рослини за схемою



### 4.3. Хроматографія

Серед хімічних, фізико-хімічних методів розділення, аналізу, досліджень структури та властивостей індивідуальних хімічних сполук та їх сумішей провідне місце займає хроматографія.

Залежність швидкостей адсорбції і десорбції від властивостей речовини, яка поглинається, може бути використана для розділення компонентів суміші. Хроматографічний метод був розроблений

російським вченим М. С. Цветом (1872-1919 рр.) у 1903 році для розділення забарвлених органічних речовин. Він є засновником наукового методу – хроматографії. Вчений створив основу багатоступеневого розділення сумішей. *Хроматографією* називають будь-який фізико-хімічний спосіб розділення суміші при її русі вздовж деякої нерухомої фази. Останнім часом широко використовують інструментальні методи аналізу (газову, рідинну, високо-ефективну рідинну хроматографії) для швидкого і якісного аналізу води, ґрунту, повітря, біологічного матеріалу навколишнього середовища і тваринного світу, а також при розділенні сумішей.

*Хроматографічний* метод аналізу ґрунтується на вибіркового поглинанні окремих компонентів суміші, що вивчається, різними адсорбентами. В процесі переміщення однієї фази (рухомої) відносно іншої (стаціонарної) відбувається хроматографічне розділення. Рідина, газ є рухомою фазою, а нерухомою фазою є твердий пористий матеріал або нелетка рідина.

Хроматографічний процес здійснюють у колонках, тонкому шарі і на папері.

Хроматографічні методи залежно від процесу, що є в основі розділення речовин, поділяють на такі:

- адсорбційну хроматографію, що ґрунтується на відмінностях здатності компонентів суміші до вибіркової адсорбції на сорбенті;
- розподільчу хроматографію, що ґрунтується на різному розподілі розчинених речовин між двома розчинниками, які не змішуються;
- йонообмінну хроматографію, що ґрунтується на різниці здатності компонентів суміші до обмінної адсорбції;
- осадову хроматографію, яка використовує осадження малорозчинних сполук.

*Газова хроматографія (ГХ).* Газова хроматографія поєднує всі хроматографічні методи аналізу, в яких рухомою фазою є газ. За характером взаємодії між сорбентом та речовинами, які розділяють, цей метод відносять до розподілення нейтральних молекул між сорбентом і газовою фазою, він може реалізовуватися або в розподіленні їх між твердою і газовою фазами, яке ґрунтується на адсорбції речовин на поверхні твердого носія

(газоадсорбційна хроматографія – ГАХ), або у розподіленні між рідкою і газовою фазами, яке ґрунтується на розчиненні газоподібних речовин в тонкому шарі рідкої плівки – нерухомої фази, яка нанесена на пористий інертний носій (газорідинна хроматографія – ГРХ).

Газова хроматографія почала розвиватися з 1952 р., коли А. Джеймсом і А. Мартіном був запропонований метод газорідинної хроматографії.

На цей час газова хроматографія – один з поширених методів аналізу. У світі більше ста фірм розробляють і серійно випускають сотні різних моделей газових хроматографів. Експлуатуються декілька сот тисяч хроматографів. За випуском приладів і широтою застосування газова хроматографія значно випереджає інші фізико-хімічні методи аналізу. Цим методом користуються для визначення хлорорганічних сполук, хлоропохідних аліциклічних вуглеводнів, поліхлорованих біфенілів, пестицидів.

*Газова адсорбційна хроматографія.* Розділення компонентів у газоадсорбційній хроматографії відбувається за процесами адсорбції – десорбції на поверхні твердого носія – адсорбенту при проходженні газової рухомої фази.

Газовою сумішшю, яка має декілька компонентів, насичують верхній шар адсорбенту, що міститься в колонці. Потім крізь колонку пропускають інертний газ-носії. Внаслідок повторення актів адсорбції і десорбції відбувається розділення суміші на компоненти. При виході з колонки речовини ідентифікують і визначають кількісно.

*Адсорбенти* поділяють на дві основні групи: полярні (гідрофільні) – силікагель, оксид алюмінію, штучні та природні силікати; неполярні (гідрофобні) – активоване вугілля, кізельгур, діатоміт. Залежно від конкретних умов проведення процесу в якості газу-носія, як правило, використовують азот, гелій, аргон, оксид вуглецю (IV), повітря, водень. Всі ці гази практично інертні до більшості речовин, які розділяються, та сорбентів.

На практиці для рідинної адсорбційної хроматографії як адсорбенти найчастіше застосовують силікагель та оксид алюмінію.

*Силікагель.* В адсорбційній хроматографії найширше використовують адсорбенти із загальною формулою  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – силікагелі.

Силікагель характеризується високою ємністю, інертний по відношенню до багатьох сполук та цілком доступний. Він є кращим адсорбентом для хроматографічного розділення сумішей нафтових вуглеводнів, вищих жирних кислот та їх естерів, нітро- та нітрозопохідних, ароматичних амінів та багатьох інших органічних сполук.

Оксид алюмінію – один із найчастіше використовуваних адсорбентів, на якому вдається хроматографічно розділити велику кількість різних сумішей речовин. Оксид алюмінію, як і силікагель, – полярний адсорбент, тому порядок елюювання розчинених речовин на цих двох адсорбентах однаковий. Незважаючи на близькість їх характеристик, існують деякі особливості оксиду алюмінію, які мають важливе значення в його практичному застосуванні. Оксид алюмінію – амфотерний адсорбент, що дозволяє проводити розділення сумішей як з полярних, так і неполярних розчинників.

Оксид алюмінію містить ряд сильноосновних центрів і тому краще адсорбує сполуки кислотного характеру. Активність оксиду алюмінію значною мірою залежить від вмісту в ньому вологи. Це має важливе практичне значення для адсорбційної хроматографії, тому що дозволяє замінити набір адсорбентів різної адсорбційної ємності одним адсорбентом. Зволожуючи найактивнішу форму оксиду алюмінію різними кількостями води, можна отримати набір адсорбентів з різним ступінем активності (I – 0%; II – 3%; III – 6%; IV – 10%; V – 15%).

*Газорідинна хроматографія (ГРХ).* Найзручнішим та практично важливим хроматографічним методом є газорідинна хроматографія. У газорідинній хроматографії використовуються прилади такого самого типу, як в газоадсорбційній хроматографії. Установки відрізняються тільки твердими носіями. Вміст етанолу в крові та сечі, а також отруйних речовин у біологічному матеріалі визначають методом тонкошарової рідинної хроматографії.

*Рідинна хроматографія (РХ).* Хроматографічні методи з рідкою рухомою фазою на практиці розрізняють за формою та виглядом твердої стаціонарної фази, яку застосовують, або твердого носія для нерухомої рідкої фази, тобто: хроматографія на колонці (КХ); хроматографія в тонкому шарі (тонкошарова ТШХ); хроматографія

на папері (ПХ), причому дві останні можна розглядати як особливі двовимірні варіанти тривимірної хроматографії на колонці ("відкриті колонки"). Якщо нерухома фаза тверда, зазвичай переважає адсорбція; рідку нерухома фазу (воду, органічні розчинники) наносять на тверді носії, які утримують її адсорбційно, частково при набряканні. Внаслідок цього адсорбційні та розподільчі рівноваги до можливого ступеня завжди співіснують.

*Рідинна колонкова хроматографія.* Основа рідинної колонкової хроматографії – розділення речовин, які містяться у розчині (рухома фаза), на колонках, що заповнені нерухомою фазою.

*Рідинна розподільча хроматографія.* У розподільчій хроматографії розділення речовин відбувається внаслідок різного розподілення їх молекул між двома рідкими фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома. Речовини, які розділяються, наявні в обох фазах у вигляді розчину.

Колонка у рідинно-розподільчій хроматографії складається з шару тонкоподрібненої твердої речовини (носія), зазвичай інертної, на якій сорбується нерухома розподільча фаза. Рухома фаза проходить крізь колонку і таким чином на найбільшій поверхні вступає в контакт з нерухомою фазою. При цьому відбувається перерозподіл компонентів між рухомих і нерухомих розчинниками внаслідок різної спорідненості компонентів з розчинниками. Різниця у розподілі компонентів між двома фазами, зумовлена різницею у їх спорідненості з рухомих розчинником, визначає неоднакову швидкість їх руху в колонці, що і призводить до розділення.

Рідинний хроматограф – універсальний прилад, принципова схема якого зображена на рис. 4.8.

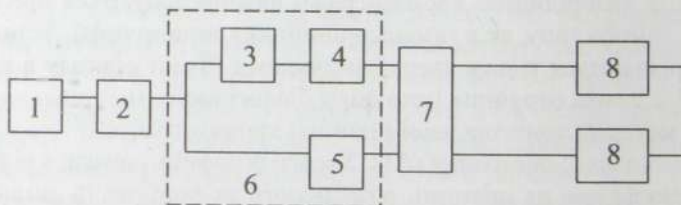


Рис. 4.8. Схема рідинного хроматографа: 1 – резервуар для елюенту; 2 – насос; 3 – блок введення проби; 4, 5 – колонки; 6 – детектор та самописець; 7 – колектор фракцій; 8 – вимірювач потоку

Хроматограф працює так: проба вводиться в блок дозатора, звідки потоком розчинника (рухомою фазою) переноситься в колонку з сорбентом. У колонці суміш розподіляється на окремі компоненти, які при подальшому рухові розчинника потрапляють в детектор у визначеній послідовності та реєструються на стрічці самописця. Після детектора компоненти потрапляють у збірник фракцій та можуть бути використані для подальшої роботи.

*Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ).* Рух рідини через пористий носій під дією сили тяжіння дуже малий і є поступовим процесом при хроматографічному рідинному аналізі на колонці. Для прискорення процесу хроматографії її можна проводити під тиском. Такий метод називають *високоєфективною рідинною хроматографією* (ВЕРХ). ВЕРХ дозволяє скоротити час аналізу.

Недоліком ВЕРХ є те, що при підвищенні швидкості руху рідини не встигає встановлюватися рівновага між фазами, яка контролюється дифузією речовин, яка у рідинах відбувається дуже поступово. Для зведення до мінімуму впливу дифузії та прискорення масообміну потрібно, щоб гранули носія мали якомога менший розмір.

Як і у випадку газової хроматографії, у ВЕРХ можна застосовувати декілька високочутливих детекторів; УФ-, флуорометричний та електрохімічний детектори дозволяють визначати малий вміст. Для досягнення максимальної чутливості при *флуорометричному* детектуванні реєстрацію сигналів різних речовин слід проводити при оптимальних довжинах хвиль збудження. *Електрохімічний* детектор дуже зручний в роботі, особливо для визначення фенолів і амінів у водах. У сучасних приладах використовуються самоочисні електроди, які забезпечують стабільність сигналу протягом тривалого часу.

На цей час даний метод використовується для розділення, ідентифікації і кількісного визначення таких складних речовин, як суміші вуглеводнів, ароматичних карбонових кислот, стероїдів, гербіцидів, пестицидів, антибіотиків, барвників та їх напівпродуктів, алкалоїдів, різних нуклеїнових кислот.

*Молекулярно-ситова хроматографія (МСХ)* Метод молекулярно-ситової хроматографії (гель-хроматографії, гель-проникної хроматографії або ексклюзійної хроматографії) – це вид твердо-рідинної хроматографії, що базується на різній здатності молекул

речовин, які відрізняються за своїми розмірами, і можуть проникати вглиб заповнених розчинником пор нерухомої фази і затримуватися там на різний час. Молекули, які мають великий розмір, не проникають зовсім або проникають тільки у частину пор носія і вимиваються з колонки раніше, ніж маленькі молекули, що забезпечує розділення за розмірами молекул у розчині.

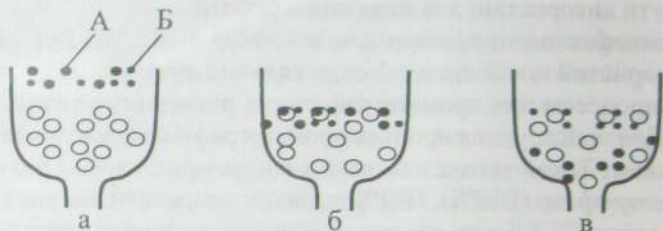


Рис.4.9. Схема розділення компонентів у молекулярно-ситовій хроматографії

Якщо в колонку, наповнену пористим носієм, разом з розчинником внести суміш двох речовин А і В, які відрізняються розміром молекул (рис.4.9,а), то невеликі молекули (речовина В) за рахунок дифузії вільно проникнуть в пори, а великі (речовина А) залишаться назовні (рис.4.9,б).

При промиванні колонки чистим розчинником починає переміщуватися спочатку речовина А, яка перебуває у зовнішньому об'ємі. Тому великі молекули переміщуються по колонці з більшою швидкістю, ніж дрібні (рис.4.9,в), рух яких постійно гальмується дифузією у нерухому фазу.

Молекулярно-ситова хроматографія має порівняно коротку історію, вона сформувалася як самостійний метод в 50-х роках ХХ сторіччя. Завдяки своїй простоті молекулярно-ситова хроматографія дуже швидко почала застосовуватися в багатьох хімічних, біохімічних і клінічних лабораторіях. На сьогодні вона застосовується скрізь, де ставлять завдання розділення, очищення або аналізу природних сполук білків і синтетичних полімерів.

*Хроматографія на папері (ПХ).* Метод розділення речовин, заснований на різниці їх коефіцієнтів розподілу між двома рідкими фазами, що не змішуються, одна з яких нанесена на папері, називається розподільчою паперовою хроматографією.

У цьому виді хроматографічного аналізу роль колонки виконує смуга фільтрувального паперу для хроматографування, на яку наноситься невелика порція дослідного розчину, а потім промивається сумішшю води з органічним розчином або сумішшю двох (або декількох) органічних розчинників. Вода або органічний розчинник, який закріплюється на волокнах паперу, виконує роль нерухомої рідкої фази; роль рухомої рідкої фази виконує інший органічний розчинник (або їх суміш).

Теорія розподільчої колонкової хроматографії, розроблена А. Мартіном, Р. Сінджем і І.А. Фуксом, може бути поширена також на варіант паперової хроматографії.

У розподільчій колонковій хроматографії рух компонентів суміші, яка розділяється, кількісно описується рухливістю  $R$ , яка є функцією поперечних розчинів рухомої та нерухомої фаз і коефіцієнта розподілу. Для паперової хроматографії величину  $R$  виміряти не можна, оскільки важливо визначити коефіцієнти розподілу. Тому для кількісної оцінки здатності розподілення речовин на папері вводиться коефіцієнт  $R_f$ , який є відношенням зсуву зони речовини до зсуву фронту розчинника:

$$R_f = \frac{\text{Швидкість руху зони одного компонента}}{\text{Швидкість руху фронту рухомої фази}}.$$

*Тонкошарова хроматографія (ТШХ).* У звичайному варіанті тонкошарова хроматографія є твердорідинною адсорбційною хроматографією, в якій замість заповненої адсорбентом колонки застосовують пластинки з поверхнями, вкритими тонким шаром адсорбенту.

Метод хроматографії в тонкому шарі був вперше описаний в 1938 р. Н.А. Ізмайловим і М.С. Шрайбергом, які поділили екстракти лікарських рослин на адсорбентах, що містилися у вигляді тонкого шару на покривному склі для мікроскопа.

У даний час хроматографія в тонкому шарі – один із найпростіших, дешевих та ефективних методів розділення важколетких компонентів складних органічних сумішей. Цей метод широко використовується для якісного і напівкількісного контролю промислових процесів органічного синтезу, в багатьох лабораторіях при проведенні наукових досліджень в хімії природних сполук, фармакології, клінічній діагностиці тощо.

Схема розділення суміші речовин методом ТШХ показана на рис. 4.10.

На пластинку з тонким шаром адсорбенту (нерухома фаза) на визначеному місці ("стартова лінія") наносять проби речовин і їх сумішей. Потім пластинку нижче стартової лінії занурюють в розчинник (рухома фаза). У ході руху розчинника (елюенту) на пластині відбуваються процеси адсорбції і десорбції речовин, які аналізуються, в результаті чого вони розділяються. Відмітивши межу піднімання розчинника (лінію фронту), пластинку сушать і проводять операції з виявлення та визначення речовин, що аналізуються.

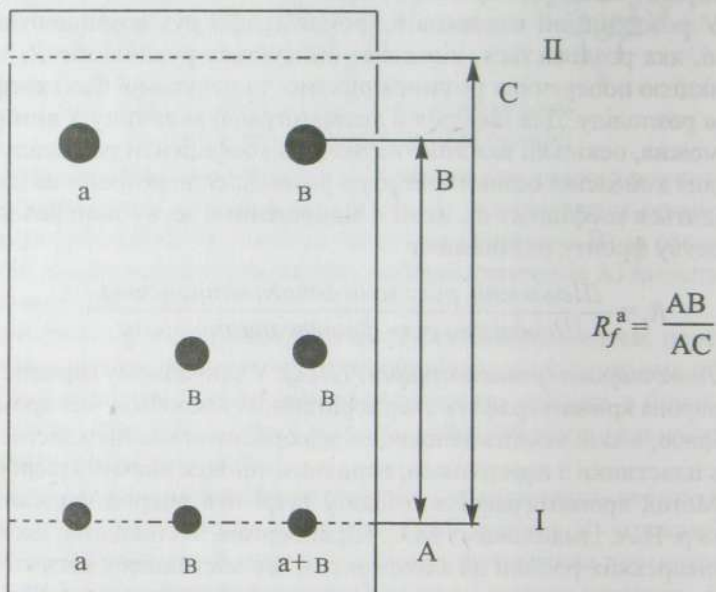


Рис. 4.10. Принципова схема розподілення суміші речовин методом тонкошарової хроматографії: *a, b* – індивідуальні речовини; *(a + b)* – суміш речовин *a* і *b*; *I* – лінія старту; *II* – фронт розчинника; *AB* – висота піднімання речовини *a*; *AC* – висота піднімання розчинника

Розташування плям речовин, які розділяються в ТШХ аналогічно паперовій хроматографії, описують константою  $R_f$ , яка характеризує розташування речовини на даній хроматограмі.

Найбільшого застосування тонкошарова хроматографія набула в аналізі органічних сполук природного і синтетичного походження. В наш час розроблена велика кількість методик розділення і визначення різних класів органічних речовин – від найпростіших вуглеводнів до вітамінів, антибіотиків і нуклеїнових кислот.

*Йонообмінна хроматографія* – це рідинна хроматографія, яка ґрунтується на різній здатності йонів, що поділяються, до йонного обміну з фіксованими йонами сорбенту, які утворюються внаслідок дисоціації йоногенних груп останнього.

Різновидом йонообмінної хроматографії є йонна хроматографія, в якій йони, що поділяються, визначають у проточному, як правило, кондуктометричному детекторі. Йонообмінна хроматографія відбувається за рахунок сил електровалентного хімічного зв'язку.

Високоєфективна йонообмінна хроматографія дозволяє проводити аналіз суміші нуклеотидів, нуклеозидів, пуринових і піримідинових основ та їх метаболітів у біологічних рідинах, що широко використовуються у медичній практиці при діагностиці захворювань.

З препаративною метою цей метод використовують для виділення алкалоїдів, антибіотиків, ферментів.

*Осадова хроматографія* В осадовій хроматографії основним фактором є утворення малорозчинних речовин внаслідок взаємодії дослідної речовини з осаджувачем, який міститься на носії. Осадова хроматографія запропонована російськими вченими Е.Н. Гапоном і Т.Б. Гапон. Пізніше В.Б. Алеськовський і З.І. Хейфец запропонували замість суміші носія і осаджувача застосовувати йонообмінні смоли, які “заряджені” йонами, здатними створювати важкорозчинні осадки з йонами дослідного розчину.

*Осаджувачі* – це реагенти, які утворюють важкорозчинні осадки з дослідною речовиною. *Носіями* для осадової хроматографії можуть бути: силікагель (гель  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), гідроксид алюмінію, оксид алюмінію, сульфат барію, крохмаль, пісок та інші. Носій повинен бути індиферентним до осаджувача дослідних речовин та осадів, які утворюються. Осадові хроматограми можуть бути одержані на колонці, на папері, у тонкому шарі сорбенту.

Колонки, які застосовують для аналізу, складаються з носія і осаджувача. Для цього носій обробляють розчином осаджувача і висушують (суха колонка) або не висушують (мокра колонка). Потім через колонку пропускають суміш двох або більше речовин, які при проходженні реагують з осаджувачем і утворюють важкорозчинні осад. При цьому у верхній зоні колонки утворюється осад з найменшою розчинністю, а в нижній – осад з найбільшою розчинністю. Потім ці зони можуть бути послідовно вимиті з колонки розчинником і суміш буде розділена.

Цей метод застосовується для визначення якісного і кількісного вмісту катіонів та аніонів окремих речовин, а також для маркування сплавів, тому що кожен сплав має притаманну тільки йому хроматограму.

*Афінна хроматографія*, або хроматографія за спорідненістю заснована на здатності біологічно активних сполук взаємодіяти з певною специфічною функціональною групою нерухомого сорбенту (сефароза, агроза, колаген, поліуретан), утворюючи нековалентно зв'язаний комплекс, який вимивається з нерухомого шару під дією рухомої фази (елюенту).

#### 4.4. Властивості колоїдних розчинів

Колоїдно-хімічні системи – явище надзвичайно важливе, оскільки усі організми, як і середовище їх існування, є складними колоїдними системами. Усі життєві процеси відбуваються за участю мікрогетерогенних систем і найтонших мембран.

Система називається *дисперсною*, якщо одна речовина (*дисперсна фаза*), що перебуває в роздробленому стані, рівномірно розподілена в масі іншої речовини (*дисперсійне середовище*). Принципово можливо дев'ять видів дисперсних систем, які відповідають трьом агрегатним станам – Р (рідина), Т (тверде тіло), Г (газ). Взагалі вірогідні вісім агрегатних станів, крім Г-Г, який утворюється за рахунок флуктуації густини. У повітрі може утворитися складна дисперсна система Т<sub>р</sub>/Г, де дисперсна фаза (розташована у чисельнику) формується з твердих і рідких частинок (смог). Розміри і форми частинок впливають на властивості дисперсних систем.

За міру роздробленості речовини взята ступінь дисперсності речовини  $\Delta$ , який обернений розміру частинки  $a$  ( $\text{м}^{-1}$ ),  $\Delta = 1/a$ .

За розміром частинок дисперсні системи класифікують таким чином:

- вискодисперсні системи  $10^{-9} - 10^{-7}$  м;
- середньодисперсні системи  $10^{-7} - 10^{-5}$  м;
- грубодисперсні системи  $> 10^{-5}$  м.

За агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища розрізняють: а) гідрозолі (дисперсійне середовище – вода), б) органонолі (дисперсійне середовище – органічні розчинники), в) аерозолі (дисперсійне середовище – газ).

За міжфазною взаємодією розрізняють:

- *ліофільні*, дисперсні частинки яких добре взаємодіють з розчинником за рахунок сольватації. До них відносять розчини білків, ферментів, РНК, ДНК, глікогенів тощо. Системи термодинамічно стійкі, можуть мимовільно диспергуватися, поверхневий натяг на межі поділу фаз малий;
- *ліофобні*, дисперсні частинки яких погано взаємодіють з розчинником. До них відносять латекси, золі металів. Вони термодинамічно нестійкі, поверхневий натяг на межі поділу фаз досить великий.

Агрегативно стійкі ліофільні системи. Ліофобні системи агрегативно нестійкі, а також термодинамічно нестійкі, що зумовлено надлишком поверхневої енергії і пов'язано із збільшенням енергії Гіббса ( $\Delta G > 0$ ). Межа поділу фаз чітко виражена. По відношенню до води ліофобні системи називають *гідрофобними*. Ліофобні золі складаються з міцел та інтерміцелярної рідини, в якій, крім розчинника, є електроліти, ПАР та інші домішки.

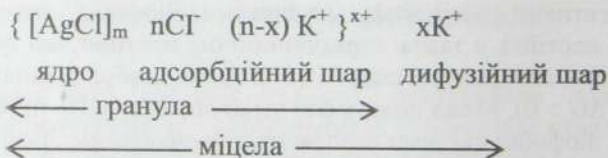
Розглянемо частинку дисперсної фази золю  $\text{AgCl}$  у розведеному розчині  $\text{KCl}$ .



Згідно з наведеним рівнянням, у розчині тільки  $\text{AgCl}$  буде знаходитися у твердому стані і зможе утворювати колоїдні частинки. Якщо вихідні речовини взяті в еквівалентних кількостях або концентрація їх велика, то швидко відбувається кристалізація з випаданням осаду. Якщо одна із речовин у розведених розчинах буде у

надлишку, то при досягненні деяких розмірів кристалу відбувається процес адсорбції на поверхні йонів, які є у розчині.

Згідно з правилом Ліпатова на ядрі  $[AgCl]_m$  адсорбуються ті йони, які мають спільну хімічну природу з речовиною у ядрі, тобто будуть адсорбуватися йони Хлору (потенціалзумовлюючі) і поверхня ядра заряджатиметься негативно (рис.4.11,б). Цей заряд визначає величину електротермодинамічного потенціалу ( $\phi$ ), який приблизно дорівнює 1 В. Потенціалзумовлюючі йони разом з протийонами утворюють адсорбційний шар. Далі заряджене ядро притягує до себе йони Калію (протийони), але в кількості, недостатній для повної нейтралізації заряду з утворенням гранули, яка має заряд, у нашому випадку – негативний. Заряд гранули збігається за знаком із потенціалзумовлюючими йонами. Заряд гранули називають електрокінетичним, або  $\xi$ -потенціалом, знак і величина якого визначають напрямок руху колоїдної частинки в електричному полі, а також її швидкість. Недостатні йони Калію до повної електронейтральності утвореної частинки розташовані у дифузійному шарі і утворюють міцелу. Частинка дисперсної фази разом із зарядами, які утворюють подвійний електричний шар, називається міцелою. Вона електронейтральна. Таким чином, формула міцели буде мати таку будову



Зазвичай  $m \gg n$ .

Будова міцели білка звичайно відрізняється від будови міцели, наведеної вище. Це зумовлено тим, що ядро міцели утворене окремою молекулою білка. Коли кількість вільних карбоксильних груп перевищує кількість вільних аміних груп поліпептидного ланцюга, то ядро має негативний заряд і притягує протийони позитивного заряду (рис. 4.11а). Катіонами виступають йони, які є у фізіологічному розчині ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  та інші). Якщо молекула білка вміщує надлишок бокових аміних груп, то ядро має позитивний заряд і притягує аніони ( $OH^-$ ,  $Cl^-$  та інші) з утворенням

міцели. У загальному вигляді міцелу білка можна зобразити, як це показано на рис.4.11,а.

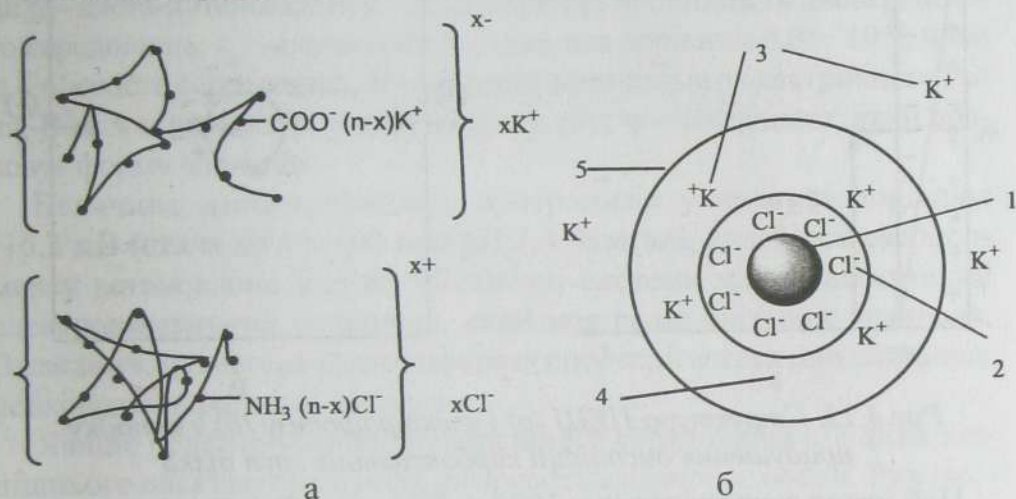


Рис.4.11. Будова міцели білка (а) та частинки ліофобного золя (б):  
1 – ядро; 2 – потенціалзумовлюючі йони; 3 – протийони;  
4 – адсорбційний шар; 5 – дифузний шар

Наявність у бічному ланцюзі білка аміно- та карбоксильних груп сприяє утворенню подвійного електричного шару (ПЕШ) (рис.4.12). Аналогічне явище спостерігається і при утворенні міцели різними способами.

Ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих фаз одна відносно іншої називають *електрокінетичними явищами*.

До них належить *електрофорез*. Це явище переміщення частинок дисперсної фази у дисперсному середовищі під дією зовнішнього електричного поля (рис.4.12).

Електрофорез широко використовують для введення в організм ліків, для цього на шкіру людини накладають тампон, змочений розчином ліків, а зверху – електроди з потенціалом, не шкідливим для людини. Частинки ліків під дією зовнішнього електричного поля переходять у тканини людини. Крім того, електрофорез використовують для очищення від домішок колоїдних розчинів ВМС. Електрофорез широко застосовується у дослідницькій практиці електрофоретичного методу аналізу і розділення білків.

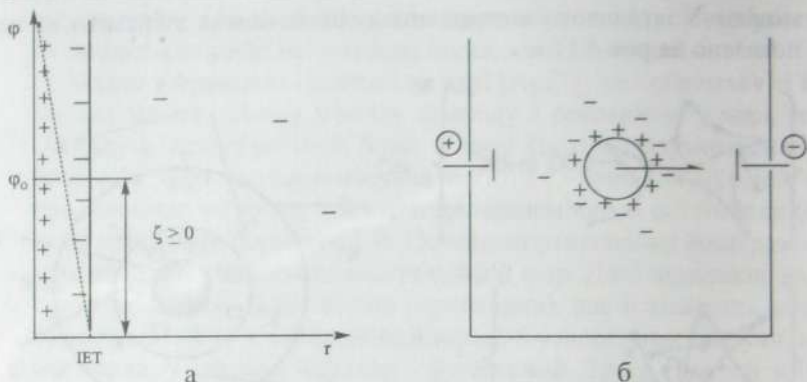


Рис.4.12. Структура ПЕШ (а) і електрофорезу (б) у випадку придушення дисоціації карбоксильних груп білка

Цей метод запропонував у 1937 р. Тизеліус. Таким чином, встановлено, що сироватка крові людини має п'ять компонентів: альбумін і чотири глобуліни. Метод використовують для видалення і дослідження фракцій білків плазми крові, що дає змогу проводити діагноз деяких захворювань.

При створенні електричного поля кожний компонент суміші рухається зі швидкістю, яка визначається величиною дзета-потенціалу і піднімається на деяку висоту, яка реєструється у вигляді електрофореграми (рис.4.13). Електрофореграми плазми крові у нормі для всіх людей однакові. При патології вони мають специфічний вигляд, що дає змогу для встановлення діагнозу.

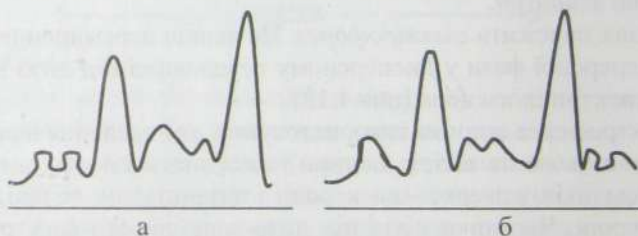


Рис.4.13. Електрофореграма плазми крові: а) в нормі; б) при нефриті

Швидкість руху частинок дисперсної фази в електричному полі залежить від величини  $\xi$ -потенціалу, який розраховують за формулою

$$\xi = \psi \eta v / \epsilon \epsilon_0 H,$$

де  $\xi$  – дзета-потенціал, В;  $\epsilon$  – діелектрична проникність дисперсійного середовища;  $\epsilon_0$  – діелектрична стала, яка дорівнює  $8,85 \cdot 10^{-12}$ , Ф/м;  $\eta$  – в'язкість середовища;  $H$  – градієнт зовнішнього електричного поля, В/м;  $v$  – швидкість електрофорезу, м/с;  $\psi$  – коефіцієнт, який враховує форму частинок.

Величина дзета-потенціалу еритроцитів у людини дорівнює -16,3 мВ (стала величина) при рН 7,4. Взагалі, внаслідок експерименту встановлено, що всі біологічні системи мають негативний електрокінетичний потенціал, який має різне чисельне значення. Вважають, що явище електрофорезу спостерігається при міграціях лейкоцитів у запальні осередки.

Явище переміщення дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля називають *електроосмосом*. Рух дисперсійного середовища зумовлений притяганням різнойменних зарядів. Якщо дзета-потенціал негативний, то позитивно заряджені протийони дифузного шару притягуються до негативного електрода. Позитивно заряджені протийони тягнуть за собою рідину, яка належить до складу дисперсійного середовища. При цьому відбувається рух рідини на межі ковзання.

Електроосмос широко використовується для зневоднення сировини у фармацевтичній і харчовій промисловості.

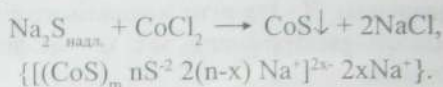
*Методи отримання колоїдних розчинів.* Колоїдні розчини одержують двома основними методами:

- конденсаційним методом, який призводить до збільшення розмірів частинок істинних розчинів при агрегації;
- методом диспергування, який відбувається за рахунок подрібнення великих частинок до колоїдного ступеня дисперсності.

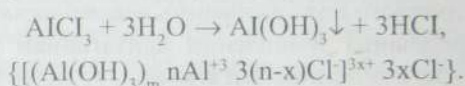
Диспергування проводять у дробарках, млинах, жорнах, шарових чи колоїдних млинах, ультразвуком та ін., при цьому відбувається збільшення міжфазової поверхні за рахунок надходження енергії ззовні. Для перетворення новоутвореного осаду в колоїдний стан застосовують пептизатори.

Конденсація може бути як фізичною, так і хімічною. При хімічній конденсації нова фаза виникає під час перебігу реакцій – окиснення, відновлення, подвійного обміну, у тому числі гідроліз солей.

Найбільш поширені реакції подвійного обміну, внаслідок їх одержують більшість золей. Як стабілізатор золю виступає надлишок одного із реагентів:



Реакція гідролізу відбувається у промислових стоках, де є йони важких металів. У надлишку при гідролізі є сіль металу, а не вода. При підвищенні температури та збільшенні розведення ступінь гідролізу збільшується. Явище утворення колоїдного золю цим методом може спостерігатися при неправильно приготованих лікарських розчинах, які вміщують йони, здатні до утворення золю. Так, золь гідроксиду алюмінію (III) одержуються за схемою



Реакції окиснення для одержання золів широко поширені у повітрі з огляду на вміст у ньому сульфурвмісних сполук, які окиснюються до вільної сірки (тверда речовина).

Реакції відновлення при утворенні золів характерні для благородних металів (платина, золото, срібло). Для стабілізації цих золів застосовують ВМС. Є деякі лікарські препарати, які являють собою колоїдні розчини аргентума (коларгол).

Одержані колоїдні розчини мають домішки, які впливають на їх властивості. Домішки можна видалити різними методами: діаліз і ультрафільтрація.

**Діаліз.** При діалізі систему (розчин ВМС, золю) відокремлюють напівпроникною мембраною (пергамент, целофан) від дисперсійного середовища (води).

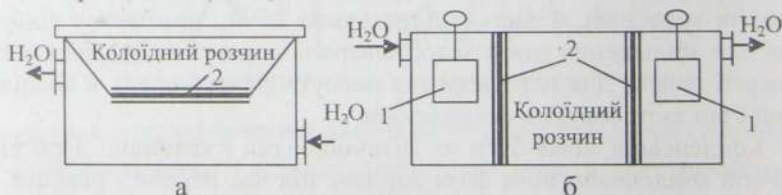


Рис. 4.14. Схема діалізу (а); електродіалізу (б):

1 – електроди; 2 – мембрани

Макромолекули ВМС залишаються у системі, а молекули та йони низькомолекулярних сполук дифундують через мембрану у розчинник (рис.4.14,а). Якщо періодично змінювати зовнішній розчин, то очищення можна прискорити.

Інтенсифікувати очищення колоїдного розчину за допомогою діалізу можна шляхом прикладання зовнішнього тиску  $P$ . У цьому випадку процес називається *ультрафільтрацією*. Цей метод використовують для лікування хворих з ендогенними інтоксикаціями, гострою печінково-нирковою недостатністю.

Для інтенсифікації процесу очищення за допомогою мембран застосовують *електродіаліз* (рис.4.14,б). Електродіаліз – це прискорений процес діалізу для видалення електролітів під дією зовнішнього джерела постійного струму. Колоїдний розчин золю (золь ВМС) розміщують між двома напівпроникними перетинками, які пропускають йони дисперсійного середовища різні, також селективно. У корпус вмонтовані електроди. Термін очищення скорочується до декількох хвилин. Спільною дією електричного поля і зовнішнього тиску забезпечується повне винищення домішок з рідини.

Для дослідження колоїдів застосовують *компенсаційний діаліз*. Суть методу полягає в тому, що колоїдний розчин обмивається не чистим розчинником, а розчинами з різними концентраціями речовин, які знаходяться у колоїдному стані. Різновидом є *вівідіаліз* (діаліз за життя), який використовують для визначення у крові низькомолекулярних речовин.

Деякі важливі функції нирок людини (виділення відпрацьованих продуктів із крові, регулювання кров'яного тиску, а також водневого та електричного балансу) достатньо повно проводить “штучна нирка”, яка працює за принципом компенсаційного діалізу. Очищення крові за цим методом є *гемодіалізом*. Кров пропускається під тиском крізь тонкі щілини між мембранами, які омиваються фізіологічним розчином. Завдяки великій площі мембран (до  $1,5 \text{ м}^2$ ) кров за 3-4 години повністю очищується від “шлаків” – продуктів обміну і розкладання тканин (сечовини, сечової кислоти, токсинів тощо).

*Молекулярно-кінетичні* властивості колоїдних систем виявляються при таких явищах, як броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск.

Дифузією називається процес мимовільного вирівнювання концентрацій. Дифузія відбувається за рахунок теплового руху молекул середовища і розподілених у ньому частинок речовин. Згідно із законом Фіка

$$m_x = -D \frac{dC}{dX} \tau S,$$

де  $m_x$  – маса перенесеної речовини через перетинку площиною  $S$  за термін  $\tau$  в напрямку координати  $X$  і пропорційна градієнту концентрації  $dC/dX$ .

Коефіцієнт дифузії ( $D$ ) чисельно дорівнює кількості речовини, перенесеної через одиницю площі перетинки за 1с при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці.  $D$  білків знаходиться у межах  $(0,1-10) \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Знаючи коефіцієнт дифузії, можна визначити молекулярну масу білків (ВМС):  $M = k\rho/D^3$ ,  $k$  – стала;  $\rho$  – густина ВМС.

Якщо при розподілі двох розчинів різної концентрації вмістити напівпроникну перетинку (мембрану), то виникає струм розчинника від меншої концентрації до більшої, що веде до вирівнювання концентрацій. Цей процес називають *осмосом* і на мембрані виникає осмотичний тиск. Осмотичний тиск – це надлишковий тиск у розчині, який необхідний для виключення перенесення розчинника через напівпроникну мембрану. Описується рівнянням Вант-Гоффа  $\pi = CRT$ .

Схема осмосу наведена на рис.4.15. У ємність (1) з напівпроникною перетинкою (3) вміщено колоїдний розчин ВМС. З іншого боку мембрани є чистий розчинник (2). Концентрація колоїдного розчину буде меншою, ніж концентрація чистого розчинника. За рахунок дифузії рідина буде мимовільно переходити в область меншої концентрації. Це зумовлено тим, що кількість ударів молекули розчинника з боку чистого або більш розведеного розчину більша, ніж з боку розчину (кінетичне трактування осмосу).

Крім того, мимовільно відбувається процес у бік меншого хімічного потенціалу до вирівнювання хімічних потенціалів (термодинамічне трактування осмотичного перенесення). Врешті виникає надлишковий тиск ( $\pi$ ). Розчинник піднімає рівень рідини

на висоту  $H$ , що компенсує тиск чистого розчинника у бік розчину. Вага стовбура рідини над рівнем розчинника є мірою осмотичного тиску.

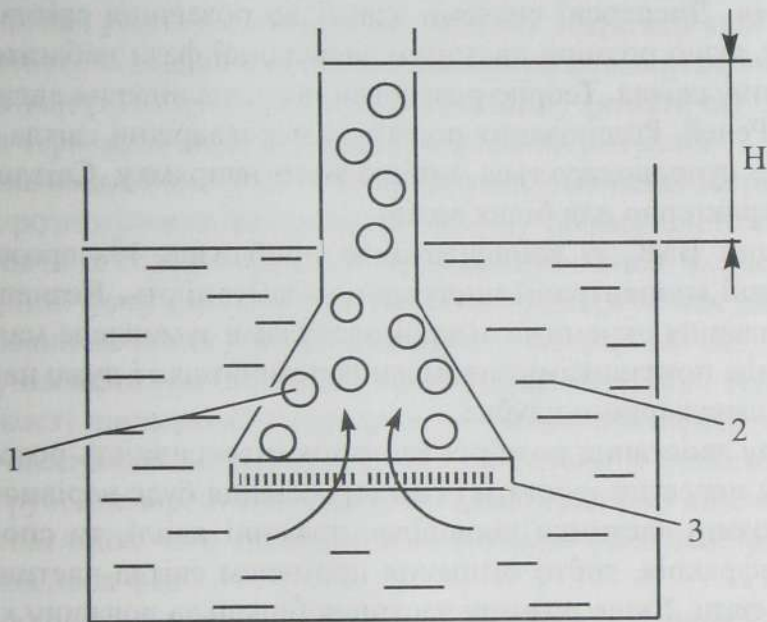


Рис.4.15. Схема осмосу

Осмос відіграє величезну роль у процесах життєдіяльності організмів. Явище перерозподілу води в клітинах тісно пов'язане з осмотичним тиском. Осмотичний тиск крові становить  $(7,7-8,0) \cdot 10^5$  Па, але різниця між осмотичним тиском крові і лімфи, що визначає перерозподіл води між ними, дорівнює лише  $(3-4) \cdot 10^3$  Па. Зміна осмотичного тиску позаклітинної рідини, що обмиває клітини, приводить до їх набухання (тургор) або стискування (плазмоліз). Розчин, що має однаковий осмотичний тиск із позаклітинною рідиною, називається *ізотонічним*, при цьому клітини, вміщені в ньому, зберігають свій об'єм незмінним. Еритроцити діють як осмометри: при зменшенні об'єму з втратою води густина клітин збільшується, і, навпаки, при поглинанні води об'єм клітин збільшується, а концентрація речовин у них зменшується.

Осмотичний тиск істинних розчинів значно перевищує осмотичний тиск колоїдних систем. Осмос характерний для високодисперсних систем, розміри частинок яких не більше 0,1 мкм.

*Оптичні властивості колоїдних розчинів.* Залежно від властивостей частинок дисперсної фази та їх розмірів світло, проходячи крізь дисперсійну систему, може поглинатися, відбиватися чи розсіюватися. Дисперсні системи здатні до розсіювання світла у тому випадку, якщо розміри частинок дисперсної фази набагато менші за довжину світла. Теорію розсіювання світла відкрив англійський вчений Релей. Розсіювання полягає у перетворенні світла речовиною, яке супроводжується зміною його напрямку. Світлорозсіювання характерно для білих золів.

Розчини ВМС із концентрацією приблизно 1% прозорі, при збільшенні концентрації поступово каламутніють. Незначне світлорозсіювання окремими макромолекулами зумовлене малою різницею між показниками заломлення розчинника і дуже набухлого макромолекулярного клубка.

У міру зростання розмірів частинок інтенсивність розсіюваного світла перестає зростати і світлорозсіювання буде нерівномірним. Якщо розмір частинки відповідає довжині хвилі, то спостерігається дифракція, тобто огинання променем світла частинок дисперсної фази. Якщо розміри частинок більші за довжину хвилі, то взаємодія світла з речовиною визначається законами геометричної оптики (заломлення, інтерференція). Не спостерігається для високодисперсних систем.

Оптичні властивості дисперсних систем, здатних до поглинання світла, характеризують за зміною інтенсивності світла, яке пройшло крізь цю систему. Послаблення світла визначається за законом Бугера-Ламберта-Бера.

Для дослідження колоїдних розчинів, у тому числі розчинів ВМС, застосовують оптичні методи аналізу: ультрамікроскопію, електронну мікроскопію, інфрачервону спектроскопію, ядерний магнітний резонанс, рентгенографію та інші. Найчастіше використовують електронну спектроскопію, яка дозволяє встановити розмір і форму частинок, макромолекул і надмолекулярних утворень (тонку будову клітини, структуру макромолекули).

Інший метод – нефелометрія, яка дозволяє визначати розмір частинок та їх концентрацію. Метод засновано на здатності високодисперсних частинок розсіювати світло згідно із законом Релея.

#### 4.5. Коагуляція колоїдних розчинів

Істинні розчини, на відміну від колоїдних розчинів, стійкі. Стійкість означає здатність колоїдного розчину зберігати свій ступінь дисперсності. Колоїдні системи характеризуються різними ступенями стійкості. Розрізняють седиментаційну (кінетичну), агрегативну та термодинамічну стійкості колоїдних розчинів.

*Седиментаційна* стійкість визначається здатністю зберігати однорідне розподілення частинок по всьому об'єму системи, тобто протистояти їх осадженню. Для колоїдних розчинів, як і істинних, характерний броунівський рух, який супроводжується дифузним вирівнюванням концентрації частинок у всьому об'ємі. Звичайно, броунівський рух залежить від розмірів частинок, температури, в'язкості дисперсного середовища. Високодисперсні системи, у тому числі колоїдні розчини ВМС, кінетично (седиментаційно) стійкі. Грубодисперсні системи (емульсії, суспензії) кінетично нестійкі, внаслідок чого спостерігається явище осідання частинок і утворення двох фаз.

*Термодинамічно* стійкі дисперсні системи утворюються внаслідок мимовільного розчинення однієї з фаз і супроводжуються мимовільним зменшенням вільної поверхневої енергії ( $\Delta G < 0$ ). Дисперсні системи, утворення яких відповідає зменшенню вільної поверхневої енергії, є *ліофільними*, при цьому відбувається збільшення ентропії. Типовими термодинамічними системами є мікроемульсії, колоїдні ПАР, бентонітові глини, розчини ВМС та інші. Термодинамічна стійкість визначає стійкість концентрації та розмірів частинок.

Більшість дисперсних систем термодинамічно нестійкі (*ліофобні*). Нестійкість ліофобних систем пов'язана з надлишком поверхневої енергії ( $\Delta G > 0$ ). Міжмолекулярна взаємодія між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем досить значна. Характерними термодинамічно нестійкими системами є золі металів. Для збільшення їх стійкості додають стабілізатори.

*Агрегативна* стійкість – це здатність частинок дисперсної фази зберігати ступінь дисперсності незмінним. Вона пов'язана з надлишком вільної поверхневої енергії, яка визначається некомпенсованістю молекулярної взаємодії на межі поділу фаз. При

відносно великих відстанях між частинками поверхневі сили діють відокремлено і в дисперсній системі є тиск ( $P$ ). При зближенні частинок утворюється тонкий шар між ними ( $<100$  мкм), тобто відбувається перекривання двох суміжних фазових ділянок і у шарі рідини виникає додатковий тиск ( $P_0 - P$ ) порівняно з тиском об'ємної фази (розклинювальний тиск, Б.В. Дерягін). Це другий фактор, який визначає агрегативну стійкість дисперсних систем. Агрегативно стійкі (ліофобні) дисперсні системи не утворюють агрегатів і не злипаються при зіткненні частинок дисперсної фази. При порушенні агрегативної стійкості утворюються агрегати, які в подальшому випадають в осад.

*Коагуляція* – це процес об'єднання колоїдних частинок у більш крупні агрегати. Коагуляція може бути зумовлена зовнішніми факторами (введенням електролітів, неелектролітів, заморожуванням, кип'ятінням, підвищенням температури), механічним перемішуванням, впливом іонізуючих випромінювань.

Існують два типи коагуляції:

- *нейтралізаційна* (адсорбційна) коагуляція спостерігається для золей та емульсій, які мають слабкий електричний заряд і невеликий потенціал ( $\varphi < 10$  мВ), причому значення  $\xi$ -потенціалу не набагато відрізняються від значення  $\varphi$ -потенціалу. Нейтралізаційну коагуляцію викликають електроліти, які мають йони, здатні до специфічної адсорбції. Відбувається нейтралізація надлишкових зарядів потенціалутворюючого шару і знижується  $\varphi$ -потенціал, що призводить до послаблення електростатичного відштовхування і сприяє злипанню частинок при їх зближенні;

- *концентраційна* коагуляція характерна для золів, які мають досить значний електричний заряд, їх потенціал досягає значення більше 100 мВ. Різниця між  $\xi$ -потенціалом і  $\varphi$ -потенціалом значна. При концентраційній коагуляції втрата стійкості зумовлена стиском дифузійної частини ДЕШ при незмінному  $\varphi$ -потенціалі. Вона відбувається під дією індиферентних електролітів, які не здатні до специфічної адсорбції: відбувається стиск дифузного шару за рахунок придушення дифузії і переміщення йонів з дифузного в адсорбційний шар, внаслідок чого знижується  $\xi$ -потенціал. Це дозволяє частинкам наблизитися на близьку відстань і за рахунок міжмолекулярної взаємодії відбувається злипання частинок (коагуляція).

Процес коагуляції виявився чутливим при додаванні електролітів (неорганічні солі). Коагуляція залежить від природи і концентрації електролітів. Зміна концентрації електролітів впливає на швидкість коагуляції (рис.4.16).

На ділянці I (рис.4.16) коагуляція відсутня, при цьому електростатичне відштовхування більше, ніж міжмолекулярна взаємодія. При деякій концентрації електроліту починається злипання частинок і спостерігається так звана прихована коагуляція (візуально непомітно), яка є повільною (ділянка II, рис.4.16). Повільна коагуляція – це коагуляція, при якій не всі частинки, які зустрічаються, злипаються.

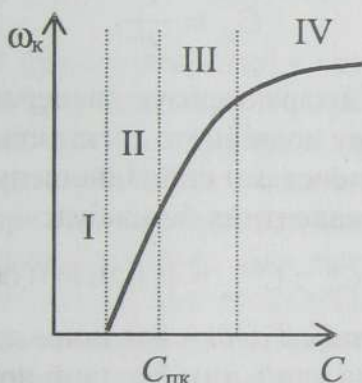


Рис.4.16. Зміна швидкості коагуляції залежно від концентрації електроліту: I – ділянка, де відсутня коагуляція; II – ділянка з прихованою коагуляцією; III – ділянка з повільною коагуляцією; IV – ділянка з постійною швидкістю коагуляції

Мінімальна концентрація електроліту, що зумовлює видиму коагуляцію золю, називається *порогом коагуляції* ( $C_{пк}$ ). Поріг коагуляції визначають за формулою

$$C_{пк} = \frac{C_{ел} V_{ел}}{V_{золю}}$$

Формула відповідає дійсності, якщо  $V_{золю} \gg V_{ел}$ . У разі коли  $V_{золю} \cong V_{ел}$ , то у знаменнику враховують загальний об'єм, але на практиці електроліти, які потрібно додавати у таких великих об'ємах, не застосовують.

Це відповідає ділянці III (рис.4.16). Величина, обернена порогу коагуляції, зветься *коагулюючою здатністю* електроліту  $P = 1/C_{пк}$ .

Потім відбувається перехід повільної коагуляції у швидку (ділянка IV, рис.4.16), при цьому швидкість коагуляції буде постійною і відбуватиметься злипання усіх частинок, які зустрічаються. Теорію швидкої коагуляції розробив М. Смолуховський.

Коагуляція під впливом електролітів підпорядковується емпіричним правилам, які виконуються за деяких умов. Перше *правило Шульце-Гарді* формулюється так: чим вищий заряд коагулюючого йона, тим менше його потрібно для коагуляції. Згідно з теорією ДЛФО поріг коагуляції обернений до шостого ступеня валентності ( $Z$ ):

$$C_{\text{пк}} = \frac{k}{Z^6},$$

де  $k$  – коефіцієнт, який характеризує дисперсну фазу, дисперсійне середовище і структуру подвійного електричного шару.

Для однієї й тієї ж системи співвідношення порогів коагуляції для одно-, дво- та тривалентних йонів буде

$$C_{\text{пк}}^{\text{I}} : C_{\text{пк}}^{\text{II}} : C_{\text{пк}}^{\text{III}} = 1 : 0,016 : 0,0014.$$

Друге *правило Шульце-Гарді* – для йонів однакової валентності поріг коагуляції тим нижчий, чим більший порядковий номер цього йона. Коагулююча здатність електроліту визначається положенням йона в ліотропному ряді.

Згідно з правилом, коагулювальну дію зазвичай виявляє йон, заряд якого за знаком протилежний заряду поверхні колоїдних частинок. Коагулювальна дія органічних йонів (поверхнево-активних сполук – алкалоїди, нуклеїнові кислоти і т.д.) значно вища, ніж неорганічних йонів. З найбільшою швидкістю коагулюють електро-нейтральні частинки ліофобних золів.

Залежно від швидкості додавання коагулянта може відбуватися (швидко додавання) або не відбуватися коагуляція (повільне додавання). Спостерігається явище звикання золю, внаслідок утворення пептизатора. Це явище характерне для живих організмів. Організм звикає до отрути, наприклад, нікотину.

При коагуляції сумішами електролітів може відбуватися послаблення коагуляції (антагонізм), посилення коагуляції (синергізм) і не спостерігатися змін (адитивність).

Значно поширене явище взаємної коагуляції. Це явище використовують для очищення питної води та стічних вод. Колоїдний розчин води (містить негативно заряджені частинки ґрунту, органічні домішки, мікрофлору) при додаванні позитивно заряджених золів гідроксиду алюмінію або гідроксиду феруму підлягає взаємній коагуляції з випадінням частинок, які відфільтровують на звичайних піщаних фільтрах. Взаємна коагуляція відбувається при додаванні до золю з негативно зарядженими гранулами золю з позитивно зарядженими гранулами.

Для колоїдних систем характерне старіння, яке відбувається повільно і мимовільно і приводить до утворення двох фаз (синерезис).

Процес коагуляції дуже поширений у тваринному світі та промисловості. При консервуванні крові за рахунок йонів Кальцію може відбуватися її коагуляція, тому кров декальцинують, найчастіше домішками антикоагулянтів, а також іншими методами. Процес зсідання крові припиняють додаванням антикоагуляторів, за який в організмі виступає гепарин. Для діагностики захворювань також використовують явище коагуляції. Наприклад, за наявності патологічних процесів змінюється біохімічний склад крові і спостерігається зміна заряду еритроцитів, внаслідок чого збільшується швидкість осідання еритроцитів.

Збільшення стійкості колоїдної системи відбувається під дією поверхнево-активних речовин, високомолекулярних сполук. В основі захисної дії лежить адсорбція молекул захисної речовини поверхнею колоїдних частинок, що заважає їх злипанню, тобто агрегації (рис.4.17,а).

Якщо захисні речовини будуть знаходитися у колоїдному розчині в недостатній кількості (рис.4.17,б), то на них можуть адсорбуватися колоїдні частинки, утворюючи крупний агрегат, який має низьку стійкість (*астабілізація*).

“Захистом” колоїдного розчину називають стабілізацію золів відносно електролітів шляхом додавання невеликої кількості ВМС чи ПАР, які мають назву захисних. До захисних речовин відносять мила, синтетичні миючі засоби, ефіри целюлози, білки, декстрин, крохмаль тощо. Захисну здатність речовин порівнюють згідно із стандартним золем (наприклад, золь золота).

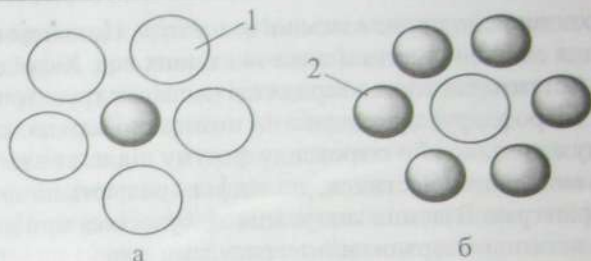


Рис. 4.17. Явище “захисту” (а) і астабілізації (б) колоїдної частинки:  
1 – поверхнево-активна речовина; 2 – золь

Явище “захисту” має велике фізіологічне значення. Кров, плазма, лімфа є колоїдними системами, у яких захисну роль виконують білки, нуклеїнові кислоти та їх похідні, глікоген, полісахариди, холестерин тощо. Білки крові захищають краплинки жиру, холестерин та інші гідрофобні речовини від злипання. Протеїн сироватки крові збільшує розчинність  $\text{CaCO}_3$  у 5 разів. При старінні організму, а також при деяких видах патології захисні властивості білків змінюються, що призводить до відкладання, наприклад, холестерину та Кальцію на стінках судин (атеросклероз, атерокальциноз). Вважають, що порушення захисної дії білків є одним із факторів старіння. Зниження захисних властивостей ВМС, в тому числі білків, призводить до осідання каменів в протоках залоз травлення, печінці, нирках.

При виготовленні фармацевтичних препаратів також використовують явище колоїдного “захисту”. Так, препарати-антисептики (коларгол, протаргол) є золем аргентуму, який захищений білком у розчинному стані.

Желатин, яєчні білки широко використовують для стабілізації продуктів харчування.

Аерозолі – це дисперсні системи, в яких частинки дисперсної фази знаходяться у завислому стані (“аеро” характеризує газове дисперсійне середовище; “золь” – роздрібненість речовини, з якої утворена дисперсна фаза). Класифікують аерозолі залежно від агрегатного стану і розмірів частинок дисперсної фази (вискодисперсні, середньодисперсні та грубодисперсні (пп. 4.4, с.27)). Класифікація аерозолів наведена в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Класифікація аерозолів

| Дисперсна фаза   | Позначення | Назва                                                           |
|------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| Рідка            | Р/Г        | Туман, краплі                                                   |
| Тверда           | Т/Г        | Дим, пил                                                        |
| Рідка та тверда  | Т,Р/Г      | Смог                                                            |
| Газові утворення | Г/Г        | Газові гідрати, клатрати. Утворення такої системи маловірогідне |
| Піна             | Р,Г/Г      | Рідка аерозольна піна                                           |
|                  | Т,Г/Г      | Тверда аерозольна піна                                          |

Для аерозолів характерні агрегативна і седиментаційна стійкість і нестійкість. Відбуваються процеси коагуляції, коалесценції і осідання, що призводить до зміни складу і властивостей системи.

Концентрація і розміри частинок дисперсної фази постійно змінюються. Утворення частинок дисперсної фази конденсаційними методами і диспергіруванням розглянуті вище.

Газове середовище зумовлює відмінність від систем з рідким середовищем, що зумовлене наявністю електричного заряду аерозольних частинок. Електричні заряди виникають внаслідок тертя твердих частинок при утворенні аерозолі, при подрібненні рідини, адсорбції йонів та ін. Заряд зольно некомпенсований і є надлишковим, причому частинки можуть мати різний заряд. У звичайних умовах аерозольні частинки у повітрі слабкозаряджені ( $1,6 \cdot 10^{-17}$  Кл), а внаслідок тертя електричні заряди частинок аерозолів можуть змінюватися на п'ять порядків ( $1,6 \cdot 10^{-12}$  Кл).

Для аерозолів характерні оптичні властивості дисперсних систем – інтенсивність релєївського розсіяння світла, коефіцієнт поглинання та екстинція.

Для високодисперсних аерозолів характерні більш інтенсивні броунівський рух і дифузія, ніж для золь. Вони можуть переміщуватися як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках. Рух високодисперсних частинок аерозолів одного і того ж розміру у повітрі буде інтенсивнішим, ніж у рідини. Седиментаційна стійкість аерозолів залежить від розміру частинок дисперсної фази і природи дисперсійного середовища. Для рідини

швидкість осідання частинок набагато менша, ніж у повітрі, для одного і того ж розміру частинок.

В атмосфері Землі аерозолі виникають внаслідок дії повітряного потоку, можуть утворитися внаслідок вибуху (Чорнобильська катастрофа), виверження вулканів, пожеж, роботи виробництв металургійної, хімічної і харчової промисловості та ін.

Більшість аерозолів є токсичними. Шкідлива дія аерозолів визначається гранично допустимою концентрацією (ГДК), значення встановлюється на основі дії найбільш небезпечного фактору.

Аерозолі використовують для інгаляції ("Ефатин", "Камфомен"), а також ззовні ("Легразоль"). Вони зручні для використання, препарати захищені від висихання, забруднення.

*Порошки* – це сипучі матеріали, які належать до грубодисперсних систем Т/Г. Їх можна розглядати як осад аерозолів чи систем, одержаних диспергуванням. Сипучі матеріали можна перевести в аерозольний стан під дією повітряного потоку над поверхнею сипучого матеріалу. Порошки знайшли застосування для виготовлення фармацевтичних препаратів. Порошки застосовують як присипки.

До грубодисперсних систем відносять системи з рідинним дисперсійним середовищем: суспензії, пасти, емульсії.

*Суспензії* – це середньо-, грубодисперсні системи типу Т/Р. Суспензії не мають седиментаційної стійкості; молекулярно-кінетичні властивості слабо виявляються; дія світла на суспензії відбувається у відповідності до законів геометричної оптики. Великий розмір частинок суспензій призводить до того, що електроосмос, потенціал седиментації є слабкими, а електрофорез взагалі відсутній. Суспензії використовують для зовнішнього застосування при шкірних хворобах, для ін'єкцій, приймають всередину (алмагель, фосфалюгель).

При збільшенні концентрації частинок дисперсної фази суспензій системи із вільнозв'язаних переходять у зв'язанодисперсні системи, які називають *пастами*. Пасти являють собою концентровані суспензії чи осад, які утворюються внаслідок втрати суспензіями седиментаційної стійкості. Вони можуть бути виготовлені штучно шляхом розтирання твердих тіл чи порошків у рідкому середовищі. Для виготовлення паст застосовують рідини, які мають

підвищену в'язкість і температуру кипіння. Наприклад, деякі види зубних паст виготовляють шляхом змішування крейди із в'язкою рідиною, одержаною при варінні крохмалю у гліцериновому водному розчині з додаванням невеликої кількості ПАР. Пасту широко застосовують у медицині. Вони являють собою мазі з вмістом порошкоподібних речовин 25-65 %, які володіють адсорбційними властивостями.

Емульсіями називають дисперсні системи, в яких дисперсна фаза та дисперсійне середовище є взаємно нерозчинними або погано розчинними рідинами. Емульсії утворюють системи із сферичними частинками дисперсної фази розміром  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  м у широкому діапазоні її концентрації (0,001-74%). Вони мають здатність до обернення фаз.

До синтетичних емульсій відносять маргарин, медичні препарати – синтоміцинову емульсію, емульсію тетрацикліну. До природних емульсій відносять масло, молоко, нафту.

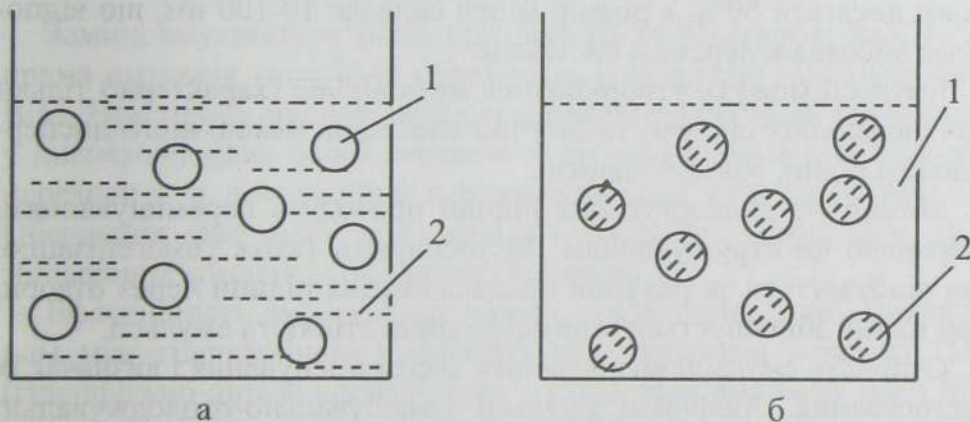


Рис.4.18. Типи емульсій: а) пряма, масло у воді; б) обернена, вода у маслі: 1 – масло; 2 – вода

Практичний інтерес являють емульсії, у яких одна із рідин є вода (В), а іншою – водонерозчинна рідина, яка має назву масло (М). За масло може бути використаний рідинний жир, мінеральні масла, бензен та ін. Залежно від складу дисперсної фази і дисперсійного середовища розрізняють прямі та обернені емульсії (рис.4.18).

Прямі емульсії типу М/В – це дисперсії масла у воді (молоко). Обернені емульсії типу В/М – це дисперсії води у маслі (маргарин). Визначити тип емульсії можна за допомогою барвника. Якщо

барвник розчинний у дисперсійному середовищі, то емульсія забарвлюється у колір цього барвника. Порівнянням розчинності у двох рідинах барвника роблять висновок про тип емульсії.

Залежно від концентрації дисперсної фази емульсії можуть бути розведеними ( $v_0 < 0,1 \%$ ), концентрованими ( $0,1 < v_0 < 74 \%$ ), висококонцентрованими ( $v_0 > 74 \%$ ), де  $v_0$  – об'ємна концентрація дисперсної фази у емульсії.

При  $v_0 = 74 \%$  відбувається перехід емульсії у висококонцентровану форму, при цьому частинки дисперсної фази здатні зберігати сферичну форму і щільну упаковку частинок одного і того ж розміру, тобто об'єм буде мінімальним. Якщо концентрація частинок дисперсної фази буде більше  $74 \%$ , то спостерігається деформація рідини, і емульсії одержують нові властивості. Вони можуть зберігати свою форму і не розтікатися.

Мікроемульсії являють собою набухлі міцели колоїдних ПАР, тому їх ще називають міцелярними емульсіями. Концентрація  $v_0$  може досягати  $50\%$ , а розмір міцел складає  $10\text{--}100 \text{ нм}$ , що відповідає високодисперсним системам.

Емульсії можуть утворюватися мимовільно (характерно тільки для ліофільних систем) та штучно внаслідок механічного диспергування рідин, гомогенізацією.

Механічне диспергування рідини проводять перемішуванням, вібрацією чи струшуванням. Застосовують також гомогенізацію, яка відбувається за рахунок продавлювання рідини через отвори, при цьому збільшується седиментаційна стійкість емульсії.

Стійкість емульсії визначається часом її існування і визначає їх застосування. Ліофільні емульсії (змащувально-охолоджувальні рідини) термодинамічно стійкі. Але їх мало, основні емульсії є ліофобними. Ліофобні емульсії термодинамічно нестійкі, мимовільно не утворюються, існують короткий час, тому потребують стабілізаторів (емульгаторів). *Емульгатори* – речовини, які підвищують агрегативну стійкість емульсій. До них належать ПАР, подрібнені порошки (тверді емульгатори).

ПАР є гідрофільними емульгаторами, і вони краще розчиняються у воді, ніж у вуглеводнях. Для прямих емульсій полярні радикали, які утворюються на межі поділу фаз адсорбційного шару ПАР, розташовані на зовнішньому боці крапель масла і не дають змоги

для їх зближення (рис.4.19). Якщо маємо обернену емульсію, то поверхнево-активні речовини адсорбуються на внутрішньому боці молекул води і не перешкоджають злипанню частинок. Тому стабілізацію обернених емульсій проводять ПАР, які розчиняються у маслі.

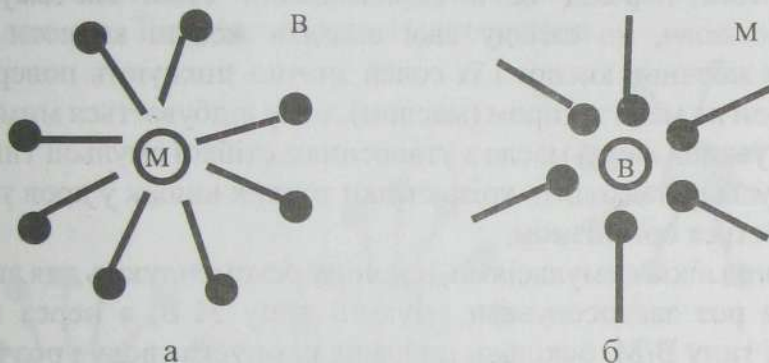


Рис.4.19. Адсорбція молекул ПАР:

а) у прямих (М/В); б) в обернених (В/М) емульсіях

Заміна емульгатора може призводити до обернення фаз, тобто пряма емульсія типу М/В переходить у обернену емульсію типу В/М. При цьому дисперсійне середовище однієї фази переходить у дисперсну фазу іншої системи, а дисперсна фаза іншої рідини переходить в дисперсійне середовище знов утвореної емульсії. Обернення фаз може відбуватися і внаслідок механічної дії, і збільшення концентрації дисперсної фази.

Ефективність емульгатора можна охарактеризувати відношенням між гідрофобною і гідрофільною частками молекул ПАР (гідрофільно-ліпофільний баланс – ГЛБ). Для емульсій типу М/В він складає 8-16, а для емульсій типу В/М – 3-6. Стійкі адсорбційні шари утворюють білки, вуглеводи (М/В). Наприклад, на поверхні еритроцитів, які є дисперсною фазою крові, адсорбуються молекули білка, амінокислот і йонів, які є емульгаторами і забезпечують стійкість всієї дисперсної системи.

Роль емульгаторів можуть виконувати порошки, розміри частинок яких повинні бути менші, ніж розміри частинок дисперсної фази. Їх дія заснована на вибіркового змочуванні частинок порошків маслом чи водою. Є гідрофільні порошки (глина, бентоніт, каолін, карбонати і сульфати), які змочуються водою і закріплюються

з боку водної фази. До гідрофобних порошкоподібних емульгаторів відносять сажу, сульфіді важких металів, тверді частинки бітумів, нафти тощо. Їх застосовують у емульсіях типу В/М.

Біологічна роль емульгування дуже велика. Так, жири, олії не утворюють у водному середовищі емульсії, тому перед засвоєнням відбувається перехід їх в емульгований стан. Як емульгатор виступає жовч, до складу якої входять жовчні кислоти (ПАР). Розчини жовчних кислот і їх солей значно знижують поверхневий натяг води на межі з жиром (маслом), тому відбувається мимовільне диспергування жиру, масла з утворенням стійкої емульсії типу М/В. Така емульсія надходить крізь стінки тонких кишок у кров та лімфу і засвоюється організмом.

Частина ліків є емульсіями, причому рекомендують для введення їх через рот застосовувати емульсії типу М/В, а через шкіру – емульсії типу В/М, оскільки шкіра не пропускає воду і розчинених в ній речовин, а легко пропускає інші рідини. В медичній практиці застосовують масляні та насінні емульсії. Масляні емульсії готують із касторового, мигдального масел, риб'ячого жиру з додаванням емульгаторів і діючої речовини. Наприклад, емульсія тезана, яку застосовують для лікування язви, шкіри при променевої терапії. Насінні емульсії одержують шляхом розтирання насіння гарбуза, солодкого мигдалю з водою.

Особливості колоїдних ПАР простежуються на стадії миючої дії, яка полягає в утриманні забруднень у рідкому середовищі і не дає можливості осідання їх на поверхні. В основі миючої дії лежать такі колоїдно-хімічні процеси: змочування, адгезія, адсорбція, пептизація, солюбілізація, емульгування, суспендування, піноутворення.

Молекули мила (натрієві солі жирних кислот) мають здатність розчиняти як гідрофільні, так і ліпофільні речовини. Вони здатні до агрегації з утворенням сферичних структур – міцел. У міцели молекули мила зчеплені між собою вуглеводневими «хвостами», а полярні групи направлені до води. На межі поділу фаз (Р/Г) молекули мила виявляють поверхнево-активні властивості.

За наявності на будь-якій поверхні забруднень молекули мила зчіплюються з гідрофобними частинками забруднень вуглеводневими «хвостами», утворюючи щільну ізолюючу плівку (рис.4.20).

Потім вклинюються між поверхнею і забруднюючою частинкою і нарешті відривають частинку, переводячи її в завислий стан у водному середовищі. Особливістю колоїдних ПАР є утримання забруднень у рідкій фазі і запобігання їх осіданню. Застосування мил має недоліки: утворення нерозчинних солей з йонами Кальцію та Магнію; здатність до гідролізу, яка приводить до утворення лужного середовища. Тому застосовують детергенти.

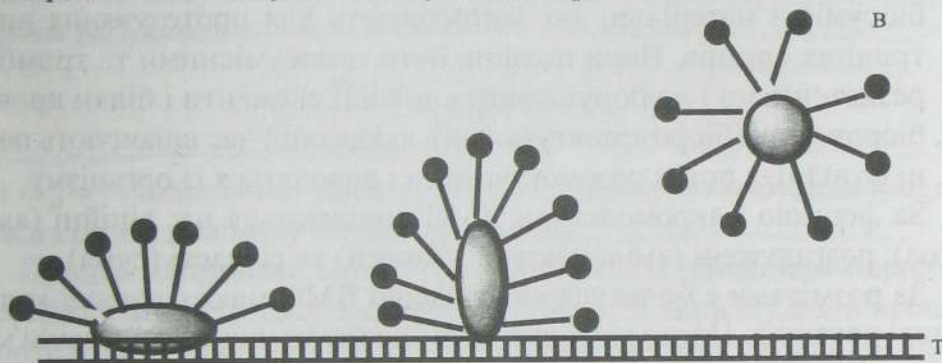


Рис.4.20. Схема миючої дії мила

*Детергенти* — це поверхнево-активні синтетичні мийні засоби. Детергенти поділяють на катіонні (четвертинні амонієві солі), аніонні (вуглеводні, до складу яких входить бензенсульфонатний залишок), нейтральні (похідні гліколей, вуглеводів). Синтетичні миючі засоби (СМЗ) не утворюють нерозчинних солей з катіонами Кальцію, Магнію (солями жорсткості); водні розчини мають нейтральну реакцію, оскільки не здатні гідролізуватися; виробництво їх не потребує використання цінних харчових продуктів (жирів). До складу СМЗ, крім колоїдної ПАР чи суміші ПАР, входять активні добавки, які поліпшують їх властивості.

#### 4.6. Властивості розчинів біополімерів

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називаються сполуки з відносною молекулярною масою від декількох тисяч до багатьох мільйонів, які утворені з великої кількості угруповань, що повторюються і з'єднані між собою хімічними зв'язками. За походженням ВМС поділяються на природні (білки, полісахариди, ДНК,

РНК), штучні (одержані хімічною обробкою целюлози: штучний шовк, віскоза та ін.) та синтетичні (утворюються внаслідок полімеризації чи поліконденсації). Синтетичні полімерні матеріали широко застосовують у медицині: хірургії (замінники кісток і судобів; тканин); замінники плазми крові (полівінілпіролідон) і як конструкційні матеріали. За взаємодією з біосистемами синтетичні ВМС класифікуються як:

- біосумісні матеріали, які застосовують для протезування внутрішніх органів. Вони повинні бути гемосумісними та тромборезистентними і не порушувати клітинні елементи і білки крові;
- біорозчинні (біорозсмоктувальні), які деякий час виконують певні функції, а потім розсмоктовуються і виводяться із організму.

За формою макромолекули ВМС поділяються на: лінійні (амілоза); розгалужені (амілопектин, глікоген) та сітчасті (гума).

За розмірами і молекулярною масою ВМС мають ознаки колоїдних розчинів. Проте розчинні ВМС не мають основної ознаки мікрогетерогенних систем поверхні і в суміші з розчинником дають термодинамічно стійкі розчини. Тому розчини біополімерів мають колоїдно-хімічні властивості (світлорозсіювання, осмос, дифузія та інші). Крім цього, їм притаманні специфічні властивості (денатурація, висолювання). Ми розглянемо властивості розчинів біополімерів, зокрема білків, які відіграють значну роль в життєдіяльності людини.

ВМС можуть перебувати тільки у конденсованих фазах – у вигляді твердих або рідких тіл, у тому числі розчинів. Розчинні ВМС містять частинки, розміри яких відповідають розмірам частинок  $10^{-9} - 10^{-7}$  м (колоїдних розчинів). Так, наприклад, клубки ВМС можуть мати розміри до 100 нм, а молекули колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) – групуватися в асоціати (міцели). Із двох ознак дисперсних систем (гетерогенність та дисперсність) розчини ВМС мають тільки одну – дисперсність. Властивості розчинів ВМС (оптичні, молекулярно-кінетичні, електрокінетичні, структурні) аналогічні колоїдним розчинам, тому розчинні ВМС та колоїдні ПАР розглядають як об'єкти колоїдної хімії.

Білки класифікуються на глобулярні, які мають сферичну або еліптичну форму ( $\alpha$ -спіраль) і можуть вміщувати небілковий

компонент, і фібрилярні – лінійні ( $\beta$ -структура), які виконують в організмі структуроутворюючі функції (білок волосся та шкіри, білки сполучних тканин).

Термодинамічно стійкі істинні розчини ВМС утворюються мимовільно при контакті полімеру з розчинником, при цьому спостерігається збільшення об'єму і маси полімеру за часом і цей процес називають набуханням. Процес набухання характеризується ступенем набухання  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \text{ або } \alpha = \frac{v - v_0}{v_0},$$

де  $m_0, v_0$  – відповідно маса та об'єм полімеру до набухання;  $m, v$  – маса і об'єм полімеру після набухання.

Процес набухання описується кінетичним рівнянням першого порядку і визначається експериментально. У випадку, коли процес проходить за умов, що виключають збільшення об'єму полімерного зразка, визначається тиск набухання.

Набухання і розчинення ВМС залежать від хімічної природи полімеру та розчинника, в'язкості розчинника, молекулярної маси полімеру. Набухання полімеру відбувається внаслідок однобічної дифузії молекул розчинника у полімерне тіло і проходить в декілька стадій:

- спочатку поглинається невелика кількість розчинника, при цьому виділяється теплота набухання і утворюється мономолекулярна сольватна оболонка біля полімеру. Відбувається зміна властивостей розчинника – тиск насиченої пари і діелектрична проникність зменшується, а густина – збільшується;
- обмежене поглинання великої кількості рідини призводить до утворення еластичних драглів, які є структурованими системами із вмістом вільної та зв'язаної води і мають властивості синерезису;
- необмежене набухання закінчується утворенням істинного розчину молекулярного ступеня дисперсності (набухання желатину у гарячій воді).

Підвищення температури прискорює процес набухання. Надмолекулярна структура відіграє значну роль. Глобулярні полімери набухають мало або зовсім не набухають, оскільки в щільно

згорнутий полімерний клубок (глікоген, альбумін білків) молекули розчинника дуже важко дифундують. Глобулярні білки характеризуються малою в'язкістю, тому вони виконують в організмі транспортні функції. Фібрилярні білки є основними структурними елементами сполучних тканин людини, тому що розміщені паралельно один до одного вздовж однієї осі і є своєрідним депо для надлишку води в організмі. Поліпептидні ланцюги утворюють волокна або кулі і втрачають здатність до розчинення. Процес набухання супроводжується зростанням тиску. Процеси набухання спостерігаються в організмі при паталогічних станах (набряки легень, слизових оболонок).

Набухання поліелектролітів у воді залежить від рН середовища. Для поліамфолітів, до яких належать білки, характерна наявність двох типів груп  $-NH_2$  і  $-COOH$ . В *ізоелектричній точці* (ІЕТ) кількість йонізованих основних груп дорівнює кількості йонізованих кислотних груп. Набухання у цьому стані є мінімальним, тому що макромолекула білка згортається у щільний клубок. Поява надлишкового заряду при збільшенні або зменшенні рН середовища сприяє розгортанню молекул, і набухання збільшується.

Як вже зазначалося, обмежене набухання призводить до утворення драглів. Драглі отримують із розчинів ВМС. Властивості драглів виявляються при роботі м'язів людини. М'яз складається з волокон тканини, які утворюють драглі. Під впливом нервових імпульсів за рахунок еластичності драглі здатні скорочуватися, виконуючи роботу, і забезпечують рухомість організму людини. Драглі, які вміщують невелику кількість (менше 1 % сухої речовини), називають *ліогелями*. Наприклад, медуза є ліогелем.

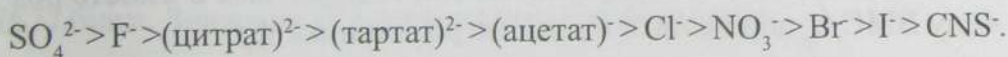
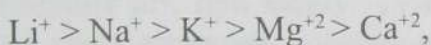
Процес утворення драглів не супроводжується встановленням нових зв'язків, а спостерігається розтягнення структурної решітки за рахунок проникнення розчинника у порожнечу, і ковалентні зв'язки залишаються.

Гелеутворення відбувається у випадку переходу золю в гель і обумовлене появою просторової структури. Взагалі драглі і гелі розрізняються тільки методом одержання: драглі – із розчинів ВМС, а гелі – із золів. Природними гелями є кристалик ока, цитоплазма клітин. Під впливом механічної дії гелі можуть переходити

в золі і після зняття навантаження знову в гелі. Це явище набуло назви *тиксотронії*.

З часом відбувається процес старіння драглів і гелів, який призводить до утворення двох фаз (*синерезис*). При цьому структурна решітка стягується і витісняє рідину з утворенням збідненого розчинником золю і збагаченого розчинником гелю (спостерігається зменшення об'єму, прозорості). В організмі людини це явище спостерігається при старінні.

Під дією електролітів стійкість порушується і може відбуватися випадання ВМС в осад. Процес осаджування розчиненого білка під дією електролітів називають *висолюванням*. Для висолювання білків необхідні більш високі концентрації електролітів порівняно з коагуляцією золів. Електроліти десольватують макромолекули і зменшують їх розчинність. Висолювання пов'язане з порушенням сольватної (гідратної) оболонки, яку оточують макромолекули ВМС, при цьому полярні молекули розчинника взаємодіють з електролітами. За кінцевим результатом висолювання схоже на денатурацію, оскільки утворюється осад. Висолювання і випадіння осаду білка зумовлене зниженням його розчинності у концентрованому розчині електроліту. За впливом на процес висолювання аніони і катіони розмішуються в ліотропні ряди, які мають назву рядів Гофмейстера:



Висолювання може проходити під дією обмежених сполук (спиртів, ацетону), які при взаємодії з водою гідролізують і руйнують гідратну оболонку, тобто сприяють процесу висолювання. Так, при додаванні спирту до водного розчину суміші білків можна проводити їх розподіл. Спочатку із суміші випадають в осад білки з відносно великою молекулярною масою, а потім – білки з меншою молекулярною масою.

При висолюванні білків та інших ВМС спостерігається утворення крапель нової рідкої фази, яку називають *коацерватом*, а сам процес – коацервацією. *Коацервація* – це процес утворення асоціатів, які складаються з декількох макромолекул. Асоціати можуть

формувати нову фазу. Коацервація може проходити при зниженні температури і не супроводжуватися висолюванням.

Для білків характерна денатурація. Денатурація макромолекул білків, які знаходяться у нативному стані, пов'язана з порушенням конформації поліпептидного ланцюга та їх внутрішньомолекулярної взаємодії без розриву поліпептидних зв'язків. Незначне порушення в структурі білка зумовлює оборотну денатурацію (відновлення нативних властивостей після зняття зовнішньої дії). Поширена денатурація білка при термічній обробці. Спостерігається також і кислотна денатурація (скисання молока). Це є так звана необоротна денатурація.

Розчини високомолекулярних сполук характеризуються в'язкістю. В'язкість розчинів ВМС залежить від властивостей і температури розчинника. Розчинник здатний впливати на конформаційну форму макромолекул і змінювати в'язкість одного і того самого розчину ВМС. Таким чином в'язкість розчину ВМС за однакових умов може бути змінною. Тому для розчинів ВМС розрізняють відносну, питому та зведену в'язкості.

Відносна в'язкість – це співвідношення в'язкості розчину  $\eta_p$  і в'язкості розчинника  $\eta$ :

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta_p}{\eta}.$$

Питома в'язкість показує, наскільки збільшилася в'язкість розчину ВМС  $\eta_p$  порівняно з в'язкістю розчинника  $\eta_0$ :

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta_p - \eta_0}{\eta_0}.$$

Питома в'язкість, віднесена до концентрації системи, називається зведеною в'язкістю:

$$\eta_{\text{зв}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}.$$

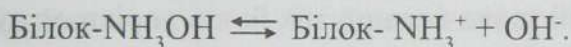
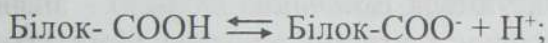
Для визначення молекулярної маси білків можна використовувати рівняння Марка-Куна-Хаувінка

$$[\eta] = kM^\alpha,$$

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість (умовна величина);  $\alpha$ -коефіцієнт залежить від форми макромолекули (наприклад, ДНК має лінійну форму  $\alpha = 1-1,13$ ; білки мають форму хаотичного клубка,  $\alpha$  дорівнює 0,5-0,7 і вище);  $k$  – стала для визначеного полімергомологічного ряду речовин;  $M$  – молекулярна маса.

На в'язкість розчинів білків впливає величина рН. Найменшу в'язкість розчини білків мають в області ізоелектричної точки.

Довгий поліпептидний ланцюг на кінцях має тільки дві йонізовані групи молекул. У бокових групах поліпептидного ланцюга знаходиться значна кількість йоногенних груп, які дисоціюють у воді за схемою:



У лужному середовищі при надлишку аніонів  $\text{OH}^-$  пригнічується дисоціація основних груп, рівновага зміщується у лівий бік; у кислому середовищі при надлишку катіонів пригнічується дисоціація карбоксильних груп і рівновага порушується у правий бік. За допомогою рН середовища можна змінювати йонізаційну здатність макромолекул білків і досягнути такого стану, щоб сумарний заряд макромолекули дорівнював нулю. Такий стан називається ізоелектричним, а значення рН, при якому кількість йонізованих кислотних і основних груп однакове, – *ізоелектричною точкою (IET)* білка. Значення IET визначається за формулою

$$\text{IET} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a(n)} + \text{p}K_{a(n+1)}),$$

де  $n$  – максимальна кількість позитивних зарядів у повністю протонованій  $\alpha$ -амінокислоті;  $K_a$  – стала дисоціації кислоти (довідкова). Наприклад, у валіну  $n=1$ ,  $\text{IET} = \frac{1}{2}(2,3 + 9,6) = 5,95$ .

Положення IET білків зумовлюється силою кислотних і основних груп і їх відносною кількістю. Для більшості білків кислотні властивості переважають основні, і IET розташована в області низьких значень (таблиця 4.2).

Якщо значення рН приблизно дорівнює IET, то різноіменно заряджені групи можуть закручувати молекулу у кулю або глобулу.

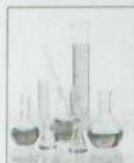
Таблиця 4.2 – Значення рН білків у ізоелектричній точці

| Білок           | рН  | Білок        | рН   |
|-----------------|-----|--------------|------|
| Пепсин          | 2,0 | Гемоглобін   | 6,7  |
| Казеїн          | 4,6 | Гліадин      | 7,1  |
| Яєчний альбумін | 4,8 | Гістонін     | 8,5  |
| Ліозин          | 5,0 | Хімотрипсин  | 8,6  |
| Глобулін        | 5,4 | Рибонуклеаза | 9,7  |
|                 |     | Цитохром С   | 10,6 |

Якщо водний розчин білка містить ще й інші електроліти, то білки характеризуються *ізоіонною точкою* – значенням рН, при якому білок поглинає з розчину однакову кількість йонів  $H^+$  і  $OH^-$ , тобто сумарний заряд поглинутих йонів дорівнює нулю.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А. Микроэлементы человека: этиология, классификация, органопатология. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Біонеорганічна, фізколоїдна і біоорганічна хімія. Вибрані лекції: Навч. посібник / Л. О. Гоцуляк, О. О. Мардашко, С. Г. Єригова та ін.; За ред. Л. О. Гоцуляка. – Одеса: Одес. держ. мед. ун-т, 1999. – 248 с.
3. Ершов Ю. А., Попков В. А., Берлянд А. С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – М.: Высшая школа, 1993. – 560 с.
4. Крисс Е. Е., Волченкова И. И., Григорьева А. С. Координационные соединения металлов в медицине. – К.: Наукова думка, 1986. – 216 с.
5. Садовничая Л. П., Хухрянский В. Г., Цыганенко А. Я. Биофизическая химия. – К.: Вища школа, 1986. – 272 с.
6. Хухрянский В. Г., Цыганенко А. Я., Павленко Н. В. Химия биогенных элементов: Учеб. пособие для студ. мед. ин-тов. – К.: Вища школа, 1990. – 208 с.



## ДОДАТКИ

Таблиця Д-1

### Деякі одиниці фізичних величин

| Фізична величина         | Одиниці системи інтернаціональної (СІ) |                | Позасистемні одиниці    |                                         |
|--------------------------|----------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------------------|
|                          | Назва                                  | Позначення     | Дозволені стандартом    | Не рекомендовані стандартом             |
| <i>Основні одиниці</i>   |                                        |                |                         |                                         |
| Довжина                  | метр                                   | м              |                         | ангстрем; мікрон                        |
| Маса                     | кілограм                               | кг             | тонна (т); а.о.м.       | карат; центнер                          |
| Час                      | секунда                                | с              | хв.; год.; доба         |                                         |
| Температура              | кельвін                                | К              | градус за Цельсієм (°C) | градуси Реамюра, Фаренгейта та ін.      |
| Електр. струм            | ампер                                  | А              |                         |                                         |
| Сила світла              | кандела                                | кд             |                         |                                         |
| Кількість речовини       | моль                                   | моль           |                         | г-атом; г-молекула; г-йон; г-еквівалент |
| <i>Допоміжні одиниці</i> |                                        |                |                         |                                         |
| Плоский кут              | радіан                                 | рад            | градус; мін; с          |                                         |
| Тілесний кут             | стерадіан                              | ср             |                         |                                         |
| <i>Похідні одиниці</i>   |                                        |                |                         |                                         |
| Об'єм                    |                                        | м <sup>3</sup> | літр (л)                | усі інші                                |
| Площа                    |                                        | м <sup>2</sup> | гектар (га)             | усі інші                                |
| Сила, вага               | ньютон                                 | Н              |                         | кг-сила; дина                           |
| Тиск                     | паскаль                                | Па             |                         | мм рт. ст.; атм; бар                    |
| Робота                   | джоуль                                 | Дж             |                         |                                         |
| Енергія                  | джоуль                                 | Дж             | електрон-вольт (eV)     |                                         |
| Теплота                  | джоуль                                 | Дж             |                         | калорія                                 |
| Потужність               | ватт                                   | Вт             |                         |                                         |
| Заряд                    | кулон                                  | Кл             |                         |                                         |
| Ел. напруга              | вольт                                  | В              |                         |                                         |
| Ел. опір                 | ом                                     | Ом             |                         |                                         |

Таблиця Д-2

## Десяткові префікси до назв одиниць

| Префікс | Позначення | Множник   | Префікс | Позначення | Множник    |
|---------|------------|-----------|---------|------------|------------|
| екза    | е          | $10^{18}$ | деци    | д          | $10^{-1}$  |
| пета    | п          | $10^{15}$ | санти   | с          | $10^{-2}$  |
| тера    | т          | $10^{12}$ | мілі    | м          | $10^{-3}$  |
| гіга    | Г          | $10^9$    | мікро   | мк         | $10^{-6}$  |
| мега    | М          | $10^6$    | нано    | н          | $10^{-9}$  |
| кіло    | к          | $10^3$    | піко    | п          | $10^{-12}$ |
| гекто   | г          | $10^2$    | фемто   | ф          | $10^{-15}$ |
| дека    | да         | 10        | атто    | а          | $10^{-18}$ |

Таблиця Д-3

## Значення деяких фізичних констант

| Назва                                | Позначення | Числове значення                          |
|--------------------------------------|------------|-------------------------------------------|
| Маса спокою електрона                | $m_e$      | $9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг                |
| Маса спокою протона                  | $m_p$      | $1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг                |
| Елементарний заряд                   | е          | $1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл                |
| Швидкість світла у вакуумі           | с          | $2,9979 \cdot 10^8$ м/с                   |
| Стала Планка                         | $h$        | $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж-с              |
| Стала Авогадро                       | $N_A$      | $6,0223 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup> |
| Стала Фарадея                        | $F$        | $9,6495 \cdot 10^4$ Кл/моль               |
| Універсальна газова стала            | $R$        | 8,3144 Дж/(моль·К)                        |
| Теплоємність води                    | с          | 4,184 кДж/(кг·К)                          |
| Нормальні умови                      | н.у.       | 273,15 К; 101,325 кПа                     |
| Стандартні умови                     | ст.у.      | 298,15 К; 101,325 кПа                     |
| Об'єм 1 моль ідеального газу за н.у. | $V_M^0$    | 22,4139 л                                 |

Таблиця Д-4

## Відносні атомні маси деяких хімічних елементів

| Назва<br>елемента | Символ | Атомна<br>маса | Назва<br>елемента | Символ | Атомна<br>маса |
|-------------------|--------|----------------|-------------------|--------|----------------|
| Нітроген          | N      | 14,00          | Купрум            | Cu     | 63,54          |
| Алюміній          | Al     | 26,98          | Арсен             | As     | 74,92          |
| Барій             | Ba     | 137,34         | Натрій            | Na     | 22,99          |
| Бор               | B      | 10,81          | Нікель            | Ni     | 58,70          |
| Бром              | Br     | 79,91          | Станум            | Sn     | 118,69         |
| Гідроген          | H      | 1,008          | Платина           | Pt     | 195,09         |
| Ферум             | Fe     | 55,85          | Меркурій          | Hg     | 200,59         |
| Аурум             | Au     | 196,97         | Плюмбум           | Pb     | 207,19         |
| Йод               | I      | 126,90         | Сульфур           | S      | 32,06          |
| Кадмій            | Cd     | 112,40         | Аргентум          | Ag     | 107,87         |
| Калій             | K      | 39,10          | Титан             | Ti     | 47,90          |
| Кальцій           | Ca     | 40,08          | Карбон            | C      | 12,01          |
| Оксиген           | O      | 16,00          | Уран              | U      | 238,03         |
| Кобальт           | Co     | 58,03          | Фосфор            | P      | 30,97          |
| Силіцій           | Si     | 28,09          | Флуор             | F      | 19,00          |
| Літій             | Li     | 6,94           | Хлор              | Cl     | 35,46          |
| Магній            | Mg     | 24,31          | Хром              | Cr     | 52,00          |
| Манган            | Mn     | 54,94          | Цинк              | Zn     | 65,37          |

### Таблица Д-5

### Відносна електронегативність деяких хімічних елементів

|           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H<br>2,1  |           |           |           |           |           |           |
| Li<br>1,0 | Be<br>1,5 | B<br>2,0  | C<br>2,5  | N<br>3,0  | O<br>3,5  | F<br>4,0  |
| Na<br>0,9 | Mg<br>1,2 | Al<br>1,5 | Si<br>1,9 | P<br>2,1  | S<br>2,6  | Cl<br>3,0 |
| K<br>0,8  | Ca<br>1,0 | Ga<br>1,6 | Ge<br>1,8 | As<br>2,0 | Se<br>2,4 | Br<br>2,8 |
| Rb<br>0,8 | Sr<br>1,0 | In<br>1,7 | Sn<br>1,8 | Sb<br>1,9 | Te<br>2,1 | I<br>2,5  |
| Cs<br>0,7 | Ba<br>0,9 | Tl<br>1,8 | Pb<br>1,8 | Bi<br>1,9 | Po<br>2,0 | At<br>2,2 |

### Таблица Д-6

## Розчинність кислот, солей та основ у воді

[illegible]

## Стандартні електродні потенціали

| Відновлена форма                   | Окислена форма                     | Електродна реакція                                                         | $\varphi^0$ , В |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Li                                 | $\text{Li}^+$                      | $\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$                                        | -3,04           |
| K                                  | $\text{K}^+$                       | $\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$                                          | -2,92           |
| Ba                                 | $\text{Ba}^{2+}$                   | $\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$                                    | -2,90           |
| Ca                                 | $\text{Ca}^{2+}$                   | $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$                                    | -2,87           |
| Na                                 | $\text{Na}^+$                      | $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$                                        | -2,81           |
| Mg                                 | $\text{Mg}^{2+}$                   | $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$                                    | -2,34           |
| Al                                 | $\text{Al}^{3+}$                   | $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$                                    | -1,66           |
| Mn                                 | $\text{Mn}^{2+}$                   | $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$                                    | -1,18           |
| $2\text{OH}^- + \text{H}_2$        | $2\text{H}_2\text{O}$              | $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$               | -0,83           |
| Zn                                 | $\text{Zn}^{2+}$                   | $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$                                    | -0,76           |
| Cr                                 | $\text{Cr}^{3+}$                   | $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$                                    | -0,71           |
| Fe                                 | $\text{Fe}^{2+}$                   | $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$                                    | -0,44           |
| Ni                                 | $\text{Ni}^{2+}$                   | $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$                                    | -0,25           |
| Sn                                 | $\text{Sn}^{2+}$                   | $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$                                    | -0,14           |
| Pb                                 | $\text{Pb}^{2+}$                   | $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$                                    | -0,13           |
| $\text{H}_2$                       | $2\text{H}^+$                      | $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$                                      | 0,00            |
| Cu                                 | $\text{Cu}^{2+}$                   | $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$                                    | +0,34           |
| $4\text{OH}^-$                     | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$               | +0,40           |
| $\text{S}^{2-}$                    | S                                  | $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}$                                      | +0,48           |
| $2\text{I}^-$                      | $\text{I}_2$                       | $2\text{I}^- - 2\bar{e} = \text{I}_2$                                      | +0,53           |
| $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$      | $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,76           |
| $\text{Fe}^{2+}$                   | $\text{Fe}^{3+}$                   | $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$                                | +0,77           |
| Ag                                 | $\text{Ag}^+$                      | $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$                                        | +0,80           |
| $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$      | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,96           |
| $2\text{Br}^-$                     | $\text{Br}_2$                      | $2\text{Br}^- - 2\bar{e} = \text{Br}_2$                                    | +1,06           |
| $2\text{H}_2\text{O}$              | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+$         | $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$                | +1,23           |
| $2\text{Cl}^-$                     | $\text{Cl}_2$                      | $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$                                    | +1,36           |
| Au                                 | $\text{Au}^{3+}$                   | $\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$                                    | +1,42           |
| $\text{SO}_4^{2-}$                 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$        | $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$                 | +2,01           |
| $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+$         | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$    | +2,07           |
| $2\text{F}^-$                      | $\text{F}_2$                       | $2\text{F}^- - 2\bar{e} = \text{F}_2$                                      | +2,86           |

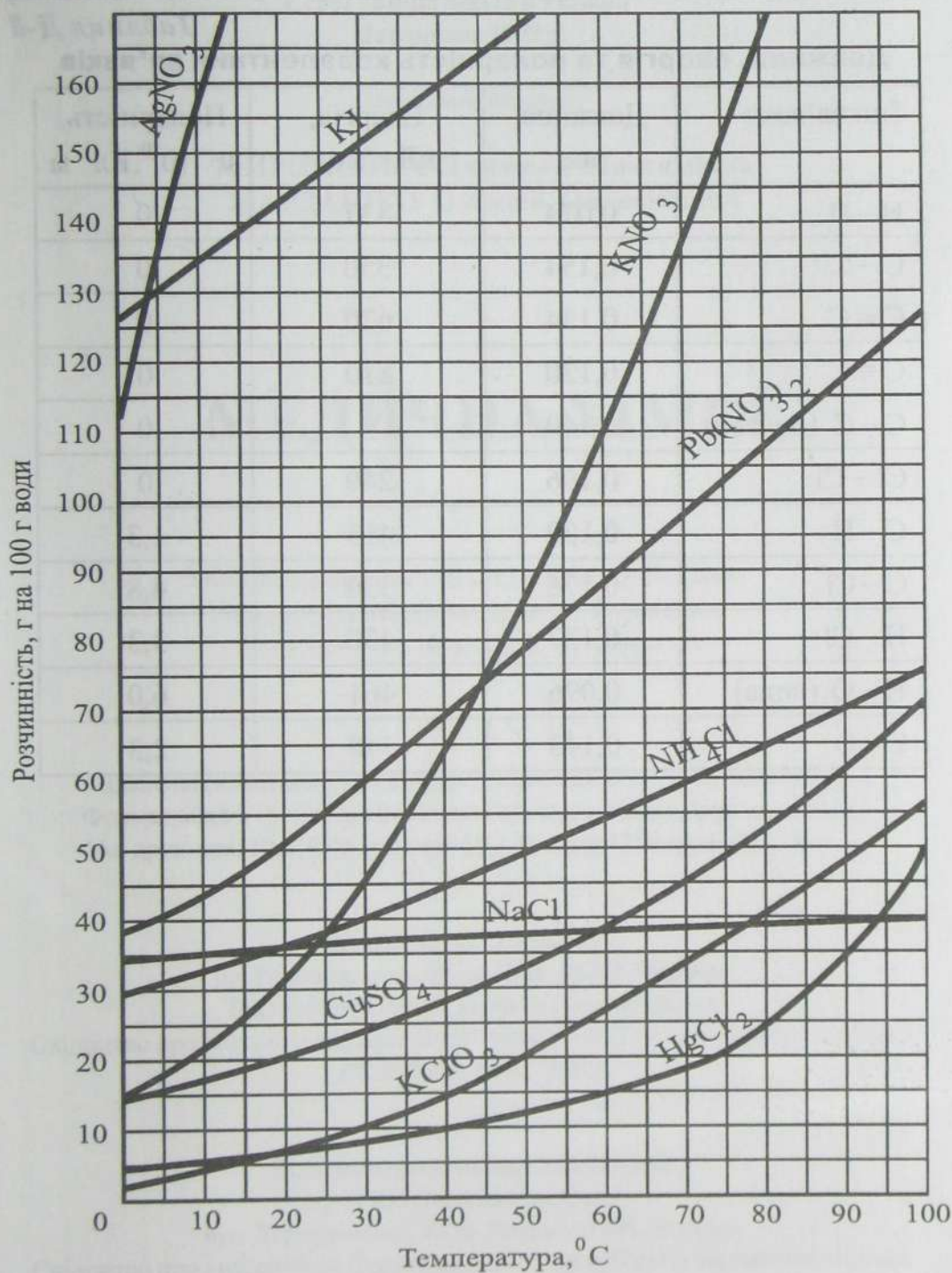


Рис. Д-1. Криві розчинності деяких солей у воді

Таблиця Д-8

Довжина, енергія та полярність ковалентних зв'язків

| Тип зв'язку  | Довжина,<br>нм | Енергія,<br>кДж/моль | Полярність,<br>$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м |
|--------------|----------------|----------------------|-------------------------------------------|
| H-H          | 0,074          | 437                  | 0                                         |
| C-C          | 0,154          | 350                  | 0                                         |
| C=C          | 0,134          | 620                  | 0                                         |
| C $\equiv$ C | 0,120          | 810                  | 0                                         |
| C-C (бензен) | 0,140          | —                    | 0                                         |
| Cl-Cl        | 0,196          | 240                  | 0                                         |
| C-H          | 0,109          | 415                  | 1,3                                       |
| C-Cl         | 0,176          | 330                  | 4,8                                       |
| H-Cl         | 0,127          | 430                  | 3,3                                       |
| H-O (вода)   | 0,096          | 461                  | 6,0                                       |
| C-O          | 0,143          | 340                  | 2,3                                       |

**Серія “Вища освіта в Україні”  
Заснована 1999 р.**

**Навчальне видання**

**МИРОНОВИЧ Людмила Максимівна  
МАРДАШКО Олексій Олексійович**

# **МЕДИЧНА ХІМІЯ**

**Керівник видавничих проектів Ю. В. Піча  
Літературний редактор В. А. Корнієнко  
Комп'ютерна верстка В. С. Гарвона**

**Здано на складання 15.01.2007 р. Підписано до друку 29.01.2007 р.  
Формат 60х84/16. Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний.  
Ум. друк. арк. 10,5. Обл.-вид. арк 11,2. Наклад 1250 прим. Зам. № .**

**Видавництво “Каравела”,  
пр. Рокосовського, 8а, м. Київ, 04201, Україна.  
Тел.: (044)592-39-36. E-mail: caravela@ukr.net.**

**Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів видавничої справи:  
ДК № 56 від 19.05.2000 р.**

**Віддруковано з готових діапозитивів  
у ТОВ “Навчальний друк”,  
вул. Державінська, 38, м. Харків, 61001, Україна.**

**Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів видавничої справи:  
ХК, № 58 від 10.06.2002 р.**

# Періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва

| Період                | Група                           |                                  |                                    |                                   |                                     |                                  |                                     |                                 |                                                          |                                             |
|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                       | I                               | II                               | III                                | IV                                | V                                   | VI                               | VII                                 | VIII                            |                                                          |                                             |
| 1                     | <b>H</b><br>1,0079<br>Гідроген  |                                  |                                    |                                   |                                     |                                  |                                     | <b>He</b><br>4,0026<br>Гелій    | <b>2</b><br>4,0026<br>Хімічний символ (порядковий номер) | <b>9</b><br>18,998<br>Фтор                  |
| 2                     | <b>Li</b><br>6,941<br>Літій     | <b>Be</b><br>9,012<br>Берилій    | <b>B</b><br>10,81<br>Бор           | <b>C</b><br>12,011<br>Вуглець     | <b>N</b><br>14,0067<br>Азот         | <b>O</b><br>15,999<br>Кисень     | <b>F</b><br>18,998<br>Фтор          | <b>Ne</b><br>20,179<br>Неон     |                                                          |                                             |
| 3                     | <b>Na</b><br>22,990<br>Натрій   | <b>Mg</b><br>24,305<br>Магній    | <b>Al</b><br>26,981<br>Алюміній    | <b>Si</b><br>28,086<br>Силіцій    | <b>P</b><br>30,973<br>Фосфор        | <b>S</b><br>32,06<br>Сульфур     | <b>Cl</b><br>35,45<br>Хлор          | <b>Ar</b><br>39,948<br>Аргон    | <b>16</b><br>35,45<br>Традиційна назва простого речовини | <b>18</b><br>39,948<br>Відносна атомна маса |
| 4                     | <b>K</b><br>39,098<br>Калій     | <b>Ca</b><br>40,08<br>Кальцій    | <b>Sc</b><br>44,956<br>Скандій     | <b>Ti</b><br>47,88<br>Титан       | <b>V</b><br>50,941<br>Ванадій       | <b>Cr</b><br>51,996<br>Хром      | <b>Mn</b><br>54,938<br>Манган       | <b>Fe</b><br>55,847<br>Залізо   | <b>26</b><br>55,847<br>Кобальт                           | <b>28</b><br>58,71<br>Нікель                |
| 5                     | <b>Rb</b><br>85,468<br>Рубідій  | <b>Sr</b><br>87,62<br>Стронцій   | <b>Y</b><br>88,906<br>Йттрій       | <b>Zr</b><br>91,224<br>Цирконій   | <b>Nb</b><br>92,906<br>Ніобій       | <b>Mo</b><br>95,94<br>Молибден   | <b>Tc</b><br>98<br>Технецій         | <b>Ru</b><br>101,07<br>Рутеній  | <b>44</b><br>101,07<br>Родій                             | <b>46</b><br>106,4<br>Паладій               |
| 6                     | <b>Cs</b><br>132,91<br>Цезій    | <b>Ba</b><br>137,33<br>Барій     | <b>La</b><br>138,905<br>Лантан     | <b>Hf</b><br>178,49<br>Гафній     | <b>Ta</b><br>180,948<br>Тантал      | <b>W</b><br>183,84<br>Вольфрам   | <b>Re</b><br>186,207<br>Реній       | <b>Os</b><br>190,2<br>Осміум    | <b>76</b><br>190,2<br>Ірідій                             | <b>78</b><br>196,08<br>Платина              |
| 7                     | <b>Fr</b><br>223<br>Францій     | <b>Ra</b><br>226<br>Радій        | <b>Ac</b><br>227<br>Актиній        | <b>Rf</b><br>261<br>Резерфордій   | <b>Db</b><br>262<br>Дубній          | <b>Sg</b><br>266<br>Сейгур       | <b>Hs</b><br>277<br>Гасій           | <b>Hn</b><br>291<br>Ханейм      | <b>108</b><br>291<br>Гарт                                | <b>110</b><br>291<br>Унунгетій              |
| Віщі оскоди           | <b>R<sub>2</sub>O</b>           | <b>RO</b>                        | <b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | <b>RO<sub>2</sub></b>             | <b>R<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>   | <b>RO<sub>3</sub></b>            | <b>R<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>   | <b>RO<sub>4</sub></b>           |                                                          |                                             |
| Легкі водневі сполуки |                                 |                                  |                                    | <b>RH<sub>4</sub></b>             | <b>RH<sub>3</sub></b>               | <b>H<sub>2</sub>R</b>            | <b>HR</b>                           |                                 |                                                          |                                             |
| *Лантаноїди           | <b>58 Ce</b><br>140,12<br>Церій | <b>60 Nd</b><br>144,24<br>Неодім | <b>61 Pm</b><br>144,91<br>Прометій | <b>62 Sm</b><br>150,36<br>Самарій | <b>64 Gd</b><br>157,25<br>Гадоліній | <b>65 Tb</b><br>158,93<br>Тербій | <b>66 Dy</b><br>162,50<br>Диспрозій | <b>68 Er</b><br>167,26<br>Ербій | <b>69 Tm</b><br>168,93<br>Тулій                          | <b>70 Yb</b><br>173,05<br>Йттрій            |
| **Актиноїди           | <b>90 Th</b><br>232,04<br>Торій | <b>92 U</b><br>238,03<br>Уран    | <b>93 Np</b><br>237<br>Нептуній    | <b>94 Pu</b><br>244<br>Плутоній   | <b>96 Cm</b><br>247<br>Курій        | <b>97 Bk</b><br>247<br>Беркелій  | <b>98 Cf</b><br>251<br>Каліфорній   | <b>100 Fm</b><br>257<br>Фермій  | <b>101 Md</b><br>258<br>Мейтнерій                        | <b>102 No</b><br>259<br>Нобелій             |

Примітка. 30 серпня 1997 р. Міжнародна спілка теоретичної та прикладної хімії ІЮПАК затвердила нові назви для деяких трансурганових елементів.  
104-й – Резерфордій Rf, 105-й – Дубній Db, 106-й – Сиборгій Sg, 107-й – Гасій Hs.

# Періодична система хімічних елементів (довгоперіодний варіант)

|   | I a                 | II a                 | III b               | IV b                     | V b                 | VI b                  | VII b                | VIII b              | IB                     | II b                 | III a                | IV a                 | V a                    | VI a                   | VII a                  | VIII a                 |                         |                     |
|---|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | 1<br>H<br>Гідроген  |                      |                     |                          |                     |                       |                      |                     |                        |                      |                      |                      |                        |                        |                        | 2 He<br>Гелій          |                         |                     |
| 2 | 3<br>Li<br>Літій    | 4<br>Be<br>Берилій   |                     |                          |                     |                       |                      |                     |                        |                      | 5<br>B<br>Бор        | 6<br>C<br>Карбон     | 7<br>N<br>Нітроген     | 8<br>O<br>Оксиген      | 9<br>F<br>Флуор        | 10 Ne<br>Неон          |                         |                     |
| 3 | 11<br>Na<br>Натрій  | 12<br>Mg<br>Магній   |                     |                          |                     |                       |                      |                     |                        |                      | 13<br>Al<br>Алюміній | 14<br>Si<br>Силіцій  | 15<br>P<br>Фосфор      | 16<br>S<br>Сульфур     | 17<br>Cl<br>Хлор       | 18 Ar<br>Аргон         |                         |                     |
| 4 | 19<br>K<br>Калій    | 20<br>Ca<br>Кальцій  | 21<br>Sc<br>Скандій | 22<br>Ti<br>Титан        | 23<br>V<br>Ванадій  | 24<br>Cr<br>Хром      | 25<br>Mn<br>Манган   | 26<br>Fe<br>Ферум   | 27<br>Co<br>Кобальт    | 28<br>Ni<br>Нікел    | 29<br>Cu<br>Купрум   | 30<br>Zn<br>Цинк     | 31<br>Ga<br>Галій      | 32<br>Ge<br>Германій   | 33<br>As<br>Арсен      | 34<br>Se<br>Селен      | 35<br>Br<br>Бром        | 36 Kr<br>Криптон    |
| 5 | 37<br>Rb<br>Рубідій | 38<br>Sr<br>Стронцій | 39<br>Y<br>Ітрій    | 40<br>Zr<br>Цирконій     | 41<br>Nb<br>Ніобій  | 42<br>Mo<br>Молибден  | 43<br>Tc<br>Технецій | 44<br>Ru<br>Рутеній | 45<br>Rh<br>Родій      | 46<br>Pd<br>Паладій  | 47<br>Ag<br>Аргентум | 48<br>Cd<br>Кадмій   | 49<br>In<br>Індій      | 50<br>Sn<br>Станум     | 51<br>Sb<br>Стибій     | 52<br>Te<br>Телур      | 53<br>I<br>Йод          | 54 Xe<br>Ксенон     |
| 6 | 55<br>Cs<br>Цезій   | 56<br>Ba<br>Барій    | 57<br>La<br>Лантан  | 72<br>Hf<br>Гафній       | 73<br>Ta<br>Тантал  | 74<br>W<br>Вольфрам   | 75<br>Re<br>Реній    | 76<br>Os<br>Осмій   | 77<br>Ir<br>Ірідій     | 78<br>Pt<br>Платина  | 79<br>Au<br>Аурум    | 80<br>Hg<br>Меркурій | 81<br>Tl<br>Талій      | 82<br>Pb<br>Пломбум    | 83<br>Bi<br>Бісмут     | 84<br>Po<br>Полоній    | 85<br>At<br>Астат       | 86 Rn<br>Радон      |
| 7 | 87<br>Fr<br>Францій | 88<br>Ra<br>Радій    | 89<br>Ac<br>Актиній | 104<br>Rf<br>Резерфордій | 105<br>Db<br>Дубній | 106<br>Sg<br>Сіборгій | 107<br>Hs<br>Гасій   | 108<br>Hn<br>Ганій  | 109<br>Mt<br>Майтнерій | 110<br>Uun<br>Унуній | 111<br>Uuu<br>Унуній | 112<br>Uub<br>Унбій  | 113<br>Uut<br>Унунтрій | 114<br>Uuq<br>Унквадій | 115<br>Uup<br>Унпентій | 116<br>Uuh<br>Унугесій | 117<br>Uus<br>Унусептій | 118 Uuo<br>Унукстій |

Період

\* Лантаноїди

|    |             |    |                 |    |              |    |                |    |               |    |               |    |                 |    |              |    |                 |    |               |    |             |    |             |    |               |    |               |
|----|-------------|----|-----------------|----|--------------|----|----------------|----|---------------|----|---------------|----|-----------------|----|--------------|----|-----------------|----|---------------|----|-------------|----|-------------|----|---------------|----|---------------|
| 58 | Ce<br>Церій | 59 | Pr<br>Празеодим | 60 | Nd<br>Неодим | 61 | Pm<br>Прометій | 62 | Sm<br>Самарій | 63 | Eu<br>Європій | 64 | Gd<br>Гадоліній | 65 | Tb<br>Тербій | 66 | Dy<br>Диспрозій | 67 | Ho<br>Гольмій | 68 | Er<br>Ербій | 69 | Tm<br>Тулій | 70 | Yb<br>Ітербій | 71 | Lu<br>Лютецій |
|----|-------------|----|-----------------|----|--------------|----|----------------|----|---------------|----|---------------|----|-----------------|----|--------------|----|-----------------|----|---------------|----|-------------|----|-------------|----|---------------|----|---------------|

\*\* Актиноїди

|    |             |    |                   |    |           |    |                |    |                |    |                |    |             |    |               |    |                  |    |                  |     |              |     |                  |     |               |     |                 |
|----|-------------|----|-------------------|----|-----------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|-------------|----|---------------|----|------------------|----|------------------|-----|--------------|-----|------------------|-----|---------------|-----|-----------------|
| 90 | Th<br>Торій | 91 | Pa<br>Протактиній | 92 | U<br>Уран | 93 | Np<br>Нептуній | 94 | Pu<br>Плутоній | 95 | Am<br>Америцій | 96 | Cm<br>Курій | 97 | Bk<br>Берклій | 98 | Cf<br>Каліфорній | 99 | Es<br>Ейнштейній | 100 | Fm<br>Фермій | 101 | Md<br>Менделєвій | 102 | No<br>Нобелій | 103 | Lr<br>Лоуренсій |
|----|-------------|----|-------------------|----|-----------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|-------------|----|---------------|----|------------------|----|------------------|-----|--------------|-----|------------------|-----|---------------|-----|-----------------|



# Видавництво "Каравела"

## презентує книгу



Басов В.П., Родіонов В.М.

**ХІМІЯ: Навчальний посібник для самопідготовки до іспитів.** – К.: Каравела, 2007. – 320 с.

*Затверджено Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для слухачів підготовчих відділень, факультетів довузівської підготовки, абітурієнтів та студентів вищих навчальних закладів*

До посібника включені і розглядаються на сучасному рівні найважливіші розділи загальноосвітнього курсу хімії – загальної, неорганічної та органічної, які заслуговують на особливу увагу при підготовці до іспитів з даної дисципліни. Розглянуто основні типи хімічних задач, даються рекомендації до їх розв'язку.

Розрахований на широке коло читачів: випускників загальноосвітніх шкіл, слухачів факультетів довузівської підготовки та підготовчих відділень вузів, абітурієнтів та студентів вищих закладів освіти, вчителів загальноосвітніх шкіл для організації факультативних занять з хімії. Може бути використаний для самостійної роботи над предметом.

## СТИСЛИЙ ЗМІСТ

### РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

- 1.1. Основні хімічні поняття і закони атомно-молекулярного вчення
- 1.2. Будова атомів. Періодичний закон. Хімічний зв'язок
- 1.3. Хімічні реакції
- 1.4. Розчини
- 1.5. Класи неорганічних сполук

### РОЗДІЛ 2. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- 2.1. Неметали. Водень. Кисень. Вода
- 2.2. Галогени
- 2.3. Сульфур
- 2.4. Нітроген. Фосфор
- 2.5. Карбон. Силіцій
- 2.6. Метали

### РОЗДІЛ 3. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- 3.1. Загальна характеристика органічних сполук
- 3.2. Насичені вуглеводні
- 3.3. Ненасичені вуглеводні
- 3.4. Ароматичні вуглеводні
- 3.5. Природні джерела вуглеводнів
- Органічні сполуки з функціональними групами
- 3.6. Спирти. Фенол
- 3.7. Альдегіди
- 3.8. Карбонові кислоти. Естери
- 3.9. Вуглеводи
- 3.10. Нітрогенвмісні органічні сполуки. Амінокислоти. Білки
- Хімія і стан навколишнього середовища



# Видавництво "Каравела"

## презентує книгу

**Рейтер Л.Г., Степаненко О.М., Басов В.П.**  
**Теоретичні розділи загальної хімії: Підручник.**  
– К.: Каравела, 2007. – 304 с.

*Затверджено Міністерством  
освіти і науки України як підручник  
для студентів вищих навчальних закладів*



**Рейтер Ліон Григорович** – к. х. н., доцент, заступник завідувача кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Заслужений викладач НТУУ "КПІ", Відмінник освіти України.

**Степаненко Олег Миколайович** – к. х. н., професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" у 1990 – 2002 рр. Відмінник освіти України.

**Басов Віталій Павлович** – к. х. н., доцент, керівник навчально-методичного центру "Хімія" інституту довузівської підготовки та професійної орієнтації Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Заслужений викладач НТУУ "КПІ".

## СТИСЛИЙ ЗМІСТ

1. Основні поняття хімії. Стехіометричні закони.
2. Будова електронних оболонок атомів.
3. Періодичний закон і електронна будова атомів.
4. Хімічний зв'язок.
5. Енергетика хімічних процесів.
6. Хімічна кінетика.
7. Хімічна рівновага.
8. Фазові рівноваги в однокомпонентній системі.
9. Розчини.
10. Розчини електролітів.
11. Процеси окиснення-відновлення. Окисно-відновні реакції.
12. Загальна характеристика металічних елементів.
13. Комплексні сполуки.
14. Елементи органічної хімії. Властивості та застосування високомолекулярних сполук.



# Видавництво "Каравела"

## презентує книгу



**Миронович Л.М.**

**Скорочений курс біоорганічної хімії: Навч. посібник.** – К.: Каравела, 2007. – 168 с.

*Затверджено Міністерством  
освіти і науки України  
як навчальний посібник  
для студентів вищих навчальних закладів*

У навчальному посібнику викладено сучасні дані з біоорганічної хімії. Розглянуто реакційну здатність біологічно активних органічних сполук, у тому числі гетероциклів, ліпідів, вуглеводів, амінокислот, білків і нуклеїнових кислот. Велика увага приділена медико-біологічному аспекту розглянутих питань.

Посібник рекомендований для студентів медичних спеціальностей вищих навчальних закладів.

## СТИСЛИЙ ЗМІСТ

1. Класифікація органічних сполук.
2. Біологічно важливі класи органічних сполук.
  - 2.1. Ліпіди.
  - 2.2. Полі- і гетерофункціональні сполуки.
  - 2.3. Гетероциклічні сполуки, які мають біологічне значення.
3. Біполімери та їхні структурні компоненти.
  - 3.1. Вуглеводи.
  - 3.2. Нуклеїнові кислоти і коферменти.
  - 3.3.  $\alpha$ -Амінокислоти.
  - 3.4. Пептиди.
  - 3.5. Білки.