

# *НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК*

## *Медична хімія.*

*«Модуль I. Кислотно-основна рівновага та комплексоутворення в біологічних системах»  
для студентів медичних факультетів вищих закладів освіти МОЗ України*

*Автори: Іващенко О.Д., Нікозять Ю.Б., Копанцева Л.М., Іщейкіна Л.К.*

# МОДУЛЬ 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

	<i>Стор.</i>
<b>1. Біогенні елементи: біологічна роль, застосування в медицині</b> .....	2
1.1. Біогенні <i>s</i> - елементи: біологічна роль, застосування в медицині.....	2
Питання для самоконтролю.....	5
1.2. Біогенні <i>p</i> - елементи: біологічна роль, застосування в медицині .....	6
Питання для самоконтролю.....	9
1.3. Біогенні <i>d</i> - елементи: біологічна роль, застосування в медицині.....	10
Питання для самоконтролю.....	13
<b>2. Комплексоутворення в біологічних системах</b> .....	14
2.1. Сучасні уявлення про будову комплексних сполук .....	14
2.2. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.....	17
2.3. Внутрішньокмлексні сполуки. Поліядерні комплекси.....	21
2.4. Ферум-, Кобальто-, Купрум- та цинковмісні біокмлексні сполуки. Поняття про металолігандний гомеостаз. Порушення гомеостазу.....	23
Питання для самоконтролю.....	27

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

<b>3. Розчини у життєдіяльності організмів</b> .....	27
3.1. Розчини. Склад розчин.....	28
3.2. Термодинаміка процесу розчинення.....	29
3.3. Розчинність газів у рідинах та її залежність від різних факторів. Закони Генрі, Дальтона.....	31
3.4. Розчинність рідин та твердих речовин.....	35
3.5. Величини, що характеризують кількісний склад розчинів.....	38
Питання для самоконтролю.....	41
<b>4. Кислотно-основна рівновага в організмі. Водневий показник біологічних рідин</b> 41	
4.1. Розчини електролітів.....	41
4.2. Дисоціація води. Йонний добуток води.....	47
4.3. Водневий показник біологічних рідин.....	48
4.4. Типи протолітичних реакцій.....	50
Питання для самоконтролю.....	53
<b>5. Основи титриметричного аналізу</b> .....	53
5.1. Основи титриметричного аналізу .....	53
5.2. Методи титрування за типом реакції.....	58
Питання для самоконтролю.....	60
<b>6. Буферні системи, їх біологічна роль</b> .....	60
6.1. Буферні системи .....	62
6.2. Буферна ємність. Буферні системи крові.....	65
Питання для самоконтролю.....	70
<b>7. Колігативні властивості розчинів</b> .....	71
7.1. Колігативні властивості розбавлених розчинів.....	71
7.2. Колігативні властивості розчинів електролітів .....	76
Питання для самоконтролю.....	79
<b>ДОДАТКИ</b> .....	80

# МОДУЛЬ 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

### 1. БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ: БІОЛОГІЧНА РОЛЬ, ЗАСТОСУВАННЯ В МЕДИЦИНІ

#### 1.1. Біогенні s-елементи: біологічна роль, застосування в медицині

Біогенні елементи – це хімічні елементи, що беруть участь у біологічних процесах живих організмів.

Найважливіші з них – *елементи-органогени*, вміст яких в організмі людини становить 97,5 % від загальної маси. Вони виконують структурну, пластичну функції в організмі. До них належать Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур.

За кількісним вмістом в організмі біогенні елементи поділяють на:

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

Вміст хімічних елементів в організмі залежить від хімічного складу навколишнього середовища (земна кора, вода річок, морів, океанів, повітря). Ці питання знайшли глибоке наукове обґрунтування у роботах В.І. Вернадського та його послідовників. В.І. Вернадський, вивчаючи геохімічні перетворення в земній корі, встановив, що зміни елементного складу верхнього шару земної кори впливають на хімічний склад живих організмів. В організмі людини є всі хімічні елементи, які має морська вода. У морській воді присутні всі елементи земної кори.

Речовини неживої й живої природи складаються з однакових хімічних елементів і між ними діють однакові сили хімічної взаємодії: ковалентні, йонні, водневі та ін. Учень Вернадського Віноградов А.П., пояснюючи закономірності розподілу хімічних елементів у живих організмах показав, що кількісний вміст елементів у живій речовині обернено пропорційний їх порядковим номерам.

Розвиваючи далі ідеї В.І. Вернадського про роль елементного складу навколишнього середовища в еволюції організмів, А.П. Віноградов розробив вчення про біогеохімічні провінції, територія яких відрізняється обумовленим складом й кількісним вмістом елементів у ґрунті, а в живих організмах, які населяють ці провінції, протікають відповідні біохімічні реакції.

*s-Елементами* називають хімічні елементи, в яких електронами заповнюються *s*-орбіталі. До них належать елементи I-II групи головної підгрупи, до якої входять біометали: К, Na, Ca, Mg. Загальна електронна формула верхнього енергетичного рівня цих елементів  $ns^1$  або  $ns^2$ .

*s*-Елементи відносять до неперехідних елементів. Найхарактернішою їх ознакою є висока хімічна активність, особливо в реакціях відновлення, що пов'язано з електронною будовою їх атомів. Тенденція до утворення ковалентних зв'язків у них виражена дуже слабо, що пов'язано з невеликими значеннями їх електронегативностей.

*Електронна структура біогенних s-елементів:*

+1 Н  $1s^1$ ;

+11 Na  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ;

+12 Mg  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ;

+19 К  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ;

+25 Ca  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

Ступінь окиснення атомів *s*-елементів, як і валентність є постійною величиною і дорівнює +1 для елементів I-групи і +2 для елементів II-групи (валентність відповідно I і II).

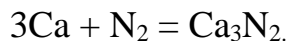
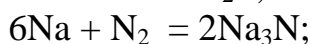
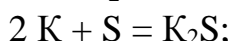
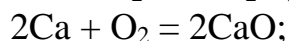
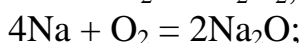
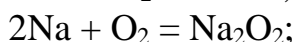
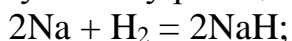
Атоми *s*-елементів I-A групи на зовнішньому енергетичному рівні мають по 1 *s*-електрону, який вони легко віддають з утворенням однозарядних катіонів, проявляючи при цьому відновні властивості.

Атоми *s*-елементів II-A групи на зовнішньому енергетичному рівні мають по 2 *s*-електрони, які вони можуть віддавати, утворюючи катіони – йони з зарядом +2.

Атомні радіуси елементів у періодичній системі у напрямку зверху вниз збільшуються, а енергія іонізації атомів при цьому зменшується, що призводить до посилення, металічних властивостей елементів. Тому Калій і Кальцій, порівняно з Натрієм і Магнієм мають чіткіше виражені металічні властивості *s*-елементів. Це проявляється у здатності атомів легко віддавати валентні електрони, тобто легко утворювати йони; переважно в йонному стані вони й знаходяться в живих організмах.

Здатність до утворення ковалентних зв'язків у них виражена дуже слабо, що пов'язано з невеликими значеннями їх електронегативностей. Тому йони Калію і Натрію практично не вступають у реакції комплексоутворення.

Сполуки *s*-елементів вступають у реакції без зміни ступеня окиснення.



Гідроген (H) входить до складу багатьох органічних (вуглеводів, ліпідів, білків) та неорганічних речовин (води, кислот, солей).

Протони  $H^+$  беруть участь у окисно-відновних процесах, підтримують кислотно-основну рівновагу, сприяють гідролізу молекул харчових продуктів.

#### *Натрій (Na) та Калій (K)*

$Na^+$  є основним позаклітинним іоном, а  $K^+$  внутрішньоклітинним. Концентрація  $K^+$  – в середині клітини в 35 років вища, ніж у позаклітинній рідині, а йонів  $Na^+$  – в 14 разів більша в позаклітинному середовищі, ніж в середині клітини. Такий нерівномірний розподіл йонів Калію і Натрію по обидва боки клітинної мембрани є причиною виникнення біопотенціалів у клітинах.

Йони Натрію і Калію підтримують сталу величину осмотичного тиску клітин і рідин організму, підтримують кислотно-основну рівновагу організму у складі буферних систем, необхідні для роботи калій-натрієвого насоса, підтримують на певному рівні рН біологічних рідин, передачі нервових імпульсів, роботи серцевого м'яза.

#### *Магній (Mg)*

Входить до складу кісткової тканини скелету та емалі зубів у вигляді нерозчинних фосфатів. Йони  $Mg^{2+}$  входять до складу біокомплексів з нуклеїновими кислотами, активують синтез та гідроліз АТФ.

Магній входить до складу ферментів карбоксипептидази, АТФ-ази, холін естерази. Йони  $Mg^{2+}$  активують ферменти фосфатази та кінази.

#### *Кальцій (Ca)*

Йони  $Ca^{2+}$  беруть участь у передачі нервових імпульсів, скороченні м'язів, регуляції роботи серця, процесі згортання крові, впливають на кислотно-основну рівновагу біологічних рідин, виявляють протизапальну та десенсибілізуючу дію. Кальцій – головний компонент кісткової тканини скелету і зубів.

Біологічна роль розчинних у воді сполук s-елементів полягає у підтриманні водно-електролітного балансу.

Натрій, Калій, Кальцій і Магній створюють (разом з Хлором) електролітний фон організму. На ці чотири метали припадає 99% (за масою) всіх металів організму. Крім того вони є активаторами деяких ферментів. Кальцій входить до складу неорганічних речовин кісткової тканини, бере участь у процесах зсідання крові, відіграє важливу роль у скороченнях м'язів.

Відповідно загального закону розподілу хімічних елементів О.П. Віноградова: кількісний склад хімічних елементів у живій речовині обернено пропорційний їх порядковим номерам у періодичній системі хімічних елементів.

Широкого застосування у медичній практиці набули речовини та медичні препарати до складу яких входять s-елементи (фізіологічний розчин, вода для ін'єкцій, антисептичні та протимікробні засоби, препарати для лікування серцевих захворювань, мінеральні води та ін.)

Препарати Натрію: натрій гідрогенкарбонат  $NaHCO_3$  є антацидним засобом, який використовують для нейтралізації високої кислотності

шлункового соку; натрій хлорид NaCl застосовують для приготування ізотонічного (0,9 %) та гіпертонічного (10%) розчинів; натрій тіосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  застосовують при отруєнні солями важких металів; натрій нітрит  $\text{NaNO}_2$  застосовують як судиннорозширюючий засіб при стенокардії та спазмах судин головного мозку.

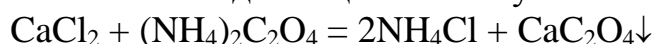
Препарати Калію: калій бромід KBr використовують як заспокійливий засіб; калій хлорид KCl в розчині використовують при серцевих захворюваннях; калій йодид KI знаходить застосування для лікування зобу, катаракти; калій ацетат  $\text{CH}_3\text{COOK}$  – як сечогінний препарат при набряках, викликаних порушеннями кровообігу.

Препарати Кальцію: кальцій хлорид гексагідрат  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в розчинах використовують як протиалергічний, протизапальний та кровоносний засіб; кальцій глюконат  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$  застосовують з тією ж самою метою.

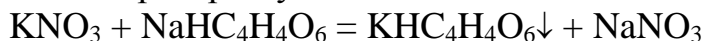
Препарати Магнію: магній оксид MgO застосовують як жовчогінний препарат; магній сульфат гептагідрат  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – як заспокійливий і протисудальний засіб для внутрішньовенного введення, а при внутрішньому вживанні – як проносний і жовчогінний; калій-магній аспарагінат (панангін або аспаркам) застосовують при серцевих захворюваннях.

*Якісні реакції на катіони  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .*

Якісна реакція на йон  $\text{Ca}^{2+}$  з розчином амоній оксалату  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Випадає білий кристалічний осад кальцій оксалату:

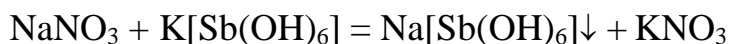


Якісна реакція на йон  $\text{K}^+$  з гідротартатом натрію  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Випадає білий кристалічний осад гідротартату калію:

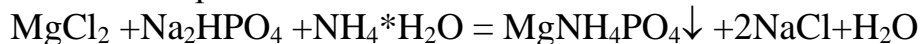


Якісна реакція на йон  $\text{Na}^+$  з гідроксидантимонатом (V) калію.

Утворюється білий кристалічний осад гексагідроксидантимонату (V) натрію.



Якісна реакція на йон  $\text{Mg}^{2+}$  з натрій гідрогенфосфатом  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Утворюється білий кристалічний осад подвійної солі магнійамоній фосфату.



### **Питання для самоконтролю**

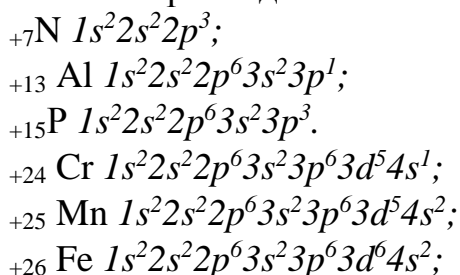
1. Які особливості електронної будови s-елементів?
2. В якому стані s-елементи знаходяться в організмі людини і в яких кількостях?
3. Біологічна роль катіонів Калію і Натрію.
4. Біологічна роль йонів Кальцію і Магнію.
5. Які сполуки s-елементів належать до амфотерних. Підтвердити амфотерність сполук цих елементів за допомогою реакцій.
6. Які сполуки s-елементів знаходять застосування в медицині?

7. Яка молекулярна формула гіпсу? На якій хімічній реакції ґрунтується застосування його у медичній практиці?
8. Зв'язок між місцезнаходженням s-елементів у періодичній системі та їх вмістом в організмі.

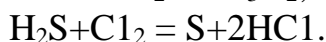
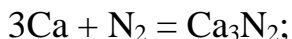
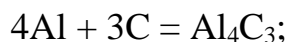
### 1.2. Біогенні p-елементи: біологічна роль, застосування в медицині.

Елементи, у яких відбувається остаточне заповнення електронами p-орбіталей, називаються p-елементами. Вони утворюють головні підгрупи. Електронна будова валентного рівня p-елементів:  $ns^2np^{1-6}$

Наприклад:



У групах p-елементів IIIA – VIIIA груп електрони заповнюють p-підрівень зовнішнього енергетичного рівня. У групах зверху вниз збільшуються атомні радіуси, зменшується потенціал іонізації, зменшується спорідненість до електрону, зменшується електронегативність. У зв'язку із цим у групах збільшуються відновні (металеві) властивості. Починається група неметалом, закінчується металом.



Максимальний ступінь окиснення дорівнює номеру групи (виняток N, O, F). Вищим ступеням окиснення відповідають тільки окисні властивості, нижчим - тільки відновні властивості, проміжним – як окисні, так і відновні. У групах p-елементів зверху вниз збільшуються атомні радіуси, зменшується потенціал іонізації, зменшується спорідненість до електрону, зменшується електронегативність. У зв'язку із цим у групах збільшуються відновні (металічні) властивості. У періодах неметалічні властивості елементів посилюються зліва направо.

До p-елементів належать органогени – Карбон, Нітроген, Оксиген, Фосфор, Сульфур, з атомів яких побудовані основні органічні сполуки організму людини – білки, жири, вуглеводи, поліуклеотиди. p-елемент Хлор бере участь у створенні електролітного фону організму, підтриманні осмотичного тиску позаклітинної рідини. Мікроелементи Селен і Йод здійснюють регуляторну і транспортну функцію. Бром бере участь у регуляції процесів збудження і гальмування. Сполуки багатьох p-елементів застосовуються як лікарські засоби.

Алюміній (Al) є інгібітором ферментів альдолази, лужної фосфатази, а

також ферментів, що беруть участь у кровотворенні, сприяє розвитку і регенерації епітеліальної, сполучної і кісткової тканин.

*Карбон (С)* входить до складу біоорганічних сполук – біополімерів (білків, нуклеїнових кислот, вуглеводів), ліпідів, біорегуляторів (ферментів, гормонів, вітамінів)

*Карбон (IV) оксид CO<sub>2</sub>* – це кінцевий продукт біологічного окиснення різних біосубстратів – глюкози, ліпідів та, меншою мірою, білків у клітинах.

*Нітроген (N)* входить до складу органічних речовин – білків, вітамінів, гормонів, нуклеїнових кислот.

*Нітроген (II) оксид* регулює серцево-судинну діяльність; підтримує тонус стінок кровоносних судин.

*Фосфор (P)*

Залишок фосфатної кислоти входить до складу нуклеїнових кислот, що зберігають, передають і реалізують генетичну інформацію.

*АТФ (аденозинтрифосфорна кислота)* утворюється в процесі окиснювального фосфорилування вуглеводів і жирів і є джерелом та акумулятором енергії організму.

Фосфор входить до складу макроергічної сполуки м'язів креатин фосфату, фосфопротеїнів, фосфоліпідів клітинних мембран та коферментів-нуклеотидів.

У складі солей фосфатів, а також гідроксиапатиту, фторапатиту, хлорапатиту та карбонатапатиту Фосфор міститься у кістках і зубах.

*Оксиген (O)* входить до складу неорганічних сполук та органічних біомолекул – білків, жирів, вуглеводів, нуклеїнових кислот, ферментів, вітамінів тощо.

Оксиген необхідний для дихання тканин (послідовних ферментативних реакцій окиснення вуглеводів, ліпідів, білків з утворенням води), що супряжене з фосфорилуванням і утворенням АТФ.

*Сульфур (S)* знаходиться в амінокислотах (цистеїнові, метіонінові) білках, деяких вітамінах (В<sub>1</sub>) та гормонах (інсуліні).

Сульфатна кислота, яка утворюється в організмі, бере участь у детоксикації отруйних сполук – фенолу, крезолу, індолу, що утворюються з амінокислот кишківнику.

*Хлор (Cl)* бере участь у процесі гальмування біопотенціалів дії та у водно-електролітному обміні. У складі NaCl регулює осмотичний тиск. Він сприяє відкладанню глікогену в печінці, стимулює дію ферменту амілази, входить до складу шлункового соку у вигляді хлоридної кислоти.

*Йод (I)* входить до складу гормонів щитоподібної залози (тироксину та трийодтироніну), що посилюють енергообмін клітин, обмін вуглеводів і жирів, впливають на ріст і диференціацію тканин, підвищують збудливість нервової системи, позитивно впливають на психічний розвиток.

Нестача Йоду викликає ендемічний зоб і гіпотиреоз, надлишок – базедову хворобу і гіпертиреоз.

*Флуор (F)* у складі фторапатиту бере участь у формуванні скелету



підвищує стійкість зубів до карієсу, стимулює кровотворення та імунітет.

Нестача Флуору викликає карієс, а надлишок – флюороз зубів.

Істотний вплив на фізіологічну активність *p*-елементів має їх концентрація в організмі. Організму шкідлива як недостатня так і надлишкова доза елемента. Вміст хімічних елементів в організмі залежить від хімічного складу навколишнього середовища (земна кора, вода річок, морів, океанів, повітря).

В організмі людини підтримується баланс оптимальних концентрацій біогенних елементів. Порушення його викликає різні хвороби.

Хвороби, зумовлені аномальним вмістом елементів у ґрунті і воді певних географічних місцевостей, називають ендемічними.

О.П. Віноградов увів поняття *біогеохімічних провінцій* – географічних місцевостей, у ґрунтах яких вміст хімічних елементів відрізняється від середнього.

В Україні існують біогеохімічні провінції зі зниженим чи підвищеним вмістом деяких елементів. Так, Карпати і Крим – зі зниженим вмістом Йоду в продуктах харчування та питній воді, у Полтавській області підвищений вміст Флуору в питній воді (вище норми в 1,5 рази).

*Сполуки Оксигену.* У медичній практиці використовують дистильовану воду для приготування лікарських форм у розчинах та воду для ін'єкцій (апірогенну). Гідроген пероксид у вигляді 30% розчину застосовують для лікування гнійних ран, 3% – як дезінфікуючий засіб для промивання ран.

*Сполуки Сульфуру.* Очищена сірка має протимікробну (стрептоцид, норсульфазол, етазол, сульфазин (похідні сульфаніламіду) та протигельмінтну дію. Сірку застосовують у дерматології.

*Сполуки Нітрогену* використовують у вигляді естерів нітратної кислоти – нітрогліцерин, нітросорбід, сутак. Це коронаролітики, які використовують для лікування серцевих захворювань.  $N_2O$  – у малих дозах викликає стан сонливості і сп'яніння, а у більших – наркоз. Нашатирний спирт використовують як збуджуючий засіб при непритомному стані.

*Сполуки Фосфору,* зокрема АТФ та креатин фосфат, вживають як енергетичні препарати при дистрофії м'язів, атонії внутрішніх органів та міокардіодистрофії.

*Хлор.* У медичній практиці застосовують розбавлений розчин хлоридної кислоти в разі зниженої кислотності шлункового соку. Атоми хлору входять до складу деяких наркотичних і анестезуючих лікарських препаратів.

*Йод.* Спиртовий розчин йоду (5%) використовують як антисептичний засіб для обробки ран, розчин Люголя – при ангінах; препарати, що містять йодид-іони – для профілактики ендемічного зобу; органічні сполуки йоду (йодоформ, йодинол) використовують для лікування гіпертиреозів.

*Карбон(II) оксид,* або *чадний газ*  $CO$  – це безбарвний, дуже отруйний газ, який одержують при неповному згорянні різних видів палива.

*Гідроген ціанід HCN* за звичайних умов існує у вигляді рідини, яка добре змішується з водою, утворюючи ціанідну кислоту. Ця кислота та її солі – дуже отруйні сполуки. Навіть у мізерних дозах вони смертельно діють на організм.

Аніони  $\text{NO}_3^-$  та  $\text{NO}_2^-$  потрапляють в організм із продуктами харчування і в надмірних дозах токсичні. Це пояснюють їх взаємодією з йонами Fe (II), що входять до складу гемоглобіну.

*Гідроген сульфід  $\text{H}_2\text{S}$*  – це отруйний газ з неприємним запахом тухлих яєць.

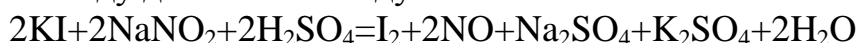
*Хлор* у формі простої речовини  $\text{Cl}_2$  – це отруйний газ, який діє на слизову оболонку дихальних шляхів.

*Плюмбум* і його сполуки токсичні. Надлишок Плюмбуму в організмі є причиною серйозних порушень ЦНС та механізмів синтезу гемоглобіну, пошкодження нирок, шлунково-кишкового каналу.

*Арсен* та його сполуки токсичні. Вони інгібують ферменти, які містять сульфогрупи – SH.

*Якісні реакції на йони:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$*

Якісна реакція на йон  $\text{NO}_2^-$ . У кислому середовищі нітрит-йони окиснюють йони Йоду до вільного йоду.

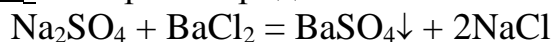


Якісна реакція на йон  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .



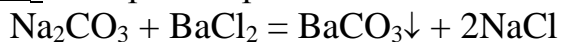
При нагріванні утворюється жовтий осад вільної сірки.

Якісна реакція на йон  $\text{SO}_4^{2-}$  з барій хлоридом  $\text{BaCl}_2$



Утворюється білий кристалічний осад барій сульфату.

Якісна реакція на йон  $\text{CO}_3^{2-}$  з барій хлоридом  $\text{BaCl}_2$



Утворюється білий осад барій карбонату.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які ступені окиснення характерні для Нітрогену і які сполуки цього елемента необхідні для життєдіяльності організму?
2. Біологічна роль Сульфуру.
3. Що таке гормони? До складу яких гормонів входить хімічний елемент Йод і яка хвороба виникає при дефіциті його в організмі?
4. Які препарати Бром у застосовують у медичній практиці?
5. Пояснити, чому Карбон (II) оксид (чадний газ) та ціаніди є сильними отрутами. На яких властивостях ґрунтується їх дія на організм?
6. Біологічна роль Оксигену.
7. Яка мінеральна кислота входить до складу шлункового соку і в якій кількості?
8. Який хімічний елемент входить до складу інсектицидів та пестицидів?

### 1.3. Біогенні *d*-елементи: біологічна роль, застосування в медицині.

Елементи, в атомах яких останніми заповнюються *d*-орбіталі, називаються *d*-елементами.

Вони належать до побічних підгруп 4 – 6-го періодів. До *d*-елементів, які мають важливе біологічне значення, відносяться майже всі елементи 4-го періоду, крім Se і Ti, а з 5-го періоду – Mo.

Біоелементи з родини *d*-елементів належать до мікроелементів і всі, крім Цинку – до перехідних металів.

*Биометали* поділяють на дві групи:

Неперехідні елементи (Na, K, Mg, Ca і Zn) та перехідні елементи (усі *d*-елементи, крім Цинку).

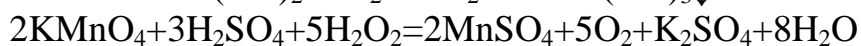
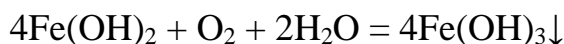
З усіх *d*-елементів достатньо повно вивчені кількісний вміст, топографія, форми перебування та специфічна фізіологічна роль у восьми хімічних елементів (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Cr, Mo). Саме ці елементи входять до складу великої кількості металоферментів, яких нині відомо близько 300, металопротеїдів, а також деяких вітамінів. Усі *d*-елементи мають велику здатність до утворення координаційних сполук з різними біолігандами, оскільки мають вільні атомні орбіталі і виступають акцепторами в реакціях комплексоутворення. В організмі людини вказані елементи існують, переважно, у вигляді комплексних сполук та гідратованих йонів.

Життєво необхідні *d*-елементи Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Mo називають *металами життя*.

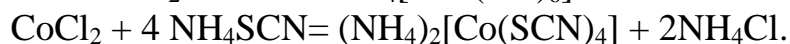
Валентну електронну конфігурацію *d*-елементів можна зобразити у вигляді формули  $ns^2(n-1)d^{1-10}$ , де *n* – номер періоду в якому стоїть елемент. Валентними для *d*-елементів є *s*-електрони і *s*-орбіталі зовнішнього рівня та *d*-електрони й *d*-орбіталі передзовнішнього рівня. У кожного 4-го (Cr, Mo) і 9-го (Cu, Ag, Au) елемента є «провал»: з *s* підрівня *n*-го рівня на (*n*-1) *d*-підрівень, що пояснюється тим, що повністю або наполовину заповнені підрівні мають підвищену енергетичну стійкість.

Невелика кількість електронів на зовнішньому рівні визначає металічні властивості простих речовин *d*-елементів. Ці елементи практично не проявляють негативних ступенів окиснення.

Реакції зі зміною ступеня окиснення:



Комплексоутворення. Усі *d*-елементи мають велику здатність до утворення комплексних сполук, оскільки мають вільні електронні орбіталі:



Здатність *d*-елементів утворювати хімічний зв'язок *d*-елекtrонами і *d*-орбіталями зумовлює:

- а) забарвленість їх сполук;
- б) різноманітність ступенів окиснення;
- в) високу здатність до комплексоутворення, що пояснює їх біологічну роль.

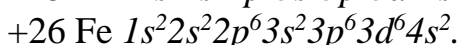
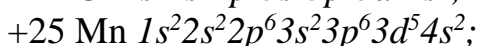
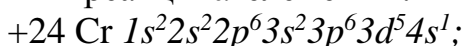
Окисно-відновні властивості пов'язані зі здатністю елементів та їх сполук віддавати або приєднувати електрони, тобто змінювати ступінь окиснення.

У вільному стані метали є донорами електронів, тобто віддають свої валентні електрони іншому атому і тому є відновниками.

*d*-елементи ще називають перехідними елементами, оскільки вони мають змінні ступені окиснення. Тільки Цинк, який має завершену 18-електронну оболонку, характеризується постійним значенням ступеня окиснення +2 і тому він не належить до перехідних елементів.

Всі *d*-елементи – метали. Вони віддають свої валентні електрони іншому атому і є відновниками. Але вони більш інертні, ніж *s*-елементи.

Перехідні елементи мають незавершену *d*-орбіталь, тому ступінь окиснення їх у сполуках є змінною. З цим пов'язана багатоманітність окисно-відновних реакцій *d*-елементів.



Зі збільшенням порядкового номеру вздовж періоду спостерігається, в цілому, збільшення здатності до комплексоутворення, що пояснюється зменшенням радіусів і збільшенням їх поляризуючої дії. У підгрупах *d*-елементів зі збільшенням порядкового номера величина координаційного числа збільшується.

Біологічна роль *d*-елементів обумовлена їх здатністю брати участь у лігандообмінних, гетерогенних, протолітичних реакціях. До особливо поширених і важливих в людському організмі слід віднести *d*-елементи I-Б групи – Купрум, Аргентум, Аурум, II-Б групи – Цинк, Кадмій, Гідраргірум та VI-Б групи – Хром і Молібден. З елементів підгрупи Мангану найбільше практичне значення має сам Манган.

З елементів родини заліза важливе значення мають Ферум, Кобальт і Нікель.

Біогенні *d*-елементи:

- входять до складу гемоглобіну;
- беруть участь у процесах обміну речовин, тканинного дихання та кровотворення;
- входять до складу ферментів пероксидази, каталази, альдолази;
- впливають на діяльність залоз внутрішньої секреції;
- є компонентами ферментативних систем, приймають участь у білковому, ліпідному, вуглеводневому, мінеральному обміні;
- впливають на процеси розмноження, росту і розвитку;
- активують ферменти;

- зв'язують «неорганічний азот», який задіяний у процесах біосинтезу білків, НК, ферментів;
- проявляють ліотропну дію (знижують відкладання жиру);
- знижують рівень глюкози в крові;
- сприяють засвоєнню Йоду і синтезу гормонів та ін.

Ферум (II) сульфат гептагідрат  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ферум лактат тригідрат  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ферум аскорбінат застосовують для лікування ферумдефіцитних анемій.

Цинк сульфат  $\text{ZnSO}_4$  використовують у вигляді розчинів з масовою часткою 0,1 – 0,25% для лікування очних хвороб. Цинк оксид  $\text{ZnO}$  застосовують у дерматологічній практиці у вигляді мазей, паст і присипок. Суспензію цинк-інсулін, що складається з цинк хлориду та інсуліну, використовують для ін'єкцій при цукровому діабеті.

Хром піколінат –  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$  (50 – 100 мкг) використовують у разі порушень вуглеводного та жирового обмінів.

Хром(III) оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  входить до складу деяких стоматологічних паст.

Амоній або натрій молібдат  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  або  $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$  у мікродозах вводять до складу різних вітамінних комплексів, враховуючи той факт, що Молібден підвищує фагоцитарну функцію крові.

Манган(II) сульфат  $\text{MnSO}_4$  та Манган(II) хлорид  $\text{MnCl}_2$  як мінеральні добавки входять до складу різних полівітамінів.

Калій перманганат  $\text{KMnO}_4$  у вигляді розведених розчинів застосовують як протимікробний препарат.

Вітамін  $\text{B}_{12}$  (ціанокобаламін) використовують для лікування мегалобластичної анемії, дистрофії та при захворюваннях печінки.

Радіоактивний нуклід Кобальту  $\text{Co-60}$  застосовують для лікування злоякісних пухлин радіоактивним випромінюванням.

Купрум(II) сульфат у вигляді розведених розчинів для внутрішнього застосування; 5%-ний розчин – для пов'язок при опіках білим фосфором, а 2% -ний розчин – внутрішньо при отруєнні білим фосфором.

Аргентум(I) нітрат має в'язучу, підсушуючу та протизапальну дію. Зовнішньо він використовується у вигляді 1-10% розчинів або мазей, а внутрішньо – 0,05%- ний розчин при виразці шлунку та гастритах.

Токсичні властивості багатьох *d*-елементів 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.

**Сполуки Cr (VI)** належать до групи найсильніших канцерогенних речовин з-поміж неорганічних сполук. За даними Міжнародного агентства досліджень раку, Хром (VI) належить до групи I, тобто до групи речовин із доведеним епідеміологічним канцерогенним впливом. Найважливішою причиною мутагенної активності сполук Cr (VI) є його окислювальні властивості.

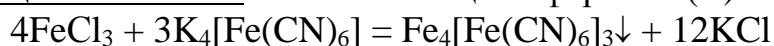
**Кадмій (Cd)** порушує метаболізм білка, обмежує засвоєння заліза, збільшує видалення кальцію. Вищезазначений вплив зумовлений здатністю кадмію до витиснення цинку і міді зі сполук з металотіонеїном – білком, що містить 30 % цистеїну, з сульфогрупами -SH якого кадмій утворює дуже стійкі сполуки. Відома в літературі хвороба itai-itai, окрім ураження нирок виявляється в розм'якшенні кісток (остеомалаяція) та в зростанні їхньої ламкості (остеопороз). У хворих людей спостерігається порушення метаболізму кальцію, фосфору, вітаміну D.

**Свинець (Pb)** впливає на кровотвірну і нервову системи, шлунково-кишковий тракт і нирки. Спричиняє анемію (оскільки включається до ланцюгу біосинтезу гема і скорочує період життя еритроцитів), а також енцефалопатію, зниження розумових властивостей, викликає гіперкінетичні або агресивні стани, розлади травної системи, диспепсію, коліки, нефропатію.

Сировина і харчові продукти забруднюються токсичними елементами через газоподібні, рідкі та тверді викиди і відходи промислових та енергетичних підприємств, транспортних засобів, комунальних та агропромислових господарств, через технологічне обладнання тощо. Ці елементи через повітря, воду і ґрунти потрапляють до рослин та організму тварин і риб, а в результаті — через харчові продукти до організму людини.

*Якісні реакції на йони:  $MnO_4^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$*

Якісна реакція на йон  $Fe^{3+}$  з Калій гексаціанофератом (II)



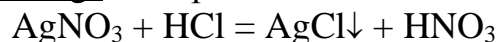
Калій гексаціаноферат (II)  $K_4[Fe(CN)_6]$  (жовта кров'яна сіль) утворює з йонами  $Fe^{3+}$  темно-синій осад «берлінської лазурі».

Якісна реакція на йон  $Cu^{2+}$  з амоній гідроксидом  $NH_4OH$



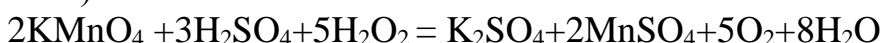
Амоній гідроксид, взятий із надлишком, з йоном  $Cu^{2+}$  утворює комплексний йон, який має синьо-фіолетовий колір.

Якісна реакція на йон  $Ag^+$  з хлоридною кислотою  $HCl$



Хлоридна кислота і розчини її солей з йоном  $Ag^+$  утворюють білий осад аргентум хлориду.

Якісна реакція на перманганат-йон  $MnO_4^-$  з гідроген пероксидом (перекисом водню) в кислому середовищі (реакція зі зміною ступеня окиснення)



Спостерігається знебарвлення розчину Калій перманганату.

***Питання для самоконтролю:***

1. Чому Цинк не відносять до перехідних металів?
2. Напишіть електронні структури йонів:  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$

3. Які наслідки зниження рівня Феруму у крові людини? Яким чином можна цьому запобігти?
4. Які лікарські препарати, що містять Ферум, використовують у медичній практиці?
5. Біологічна роль Купруму. Які захворювання виникають за дефіциту і надлишку у організмі цього мікроелемента?
6. Чим відрізняються перехідні елементи від інших елементів?
7. Назвіть найважливіші неорганічні лікарські препарати з родини *d*-елементів, вкажіть їх хімічний склад.
8. Які мікроелементи повинні входити до складу харчових добавок з метою профілактики різних захворювань?

## **2. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ**

### *2.1. Сучасні уявлення про будову комплексних сполук*

Безліч процесів життєдіяльності відбуваються за участю комплексних сполук. В живих організмах присутні комплексні сполуки біогенних металів з білками, вітамінами та іншими речовинами, що відіграють роль ферментів або виконують специфічні функції в обміні речовин.

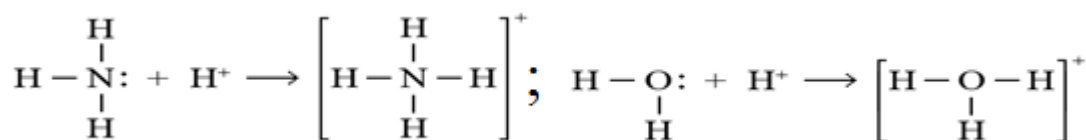
*Комплексні сполуки* – речовини, у вузлах кристалічної решітки яких знаходяться складні частинки (комплексні йони або молекули), побудовані за рахунок координації одним атомом звичайних молекул та йонів; ці частинки існують і при переході речовини в розчинений або розплавлений стан.

У 1893 р. швейцарський хімік Альфред Вернер розробив теорію, що пояснює будову комплексних сполук.

- крім головних валентностей, у атомів існують додаткові (побічні) валентності;
- насичення основних валентностей – це утворення сполук першого порядку типу:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$  тощо;
- насичення побічних валентностей лежить в основі утворення сполук вищого порядку, наприклад:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , які називають комплексними;
- комплексні сполуки мають центричну будову, тобто всі групи, що входять до їх складу, певним чином розташовані навколо атома-комплексоутворювача, або центрального атома.

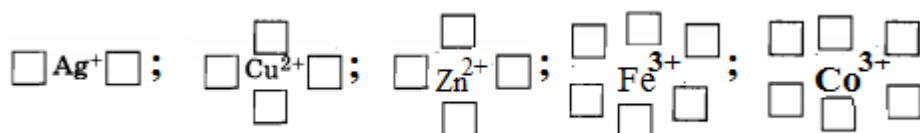
Тому, *комплексними* є стійкі хімічні сполуки складної будови, які містять хоча б один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом.

Характерною особливістю комплексних сполук є наявність в них хімічного зв'язку, який виникає за донорно - акцепторним механізмом:



За А. Вернером кожна сполука містить комплексний йон, який складається з центрального атома — **комплексоутворювача**, та розміщених навколо нього **лігандів**.

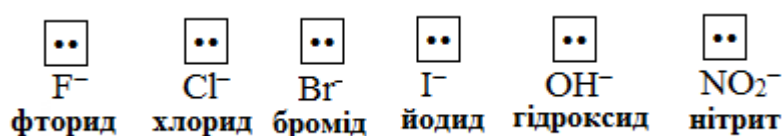
Центральний атом — атом або йон, здатний притягувати до себе інші йони або нейтральні полярні молекули з утворенням стійкого угруповання. Центральним атомом можуть бути практично всі елементи. Найбільш активними комплексоутворювачами є платинові метали, елементи підгруп Феруму, Купруму, Цинку. Лужні та лужноземельні метали проявляють найменшу схильність до комплексоутворення. Центральними атомами можуть бути і неметали, наприклад бор, силіцій, фосфор, нітроген та інші.



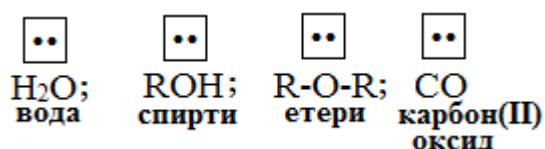
**Ліганди** (схематично позначені комірками) – молекули або йони, які є донорами електронних пар та безпосередньо зв'язані з комплексоутворювачем.

Лігандами є нейтральні молекули або йони, які містять неподільну (вільну електронну пару або достатньо рухомі  $\pi$ - електронні пари).

Ліганди-аніони з електронними парами:



Ліганди-молекули з електронними парами:



Число лігандів перевищує число зв'язків, які може утворити центральний атом своїми неспареними електронами.

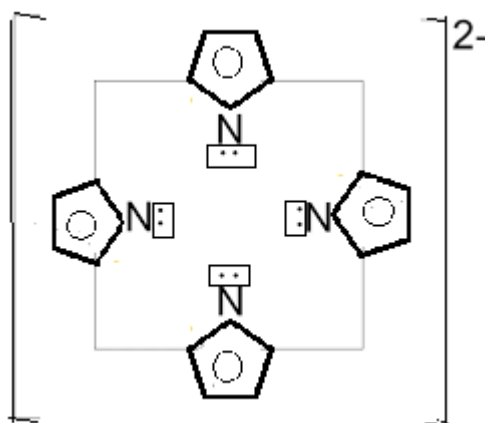


**Необхідною вимогою до лігандів** є наявність у їх складі хоча б одного атома з однією або декількома неподіленими електронними парами. Розрізняють моно-, бі- та полідентатні ліганди.

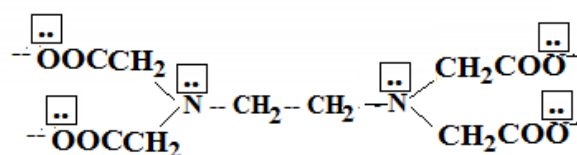
*Монодентатними* називають ліганди, які займають у внутрішній сфері комплексу одне координаційне місце. Такі ліганди утворюють один хімічний зв'язок з комплексоутворювачем. До монодентатних лігандів належать одноатомні йони  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , складні йони  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  та нейтральні молекули  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $CH_5N$ .

Прикладами бідентатних лігандів є аніони щавлевої, карбонатної, сульфатної кислот:  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ . Слід зазначити, що  $SO_4^{2-}$  -йон проявляє властивості моно- та бідентатного ліганда.

Приклади полідентатних лігандів:



Дианіон порфірину  
4 – дентатний ліганд



тетрааніон  
етилендіамінтетраацетат (ЕДТА)  
6 – дентатний ліганд

Загальне число зв'язків комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму, називають його **координаційним числом**.

Кількість лігандів, що координуються навколо комплексоутворювача, визначає координаційне число, яке найчастіше набуває значень 2, 4, 6, 8.

Координаційні числа центрального атома у різних комплексних сполуках змінюються від 2 до 12. Однак вони часто приймають значення 4 та 6. Сполуки з великими координаційними числами — 8 і більше трапляються рідко. Координаційне число комплексоутворювача, зв'язаного з монодентатними лігандами, дорівнює кількості лігандів. Наприклад, для комплексу  $K_4[Fe(CN)_6]$  координаційне число катіона  $Fe^{2+}$  дорівнює 6. При наявності у внутрішній сфері комплексу бідентатних лігандів, координаційне

число комплексоутворювача обчислюють із врахуванням, що кожний ліганд з центральним атомом утворює два хімічних зв'язки, тобто займає два координаційних місця. Наприклад, у комплексі  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  координаційне число катіона  $\text{Co}^{3+}$  дорівнює 6.

Залежність значення координаційного числа від заряду центрального атома

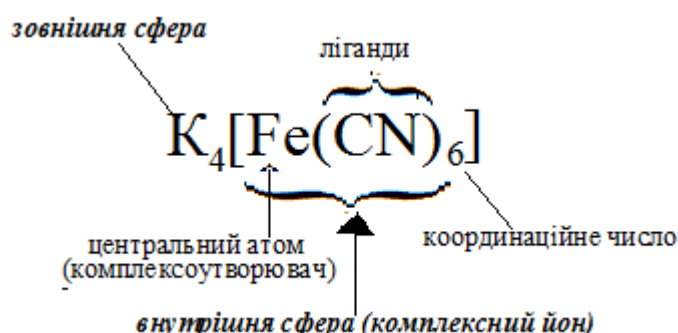
Заряд центрального йону	Координаційне число
+1	2
+2	4 ; 6
+3	6 ; 4
+4	8

КЧ = 6 характерно для комплексних сполук  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,

КЧ = 4 – для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,

КЧ = 2 – для  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

Центральний атом та ліганди, що його оточують, складають **внутрішню сферу комплексу** або **комплексний йон**. При зображенні комплексної сполуки внутрішню сферу комплексу обмежують квадратними дужками. Наприклад,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  або  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . За межею комплексного йона розміщені іони зовнішньої сфери. Зовнішню сферу комплексу утворюють катіони та аніони. Найчастіше це катіони лужних, лужноземельних металів і катіон амонію або аніони безкисневих, кисневмісних кислот і гідроксид-йон. Існують комплексні сполуки, які не мають іонів зовнішньої сфери. Заряд їх комплексного йона дорівнює нулю. Наприклад,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  тощо.



## 2.2. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.

У наш час для пояснення утворення, будови та властивостей комплексних сполук використовують три теорії: метод валентних зв'язків (ВЗ), теорію кристалічного поля (ТКП), метод молекулярних орбіталей (МО).

Відповідно до методу ВЗ ліганди та комплексоутворювач з'єднані у комплексних сполуках двоелектронним ковалентним зв'язком, який здійснюється за донорно-акцепторним механізмом. **Донором електронних пар** є ліганди, а **акцептором** — комплексоутворювач, який має вільні атомні орбіталі. Ковалентний зв'язок виникає внаслідок перекривання заселених електронною парою атомних орбіталей ліганда та вакантних атомних орбіталей центрального атома.

Утворення комплексу згідно методу ВЗ найпростіше продемонструвати на прикладі комплексу  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ . Йон  $\text{Be}^{2+}$  має електронну конфігурацію:  $1s^2$ , зовнішній енергетичний рівень (підрівні  $2s$  і  $2p$  вільні від електронів):



Такий йон може взаємодіяти з лігандом  $\text{F}^-$ , який має неподільну електронну пару:

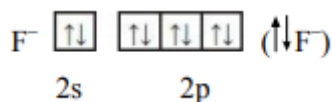
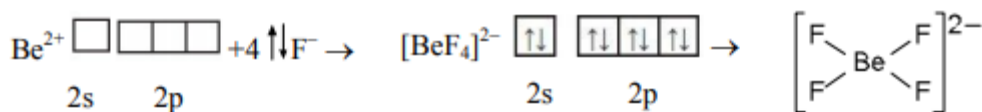


Схема утворення комплексного йону:



Всі зв'язки  $\text{Be}-\text{F}$  в йоні  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  рівноцінні, хоча  $s$ - і  $p$ -орбіталі  $\text{Be}^{2+}$  мають різну геометричну формулу:  $s$ -орбіталь – форму сфери, а  $p$ -орбіталь форму гантелі. Це повинно було б привести до прояву певних особливостей зв'язку  $\text{Be}-\text{F}$ , який утворюється за рахунок  $s$ -орбіталей. Відповідно до методу ВЗ рівноцінність зв'язків, а також тетраедрична будова комплексу  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  досягається за рахунок гібридизації орбіталей йону  $\text{Be}^{2+}$ : одна  $s$ -орбіталь та три  $p$ -орбіталі ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  орбіталі рівні за енергією і спрямовані у просторі вздовж осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) утворюють чотири  $sp^3$  гібридні орбіталі ( $sp^3$  тип гібридизації).

Зв'язок здійснюється гібридизованими атомними орбіталями комплексоутворювача. *Явище гібридизації пояснює, чому різні за формою та енергією атомні орбіталі комплексоутворювача утворюють ковалентні зв'язки однакової енергії та довжини.*

Гібридизовані орбіталі мають електронну хмару витягнутої форми, яка при взаємодії з орбіталями лігандів сприяє утворенню більшої площі їх перекривання, внаслідок чого зміцнюється зв'язок у комплексних сполуках. Тип гібридизації атомних орбіталей визначає електронна конфігурація комплексоутворювача, його координаційне число, природа і електронна

будова лігандів. Гібридизація атомних орбіталей комплексуютьвача, в свою чергу, визначає геометрію комплексу.

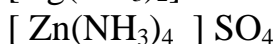
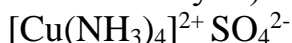
### Геометрична будова комплексних йонів.

Координаційне число комплексуютьвача	Тип гібридизації АО комплексуютьвача	Геометрична будова комплексного йону	Комплексні йони
2	$sp^1$	лінійна	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	$sp^3$	тетраедрична	$[BF_4]^-$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
4	$sp^2 d^1$	квадратно-площинна	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{2+}$
6	$sp^3 d^2$	октаедрична	$[Fe(CN)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{4+}$

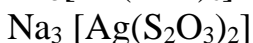
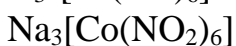
### Класифікація комплексних сполук

#### I. Класифікація комплексних сполук за зарядом внутрішньої сфери

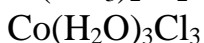
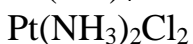
1. Сполуки з комплексним катіоном (роль лігандів відіграють нейтральні молекули):



2. Сполуки з комплексним аніоном (лігандами є кислотні залишки):



3. Електронейтральні комплекси (в яких абсолютна величина заряду комплексуютьвача і лігандів однакова):



#### II. Класифікація комплексних сполук за природою лігандів:

1) комплексні сполуки, лігандами яких є молекули (води, амоніаку, карбон (II) оксиду):

- аквакомплекси



- аміакати



- карбоніли

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  пентакарбоніл феруму

2) сполуки, лігандами яких є гідроксид-йони, - гідроксокомплекси:

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  натрій гексагідроксоалюмінат (III)

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  калій гексагідроксохромат (III)

3) сполуки, лігандами яких є кислотні залишки:

ціанідні -  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

галогеніди –  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$   $\text{Na}_4[\text{NiF}_6]$

тіоціанати (роданіди) –  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$

тіосульфати –  $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

4) сполуки, що містять ліганди різних класів, - змішані комплекси:

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$

Для назви комплексних сполук **застосовують номенклатуру** створену Міжнародним союзом по чистій (теоретичній) та прикладній хімії — IUPAC.

*Аніонним лігандам дають закінчення -о, нейтральні ліганди називають як відповідні молекули, за винятком  $\text{H}_2\text{O}$  — аква,  $\text{NH}_3$  — амін,  $\text{CO}$  — карбоніл,  $\text{NO}$  — нітрозил.*

Нижче наведені назви деяких лігандів:

Аніонні ліганди	Назва	Аніонні ліганди	Назва
$\text{F}^-$	фторо-	$\text{SCN}^-$	тіоціанато-
$\text{Cl}^-$	хлоро-	$\text{NO}_2^-$	нітро-
$\text{Br}^-$	бromo-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфато-
$\text{I}^-$	йодо-	$\text{CO}_3^{2-}$	карбонато-
$\text{S}^{2-}$	сульфідо-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-
$\text{OH}^-$	гідроксо-	$\text{NO}_3^-$	нітрато-
$\text{CN}^-$	ціано-	$\text{SO}_4^{2-}$	сульфато-

Число лігандів кожного виду вказують **числовими префіксами**: *ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-*. Якщо ліганди складні і їх назви уже містять приставки *ди-, три-* тощо, то для позначення їх числа 2, 3, 4 використовують префікси *біс-, трис-, тетракіс-*. Назву складного ліганда інколи заключають у круглі дужки:

- комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$  дихлоробіс(етилендіамін)кобальт (III) нітрат.

У **нейтральних комплексах** спочатку називають ліганди, а потім комплексоутворювач. Записують назву такої координаційної сполуки у називному відмінку одним словом. Наприклад:

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$  — дихлородіамінплатина;
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$  — тринітротриамінкобальт.

Якщо координаційна сполука є **катионним комплексом**, то спочатку у називному відмінку називають комплексний катіон, а, потім у називному відмінку — аніон. Комплексний катіон читають справа наліво, вказуючи ліганди та їх число. Останнім називають комплексоутворювач, для якого у круглих дужках римськими цифрами вказують його ступінь окиснення. Назви аніона та катіона записують окремо:

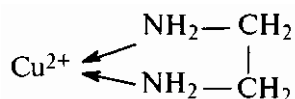
- комплекс  $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2$  називають хлоропентаамінкобальт(III) хлорид;
- комплекс  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  називають тетраамінкупрум (II) сульфат.

Якщо комплексна сполука є **аніонним комплексом**, то спочатку називають у називному відмінку катіон зовнішньої сфери, а потім у називному відмінку — комплексний аніон. Комплексоутворювач називають, додаючи до кореня латинської назви елемента суфікс **-ат**. Ступінь окиснення центрального атома вказують у дужках римськими цифрами:

- комплекс  $\text{H}^+[\text{AuCl}_4]^-$  називають гідроген тетрахлороаурат (III);
- комплекс  $\text{K}^+[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$  — калій тетранітродіамінкобальтат (III).  
Деякі комплексні сполуки мають спеціальні назви:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  — жовта кров'яна сіль (калій гексаціаноферат (II));  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  — червона кров'яна сіль (калій гексаціаноферат (III)).

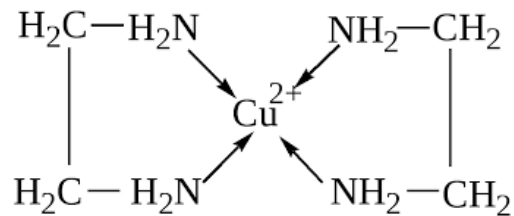
### 2.3. Внутрішньоконплексні сполуки. Поліядерні комплекси

**Циклічні** або **хелатні (клевшеподобні)** комплекси містять бі- та полідентатні ліганди, які утворюють з центральним атомом декілька зв'язків. Конфігурація такого комплексного іона нагадує клеvню рака, тому їх називають клеvшеподобними:



**Внутрішньоконплексні** сполуки відносять до хелатних, у них центральний атом входить до складу циклу, але у внутрішньоконплексних сполуках комплексоутворювач зв'язаний з лігандами ковалентними зв'язками як за донорноакцепторним, так і за обмінним механізмом.





Структура таких сполук нагадує клешні рака, якими молекули лігандів ніби захоплюють йони металів. Хелатні комплекси утворюються при взаємодії йонів металів з амінокарбовоними кислотами та їх похідними; внутрішньокмплесні сполуки використовуються для комплексометричних методів та для хелатотерапії.

#### 2.4. Ферум-, Кобальто-, Купрум- та цинковмісні біокмплесні сполуки. Поняття про металолігандний гомеостаз. Порушення гомеостазу

Кмплесні сполуки відіграють велику роль у життєдіяльності організмів; наприклад такі як, гемоглобін, хлорофіл є кмплесними сполуками. Так, хлорофіл - це кмплесне з'єднання магнію з порфіритами, гемоглобін містить кмплес заліза (II) з порфіриновими циклами. Численні мінерали, як правило, представляють собою координаційні сполуки металів.

Значна кількість лікарських препаратів містить кмплеси металів як фармакологічно активних речовин, наприклад інсулін (кмплес цинку), вітамін B<sub>12</sub> (кмплес кобальту), платінол (кмплес платини) і т.д.

Постійний обмін речовин з навколишнім середовищем дає можливість організму підтримувати на певному рівні концентрації речовин, що беруть участь у рівноважних процесах кмплесуотворення, забезпечуючи стан так званого *металолігандного гомеостазу*.

Для кожного біметалу характерна своя сукупність рівноважних процесів металбіоліганд, що визначається стійкістю утворених кмплесів та концентрацією у внутрішньому середовищі як йонів цього металу, так і біолігандів.

**Ферум (Fe).** Йони Феруму (II) та Феруму (III) мають важливе значення для життєдіяльності організму людини. Вони необхідні для процесів кровотворення, нормальної діяльності багатьох ферментів, перенесення кисню від легень до тканин, а також електронів у ланцюзі дихання. Загальний вміст Феруму в організмі становить 4-5г, причому 60 – 70% загальної маси цього елемента міститься в еритроцитах та нервових клітинах. Йони Феруму (III) входять до складу і таких важливих ферментів, як каталаза та пероксидаза. Каталаза захищає клітини від токсичної дії гідрогенпероксиду, а пероксидаза каталізує процеси окиснення різних органічних субстратів гідроген пероксидом.



Враховуючи велике значення йонів Fe(II) і Fe(III) для організму людини, добова потреба в ньому становить 20 – 30 мг. Цей біоелемент в достатній кількості міститься в різноманітних продуктах харчування (хліб пшеничний, крупа гречана, шпинат, яйця).

У разі нестачі в організмі сполук Феруму розвиваються різні захворювання крові, так звані *ферумдефіцитні анемії*, внаслідок яких зменшується як загальна кількість еритроцитів, так і вміст у них гемоглобіну. Для лікування цих захворювань у медицині використовують різні препарати, що містять Ферум – фероплекс, фероплект, фероцерон та інші. У разі хронічної інтоксикації сполуками Феруму виникає хвороба під назвою «сидероз».

**Купрум (Cu).** Відомо більше 30 різних білків і ферментів, у складі яких виявлено йони Купруму (I) або Купруму (II), які, подібно до Феруму, виконують функцію перенесення кисню та електронів в окисно-відновних процесах.

У незначних кількостях Купрум міститься у клітинах майже всіх органів людини, проте переважно концентрується в печінці та головному мозку. Рівень цього мікроелемента змінюється при інфекційних захворюваннях мозку (зокрема енцефаліті, шизофренії та епілепсії). Тому сполуки Купруму використовують для зниження збудження ЦНС при психічних захворюваннях.

Загальна потреба дорослої людини в цьому біоелементі становить 2-3 мг на добу. Вміст Купруму поповнюється за рахунок харчових продуктів, особливо круп, гороху, хліба, грибів, журавлини, м'яса та ін. При надлишку Купруму в організмі він нагромаджується в тканинах і викликає токсикоз (хворобу Вільямса).

**Цинк (Zn)** – один з найпоширеніших мікроелементів організму, оскільки займає друге місце після Феруму. За своїми фізико-хімічними характеристиками Цинк значно відрізняється від перехідних біметалів, оскільки в сполуках виявляє сталий ступінь окиснення +2 і характеризується високою здатністю до координації з амінними та сульфгідрильними групами, що й реалізується в біосистемах під час утворення *металоферментів*. Цинк входить до складу активних центрів понад 40 різних ферментів.

Цинк відіграє важливу роль у функціонуванні клітин головного мозку, тому його використовують для лікування психічних захворювань. Оскільки він сприяє загоєнню ран, то цинкові мазі здавна використовуються у дерматології. Біологічна роль Цинку значною мірою пов'язана з функціонуванням залоз внутрішньої секреції, в яких він концентрується. Вважають, що передміхурова залоза добре функціонує при достатній

кількості Цинку в організмі. Крім того, йони Цинку істотно впливають на здатність інсуліну знижувати рівень глюкози в крові.

**Кобальт (Co).** В організмі людини міститься дуже мало Кобальту (всього 1,2 мг), але його біологічна роль достатньо вивчена. Як незамінний мікроелемент він входить до складу металопротеїнів, які знаходяться в тканинах внутрішніх органів: печінки, нирок, підшлункової залози, а також в еритроцитах крові. Його біологічна роль пов'язана з функціонуванням деяких ферментів і гормонів, зокрема, Кобальт бере участь у синтезі гормонів щитоподібної залози, активує ферменти.

Кобальт (II) – іон утворює складний халатний комплекс, який називається вітамін В<sub>12</sub>. Ця сполука є протианемічним засобом, оскільки впливає на утворення еритроцитів та синтез гемоглобіну в крові. Під впливом Кобальту посилюється всмоктування Феруму з кишок і використання його в процесах утворення гемоглобіну.

**Хром (Cr).** Цей біоелемент, що за вмістом в організмі належить до мікроелементів, відіграє важливу роль у функціонуванні біосистем. Він впливає на обмін вуглеводів, ліпідів та нуклеїнових кислот, активує дію інсуліну, входить до складу ферментів.

Доведено, що вміст Хрому у крові знижується при старінні або виснаженні організму. Поліпшуючи загальний обмін речовин, його сполуки сповільнюють процес старіння організму. У медичній практиці для лікування діабету використовують препарати Хрому, які додають до комплексних препаратів з мікроелементами та полівітамінами. Багаті на Хром такі продукти харчування, як чай, шпинат, оселедці, вівсяна крупа, печінка, яловичина. Надлишок цього елемента в організмі викликає пошкодження легеневої тканини та розвиток злоякісних пухлин.

Є багато патологій, пов'язаних з нестачею або надлишком того чи іншого біоелемента в організмі.

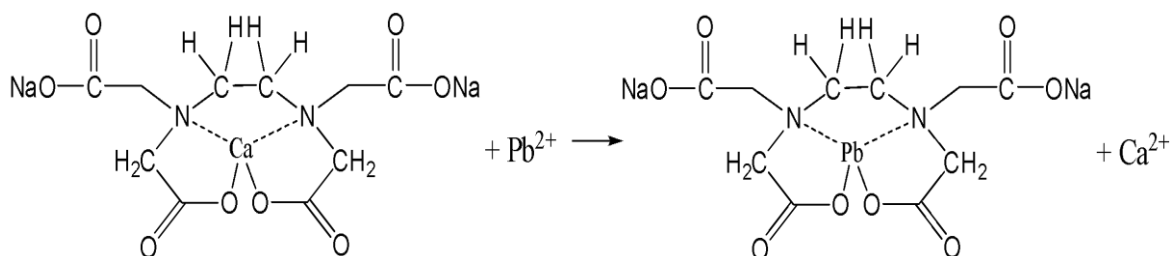
Порушення металолігандного гомеостазу можливе з різних причин, а саме:

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

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

**Комплексо́ни** – це полідентатні ліганди, до яких належать поліамінокарбонові кислоти. Важливими комплексонами є нітрилацетатна кислота (НТА) та етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА). Вони застосовуються в медицині як антидоти при отруєнні важкими металами (хелатотерапія). Комплексо́ни зв'язуються з йонами токсичних металів і виводяться через нирки із організму.

Так, кальцієва динатрієва етилендіамінтетраацетат ( $\text{CaNa}_2\text{EDTA}$ ) є найбільш часто застосованою хелатуючою речовиною, наприклад при отруєнні свинцем. Спочатку застосовували динатрієву ЕДТА ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ), яка при введенні *in vivo* призводила до надмірної втрати сечі кальцію, що призводить до гіпокальціємії та тетанії. Комплекс  $\text{PbEDTA}$  має високу постійну стабільність, тому хелати  $\text{CaNa}_2\text{EDTA}$  виводять з організму рідини разом з  $\text{PbNa}_2\text{EDTA}$  і зберігаючи  $\text{Ca}^{2+}$ .

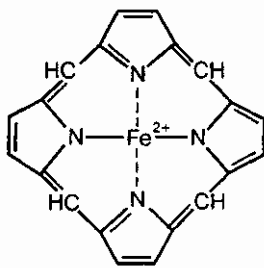


#### *Використання комплексних сполук*

В організмі людини міститься лише три проценти металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів — калію, натрію, кальцію, магнію у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами приймають участь в окиснювально-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст заліза в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, залізо утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

Гемоглобін — один із найскладніших природних комплексів, містить гем, комплекс катіона заліза(II) з порфірином.



Білкова частина молекули гемоглобіну (глобін) утворена чотирма поліпептидними ланцюжками. Без глобіну гем не може здійснювати свої біологічні функції. Гемоглобін приєднує кисень і розносить його по кровоносній системі з легенів до кожної клітини тіла.

Хлорофіл зелених рослин, який є родоначальником усього живого, за будовою нагадує гемоглобін, але комплексоутворювачем у цій сполуці є катіон  $Mg^{2+}$ .

Наявність у організмі комплексних сполук кобальту підсилює обмін речовин, активізує синтез білків у м'язах, збільшує кількість вітамінів і заліза. Катіон кобальту(II) є комплексоутворювачем у молекулі вітаміну  $B_{12}$ .

Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  сповільнює ріст злоякісних пухлин. Протипухлинну дію спричиняє також комплекс іридію  $(NH_4)_2[IrCl_6]$ . Комплекси золота з  $\beta$ -тіоспіртами використовують для лікування туберкульозу та прокази. Препарат коамід — комплексну сполуку хлориду кобальту(II) з амідом нікотинової кислоти використовують для лікування анемії, закритих переломів. Він також спричиняє протипухлинну дію та сповільнює ріст саркоми. Препарат ферамід — комплексна сполука катіона заліза(II) з амідом нікотинової кислоти, застосовують для підвищення вмісту заліза в організмі.

Для якісного та кількісного визначення катіонів металів  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  тощо в аналітичній хімії використовують також комплексні сполуки. За допомогою комплексних сполук одержують та очищають платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкоземельні елементи.

### ***Питання для самоконтролю:***

1. Реакції комплексоутворення. Координаційна теорія А. Вернера та сучасні уявлення про будову комплексних сполук.
2. Класифікація комплексних сполук за зарядом внутрішньої сфери та за природою лігандів. Дентатність.
3. Внутрішньокмлексені сполуки (хелати).

4. Ферум-, Кобальто-, Купрум- та цинковмісні біокомплексні сполуки. Поняття про метало-лігандний гомеостаз. Порушення гомеостазу.

5. Комплекси та їх застосування в медицині як антидотів при отруєнні важкими металами (хелатотерапія) та як антиоксидантів при зберіганні лікарських препаратів.

## *ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ*

### **3. РОЗЧИНИ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМУ.**

Розчини – це найпоширеніші системи у живій природі. Вони відіграють виключно важливу роль у життєдіяльності організмів. Вода як універсальний розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин є тим середовищем, у якому відбувається більшість хімічних реакцій, у тому числі й різноманітні фізіологічні та біохімічні процеси у живих організмах (перетравлювання їжі, всмоктування у кров поживних речовин та виведення з організму шкідливих продуктів обміну, тощо). Основні біологічні системи – плазма крові, лімфа, сеча, спинномозкова рідина – містять у розчиненому стані різні неорганічні та органічні речовини. Зокрема, плазма крові складається з води (90-92%) і сухої речовини (8-10%).

У середні клітини міститься основна частина води (70%) разом з катіонами Калію та фосфат-аніонами; у міжклітинній рідині разом з йонами Натрію, хлорид- і гідрогенкарбонат-йонами (23%); всередині кровоносних судин і в плазмі крові з макромолекулярними йонами білків (7%).

З віком в організмі людини вміст води змінюється: в ембріоні – 97%, у новонародженого – 77%, у зрілому віці – 50-60%. В організмі людини постійно відбувається обмін води і розчинних у ній речовин. Добова потреба у воді дорослої людини становить **прилижно** 2,5 л.

Велике значення для перебігу біологічних процесів відіграють властивості води: мала в'язкість, більша густина у рідкому, ніж у твердому стані, велика діелектрична проникність. Дана властивість лежить в основі розчинення у воді сполук з йонним та ковалентним полярним зв'язками, їх електролітичної дисоціації. Саме цей стан речовин зумовлює найбільшу швидкість перебігу біохімічних процесів, швидку міграцію йонів крізь

клітинні мембрани, миттєву передачу нервових імпульсів, тощо.

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

### 3.2. Розчини. Склад розчинів

*Розчини – це гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу, які складаються з двох або більше компонентів та продуктів їх взаємодії.*

*Компоненти розчину – це хімічні речовини, при змішуванні яких утворюється розчин та які можна виділити із нього у чистому вигляді. До компонентів розчину належать: розчинник і розчинена речовина (одна або кілька). Розчинник – це речовина, яка при розчиненні не змінює свого агрегатного стану, або входить до складу розчину у більшій кількості. Розчинена речовина – це молекули або йони, які рівномірно розподілені між молекулами розчинника.*

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

#### *Класифікація розчинів*

1. За агрегатним станом розчини класифікують:

- *газоподібні* – це системи, що мають характерний хаотичний рух молекул усіх компонентів, зі слабкою взаємодією між собою та відсутністю певної структури. Тому кожен компонент зберігає характерні для нього фізичні та хімічні властивості. Прикладом є повітря – це суміш газів, що не взаємодіють між собою (суміш  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  та ін.).

- *рідкі* – це розчини одержані розчиненням у рідині:

✓ *газів* (розчинення амоніаку, гідроген хлориду, кисню у воді);

✓ *твердих речовин* (розчинення натрій хлориду та цукру у воді, йоду в етанолі)

✓ *рідин* (розчинення етанолу у воді, бензину в ацетоні)

- *тверді* - утворюються при кристалізації рідких розплавів металів (сплави). Кристалічну гратку твердого розчину утворюють частинки усіх компонентів (атоми, йони, молекули), які розміщені неупорядковано й утримуються за рахунок міжатомної, міжйонної та міжмолекулярної взаємодії.

2. За вмістом розчиненої речовини розчини бувають:

*Розведені* – у яких масова частка розчиненої речовини не перевищує 30%.  
*Концентровані* – масова частка розчиненої речовини понад 30%.

3. За здатністю речовини розчинятись розрізняють

*Ненасичені розчини* – розчини, у яких розчинена речовина при даній температурі ще може розчинитися.

*Насичені розчини* – розчини, в яких речовина при даних температурі та тиску більше не розчиняється. Розчин, який знаходиться в динамічній рівновазі з розчиненою речовиною.

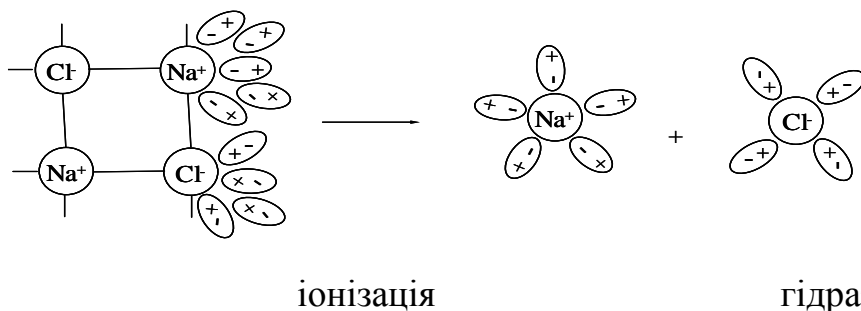
*Пересичені розчини* – розчини, в яких розчиненої речовини міститься більше, ніж в його насиченому розчині при тій же температурі.

### 3.3. Термодинаміка процесу розчинення

В області будови розчинів існує дві теорії: фізична й хімічна. Відповідно до фізичної теорії розчинник (вода) розглядався як індиферентне середовище, в якому рівномірно розподіляються молекули розчиненої речовини. При цьому ніякої взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною не відбувається, що характерно для ідеальних розчинів, які нескінченно розведені. Ця теорія відносила розчини до механічних сумішей.

У реальних розчинах між розчиненою речовиною й розчинником має місце взаємодія, про що свідчать теплові ефекти й зміни (звичайно, зменшення) об'єму. Це мало відображення в хімічній теорії (сольватній) розчинів, розробленої Д. І. Менделєєвим (1887 рік). Відповідно до цієї теорії у процесі розчинення істотну роль відіграють як хімічні процеси, пов'язані із взаємодією розчиненої речовини з розчинником, так і фізичні, пов'язані з дифузією й рівномірним розподілом однієї речовини в середовищі іншої. У результаті взаємодії розчинника з розчиненою речовиною утворюються нестійкі сполуки, які називаються *сольватами* (якщо розчинником є вода, то сполуки називають *гідратами*), що знаходяться у стані рівноваги. Розпад речовини на гідратовані йони пов'язаний з явищем іонізації (народженням йонів).

Розглянемо схему механізму розчинення твердих речовин на прикладі розчинення натрій хлориду у воді. Натрій хлорид молекула, яка утворена за допомогою йонного зв'язку. При розчиненні NaCl диполі води орієнтуються навколо молекул солі наступним чином: негативні полюси диполів води повертаються убік позитивного центру молекули NaCl, а позитивні полюси — убік негативного центра молекули й притягують їх до себе. За рахунок цього хімічний зв'язок слабшає між йонами в молекулі, а потім розривається — утворюються позитивно й негативно заряджені йони. З останніми молекули води вступають в йон-дипольну взаємодію, створюючи гідратовані йони (гідрати). Схему механізму розчинення можна представити так:



Таким чином, розчинення — це сукупність двох процесів: сольватації (гідратації) та йонізації.

З погляду термодинаміки процес розчинення твердих речовин у воді може бути представлений рівнянням:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta U_{\text{кр.р.}} + \Delta H_{\text{гідр.}},$$

де  $\Delta H_{\text{розч.}}$  — молярна ентальпія розчинення;  $\Delta U_{\text{кр.р.}}$  — енергія кристалічної решітки;  $\Delta H_{\text{гідр.}}$  — ентальпія гідратації.

Залежно від співвідношення величин  $\Delta U_{\text{кр.р.}}$  і  $\Delta H_{\text{гідр.}}$  процес розчинення може бути ендотермічним або екзотермічним. Руйнування структури розчиненої речовини, який супроводжується розривом хімічних зв'язків, вимагає витрат енергії. Утворення сольватованих (гідратованих) йонів супроводжується виділенням енергії. Загальний енергетичний ефект залежить від співвідношення виділеної й поглинутої енергії.

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

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

За рівнянням, якщо  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S > 0$  то  $\Delta G < 0$  і за будь якої температури процес відбувається самочинно.  $\Delta H$  — ентальпійний фактор,  $\Delta S$  — ентропійний фактор.

Кількісно розчинність визначається як маса речовини, що міститься у 100 г розчиннику за даної температури. Речовини за розчинністю у воді класифікують на:

- добре розчинні ( $k_s > 1$ ) - нітрати, цукор, спирт;
- малорозчинні ( $k_s = 0,1 - 1$ ) - гіпс, бензол, азот;
- нерозчинні ( $k_s < 0,1$ ) - більшість карбонатів, фосфатів, скло.

Розчинність речовин залежить від природи розчинника, природи розчиненої речовини, температури, тиску (для газів).



*Розчинність* — це самовільний процес, який відбувається за рахунок дифузії молекул або йонів із області з більшої концентрацією в область із меншою концентрацією, у результаті чого речовина рівномірно розподіляється у розчину.

Розчинність — двонаправлений процес: тверда речовина переходить у розчин, а розчинена речовина — у тверду фазу. Отже, одночасно відбувається й розчинення, і кристалізація. Ці процеси із часом протікають із однаковими швидкостями — настає динамічна рівновага. При цьому концентрація розчиненої речовини при незмінних умовах залишається постійною. Такий стан називається станом насичення, а розчин — насиченим.

Розчинність залежить від температури, зовнішнього тиску, природи речовини, що розчиняється, і розчинника.

### *3.3. Розчинність газів у рідинах та її залежність від різних факторів. Закони Генрі, Дальтона.*

Процес розчинення газу у воді, будучи самовільним, завжди екзотермічний. Для зміщення рівноваги у бік екзотермічного процесу відповідно до принципу Ле-Шательє температуру необхідно знизити.

На розчинність газів у рідині впливає тиск, тому що утворення розчину супроводжується значним зменшенням об'єму системи. Відповідно до цього розчинність газів у рідинах помітно зростає по мірі збільшення тиску. Кількісна залежність встановлена **законом У. Генрі (1803 р.)**:

*Маса газу, що розчинився при постійній температурі у даному об'ємі рідини, прямо пропорційна його парціальному тиску над розчином:*

$$m = K \cdot p,$$

де  $m$  – маса газу, який розчиняється в 1 л розчинника;

$p$  – тиск газу (або парціальний тиск у разі суміші газів);

$K$  – коефіцієнт, який характеризує природу компонентів розчину.

Чисельне значення коефіцієнту  $K$  відображає залежність розчинності від природи газу, розчинника й температури. Закон дійсний за умов відносно невеликого парціального тиску і у випадку розведених розчинів, тобто коли й газ, і розчин за властивостями наближаються до ідеального. Неполарні гази важко розчиняються у полярному розчиннику, зокрема у воді, і краще розчиняються у неполярних органічних розчинниках. Доведено, що розчинність газів залежить від температури, тиску, наявності електролітів у розчині.

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

$$p_{\text{заг}} = p_1 + p_2 + \dots + p_i$$

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

$$m_i = k_i p_i$$

де  $m_i$  – маса кожного розчиненого компонента газової суміші

$p_i$  – парціальний тиск кожного компонента газової суміші.

*Парціальним тиском ( $p$ )* називається частина загального тиску, що припадає на частку кожного газу в газовій суміші. Відповідно до *закону парціальних тисків Дальтона*, загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків. Із закону Генрі витікає, якщо підтримуючи постійну температуру, підвищити парціальний тиск, то буде відбуватися поглинання (абсорбція) газу доти, доки не буде отриманий розчин із більш високою концентрацією газу в рідині. Якщо над розчином пропускати газову суміш із більш низьким парціальним тиском, то буде відбуватися виділення частини газу з рідини доти, доки його концентрація в розчині не буде відповідати наявному більш низькому парціальному тиску газу. Кожній температурі характерна певна розчинність газу в даній рідині та певний її парціальний тиск цього газу над розчином, що відповідає умовам рівноваги газ — насичений розчин.

Знання законів Генрі й Дальтона дозволяє правильно аналізувати газообмін в організмі людини, який відбувається в основному в легенях. Парціальний тиск кисню й карбон діоксиду у вдихуваному повітрі становлять відповідно в середньому 212,2 і 0,3 ГПа. У видихуваному повітрі вміст кисню нижче ( $P_{O_2} = 162,5$  ГПа), а карбон діоксиду — вище ( $P_{CO_2} = 40,5$  ГПа) — це розходження й спричиняє газообмін у легенях, який полягає в наступному. У процесі подиху кисень зв'язується з гемоглобіном та у формі оксигемоглобіну доставляється з потоком крові до капілярів клітини, де відбувається його поглинання й використання для окиснювання низькомолекулярних продуктів. Одночасно утворюється карбон діоксид і з потоком крові направляється у легені, а там, дифундуючи через стінки альвеол, надходить до складу видихуваного повітря. Дифундування кисню у зазначеному напрямку можливо за рахунок того, що його парціальний тиск в альвеолярному повітрі (143,9 ГПа) вище, ніж його рівноважний парціальний тиск над венозною кров'ю (80-87 ГПа).

Перехід карбон діоксиду із венозної крові у газовий простір альвеол можливий завдяки тому, що його рівноважний парціальний тиск над венозною кров'ю (61 ГПа) вище, ніж парціальний тиск цього газу в альвеолярному повітрі (52,7 ГПа).

Закон Генрі дозволяє розкрити причини так званих декомпресійних захворювань, наприклад, у водолазів (кесонної хвороби), льотчиків та інших.

*Кесонна хвороба* — це патологія, яка пов'язана з порушенням вмісту розчинних газів у крові.

На великих глибинах, де зовнішній тиск зростає, збільшується розчинність газів у крові. За умов швидкого підйому із глибини тиск різко падає й розчинність газів різко зменшується. Вони виділяються у вигляді пухирців і закупорюють судини. Особливо важкі наслідки спостерігаються при закупорці судин мозку.

Розчинність газів у рідині залежить як від природи газу, так і від природи розчинника, підкоряючись емпіричному правилу «подібне розчиняється у подібному».

Розчинність газів у рідині відбувається внаслідок або ван-дер-ваальсової, або хімічної рівноваги. Перший випадок характеризується незначною розчинністю (наприклад, азот, кисень у воді), тому що молекули газу не мають полярності, а вода є диполем. Другий випадок характеризується високою розчинністю. З водою взаємодіють такі газоподібні речовини, як  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та ін. — ці молекули полярні. Продукт взаємодії зазначених речовин з водою є електролітом, який потім у воді піддається електролітичній дисоціації. Розчинність газів у розчинах електролітів менша, ніж у чистому розчиннику.

Відомий російський фармаколог Іван Михайлович Сеченов (1859 р.) встановив взаємозв'язок між розчинністю газу в чистій воді ( $S_0$ ) і в розчині електроліту ( $S$ ) й концентрацією речовини в електроліті ( $c$ ) *закон Сеченова*:

$$S = S_0 e^{-kc}$$

де  $e$  — основа натурального логарифму,  $K$  — константа, значення якої залежить від природи електроліту й розчиненого газу та температури.

Виходячи з математичного вираження закону Сеченова можна зробити висновок, що розчинність газів у водних розчинах електролітів тим менша у порівнянні з розчинністю в чистій воді, чим більша концентрація розчинених у ній солей.

Закон І.М. Сеченова дозволяє пояснити, чому розчинність  $\text{CO}_2$  і  $\text{O}_2$  у плазмі крові менша, ніж у воді. У плазмі крові міститься велика кількість компонентів, у тому числі й йонів солей, на гідратацію яких витрачається частина води плазми крові, тому об'єм води в плазмі, у якій можуть ще розчинитися зазначені гази, як би зменшується. Тому розчинність кисню й карбон діоксиду у плазмі крові менша, ніж у воді. Вміст компонентів у плазмі

крові у певних межах може змінюватися, що також впливає на розчинність у ньому  $O_2$  і  $CO_2$ .

### 3.4. Розчинність рідин та твердих речовин.

*Розчинність рідин у рідинах.* Залежно від взаємної розчинності рідини поділяють на:

- а) практично нерозчинні (бензин–вода);
- б) обмежено розчинні (ефір–вода) – розчинність залежить від температури та тиску;
- в) необмежено розчинні (етанол–вода).

*Під час розчинення однієї рідкої речовини в іншій мають місце такі особливості:*

- більшість неполярних рідин органічної природи необмежено змішується одна з одною, але вони практично не розчиняються у полярних розчинниках (подібне розчиняється у подібному),
- при змішуванні двох рідин об'єм змінюється дуже мало (на 1-4%), тому тиск не впливає на цей процес,
- змішування двох рідин найчастіше супроводжується ендотермічним ефектом, тому з підвищенням температури взаємна розчинність збільшується,
- розчинність багатьох рідин одна в одній значно зменшується у присутності солей і деяких інших речовин (ефект висолування).

Розчинення рідини в рідині залежить насамперед від природи розчинника й речовини, що розчиняється.

Так, необмежена розчинність спирту у воді пояснюється тим, що молекули спирту й води перебувають у вигляді асоціатів. При розчиненні відбувається руйнування асоціатів як спирту, так і води. У розчині, що утворюється, виникають нові асоціати, які складаються з молекул спирту й води.

Молекули, що містять велику кількість неполярних вуглеводневих угруповань, наприклад жирні кислоти, фенол і ін. не здатні «притягувати» до себе значну кількість молекул води й руйнувати її асоціати. За рахунок цього взаємна розчинність малополярних молекул, наприклад фенолу у воді обмежена, й відбувається розшарування розчиненої речовини і розчинника відповідно до їх питомої ваги. При цьому в шарі фенолу міститься небагато води, а в шарі води — деяка кількість фенолу, пропорційна їхній взаємній розчинності за даною температурою.

Малополярні, неполярні молекули розчиненої речовини добре розчиняються в розчинниках, молекули яких малополярнізовані або неполярні. Наприклад, жирні кислоти краще розчиняються в ефірі або бензені.

Якщо у систему, яка складається з двох взаємно не змішуваних рідин, ввести третю речовину, яка буде розчинятися в обох рідинах (розчинність

рідин різна), то з часом ця речовина розподілиться між двома розчинами системи так, що її співвідношення рівноважних концентрацій в обох рідинах буде величиною сталою.

$$K_{\text{розподілу}} = C_{\text{розч.рід.}} / C_{\text{розч-ка}},$$

де  $C_{\text{розч.рід.}}$  — концентрація розчинної рідини, що у шарі (моль/л);

$C_{\text{розч-ка.}}$  — концентрація розчинника в шарі (моль/л).

У розведених багатокомпонентних розчинах розподіл кожної розчиненої речовини між двома фазами визначається індивідуальним коефіцієнтом розподілу, величина якого не залежить від наявності інших речовин. Це *закон розподілу Нернста*.

Закон розподілу дійсний у біологічних об'єктах за умов проникнення речовин через клітинні мембрани:

- шляхом розчинення у ліпідному шарі мембрани;
- через пори мембрани.

За першим механізмом йде проникнення водонерозчинних неполярних

сполук — ліпідів, жирних кислот та ін. Ці речовини добре розчинні у подібному собі неполярному середовищі — ліпідах – і погано розчинні у водному середовищі. Їхнє нагромадження в ліпідному шарі мембрани підкоряється закону розподілу. Розчинення рідин одна в одній звичайно супроводжується поглинанням енергії, тому найчастіше з підвищенням температури взаємна розчинність зростає.

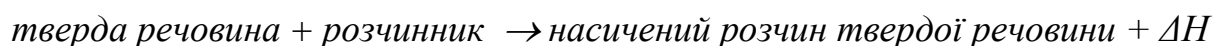
На основі закону розподілу можна пояснити проникнення речовин крізь клітинні мембрани. Так, водонерозчинні неполярні речовини (жирні кислоти, жири, холестерин тощо) проникають у клітину шляхом розчинення у ліпідному шарі мембрани. Вони важко розчиняються у водному середовищі і їх нагромадження у ліпідному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

*Під час розчинення твердої речовини в рідині мають місце такі особливості:*

- розчинність твердих речовин у рідині визначається природою розчинника і речовини, що розчиняється. Полярні розчинники добре розчиняють тверді полярні речовини і погано – неполярні,

- розчинення більшості твердих тіл супроводжується охолодженням системи, тому з підвищенням температури розчинність збільшується.

Розчинність твердих речовин істотно залежить від температури. У стані насичення (динамічній рівновазі) процес розчинення твердої речовини у воді можна представити наступним рівнянням:



До цієї рівноважної системи застосуємо принцип Ле–Шательє, відповідно до якого за умов підвищення температури рівновага зміщується убік ендотермічної реакції, тобто убік утворення насиченого розчину. Розчинність твердих речовин не залежить від тиску, оскільки об'єм системи при розчиненні змінюється незначно. Відповідно до принципу Ле–Шательє, якщо об'єми вихідних речовин дорівнюють об'ємам продуктів реакції, то зміна тиску не впливає на рівновагу системи.

Розчинність твердих речовин також підкоряється правилу «подібне розчиняється у подібному». Для процесів розчинення багатьох твердих речовин велике значення має полярність молекул. Всі молекули, утворені йонним зв'язком (KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і ін.), є полярними (диполями). Полярними є також молекули, що утворені неметалами з різною електронегативністю й що мають асиметричну будову. При цьому слід зазначити, що полярність молекул, утворених ковалентним зв'язком, виражена у порівнянні з йонними зв'язками менше. Для оцінки ступеня полярності молекул використовують величину діелектричної проникності. Чим полярність молекул більша, тим менша енергія витрачається на руйнування структури розчиненої речовини, й тим розчинність більша.

Розчинність залежить від природи розчинника: чим вище діелектрична проникність рідин, тим кращим розчинником вона є. Наприклад, сеча, біла речовина мозку, кров мають діелектричну проникність більшу, ніж вода. Отже, біологічні рідини й тканини є гарними розчинниками для біологічно активних сполук, молекули яких полярні.

Здатність твердих речовин розчинятися залежить від полярності їхніх власних молекул. Гарна розчинність, наприклад, у глюкози, що не утворює йонів, обумовлена наявністю в її молекулах великої кількості полярних спиртових груп.

### 3.5. Величини, що характеризують кількісний склад розчинів.

*Масова частка (W)* – це відношення маси компонента (розчиненої речовини) до загальної маси системи (розчину, суміші). Це безрозмірна величина, що виражається частками одиниці, відсотками (частки сотні) тощо.

$$W (\text{розч.реч}) = \frac{m(\text{розч.реч})}{m(\text{розчину})} \times 100\%$$

*Мольна частка ( $\chi$ )* – це відношення кількості розчиненої речовини ( $\nu$  речовини) до загальної кількості розчину ( $\nu$  розчину). Вона має таку ж розмірність, як і масова частка (%).

$$\chi_B = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B + \dots \nu_i} \times 100\%$$

Об'ємна частка розчиненої речовини ( $\varphi$ ) – це відношення об'єму розчиненої речовини до суми об'ємів усіх компонентів розчину.

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B + \dots V_i}$$

Молярна концентрація речовини, що позначається  $C$ , – це відношення кількості розчиненої речовини ( $\nu$ ) до об'єму розчину ( $V$ ). Молярна концентрація виражається в моль/л.

$$C = \frac{\nu(\text{розч.реч.})}{V(\text{розчину})} \quad \nu_{\text{розч.реч.}} = \frac{m}{M \cdot V(p - ну)},$$

де  $\nu$  – кількість розчиненої речовини, моль;  $m$  – маса розчиненої речовини, г;  $V$  – об'єм розчину, л;  $M$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Деци (д) -  $10^{-1}$ , санти (с) -  $10^{-2}$ , мілі (м) -  $10^{-3}$ , мікро (мк)  $10^{-6}$ .

Молярна концентрація еквівалента (нормальність) розчину, що позначається як  $C_{\text{екв}}$ , – це відношення кількості речовини еквівалента  $\nu_{\text{екв}}$  до об'єму розчину.

Молярна концентрація еквівалента виражається в моль/л.

$$C_{\text{екв}} = \frac{\nu_{\text{екв}}}{V} = \frac{m \cdot 1000}{M(\text{екв}) \cdot V(p - ну)},$$

де  $\nu_{\text{екв}}$  – кількість речовини еквівалента, моль,

$V$  – об'єм розчину, л.

$$\nu_{\text{екв}} = \frac{m}{M_{\text{екв}}};$$

$m$  – маса розчиненої речовини, г;

$M_{\text{екв}}$  - молярна маса еквівалента розчиненої речовини, г/моль.

При цьому під реальною часткою розуміють молекули, йони, вільні радикали й ін.

Одиницею хімічного еквівалента є моль.

Молярна маса еквівалента розчиненої речовини

$$M(e) = M(x) \times f(x),$$

де  $f(x)$  — фактор еквівалентності.

*Еквівалент* – це така частина речовини (реальна або умовна), яка в реакції еквівалентна (відповідає) одному молю атомів Гідрогену (катіонів), або в окисно-відновних реакціях – одному електрону.

*Фактор еквівалентності* — число, що позначає яка частка реальної частини речовини  $x$  еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в даній окисно-відновній реакції.

При нейтралізації (кисотно-основної реакції):

$$f_{e(k-m)} = 1/ n(\text{H}^+)$$

де  $n(\text{H}^+)$  — кількість йонів Гідрогену в кислоті;

$f_e$  — фактор еквівалентності кислоти.

Наприклад,

$$f_e(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}.$$

де  $f_{e(\text{осн})}$  — фактор еквівалентності основи,  $n(\text{OH}^-)$  — кількість гідроксильних груп основи.

$$f_{e(\text{осн.})} = 1/ n(\text{OH}^-)$$

Наприклад,

$$f_e(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} = 1.$$

де  $f_{e(\text{солі})}$  — фактор еквівалентності солі,  $B_{\text{Me}}$  — валентність металу,  $n_{\text{ат. Me}}$  — кількість атомів металу.

$$f_{e(\text{солі.})} = 1/ B_{\text{Me}} \cdot n_{\text{ат. Me}},$$

Наприклад,

$$f_e(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{3} \cdot 2 = \frac{1}{6}$$

$f_{\text{екв}}$  - фактор еквівалентності.

*Молярна концентрація* речовини, що позначається  $C_m$  є відношенням кількості речовини до маси розчинника.

$$C_m = \frac{V_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчинника}}},$$

де  $v$  – кількість речовини, моль,  $m$  – маса розчинника, кг.

*Титр (Т)* означає масу розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину. Масу частіше виражають у грамах (г).



$$T(\text{реч.}) = \frac{m(\text{розч. речовини})}{V(\text{розчину})}$$

### **Питання для самоконтролю:**

1. Розчини в життєдіяльності.
2. Ентальпійний та ентропійний фактори розчинення та їх зв'язок з механізмом розчинення.
3. Розчинність газів у рідинах та її залежність від різних факторів. Закони Генрі та Дальтона.
4. Вплив електролітів на розчинність газів (закон Сеченова). Розчинність газів у крові. Кесонна хвороба.
5. Розчинність рідин та твердих речовин. Розподіл речовин між двома рідинами, що не змішуються. Закон розподілу Нернста, його значення в явищі проникності біологічних мембран.
6. Приготування розчинів заданого складу.

## **4. КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА В ОРГАНІЗМІ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК БІОЛОГІЧНИХ РІДИН.**

### **4.1. Розчини електролітів**

Відомо, що розчинам притаманні деякі якості, які ми, зазвичай, не спостерігаємо окремо ні в одного з компонентів представлених у розчині, взятих в індивідуальному вигляді. Наприклад, водний розчин NaCl добре проводить електричний струм, тоді як ні чиста вода, ні суха сіль електропровідності не мають. У зв'язку з цим всі розчинні речовини прийнято ділити на два типи:

1) речовини, розчини яких мають електропровідність (проводять електричний струм), називаються *електролітами*;

2) речовини, розчини яких не мають електропровідності (не проводять електричний струм), називаються *неелектролітами*.

До неелектролітів відносяться оксиди, гази, більшість органічних сполук (вуглеводні, спирти, альдегіди, кетони та ін.).

До електролітів належать більшість неорганічні і деякі органічні кислоти, основи та їх солі.

Ідея розпаду деяких речовин на йони була вперше висловлена С. Арреніусом, який у 1887 році запропонував теорію *електролітичної дисоціації*. Він розглядав розчин електроліту як механічну суміш з йонів і молекул розчинника.

Д. І. Менделєєв вперше запропонував гідратну теорію, згідно з якою молекули речовини при розчиненні взаємодіють з молекулами розчинника, утворюючи неміцні асоціати – *сольвати (гідрати)*. При розчиненні багатьох речовин їх молекули або йони зв'язуються з молекулами розчинника, утворюючи сполуки, що називаються *сольватами* (від латинського *solvere* -

розчиняти). Цей процес називається *сольватацією*. Коли розчинником є вода, такі сполуки називаються *гідратами*, а самий процес їх утворення - *гідратацією*.

Для електролітів характерна наявність йонного зв'язку (NaCl, KOH, Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) або сильнополярного ковалентного зв'язку (HCl, HNO<sub>3</sub>). Наявність йонів у розчинах електролітів пояснюється процесом електролітичної дисоціації.

*Електролітична дисоціація - процес розпаду (речовини на йони, що відбувається внаслідок електростатичної взаємодії його з полярними молекулами розчинника.*

#### *Основні положення теорії електролітичної дисоціації*

1. Електроліти при розчиненні або розплавленні розпадаються на йони.
2. У розчині електролітів сольватовані (гідратовані) йони рухаються хаотично. При пропусканні через розчин електричного струму катіони рухаються до катоду (-), а аніони – до аноду (+).
3. Дисоціація (йонізація) - процес оборотний.

Якщо електролітами є йонні сполуки, то катіони й аніони існують у кристалі ще до його розчинення. Тоді при розчиненні такого кристалу в полярному розчиннику, наприклад, воді, протікають наступні процеси. Розчинник при взаємодії з йонами, послаблює їх взаємне притягання, що призводить до руйнування кристалічної решітки, яке супроводжується переходом йонів у розчин та їх гідратацією. Енергія, яка виділяється при гідратації, компенсує енергію витрачену на руйнування кристалічної решітки:

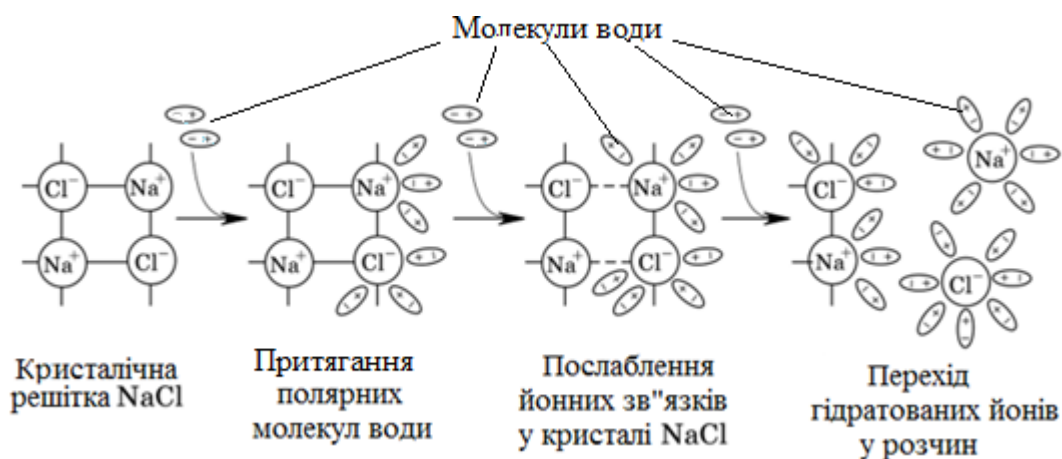


Рис. 4.1. Механізм утворення йонів при розчиненні у воді електроліту NaCl

У разі сильнополярного ковалентного зв'язку (наприклад, молекула HCl) під впливом води спочатку відбувається йонізація зв'язку, а потім дисоціація молекули на йони, що гідратуються молекулами води:

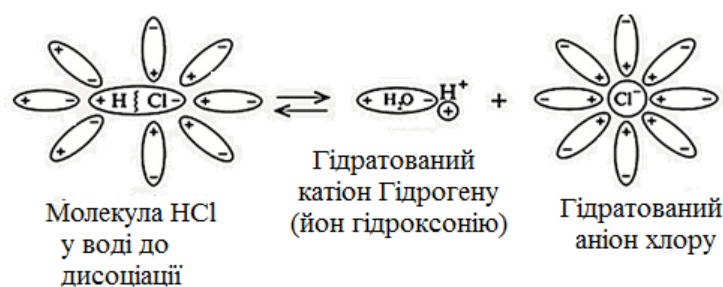


Рис.4.2 – Механізм утворення йонів з полярної молекули HCl під впливом полярних молекул води.

Таким чином, причинами електролітичної дисоціації є: а) процеси сольватації як молекул, так і йонів, у результаті чого виділяється енергія, яка необхідна для розриву зв'язку між йонами; б) висока діелектрична постійна розчинника, послаблює взаємодію йонів; в) збільшення ентропії (хаосу) системи за рахунок процесу дисоціації сполуки.

Електролітична дисоціація у розчині протікає самовільно, так як це – *екзергонічний процес* – процес що супроводжуються виділенням енергії ( $\Delta G < 0$ ).

Для кількісної характеристики процесу електролітичної дисоціації вводять поняття *ступінь електролітичної дисоціації* ( $\alpha$ ).

*Ступенем електролітичної дисоціації називається відношення кількості електроліту, який розпався на йони ( $n$ ), до загальної кількості розчиненого електроліту ( $N$ ).*

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{або} \quad \alpha = n/N \cdot 100\%$$

Значення  $\alpha$  в розчинах може змінюватися в певних межах:  $0 < \alpha < 1$  або ( $0 < \alpha < 100\%$ ).

На ступінь електролітичної дисоціації впливають такі чинники:

1. *Полярність і поляризованість* хімічного зв'язку в сполуці. Збільшення полярності хімічного зв'язку (порівняйте  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{HNO}_3$ ) та особливо здатності її поляризуватись (порівняйте  $\text{HF}$  і  $\text{HI}$ ) сприяє зростанню ступеня електролітичної дисоціації.

2. *Властивості середовища.* Ступінь дисоціації залежить від діелектричної проникності середовища ( $\epsilon$ ). Середовище з великим значенням діелектричної проникності, з одного боку, послаблює зв'язок між йонами, а з іншого – ускладнює їх асоціацію, екрануючи заряди йонів, тому ступінь електролітичної дисоціації зростає зі збільшенням  $\epsilon$ . Всі біологічні середовища в основному містять воду, а це сприяє дисоціації в них електролітів.

Середовище	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	Кров	Біла речовина мозку
$\epsilon$	2,0	27,8	78,5	85,0	90,0

3. *Концентрація розчину.* Ступінь електролітичної дисоціації зростає зі зменшенням концентрації розчину, тому що це сприяє дисоціації електроліту і утруднює процес асоціації його йонів.

4. *Температура.* Процес електролітичної дисоціації зазвичай ендотермічний, тому ступінь дисоціації збільшується із підвищенням температури розчину.

Всі електроліти за значенням  $\alpha$  прийнято ділити на *сильні і слабкі*. *Сильними електролітами* ( $\alpha > 0,7$ ) є сильні кислоти, луги і більшість солей (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KOH, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, NaCl, KNO<sub>3</sub> та ін.).

До слабких електролітів ( $\alpha < 0,1$ ) відносяться слабкі кислоти і слабкі основи (CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, HF, HNO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>OH). Дуже слабким електролітом є вода.

*Слабкі електроліти* у розчинах дисоціюють неповністю.



Відповідно до теорії електролітичної дисоціації основними характеристиками слабого електроліту є *ступінь його дисоціації  $\alpha$  і константа дисоціації (іонізації)  $K_{\text{дис}}$* .

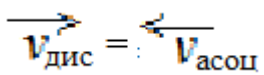
Застосовуємо закон діючих мас при встановленні рівноваги між процесами дисоціації і асоціації, тобто коли швидкості прямої і зворотної реакції рівні. У цьому випадку константа хімічної рівноваги буде відповідати дисоціації слабого електроліту і називатися *константою дисоціації ( $K_{\text{д}}$ )*:

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

Бачимо, у формулі в чисельнику дробу стоять концентрації йонів – продуктів дисоціації, а в знаменнику – концентрація недисоційованих молекул.

*Константа дисоціації* залежить тільки від природи розчинника, електроліту і температури, але не залежить від концентрації.

Тому, для характеристики слабого електроліту зручніше користуватися константою дисоціації. Чим більше  $K_{\text{дис}}$  тим краще даний електроліт розпадається на йони, тим сильніше цей електроліт. Електролітична дисоціація слабких електролітів – процес оборотний у зв'язку з тим, що в їх розчинах одночасно є і недисоційовані молекули та йони. Отже, в розчинах слабких електролітів завжди має місце хімічна рівновага, що виражається у рівності швидкостей реакції дисоціації та асоціації



Між  $K_{\text{дис}}$  та  $\alpha$  існує взаємозв'язок. Якщо позначити концентрацію електроліту, що розпадається на два йони, через  $C$ , а ступінь його дисоціації у даному розчині через  $\alpha$ , то концентрація кожного з іонів буде  $C \cdot \alpha$ , а концентрація недисоційованих молекул  $C(1-\alpha)$ . Тоді рівняння константи дисоціації набирає вигляду:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Це рівняння є математичним виразом закону розведення Оствальда. Для слабких електролітів з  $\alpha < 1\%$ , це рівняння спрощується:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C$$

До електролітів середньої сили відносяться, наприклад, фосфатна, оксалатна, лимонна кислоти, а також слабкі електроліти у сильно розбавлених розчинах або досить сильні електроліти, але в концентрованих розчинах.

Водні розчини неелектролітів та електролітів є ліофільними, точніше, гідрофільними системами, так як між речовиною, що розчиняється і розчинником є спорідненість і сильна взаємодія за рахунок електростатичних сил, які діють між полярними молекулами або йонами речовини і полярними молекулами води. При цьому, чим сильніше ця взаємодія, тим воно ефективніше. У разі неелектролітів за рахунок гідратації відбувається тільки розчинення речовини, а в розчинах слабких електролітів має місце ще і частковий розпад молекул розчиненої речовини на йони. Сильні електроліти при розчиненні повністю розпадаються на йони. Отже, гідрофільність системи речовина – вода зростає в ряду:

неелектроліти  $\rightarrow$  слабкі електроліти  $\rightarrow$  сильні електроліти

Внаслідок збільшення гідрофільності системи в цьому ряду підвищується її ентропія, що сприяє процесу електролітичної дисоціації.

Рідкі біологічні середовища містять сильні електроліти (NaCl, KCl,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), слабкі електроліти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , жирні кислоти, окси-і амінокислоти, аніони солей  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{HCO}_3$ ), а також високомолекулярні сполуки – білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, що містять функціональні групи, схильні до йонізації, і тому їх називають *поліелектролітами*. Більшість природних поліелектролітів є слабкими електролітами.

*Сильні електроліти* мають ряд особливостей, які були узагальнені (Дебай і Хюккель, 1923) у *теорії сильних електролітів*.

Експериментальні дослідження показали що при збільшенні концентрації сильних електролітів реальна кількість йонів менша, ніж теоретично розрахована, незважаючи на те, що ступінь дисоціації дорівнює 1. Згідно теорії сильних електролітів однією з причин цього явища є взаємодія між окремими йонами, що приводить до утворення так званих "йонних пар".

Для вираження реальної концентрації йонів у розчині введено поняття *ефективної концентрації (активності)*:

$$a = f \cdot C,$$

де  $f$  – коефіцієнт активності,  $C$  – розрахована концентрація.

*Коефіцієнт активності* залежить не лише від концентрації певного електроліту, але й від температури і присутності інших електролітів, вплив яких відображений через йонну силу розчину.

Коефіцієнт активності даного електроліту однаковий у всіх розведених розчинах, які мають однакову йонну силу  $\mu$ . Йонна сила розчину

( $\mu$ ) виражається півсумою добутків концентрацій усіх йонів, які містяться в розчині, на квадрат їхнього заряду

$$\mu = 1/2 \sum C z^2$$

C—концентрації, моль/л; z—заряди відповідних іонів. Ефект цієї взаємодії залежить від радіуса йонної атмосфери та від йонної сили розчину  $\mu$ ,

Зв'язок між коефіцієнтом активності і йонною силою відображений у формулі Дебая-Хюккеля:

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

Йонна сила є важливою характеристикою розчинів електролітів, які використовуються як кровозамінники; їх йонна сила має дорівнювати йонній силі плазми крові, тобто 0,15 моль/дм<sup>3</sup>. У біохімічних дослідженнях, змінюючи йонну силу розчинів, збільшують або зменшують розчинність білків та амінокислот, при їх розділенні на фракції.

#### *Водно-електролітний баланс.*

Вода є складовою частиною всіх клітин і тканин в організмі і знаходиться у вигляді сольових розчинів. Позбавлення організму води і мінеральних солей викликає важкі порушення і смерть. Повне голодування, але при прийомі води, переноситься людиною протягом 40-45 діб, без води – лише 6-7 діб.

Вода є найважливішим неорганічним компонентом організму людини, що забезпечує зв'язок внутрішнього та зовнішнього середовища та транспортування речовин між клітинами та органами. Являючи собою розчинник органічних та неорганічних речовин, вона є основним середовищем розгортання метаболічних процесів та входить до складу різноманітних систем органічних речовин. За її участю формуються такі структури як клітинні мембрани, транспортні часточки крові, макромолекулярні та надмолекулярні утворення. У процесі обміну речовин і окислення водню, відокремленого від субстрату, утворюється ендогенна «вода окислення», причому її кількість залежить від виду субстратів, що розпалися, та рівня обміну речовин. Підвищення катаболізму і енергетичного обміну призводить до значного збільшення ендогенної води. Однак, ендогенної води у людини недостатньо для забезпечення водного середовища метаболічних процесів, особливо виведення в розчиненому вигляді продуктів метаболізму.

Через воду органи живого тіла отримують сигнали про стан один одного, про те, як треба функціонувати.

Розрізняють вільну (мобільну) воду, яка є розчинником органічних і неорганічних сполук і міститься у внутрішньо- та позаклітинних рідинах; зв'язану (гідратаційну) воду, що входить до складу колоїдів і зумовлює їх набухання; внутрішньомолекулярну, структурну (конституційну) воду, яка входить до складу молекул білків, вуглеводів, жирів і вивільнюється при їх окисненні.

Вся вода організму утворює два простори: внутрішньоклітинна рідина (2/3 загальної води, відносний об'єм з віком збільшується) і позаклітинна рідина (1/3 загальної води, відносний об'єм з віком зменшується), які розділені плазматичними мембранами клітин.

Розподіл води у клітинному і позаклітинному просторах пов'язаний з віком (у грудних дітей об'єм позаклітинної рідини значно більший), характером тканини (у м'язах позаклітинна рідина складає 15-20 %, у сполучній тканині – до 90 %).

#### 4.2. Дисоціація води. Йонний добуток води.

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, але все ж має деяку електропровідність, яка пояснюється дисоціацією води.

Водні розчини можуть бути нейтральними, кислими або лужними. У кислих розчинах міститься надлишок йонів  $H^+$ , а в лужних - надлишок йонів  $OH^-$ .

У чистій воді концентрації йонів гідрогену і гідроксид-йонів рівні:

$$[H^+] = [OH^-]$$

Вимірювання електропровідності чистої води показали, що при 22°C ступінь її іонізації  $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ . Так як в 1 літрі води міститься (M – молекулярна маса):

$$1000/M(H_2O) = 1000/18 = 55,55 \text{ моль,}$$

тоді концентрація йонів буде дорівнювати:

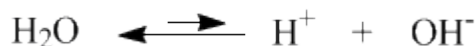
$$[H^+] = [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,54 = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

Концентрації цих йонів у водних розчинах пов'язані простою залежністю:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w.$$

При даній температурі величина  $K_w$  є постійною і називається *йонним добутком води*. Сталість величини  $K_w$  дозволяє стверджувати, що при збільшенні у розчині концентрації іонів водню  $H^+$  (розчинення кислоти) відбувається зменшення концентрації гідроксид-йонів  $OH^-$ , і навпаки.

Низька концентрація йонів  $H^+$  і  $OH^-$  у нейтральному розчині досить зрозуміла – адже ці йони охоче реагують один з одним, а в результаті утворюється міцна, малодисоційована сполука  $H_2O$ . Тобто, у нейтральному розчині присутні тільки йони  $H^+$  і  $OH^-$ , які утворилися із води у результаті її оборотної дисоціації:



У нейтральних розчинах кількість цих йонів завжди однакова і при цьому надзвичайно мала – по  $10^{-7}$  моль/л кожного йону.

Якщо  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л, то середовище розчину нейтральне;

якщо  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л, то середовище розчину кисле;

якщо  $[OH^-] > 10^{-7}$  моль/л, середовище розчину лужне.

#### 4.3. Водневий показник рН.

Вести розрахунки, користуючись значеннями  $[H^+]$  і  $[OH^-]$  і від'ємними значеннями ступенів не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена (1909р.) почали використовувати водневий показник рН(“пе-аш”) – від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів Гідрогену:

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

де  $[H^+]$  — концентрація йонів Гідрогену, моль/л.

Наприклад,

при  $[H^+] = 10^{-2}$  моль/л, тоді рН = 2,0 – реакція середовища кисла;

при  $[H^+] = 10^{-9}$  моль/л, тоді рН = 9,0 – реакція середовища лужна;

при  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л, тоді рН = 7,0 – реакція середовища нейтральна.

Тобто,

у нейтральному середовищі  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  та рН = 7;

у кислих розчинах рН < 7;

у лужних – рН > 7.

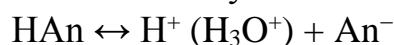
Значення рН для різних рідин людського організму в нормі  
(Фізіологічне коливання рН – в межах 0,05 - 0,07).

Рідини організму людини	Оптимальне значення рН	Можливі коливання
Слина	6,75	5,6 - 7,9
Жовч	6,80	5,6 - 8,0
Плазма крові	7,40	7,36 - 7,44
Шлунковий сік	1,65	0,8 - 2,5
Сеча	5,80	5,0 - 6,5
Сік відділу товстого кишківнику	6,10	-
Сік тонкого кишківнику	6,51	5,7 - 7,07
Піт	7,40	7,20 – 7,80
Спинно-мозкова рідина	7,60	7,35 – 7,80
Сльозова рідина	7,70	7,6 – 7,8
Сік підшлункової залози	8,80	8,6 – 9,0

Сталість рН біологічних рідин називається *кислотно-основним гомеостазом*. Система, що підтримує протолітичний гомеостаз, включає в себе фізіологічні механізми (легеневу та ниркову компенсації) і фізико-хімічні: буферну дію, йонний обмін.

В йонній теорії С. Арреніуса поняття «кислота» і «основа» тісно пов'язані з процесом електrolітичної дисоціації:

*Кислоти* – це електrolіти, які дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену та аніонів кислотного залишку:

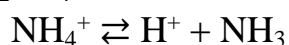


*Основи* – це електrolіти, які в процесі дисоціації утворюють гідроксид-йони та катіони металу (амонію):

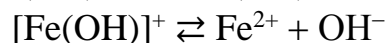
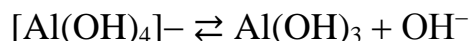




Відповідно до йонної теорії кислотами можуть бути як нейтральні молекули, так і йони, наприклад:

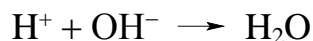


Подібні приклади можна привести і для основ:



До амфолітів відносять гідроксиди цинку, алюмінію, хрому і деякі інші, а також амінокислоти, білки, нуклеїнові кислоти.

У цілому, кислотно-основна взаємодія у розчині зводиться до реакції нейтралізації:



Тобто кислотно-основні властивості речовин за йонною теорією Арреніуса пояснюються наявністю в розчині гідроген- чи гідроксид-йонів.

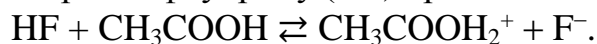
Але, ряд експериментальних даних показує обмеженість йонної теорії. Так, амоніак, органічні аміни, оксиди металів типу  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , аніони слабких кислот і под. у відсутності води проявляють властивості типових основ, хоча не мають у своєму складі гідроксид-йонів.

З іншого боку, чимало оксидів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  і под.), нітратів, галогенангідридів кислот, які не мають у своєму складі йонів Гідрогену, навіть у відсутності води проявляють кислотні властивості, тобто нейтралізують основи.

Відмітимо, що поведінка електроліту у водному розчині та у неводному середовищі може бути протилежною. Так,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у воді є слабкою кислотою:



а в середовищі рідкого Гідроген флуориду ( $\text{HF}$ ) проявляє властивості основи:

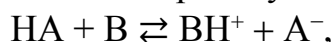


Протолітична теорія, авторами якої є І. Бренстед та Т. Лоурі трактує кислотно-основні властивості речовин за відношенням до протону.

За теорією І. Бренстеда і Т. Лоурі кислота і основа становлять спряжену пару і зв'язані рівновагою:



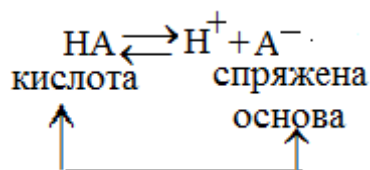
Оскільки реакція переносу протону (так звана, *протолітична реакція*) оборотна, причому у зворотному процесі теж передається протон, тобто продукти реакції є один по відношенню до іншого кислотою й основою. Це можна записати у вигляді рівноважного процесу:



де  $\text{HA}$  – кислота,  $\text{B}$  – основа,  $\text{BH}^+$  – кислота, спряжена з основою  $\text{B}$ ,  $\text{A}^-$  – основа, сопряжена з кислотою  $\text{HA}$ .

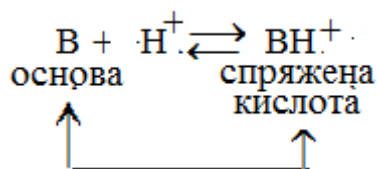
Основні положення протолітичної теорії кислот і основ Бренстеда-Лоурі

Кислоти (HA) – це речовини, молекули або йони яких можуть відщеплювати протони (донори протонів).



Чим легше молекула або йон віддають протон, тим сильнішими кислотними властивостями вони мають. Сила кислот зменшується в ряду:  $\text{H}^+ > \text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HCN}$

Основа (B) – це речовини, молекули або йони яких здатні приєднувати протони (акцептори протонів). Процес приєднання протону можна описати схемою:



Чим легше молекула або йон приєднують протон, тим сильніші основні властивості вони мають. Сила основ зменшується у ряду:  $\text{OH}^- > \text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{Ca(OH)}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Амфоліти - молекули або йони, здатні віддавати протон тим сполукам, у яких спорідненість до протону вище, і приєднувати протон, віднімаючи його у сполук з меншою до протону спорідненістю.

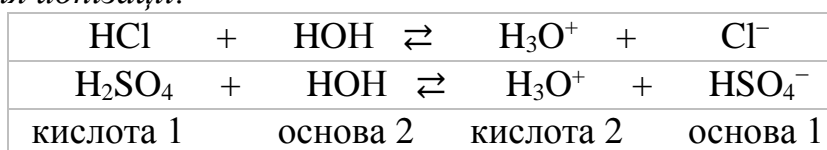
На відміну від уявлень Арреніуса, в теорії Бренстеда і Лоурі реакції кислот з основами не приводять до взаємної нейтралізації, а супроводжуються утворенням нових кислот і основ.

Необхідно також відзначити, що протолітична теорія розглядає поняття «кислота» і «основа» не як властивість, а як функцію, що виконує дана сполука у протолітичній реакції. Одна й та ж сполука може в одних умовах реагувати як кислота, а в інших - як основа. Так, у водному розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$  проявляє властивості кислоти, а в середовищі 100% сульфатної кислоти – основи.

#### 4.4. Типи протолітичних реакцій.

Протолітичні реакції супроводжуються переносом протону.

1. Реакція йонізації:



2. Реакція нейтралізації:

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$						
$HCO_3^-$	+	$OH^-$	$\rightleftharpoons$	$CO_3^{2-}$	+	$H_2O$
кислота 1		основа 2		кислота 2		основа 1

3. Реакція гідролізу:

$CH_3COO^-$	+	$HOH$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COOH$	+	$OH^-$
основа 1		кислота 2		кислота 1		основа 2

### **Гідроліз солей**

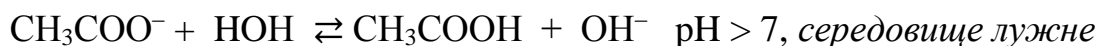
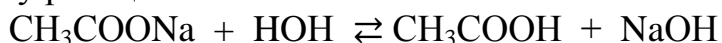
При розчиненні деяких сухих солей у воді (нейтральне середовище) відбувається зміна кислотності середовища, тому що солі розкладаються водою на відповідну кислоту і основу. Залежно від того, який електроліт сильніше, така і буде кислотність середовища.

*Процес розкладання солі при розчиненні її у воді зі зміною кислотності середовища (pH) називається гідроліз солей.*

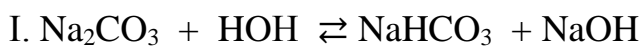
Гідроліз характерний для етерів (простих ефірів) та естерів (складних ефірів), солей мінеральних і органічних кислот, білків, ліпідів, вуглеводів, нуклеїнових кислот й інших біологічно активних речовин. Саме цим визначається важлива роль гідролізу в біохімічних реакціях, що відбуваються в живих організмах.

Всі солі за їх походженням поділяють на *чотири групи*, які по-різному взаємодіють з водою:

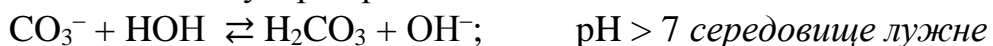
1. Солі, утворені сильною основою (лугом) і сильною кислотою, гідролізу не зазнають,  $pH = 7$ , *нейтральне середовище*
2. Солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою (лугом), підлягають гідролізу,  $pH > 7$ . Гідролізуються за *аніоном* і надають розчину лужну реакцію:



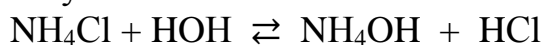
Солі багатоосновних кислот гідролізуються ступінчато, при цьому утворюються спочатку кислі солі, а потім середні:



Скорочене йонно-молекулярне рівняння:

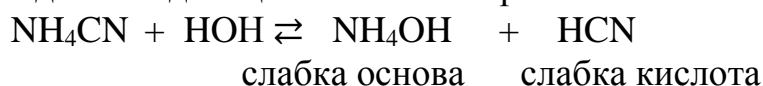


3. Солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою, підлягають гідролізу,  $pH < 7$ . Гідролізуються за *катионом*:



4. Солі утворені слабкою основою і слабкою кислотою, підлягають гідролізу,  $pH \sim 7$ . Гідролізуються за катионом та аніоном, реакція середовища визначається порівнянням *Kd* слабких електролітів,

переваги має  $K_d$  з більшим значенням, але близьке до нейтрального. Утворюються дві малодисоційованих електроліти:



$K_d$  у цих сполуках приблизно однакова, тому і  $\text{pH} \sim 7$ , середовище нейтральне

Явище гідролізу слід враховувати при виконанні аналітичних (якісних) реакцій. Наприклад, при осадженні катіонів третьої групи ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) амоній карбонатом  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  додають амоній гідроксид, щоб зупинити процесу гідролізу. Реакція гідролізу використовується також для відокремлення йонів Алюмінію від Цинку, Хрому від Алюмінію тощо.

Для кількісної оцінки оборотного процесу гідролізу солей використовують величини *ступінь гідролізу* та *константа гідролізу*.

**Ступінь гідролізу ( $\alpha_2$ )** – це відношення концентрації гідролізованої ( $C_{\text{гідр}}$ ) солі до її загальної ( $C_{\text{заг}}$ ) концентрації або відношення числа молекул, які піддалися гідролізу ( $n_{\text{гідр}}$ ), до загального числа молекул солі у розчині ( $n_{\text{заг}}$ ):

$$\alpha_{\text{гідр}} = C_{\text{гідр}} / C_{\text{заг}} \text{ або } n_{\text{гідр}} / n_{\text{заг}}$$

Тобто, ступінь гідролізу показує яка частина молекул розчиненої солі піддається гідролізу. Він може набувати значень від 0 до 1.

На ступінь гідролізу впливають:

1. *Природа солі.* Чим слабша кислота або основа утворюють дану сіль, тим менша константа їх дисоціації, тим більша  $\alpha_{\text{гідр}}$ .
2. *Концентрація солі.* Ступінь гідролізу солі, збільшується з розведенням розчину і досягає максимального значення при граничному розведенні, згідно з принципом Ле – Шательє.
3. *Температура.* Гідроліз – процес ендотермічний, тому з підвищенням температури ступінь гідролізу збільшується.
4. *Присутність у розчині солі інших електролітів.*

**Константа гідролізу ( $K_{\text{гідр}}$ )** - Відношення йонного добутку води до константи кислотності (основності) слабкої кислоти  $K_a$  (основи  $K_b$ ), які утворюються в результаті гідролізу. Для кислот, що гідролізуються за аніоном:

$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{слаб.к-ти}}}$$

Для солей, утворених слабкими основами і слабкими кислотами, які гідролізуються за катіоном й аніоном одночасно:

$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{слаб.к-ти}} \cdot K_{\text{слаб.основи}}}$$

Ступінь та константа гідролізу пов'язані між собою співвідношенням:

$$K_{\text{гідр}} = C\alpha^2 / 1 - \alpha.$$

При  $\alpha \ll 1$ , рівняння має вигляд:

$$\alpha_{\text{гiдр}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гiдр}}}{C_{\text{соли}}}}, \text{ або } \alpha_{\text{гiдр}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.к-}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

де  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  – йонний добуток води,  $C_{\text{соли}}$  – молярна концентрація солі, моль/л.

За концентрацією солі та відомими значеннями  $pK_a$  можна обчислити  $pH$ :

- у розчині солі, утвореної слабкою кислотою  
 $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \lg C_{\text{соли}})$
- у розчині солі, утвореної слабкою основою  
 $pH = 7 - \frac{1}{2} (pK_b + \lg C_{\text{соли}})$

### ***Питання для самоконтролю:***

1. На які групи поділяються речовини залежно від електропровідності та особливостей передачі електричного струму?
2. Які речовини називаються неелектролітами?
3. Що називається електролітом, електролітичною дисоціацією?
4. У чому різниця між істинними та потенційними електролітами, між процесами дисоціації та іонізації?
5. Викладіть основні положення теорії слабких електролітів.
6. Охарактеризуйте ступінь дисоціації та її залежність від різних чинників.
7. Сформулюйте закону розведення Оствальда, виведіть його математичний вираз і зазначте межі застосування.
8. Який фізичний зміст константи рівноваги?
9. Що таке ступінь дисоціації? Від яких чинників він залежить?
10. Як впливає введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту на ступінь його дисоціації?

## ***5. ОСНОВИ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ***

### ***5.1. Основи титриметричного аналізу***

Титриметрія належить до найдавніших аналітичних методів, які широко використовуються завдяки високій точності, зручності та доступності. На сьогодні титриметричний метод розглядається як один з основних методів кількісного аналізу, тобто він відповідає вимогам найвищих метрологічних якостей. Крім того титрування характеризується простою і надійною технікою виконання, що застосовується у різних областях хімічного аналізу.

**Титриметричний метод** - це метод аналізу, в якому кількісний вміст речовини визначають за об'ємом реактиву точної концентрації, який витрачений для реакції з певним об'ємом розчину досліджуваної речовини.

*Титрування* – процес, поступового добавляння розчину з точно відомою концентрацією до досліджуваного розчину до зміни забарвлення розчинів у присутності індикаторів.

*Титрант (робочий розчин або стандартний розчин)* – розчин з точно відомою концентрацією.

Стандартний розчин готують шляхом розчинення точної кількості чистої хімічної речовини відомого стехіометричного складу у певному об'ємі розчинника

*Досліджуваний розчин (аналіт)* – це розчин, концентрацію якого визначають.

*Точка еквівалентності* – це точка титрування, у якій кількість доданого титранту хімічно еквівалентна кількості титрованої речовини. Точка, в якій відбувається завершення реакції.

*Кінцева точка* – точка в титруванні, коли відбувається зміна забарвлення індикатору і ми припиняємо додавати титрант.

*Індикатор* – це хімічна речовина, яка фіксує зміною свого забарвлення кінцеву точку титрування.

Титриметричний аналіз заснований на спостереженні повного проходження хімічної реакції між аналізованою речовиною та реагентом.

аналізована речовина + реагент → продукти реакції  
та вимірюванні об'єму розчину з точно відомою концентрацією реагенту (*титранту*), необхідної для реакції із заданою кількістю речовини, що аналізується (*аналіту*).

Теоретичною основою титриметричного аналізу є закон еквівалентів:

$$C_{1(E)} \cdot V_1 = C_{2(E)} \cdot V_2$$

$C_{(E)}$  - мольна концентрація еквівалента, моль/л.

$$C_{(E)} = m/M_{(E)} \cdot V$$

Речовини реагують між собою в стехіометричних, або хімічно еквівалентних пропорціях.

*Техніка проведення титрування. Криві титрування.*

Налаштування титрування за допомогою бюретки та конічної колби. Титрування – це методика визначення концентрації невідомого розчину. Як показано на рис.1 розчин відомої концентрації (титрант) використовується для визначення концентрації невідомого розчину (аналіту). Зазвичай титрант (розчин відомої концентрації) додають через бюретку до відомого об'єму аналіту (розчин невідомої концентрації). Знаючи об'єм доданого титранту можливо визначити концентрацію невідомого аналіту. Часто індикатори використовуються для одержання сигналу про закінчення реакції, кінцевої точки. Титрант та аналіт – це пара кислоти та основи.

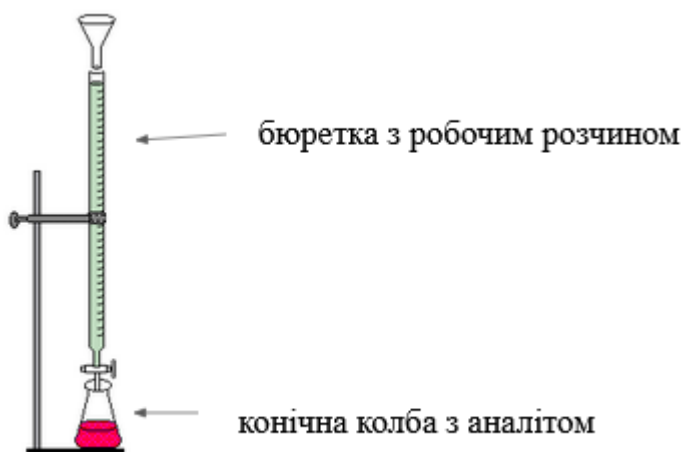
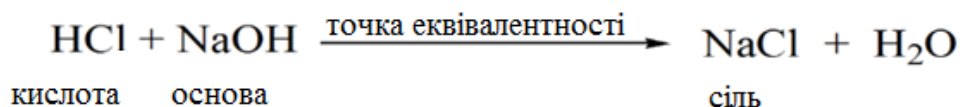


Рис.1. Схема установки для титрування

У залежності від того, який розчин є робочим розрізняють два види кислотно-основного титрування.

**Ацидиметрія** – процес титрування, у якому робочим розчином є кислота, аналітом – розчин основи, концентрацію якої визначають.

**Алкаліметрія** – робочий розчин основа. Кислотно-основні реакції протікають дуже швидко, і хімічна рівновага встановлюється вкрай швидко. Кислотно-основні реакції у водних розчинах ідеально підходять для титрування. У точці еквівалентності при кислотно-лужному титруванні кількість основи дорівнюють кількості кислоти, при цьому розчин містить лише сіль та воду.



Титрування кислотно-основної речовини контролюється за зміною рН у ході титрування за допомогою індикаторів.

*Хімічні індикатори* – це речовини, які змінюють свій колір у залежності від рН середовища під час кислотно-основного титрування. У титриметричному аналізі часто використовують хімічний барвник, а не рН-метр для виявлення точки еквівалентності кислотно-лужного титрування. Хімічні барвники, на кольори яких впливає зміна середовища, називаються кислотно-лужними індикаторами. Багато природних речовин виступають як індикатори.

Якщо ви використовуєте лимонний сік у своєму чаї, ви могли помітити, що коричневий колір чаю стає світлішим при додаванні лимонного соку, що містить речовини поліфеноли, які мають слабо іонізуючі атоми водню і, отже, є слабкими кислотами. Додавання кислоти у вигляді лимонного соку до чаю зменшується ступінь іонізації, а колір неіонізованих поліфенолів стає більш очевидним. Відомо, що індикатор – це слабка кислота або основа, яка

додається до розчину аналіту, і він змінює колір, коли досягається точка еквівалентності, тобто точка, в якій кількість доданого титранту якраз достатня, щоб повністю нейтралізувати розчин аналіту досліджуваного розчину. Точка, в якій змінюється індикатор колір називається *кінцевою точкою титрування*. Отже, додавання показника до розчину аналіту допомагає візуально визначити точку еквівалентності в кисло-лужному титруванні.

Варіанти вибору індикаторів пов'язані з властивостями: речовина повинна бути легко помітна у при зміні кольору; колір повинен легко змінюватися в необхідному діапазоні рН при додаванні «половини» краплі реагенту.

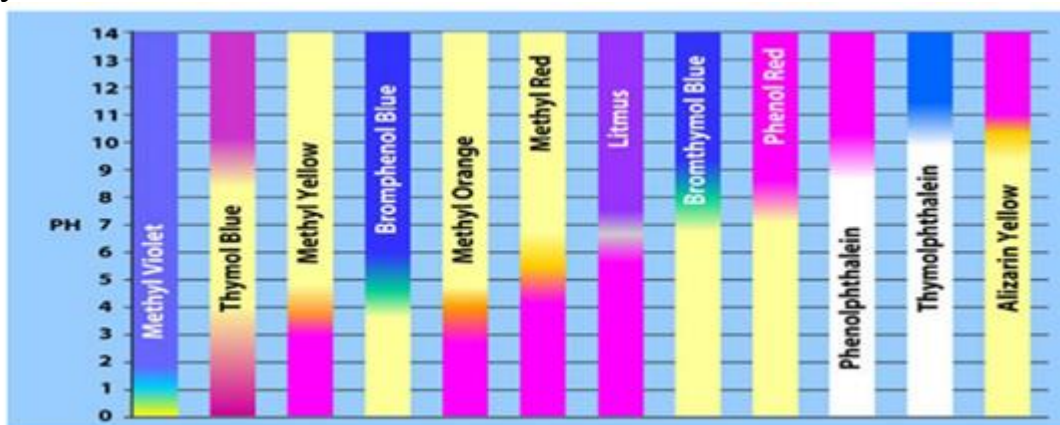


Рисунок. 2. Зміна кольору залежно від середовища різних індикаторів  
Крива титрування – це графік рН розчину аналізованої речовини у порівнянні з об'ємом титранту, доданого в процесі титрування.

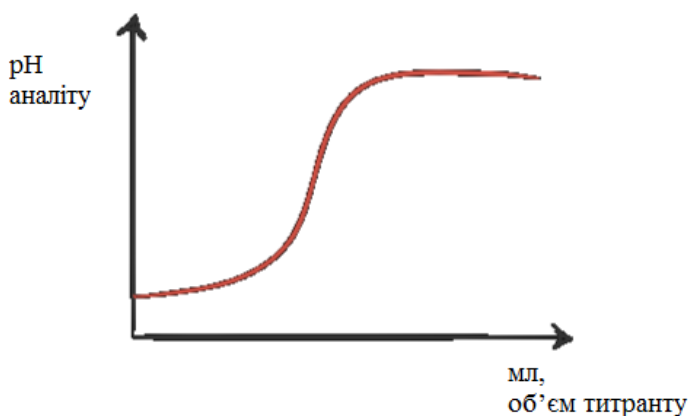


Рисунок 3. Титрування сильної кислоти сильною основою.

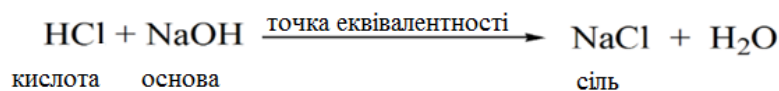
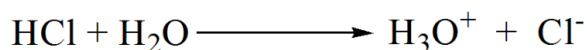
У цьому прикладі аналітом є хлоридна кислота  $\text{HCl}$  (сильна кислота), а титрантом є натрій гідроксид  $\text{NaOH}$  (сильна основа). Якщо ми почнемо будувати графік рН аналізованої речовини щодо об'єму  $\text{NaOH}$ , який ми додаємо з бюретки, то отримаємо криву титрування, як показано нижче.





Рисунок 4. Титрування сильної кислоти сильною основою

Схема трансформації розчину під час титрування наступна. Точка 1: NaOH ще не додано, тому рН аналіту низький (він переважно містить  $\text{H}_3\text{O}^+$  від дисоціації HCl). По мірі додавання NaOH по краплям,  $\text{H}_3\text{O}^+$  починає повільно витрачатися  $\text{OH}^-$ , що утворюються при дисоціації NaOH. Середовище аналіту все ще залишається кислим через переважання йонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Точка 2: це значення рН, зафіксоване у момент часу безпосередньо до повної нейтралізації. Точка 3: Це точка еквівалентності. У цей момент кількість титранту еквівалентна кількості аналіту. Тобто катіони  $\text{H}_3\text{O}^+$  повністю нейтралізуються йонами  $\text{OH}^-$ . У розчині є лише сіль (NaCl) і вода, тому рН розчину є нейтральним, тобто  $\text{pH} = 7$ .



Точка 4: Додавання NaOH продовжується, оскільки HCl повністю нейтралізований, і тепер в розчині присутній надлишок йонів  $\text{OH}^-$  (від дисоціації NaOH).

Титрування слабкої кислоти з сильною основою.

Припустимо, аналіт є оцтова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (слабка кислота), а титрант – є гідроксид натрію NaOH (сильна основа). Якщо ми почнемо будувати графік залежності рН аналізованої речовини від об'єму NaOH, який ми додаємо з бюретки, одержимо криву титрування, як показано нижче.

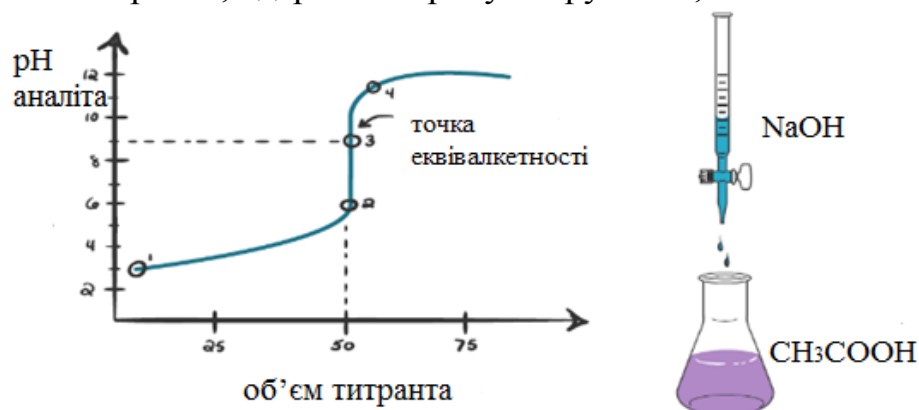


Рисунок 5. Титрування слабкої кислоти з сильною основою

Після точки еквівалентності одержали буферний розчин, що містить ацетат натрію та оцтову кислоту.

Отже, при кислотно-лужному титруванні відомий об'єм аналіту кислоти або основи (невідомої концентрації) поміщають у конічну колбу, а другий реагент – робочий розчин (відомої концентрації) поміщають у бюретку. Реагент додають із бюретки. Крива титрування – це графік, що показує зміну рН розчину в конічній колбі, коли реагент додають із бюретки.

### 5.2. Методи титрування за типом реакції

Методи титриметричного аналізу можна класифікувати за характером хімічної реакції, що лежать в основі визначення речовин, і за способом титрування.

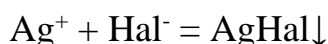
За своїм характером реакції, що використовуються в титриметричному аналізі, відносяться до різних типів – реакцій сполуки йонів і реакцій окиснення - відновлення. Відповідно до цього титриметричне визначення можна поділяти на такі основні методи: метод кислотно-основного титрування (нейтралізації), методи осадження і комплексоутворення, метод окиснення - відновлення.

*Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації).* Сюди відносяться визначення, засновані на взаємодії кислот і основ, тобто на реакції нейтралізації:



*Методом кислотно-основного титрування (нейтралізації)* визначають кількість кислот (*алкаліметрія – робочий розчин – луг*) або основ (*ацидометрія робочий розчин – сильна кислота*) у даному розчині, кількість солей слабких кислот і слабких основ, а також речовин, які реагують з цими солями. Застосування наведених розчинників (спирти, ацетон і т. п.) дозволило розширити коло речовин, які можна визначати даним методом.

*Методи осадження і комплексоутворення.* Титриметричне визначення, засноване на осадженні того чи іншого йона у вигляді малорозчинної сполуки або зв'язування його в мало дисоційований комплекс. Метод, який ґрунтується на кількісному осадженні з досліджуваного розчину певних йонів. Найчастіше застосовують аргентометрію, яка дає можливість кількісно визначати галогенід йони ( $\text{Hal}^{-}$ ) (хлориди, броміди, йодиди) та тіоціанати шляхом титрування розчином  $\text{AgNO}_3$  за схемою:



*Аргентометричне титрування* можна проводити двома способами:

- а) прямого титрування (методи Мора і Фаянса)
- б) зворотного титрування (метод Фольгарда)

*Метод комплексонометрії* – це метод кількісного визначення катіонів металів з використанням робочого титрованого розчину трилону Б.

Комплексо́ни – це складні органічні полідентатні ліганди, які здатні утворювати з катіонами різних металів у стехіометричному співвідношенні 1:1 міцні і добре розчинні у воді внутрішньо комплексні сполуки – хелати.

Комплексо́ни є похідними амінополікарбонівих кислот, серед яких найбільше значення мають:

- а) етилендіамінтетраацетатна кислота;
- б) динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилон Б).

*Методи окиснення - відновлення (редоксиметрії).* Ці методи засновані на реакціях окиснення і відновлення. Їх називають зазвичай по розчину в титруванні, розчину реагенту, наприклад:

– *перманганатометрії*, в якій використовуються реакції окиснення перманганатом калію  $\text{KMnO}_4$ ; В основі методу лежить окисно-відновна реакція між аналітом і титрантом, його виконують у сильноокислому середовищі, в якому окиснювальна дія і швидкість відновлення  $\text{MnO}_4^-$  є найбільшими;

– *йодометрія*, в якій використовуються реакції окиснення йодом або відновлення. Методом йодометрії можна визначати як окисники, так і відновники. В основі методу йодометрії лежить оборотна реакція:



– *біхроматометрія*, в якій використовуються реакції окиснення біхроматом калію  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

– *броматометрія*, в якій використовуються реакції окиснення броматом калію  $\text{KBrO}_3$ .

За способом титрування розрізняють наступні методи.

*Метод прямого титрування.* У цьому випадку йон аналіту титрують розчином реагенту (або навпаки).

*Метод заміщення.* Цей метод застосовують тоді, коли з тих чи інших причин важко визначити точку еквівалентності, наприклад при роботі з нестійкими речовинами і т. п.

*Метод зворотного титрування* (титрування за залишком). Цей метод застосовують, коли немає відповідного індикатора або коли основна реакція протікає не дуже швидко. Наприклад, для визначення  $\text{CaCO}_3$  речовини обробляють надлишком титрувати розчину соляної кислоти:

Яким би з методів ні проводилося визначення, завжди передбачається:

- 1) точне вимірювання об'ємів одного або обох реагуючих розчинів;
- 2) наявність титрувати розчину, за допомогою якого проводять титрування;
- 3) обчислення результатів аналізу.

*Висновки.* Титрування – широко поширений класичний метод аналізу. Спочатку його виконували, додаючи титрант зі скляного циліндра з поділками (бюретки). Кількість титранту регулювалося вручну за допомогою крана. Момент завершення реакції титрування (кінцеву точку) визначали по зміні кольору індикатора. Спочатку використовувалися тільки такі реакції титрування, які супроводжувалися помітною зміною кольору. Пізніше стали

додавати спеціальні речовини-індикатори, які змінюють свій колір. Досяжний рівень точності визначався в основному кваліфікацією виконавця і, зокрема, його здатністю розрізнити кольорові відтінки.

Згодом процес титрування значно удосконалився: ручні бюретки з поршнем були забезпечені електроприводом, який забезпечує точність і відтворюваність при додаванні титранту. Замість колірних індикаторів використовуються електроди для вимірювання потенціалу, за рахунок чого підвищилася точність результатів. За кривою зміни потенціалу при додаванні титранту можна набагато точніше визначити кінцеву точку, ніж за зміною кольору. За допомогою мікропроцесорів можна управляти титруванням і отриманими даними в автоматичному режимі. Це стосується медичних та біохімічних лабораторій.

Сьогодні і в перспективі удосконалення триває. Сучасні автоматичні титратори підтримують програмування повної аналітичної процедури, забезпечуючи максимальну гнучкість в розробці методів. Комбінуючи прості робочі функції, такі як «Дозування», «Перемішування», «Титрування», «Розрахунок», можна створити спеціальний метод для кожного аналізу. Ще одне нововведення – підключення до комп'ютерів і лабораторним інформаційним системам.

#### ***Питання для самоконтролю:***

1. В чому сутність титриметричного аналізу?
2. Етапи процесу титрування.
3. Які розчини відносять до стандартних?
4. В чому полягає відмінність між точкою еквівалентності та точкою кінця титрування?
5. За яким принципом класифікують методи титриметричного аналізу?
6. Способи титриметричних визначень.
7. Розрахуйте масу наважки (г), необхідну для приготування 250 см<sup>3</sup> децимолярного розчину гідрокарбонату натрію.

### ***6. БУФЕРНІ СИСТЕМИ, ЇХ БІОЛОГІЧНА РОЛЬ***

Одним з найважливіших факторів загального гомеостазу живих організмів є їх здатність підтримувати постійний вміст йонів Гідрогену (рН), завдяки наявності в тканинах різних буферних систем. У процесі життєдіяльності в організмі ззовні, а також у результаті метаболізму надходять продукти, що мають як кислотний, так і основний характер. Необхідність присутності буферних систем в тканинах організму пов'язана з тим, що більшість біохімічних процесів залежать від функціонування ферментативних систем, активність яких безпосередньо пов'язана з концентрацією йонів Гідрогену. Відхилення від оптимальних значень рН призводить до порушень в життєдіяльності і може викликати загибель організму.

Гомеостаз, що уособлює сталість хімічного складу і фізико – хімічних властивостей внутрішнього середовища організму, підтримується дією буферних систем і фізіологічними механізмами регуляції.

Буферні системи (від англ. buffer, buff — пом'якшити удар) — це системи, які забезпечують кислотно-основну рівновагу. Буферні системи є першим захистом, які запобігають різким перепадам рН внутрішнього середовища живих організму. Компенсація зрушень кислотно-основної рівноваги відбувається у всіх рідких середовищах організму, але головним чином у крові, тому що в ній знаходяться кислотні і основні продукти обміну з усіх тканин. Друга “лінія захисту” фізіологічні механізми – діяльність легень і нирок. У клінічній практиці багато захворювань супроводжуються зміною кислотно-основної рівноваги в організмі. Буферні розчини використовують в роботі клінічних лабораторій, при фармацевтичному аналізі і в наукових дослідженнях. Це обумовлено тим, що досліджувані об'єкти - клітини, ферменти, лікарські речовини функціонують у середовищі з постійними значеннями рН. Тому в цих дослідженнях необхідно використовувати розчини, які б підтримували кислотно-основну рівновагу. Зміна рН веде до зміни дії ферментів, що може спричинити тяжкі ускладнення і смерть.

Як організм, який потребує майже нейтрального рН, може поглинати кислоти та основні речовини (наприклад, споживання людиною апельсинового соку) і виживати?

У процесі метаболізму в нашому організмі виділяється багато кислот - хлоридна, піровиноградна, молочна. Але в організмі строго зберігається рН. Сталість рН біологічних середовищ підтримується не тільки за допомогою фізіологічних механізмів (легенева та ниркова компенсації), але і за допомогою фізико-хімічної буферної дії, йонного обміну і дифузії. Підтримання на заданому рівні кислотно-основної рівноваги забезпечується на молекулярному рівні дією буферних систем.

Здатність деяких розчинів зберігати незмінною концентрацію йонів Гідрогену отримала назву *буферна дія*, яка є основним механізмом протолітичного гомеостазу.

*Розчини, що зберігають постійне значення рН при додаванні невеликих кількостей сильних кислот і лугів, а також при розбавленні, називаються буферними системами.* Буферні розчини – це суміші слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою, або слабкої кислоти та її солі, утвореної сильною основою. У буферних розчинах, відповідно до теорії Бренстеда-Лоурі, головними дійовими компонентами є донор і акцептор протонів (йонів Гідрогену,  $H^+$ ).

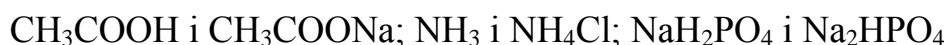
Зазвичай буфери складаються із слабкої кислоти та її спряженої основи; це дозволяє їм легко поглинати надлишок  $H^+$  або  $OH^-$ , підтримуючи

pH системи у вузьких межах. Підтримання постійного рівня pH крові є критично важливим для самопочуття людини.

Наша кров – це буферна система, яка підтримує pH між 7,35 і 7,45. У напрямку зсуву кислотно-основної рівноваги порушення бувають двох типів – ацидоз і алкалоз. *Ацидоз* означає надлишок кислих, тобто дефіцит основних еквівалентів. *Алкалоз*, навпаки, це надлишок основних та нестача кислотних еквівалентів. Ацидоз розвивається під час цукрового діабету, під час нестачі кисню в тканинах (при анеміях, серцевої недостатності, запаленні легенів). Алкалоз виникає при захворюваннях, що супроводжуються блювотою, а також при передозуванні сечогінних засобів, при гірській хвороби, внаслідок надмірного виділення карбонатної кислоти з організму при прискореному диханні. Важливо, якщо pH крові людини зміщується навіть на десяті долі, це може привести до смерті, наприклад при зсуві на 0,3 одиниці людина вже може загинути. Кров, яка занадто кисла або основна, може пошкодити тканини тіла. Морська вода також є буфером; середній pH води в океані 8,4. Буферна здатність води в океані захищає морське життя від їдких впливів кислот і основ.

Буферні системи відіграють важливу роль у природі та в лабораторних умовах. У природі вони забезпечують захист живим організмам, тоді як у лабораторіях їх використовують для створення середовища зі стабільним значенням pH. Кислі розчини містять високі концентрації йонів Гідрогену ( $H^+$ ) і мають значення  $pH < 7$ . Основні розчини містять високі концентрації гідроксид-йонів ( $OH^-$ ) і мають значення  $pH > 7$ . Нейтральні розчини містять рівні концентрації йонів Гідрогену та гідроксиду та мають  $pH = 7$ . Буферні розчини можуть мати будь-який pH; але що робить їх особливими, так це те, що вони підтримують цей pH навіть тоді, коли до них додають кислоти або основи.

Буферні розчини можна приготувати змішуванням розчинів слабких електrolітів з їх солями або двох солей:



Причина виникнення у розчинах нової властивості – буферної дії – полягає у поєднанні декількох протолітичних рівноваг:



Кислотно-основні пари  $HB^+/B$  та  $HA/A^-$  називають буферними системами, які представляють собою суміщені рівноваги процесів йонізації і гідролізу. Один з компонентів пов'язує  $H^+$  сильної кислоти, інший –  $OH^-$  сильної основи.

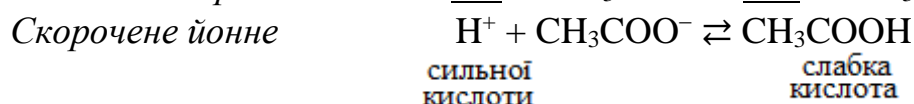
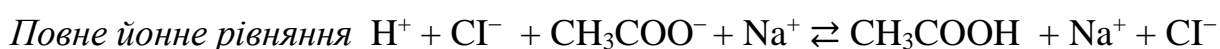
### 6.1. Буферні системи

Буферну систему можна приготувати із слабкої кислоти та її солі, утвореної сильною основою або слабкої основи та її солі, утвореної сильною. Класичним прикладом буферу на основі слабкої кислоти є оцтова кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) та її сіль – натрій ацетат ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Загальний буфер слабкої основи складається з аміаку ( $\text{NH}_3$ ) та його солі амоній хлорид ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Хіміки можуть приготувати буферні системи з таким рівнем рН, який потрібен. рН приготовленого буфера буде залежати від відносної сили складу і співвідношення цієї суміші.

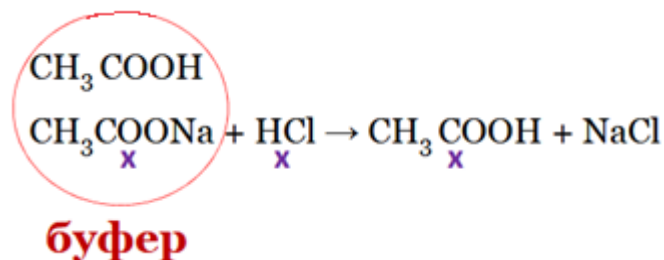
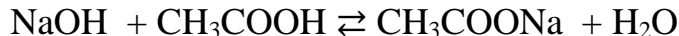
Як працює буфер?

*Механізм дії ацетатної буферної системи  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$*

I. При додаванні в ацетатний буфер невеликої кількості сильної кислоти (HCl):



Йони  $\text{H}^+$  (утворюються при дисоціації HCl) зв'язуються ацетат-йонами, що містяться у надлишку, з утворенням слабо дисоційованих молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Ступінь дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  мала і концентрація  $[\text{H}^+]$  практично не змінюється, рН буферного розчину зменшиться, але незначно.



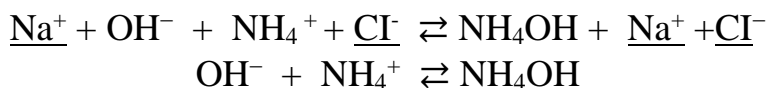
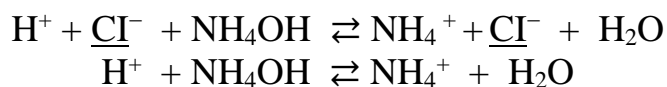
Майже вся кислота у такому розчині знаходиться в недисоційованому вигляді і тільки незначна її кількість дисоціює, утворюючи йони  $\text{H}^+$  і забезпечуючи кислотне середовище розчину. Тому рівноважна концентрація кислоти, яка не дисоціювала при цьому у розчині, практично дорівнює загальній її концентрації, тобто  $C(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx C(\text{кислоти})$ . Концентрація ацетат-йонів у буферній суміші практично дорівнює вихідної концентрації солі:  $C(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx C(\text{солі})$ . Для розрахунків концентрації йонів Гідрогену та рН буферних розчинів слабких кислот та їх солей, утворених сильною основою, використовують *рівняння буферної дії Гендерсона-Гассельбаха*. Це основне рівняння, яке використовується для опису кислотно-основної рівноваги в біологічних системах

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}$$

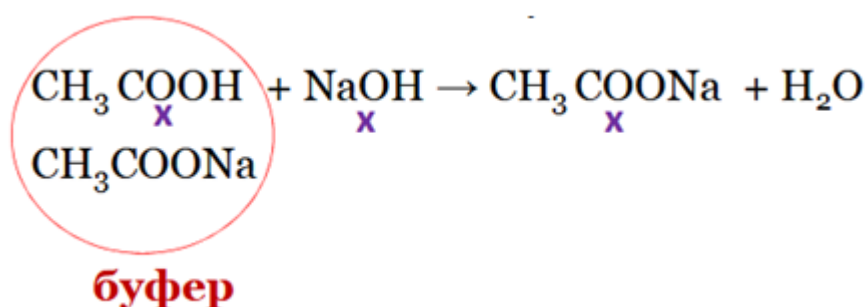
або

$$pH = pK_a + \lg \frac{[сіль]}{[кислота]}$$

Після аналогічного висновку для основних буферних систем механізм дії на прикладі амонійної буферної системи  $NH_4OH/NH_4Cl$



При додаванні невеликої кількості NaOH,  $OH^-$  йони нейтралізуються кислотним компонентом буферного розчину, з утворенням молекул води.



У результаті додавання сильна основа замінюється еквівалентною кількістю слабкої спряженої основи  $CH_3COO^-$ , яка в меншій мірі впливає на реакцію середовища. pH буферного розчину збільшується, але незначно.

Рівняння Гендерсона – Гассельбаха для основного буферного розчину

$$pH = 14 - \left( pK_b + \frac{[сіль]}{[основа]} \right)$$

З рівнянь видно, що pH кислотної (основної) буферної системи залежить від природи слабого електроліту pK (кислоти), pK (основи), від співвідношення концентрацій солі і кислоти (основи) та від температури.

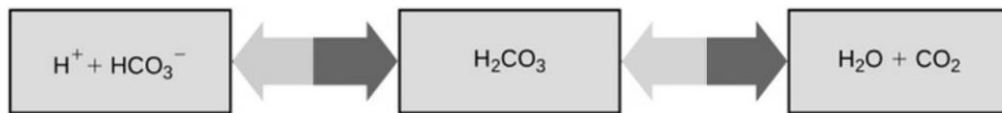
Слід зазначити, що буферні системи ефективно підтримують pH у діапазоні:

pK (кислоти)  $\pm$  1 для кислотних систем;

14 - (pK (основи)  $\pm$  1) для основних систем

Діаграма показує буферизацію рівня pH крові в організмі: темна частина стрілки показує процес підвищення pH у міру того, як утворюється більше  $CO_2$ ; світла частина стрілки вказує на зворотний процес, знижуючи pH у міру створення більшої кількості гідрогенкарбонату.





Антациди, які борються із надлишком шлункової кислоти, є ще одним прикладом буферів. Багато ліків, що продаються без рецепта, працюють подібно до буферів крові, часто, з принаймні одним йоном (як правило, карбонатом), здатним поглинати водень і пом'якшувати рН, полегшуючи тих, хто страждає від печії через шлункову кислоту після їжі.

Для цього найчастіше використовують фосфатний, ацетатний, боратний буферні системи, які створюють і підтримують фізіологічну концентрацію йонів Гідрогену. Для підтримки рН лікарських розчинів, призначених для ін'єкцій, застосовують гідрогенкарбонатний буфер

### 6.2. Буферна ємність. Буферні системи крові.

Здатність буферних розчинів зберігати стійку концентрацію йонів Гідрогену вимірюється *буферною ємністю* – *кількість сильної кислоти або основи в молях, яке треба додати до 1 літру буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю*. Розрізняють буферну ємність по кислоті  $V_{\text{кисл.}}$  і по основі  $V_{\text{осн.}}$ , які розраховуються за рівняннями:

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

де  $V(\text{HA})$ ,  $V(\text{B})$  – об'єми доданих кислоти або лугу, л.;  $C_{\text{H}}(\text{HA})$ ,  $C_{\text{H}}(\text{B})$  – молярні концентрації еквівалента відповідно кислоти і лугу;  $V(\text{б.р.})$  – обсяг вихідного буферного розчину, л;  $\text{pH}_0$ ,  $\text{pH}$  – значення рН буферного розчину до і після додавання кислоти або лугу;  $|\text{pH} - \text{pH}_0|$  – різниця рН по модулю.

Величина буферної ємності залежить від концентрації слабкої кислоти або основи і їх солі в розчині, а також від співвідношення цих концентрацій. Чим вище концентрація кислоти або основи і їх солі і чим ближче співвідношення концентрації кислоти або основи і їх солі до одиниці, тим більше буферна ємність розчину.

Існує три основні системи, які регулюють вміст протонів і перешкоджають виникненню ацидозу і алкалозу:

1) Буферні системи організму – моментально регулюють вміст протонів у розчині шляхом їх зв'язування, але вони не здатні вивести надлишок протонів з організму. Робота буферних систем підтримує рН крові в межах 7,35-7,45. В організмі існує кілька буферних систем:

- гідрогенкарбонатна буферна система  $[H_2CO_3/HCO_3^-]$  є основним буфером крові (до 53% ємності від всіх буферних систем);

- гемоглобіновий буфер  $[Hb/Hb^-]$  - до 35% буферної ємності від всіх буферних систем, є внутрішньоклітинним буфером;

- білковий буфер  $[Pr/Pr^-]$  – до 7% буферної ємності від всіх буферних систем;

- фосфатний буфер  $[H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}]$  – до 5% буферної ємності від всіх буферних систем; діє переважно в кістковій тканині, сечі і внутрішньоклітинній рідині;

- амонійний буфер  $[NH_3/NH_4^+]$  - діє переважно в сечі.

2) Дихальна система - регулює кислотно-основну рівновагу (КОР) шляхом виведення надлишку  $CO_2$ , а отже і  $H_2CO_3$ , з позаклітинної рідини.

3) Система виділення – нирки усувають зміни КОР шляхом виведення надлишку кислот або основ з сечею; ця система працює набагато повільніше, ніж попередні, проте значно ефективніше.

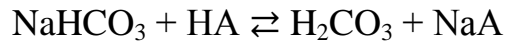
У першу чергу розглянемо найбільш потужну систему з вище перерахованих, що бере на себе основну роль в регуляції КОР - гідрогенкарбонатна.

*Гідрогенкарбонатна буферна система складається з водного розчину, що містить слабку карбонатну кислоту ( $H_2CO_3$ ) і слабку основу - гідрогенкарбонат - йон ( $HCO_3^-$ ), який у позаклітинній рідині найчастіше знаходиться у вигляді натрієвої солі ( $NaHCO_3$ ). Спочатку варто розглянути таке поняття, як діапазон буферної дії – діапазон рН, у якому буде ефективний даний буфер. Для гідрогенкарбонатного буфера діапазон буферної дії дорівнює  $6,1 \pm 1$  – це далеко від середнього значення рН в організмі, тому потужність гідрогенкарбонатного буфера не надто велика. Але він є найбільш ефективною буферною системою. По-перше, концентрація гідрогенкарбонату в позаклітинній рідині досить висока, по-друге, обидва компонента буферної пари легко контролюються дихальною ( $CO_2$ ) і сечовидільною ( $HCO_3^-$ ) системами.*

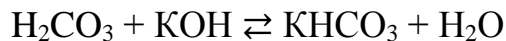
Тонкий баланс рН можливий в основному тільки завдяки здатності легень і нирок змінювати співвідношення  $H_2CO_3/NaHCO_3$  ( $CO_2/HCO_3^-$ ). Гідрогенкарбонатний буфер є надчутливим і зв'язує до 40% «зайвих» йонів Гідрогену. Він підтримує рН = 7,4. У зв'язку з перерахованими вище фактами гідрогенкарбонатний буфер є індикатором порушення КОР і визначення компонентів цього буферу – основа діагностики порушення КОР.

При додаванні сильної кислоти у буферний розчин протони, що утворилися при її дисоціації, нейтралізуються шляхом взаємодії з йоном гідрогенкарбонату, в результаті формується карбонатна кислота, яка розкладається на воду і вуглекислий газ під впливом ферменту карбоангідрази. Надлишок вуглекислого газу, стимулює барорецептори в області біфуркації аорти і каротидного синуса, підсилює вентиляцію легень і таким чином виводиться з організму. У нормі відношення  $HCO_3^-/H_2CO_3 =$

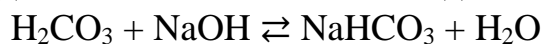
20/1. При цьому, як уже згадувалося, робота цієї системи нерозривно пов'язана з легенями. Розглянемо реакцію детальніше. При надходженні у кров кислоти сильнішою, ніж карбонатна, відбувається реакція обміну і утворюється нова сіль і карбонатна кислота. У результаті завдяки зв'язуванню введеної в систему кислоти концентрація йонів Гідрогену значно знижується. (А – аніон):



Зворотна реакція відбувається при додаванні до розчину сильної основи: гідроксид-йон взаємодіє з карбонатною кислотою з виділенням йону гідрокарбонату, в результаті чого концентрація карбонатної кислоти і, як наслідок, вуглекислого газу в розчині знижується, що гальмує дихальний центр, знижує вентиляцію легень і затримує вуглекислий газ в організмі. При цьому підвищується кількість гідрокарбонат-йонів у плазмі крові, що згодом компенсується нирками шляхом виділення їх надлишку з сечею. Розглянемо реакцію детальніше. При надходженні основ вони реагують з карбонатною кислотою в результаті чого утворюються сіль карбонатної кислоти:



І навпаки, під час зміни середовища в лужну сторону відбувається дисоціація речовини, виділяється слабка основа і вода:



Вміст компонентів гідрокарбонатної буферної системи точно регулюється нирками, контролюючи виділення і реабсорбцію карбонатів, а також дихальною системою, яка регулює виділення вуглекислого газу з диханням.

В обох випадках буферні системи перешкоджають різкої зміни рН. За допомогою буферних систем і здійснюється регуляція КОР в організмі. Однак, при роботі буферної системи один з її компонентів витрачається і вимагає відновлення.

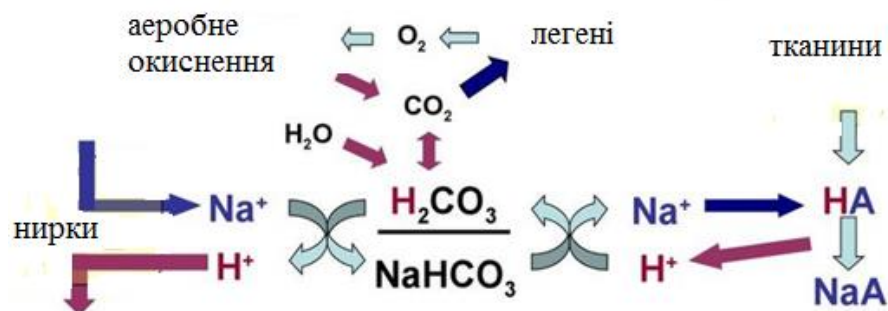


Рис 1. Схема роботи гідрокарбонатної буферної системи

Фосфатна буферна система складається з водного розчину H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> і HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, переважно у формі натрієвої солі; має невелике значення для регуляції КОР в позаклітинній рідині, однак грає основну роль в регуляції його в просвітах ниркових каналців (забезпечує виведення йонів H<sup>+</sup> з сечею)

і у внутрішньоклітинному середовищі. Якщо додати в цей розчин сильну кислоту, то протони, утворені при її дисоціації, будуть зв'язуватися з  $\text{HPO}_4^{2-}$ , перетворюючись в  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . При додаванні сильної основи гідроксид-аніон буде реагувати з  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , утворюючи  $\text{HPO}_4^{2-}$  і воду. Таким чином, зміни рН в обох випадках будуть незначними. У нормі співвідношення  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4=1/4$ , а в сечі  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 25/1$ .

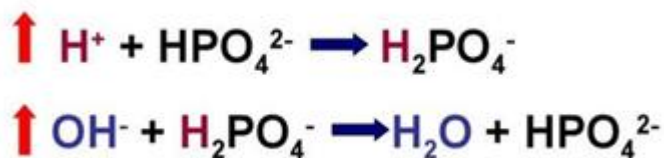
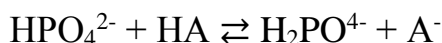


Рис 2. Схема роботи фосфатної буферної системи

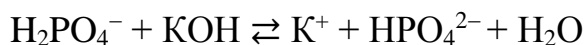
Фосфатна буферна система відіграє важливу роль в регуляції КОР в просвіті ниркових каналців у зв'язку з тим, що концентрація фосфатів у каналцях зростає. Крім того рН сечі менше рН інших рідин організму і близький до значення константи дисоціації фосфатного буфера (рН = 6,8 рК для фосфатного буфера), що дозволяє йому працювати на максимальних потужностях. З тих же причин фосфатний буфер має велике значення в регуляції КОР у внутрішньоклітинній рідині.

Розглянемо механізм фосфатної буферної системи детальніше. Ємність фосфатної системи становить близько 1-2% від всієї буферної ємності крові і до 50% буферної ємності сечі. Вона утворена дигідрогенфосфат ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) і гідрогенфосфат ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) натрію. Перша сполука ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) слабо дисоціює і поводить себе як слабка кислота, друга ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) має лужні властивості. У нормі співвідношення  $\text{HPO}_4^{2-}$  до  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  4:1.

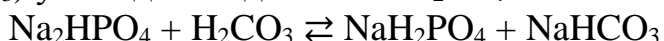
При взаємодії кислот ( $\text{H}^+$ ) з фосфатом натрію ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) натрій витісняється, утворюється натрієва сіль дигідрогенфосфата ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Завдяки зв'язуванню введеної в систему кислоти концентрація протонів значно знижується. (А - аніон):



При надходженні основ надлишок  $\text{OH}^-$  груп нейтралізується наявними в середовищі  $\text{H}^+$ , а витрата йонів  $\text{H}^+$  заповнюється підвищенням дисоціації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (К - катіон):



Основне значення фосфатний буфер має для регуляції рН рідини і сечі. Як уже було відзначено вище в сечі роль цього буферу полягає в збереженні гідрогенкарбонату натрію за рахунок додаткового йону Гідрогену (в порівнянні з  $\text{NaHCO}_3$ ) у складі виведеного  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .



Кислотно-основна реакція сечі залежить тільки від вмісту дигідрофосфата, так як гідрогенкарбонат натрію в ниркових каналцях реабсорбується.

*Білкова буферна система* відіграє основну роль в регуляції КОР всередині клітини у зв'язку з переважним вмістом білків у внутрішньоклітинній рідині.

Незважаючи на різницю між значеннями рН всередині клітини і поза нею, коливання внутрішньоклітинної КОР знаходиться у залежності від позаклітинного. Компоненти гідрогенкарбонатної буферної системи повільно дифундують через клітинну мембрану. Відповідно робота внутрішньоклітинних буферних систем може надавати посильну допомогу в регуляції позаклітинної КОР. Близько 60-70% буферної ємності всього організму доводиться на білкові внутрішньоклітинні системи, проте у зв'язку з низькою швидкістю перенесення компонентів буфера через мембрани, корекція КОР за рахунок них може значно запізнюватися.

Сама по собі білкова буферна система складається як з білків внутрішньоклітинних, так і позаклітинних. Білки та їх головні структурні компоненти, амінокислоти, є амфолітами і тому в залежності від величини рН середовища здатні приймати або віддавати йон  $H^+$ . Таким чином, кислі групи (наприклад,  $-COOH$ ) можуть віддавати  $H^+$ , при підвищенні рН, а аміногрупи (наприклад,  $-NH_2$ ) можуть приймати  $H^+$  при падінні рН. Межі дії білкових кислотно-основних буферних систем обмежуються кількістю груп, здатних віддавати або зв'язувати  $H^+$ . Рідини організму, на основі їх локалізації, можна розділити на позаклітинні і внутрішньоклітинні рідини.

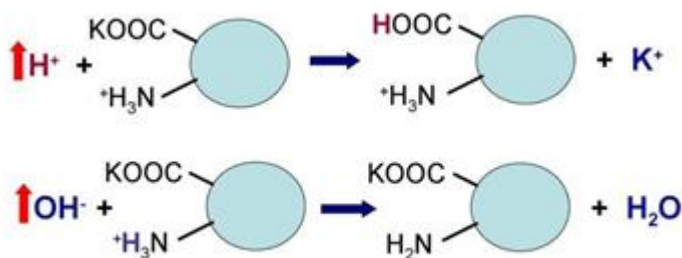
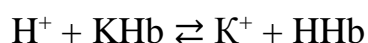


Рис 3. Схема роботи білкової буферної системи

До позаклітинних рідин тканин відносяться міжклітинні рідини. Різновидом міжклітинних рідин є плазма крові. Плазма крові містить білки, які і складають одну із буферних систем крові. Міжклітинна рідина в тканинах містить волокна позаклітинного білка і розчинені амінокислоти. Всі ці компоненти складають буферну систему міжклітинних рідин в тканинах. Основним білковим буфером в разі крові є гемоглобінового буфер.

*Гемоглобіновий буфер* – потужний регулятор КОР; представлений в еритроцитах і плазмі крові, з тією відмінністю, що проникнення компонентів гідрогенкарбонатного буфера через мембрану еритроцитів відбувається значно швидше, ніж в інших клітинах. Ця буферна система включає в себе відновлений гемоглобін (HНb) і калієву сіль відновленого гемоглобіну (КНb). Так, буферні властивості даної системи обумовлені тим, що калієва сіль гемоглобіну є сіллю слабкої кислоти і може обмінювати йон калію,  $K^+$  на  $H^+$ , при цьому утворюється слабо дисоційована кислота. Ось так:



Гемоглобін здійснює буферизацію за рахунок імідазольних груп гістидинового залишків і має  $\text{pK}_a = 6,8$ . Величина  $\text{pH}$  крові залишається постійною завдяки тому, що гемоглобін здатний зв'язувати вуглекислий газ і йони Гідрогену, тут гемоглобін відіграє роль основи. У легенях знаходиться окиснена форма гемоглобіну  $\text{ННбO}_2$ , яка є сильнішою кислотою (при цьому кислотність  $\text{ННбO}_2$  у 70 разів вище, ніж у  $\text{ННб}$ ), ніж карбонатна кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), у результаті чого пригнічується дисоціація останньої.  $\text{ННбO}_2$  віддає свої йони  $\text{H}^+$  в середовище, запобігаючи підвищенню  $\text{pH}$ . У цілому, якщо говорити про кров, то її буферні системи більш стійкі до дії кислот, ніж основ.

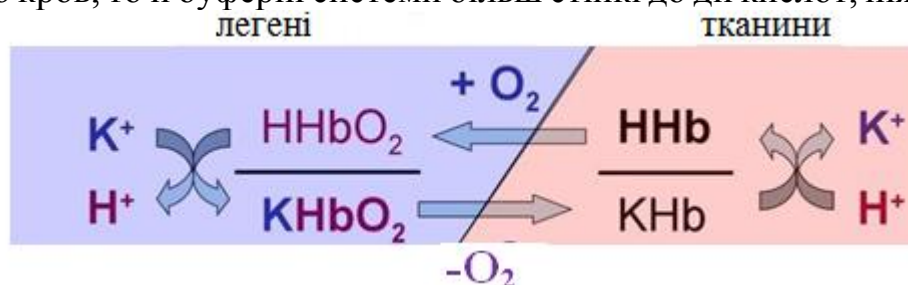


Рис 4. Схема роботи гемоглобінової буферної системи

Буферні системи тканин запобігають можливим деструктивним порушенням, причиною яких може бути дія продуктів метаболізму клітин, до яких відносяться органічні кислоти, такі як молочна кислота і піровиноградна кислота. Оскільки між внутрішньоклітинними і позаклітинними рідинами здійснюється безперервний обмін речовинами, внутрішньоклітинні буферні системи працюють разом з позаклітинними буферними системами в підтримці кислотно-основної рівноваги в цілому. Коли в позаклітинній рідині зменшується  $\text{pH}$ , клітини перекачують йони Гідрогену з позаклітинної рідини в цитоплазму клітин. При цьому внутрішньоклітинні білкові буферні системи миттєво компенсують збільшення кислотності. І навпаки, коли в позаклітинній рідині збільшується  $\text{pH}$ , транспортні механізми цитоплазматичних мембран клітин перекачують йони гідрогену з внутрішньоклітинних рідин в позаклітинну рідину. При цьому, для збереження йонної рівноваги, у внутрішньоклітинну рідину з позаклітинної рідини перекачуються йони калію  $\text{K}^+$ .

#### **Питання для самоконтролю:**

1. Буферні розчини: визначення, класифікація за складом і дії.
2. Механізм дії буферних систем.
3. Характеристика буферних систем:
4. Розрахунок  $\text{pH}$  буферних систем. Рівняння Гендерсона-Гессельбаха.
5. Буферна ємність: визначення і формула розрахунку.
6. Буферні системи крові: гідрокарбонатна, фосфатна, гемоглобінова, протеїнова, їх склад, механізм дії, буферна ємність.
7. Поняття про кислотно-основному стані організму. Ацидоз, алкалоз.

## 7. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

### 7.1. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ

Колігативні властивості відіграють велику роль у підтримці організмом сталості внутрішнього середовища, що є обов'язковою умовою його нормального функціонування. Осмотичні явища, що відбуваються в організмі, багато у чому визначають особливості водно-сольового обміну, сприяючи достатньому насиченню клітин і міжклітинних структур водою. Велика кількість води необхідна для нормального перебігу різноманітних фізичних і хімічних процесів: гідратації і дисоціації речовин, реакцій гідролізу, окиснення і т.д.

Розбавлені розчини мають ряд загальних властивостей, обумовлених самою наявністю частинок розчиненої речовини, незалежно від їх хімічної природи. Такі властивості називаються *колігативними* або *спільними*. Вони залежать тільки від числа частинок розчиненої речовини, тобто від концентрації розчину. До колігативних властивостей відносяться:

*дифузія,*

*осмос та осмотичний тиск,*

*зниження тиску насиченої пари над розчином,*

*підвищення температури кипіння і*

*зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними показниками чистого розчинника.*

#### *Дифузія*

У розчинах частинки розчинника і розчиненої речовини рівномірно розподіляються по всьому об'єму системи внаслідок свого безладного теплового руху. Цей процес називається *дифузією* і протікає самовільно при розчиненні речовини або при змішуванні розчинів різних концентрацій. Як правило, дифузія розчиненої речовини переважно відбувається з області більшої концентрації його частинок в область меншої концентрації, тобто, число частинок розчиненої речовини, що проходять в одиницю часу в бік меншої концентрації, більше ніж їх проходить в зворотному напрямку. Процес дифузії закінчується вирівнюванням концентрації розчиненого речовини по всьому об'єму розчину.

Явище дифузії відіграє надзвичайно важливу роль в життєдіяльності організмів, у процесах переміщення поживних речовин і продуктів обміну в тканинних рідинах. На цьому процесі засновано багато фізіологічних процесів в організмі людини і тварин: такі як дихання, всмоктування та ін. Дифузія може проходити також, якщо на межі розчину і чистого розчинника (або двох розчинів з різною концентрацією) помістити напівпроникну перегородку – мембрану, яка здатна пропускати тільки молекули розчинника

і не пропускає частинки розчиненої речовини. Це пов'язано з тим, що мембрана містить отвори або пори певного діаметру. Через них можуть легко проходити тільки вільні молекули розчинника. Сольватовані молекули або йони розчиненої речовини через ці отвори не проходять. Переважно одностороння самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану з розчинника в розчин або з розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини в розчин з більшою його концентрацією називається *осмосом*.

### *Осмос та осмотичний тиск*

Осмотичний тиск обумовлений процесом осмосу. Осмосом називають переважно одностороннє проникнення молекул розчинника через напівпроникну мембрану з розчинника в розчин або з розчину з меншою концентрацією в розчин з більшою концентрацією. Властивістю вибіркової проникності мають різні плівки рослинного і тваринного походження (стінки кишечника, сечового міхура, клітинні мембрани, пергамент, целофан і ін.). З точки зору термодинаміки рушійною силою осмосу є прагнення системи до вирівнювання концентрацій, так як при цьому процесі ентропія системи зростає, оскільки система переходить в менш упорядкований стан. Тому осмос – самовільний процес. На відміну від дифузії осмос односторонній процес, в якому переважно переміщуються молекули розчинника. Це переміщення призводить до збільшення об'єму більш концентрованого розчину, при цьому виникає надлишковий гідростатичний тиск, який протидіє осмосу. При деяких значеннях гідростатичний тиск досягає свого максимального рівня, при якому осмос припиняється. Цей стан називають *осмотичним рівновагою*.

*Величину, якою вимірюється мінімальний гідростатичний тиск, що потрібно прикласти до розчину для припинення осмосу, називають осмотичним тиском розчину.*

Вант-Гофф запропонував застосувати газовий закон: *«Осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, перебуваючи за тієї ж температури у газоподібному стані і займаючи об'єм, однаковий з об'ємом розчину»*. Він вивів рівняння для розрахунку осмотичного тиску розбавлених розчинів неелектролітів:

$$p = C(X)RT,$$

де  $C_i$  - молярна концентрація речовини (X) в розчині, R - універсальна газова стала, T - абсолютна температура розчину.

З цього рівняння випливає, що осмотичний тиск не залежить від природи розчиненої речовини, а залежить тільки від суми всіх частинок в розчині і від температури. Сума частинок складається з окремих молекул, їх асоціатів, йонів і колоїдних частинок розчиненої речовини. У такому вигляді рівняння справедливо тільки для ідеальних розчинів, тобто розчинів, в яких відсутня взаємодія частинок, дуже розбавлених.



### *Зниження тиску насиченої пари над розчином*

Підвищення температури рідини посилює її випаровування, що призводить до збільшення тиску пари над рідиною. Знижуючи температуру пари, ми можемо змусити її конденсуватися знову до рідини. Ці фазові переходи, випаровування та конденсація, супроводжуються переходом та зміною ентропії матеріалу. Над поверхнею води завжди існує деяка кількість газоподібної води і, отже, існує тиск пари. Коли ємність, що містить воду, відкрита, тоді кількість молекул над рідиною більше, ніж кількість молекул, що повертаються з газової фази (рис. 1). У цьому випадку тиск пари невеликий і далекий від насичення. Коли ємність закрита, тоді тиск водяної пари над поверхнею збільшується (концентрація молекул зростає) і, отже, кількість молекул, що повертаються, теж збільшується. Через деякий час кількість молекул, що виходять з рідини і повертаються, стає рівним. Таку ситуацію називає динамічна рівновага між молекулами, що витікають і повертаються. У цьому випадку кажуть, що тиск водяної пари над рідиною насичений.

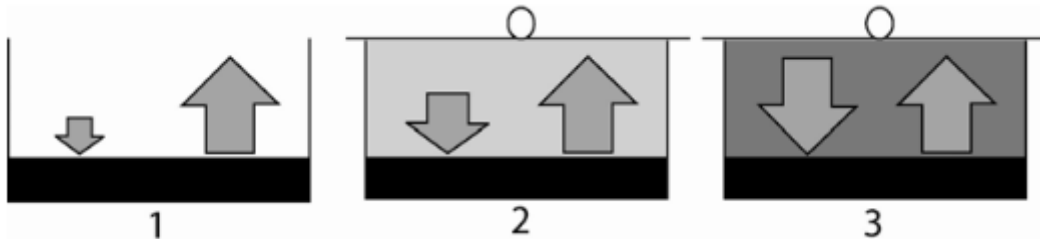


Рис. 1. Випаровування та конденсація молекул води у відкритому та закритому посуді.

У відкритому контейнері (1), коли газ недостатньо насичений, кількість молекул, що випаровуються, більше, ніж кількість молекул, що повертаються з газової фази. У цьому випадку водяна пара ненасичена. (2) Коли контейнер закритий, число молекул, що повертаються, збільшується. (3) Через деякий час, коли встановлюється динамічна рівновага між молекулами, що витікають і повертаються, тиск водяної пари стає насиченим. Тиск насиченої водяної пари є функцією лише від температури і не залежить від присутності інших газів. Залежність від температури експоненціальна. Для водяної пари напівемпірична залежність виглядає як тиск пари над розчинами. Крім лабораторних зразків, в природі рідко зустрічаються чисті рідини. Зазвичай рідини змішують (якщо вони не реагують разом) або містять деякі розчинені речовини, наприклад, солі. Тиск пари компонента розчину (наприклад, розчинника) над поверхнею розчину менше, ніж тиск чистого компонента. Це пов'язано з тим, що молекули розчиненої речовини на поверхні розчину перешкоджають виходу молекул розчинника у парову фазу, але не перешкоджають їх поверненню.

Тиском насиченої пари називається тиск пара над рідиною, що встановилося при досягненні рівноваги випаровування рідини і конденсації її пара.

Якщо в розчиннику розчинено нелетку речовина, перехід якого в парову фазу виключений, наявність його в розчині буде ускладнювати випаровування розчинника. Тому рівновага рідина-пар встановиться при меншому тиску пари розчинника над розчином, ніж його тиск над чистим розчинником. Таким чином, тиск насиченої пари розчинника над розчином (Р) завжди буде менше тиску насиченого пара над чистим розчинником (Р<sub>0</sub>). Насичена пара характеризується тиском Р (Па, атм), який іноді називають пружністю пара. Тиск насиченої пари залежить від природи рідини і від температури. З ростом температури тиск насиченої пари зростає (рис. 2).

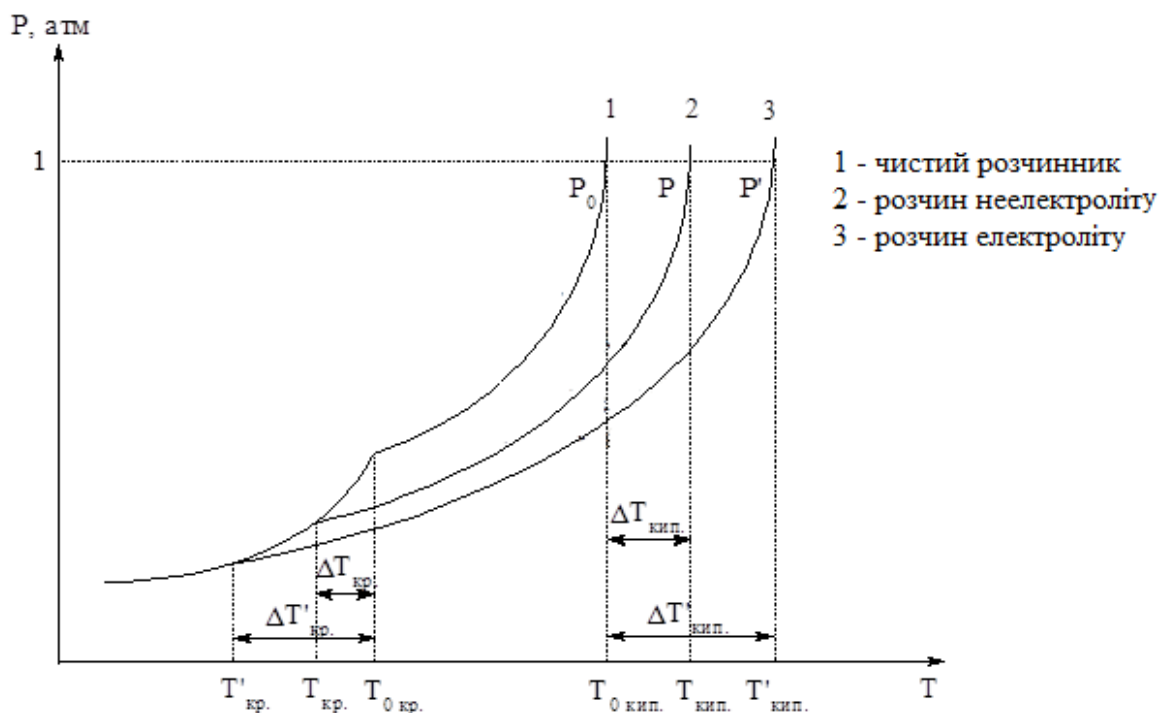


Рис. 2. Залежність тиску насиченої пари розчинника від температури.

Додавання у розчинник розчиненої речовини (нелеткого неелектроліту) призводить до того, що протягом усього температурного інтервалу тиск насиченої пари розчинника над розчином (крива 2) нижче тиску насиченої пари над чистим розчинником (крива 1). Це пов'язано зі зменшенням кількості вільних молекул розчинника на поверхні рідини. У 1886 році французький вчений Ф. Рауль сформулював закон: *при постійній температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює частки розчиненої речовини:*

$$P_i = P_0 X_i$$

Де,  $P_i$  – тиск пари розчину,  $P_0$  – тиск пари чистого розчинника,  $X_i$  – мольна частка розчинника.

Розчини, для яких виконується закон Рауля, називаються *ідеальними розчинами*. Ідеальними, при будь-яких концентраціях є розчини, компоненти що споріднені за фізичними та хімічними властивостями (оптичні ізомери, гомологи та ін.) утворення, яких не супроводжується об'ємними та тепловими ефектами. У цьому випадку сили міжмолекулярної взаємодії між однорідними та різнорідними частинками приблизно однакові, а утворення розчину, обумовлене лише ентропійним фактором. Розчини, компоненти, яких істотно відрізняються за фізичними та хімічними властивостями, відповідають закону Рауля лише в областях суттєво малих концентрацій.

Якщо компоненти бінарного розчину леткі, то пар над розчином буде містити обидва компоненти. Відповідно, вміст компонентів у парі буде, як правило, відрізняється від вмісту їх у розчині, температура кипіння якого нижче.

*Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними показниками чистого розчинника.*

*Закон Рауля: відносне зниження тиску пари розчинника над розчином нелеткого неелектроліту дорівнює мольній частці розчиненої речовини:*

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (1)$$

де  $P$  - тиск насиченої пари розчинника над розчином (атм; Па; мм. рт. ст.);

$P_0$  – тиск насиченої пари над чистим розчинником (атм; Па; мм. рт. ст.);

$n_1$  – кількість розчиненої речовини (моль);

$n_2$  - кількість розчинника (моль).

*Температура, при якій тиск пари розчинника над розчином стає рівним тиску пара над твердою фазою, називається температурою кристалізації розчину ( $T_{кр.}$ ).*

*Температура, при якій тиск пари розчинника над розчином стає рівним атмосферному тиску, називається температурою кипіння розчину ( $T_{кип.}$ ).*

Перший наслідок із закону Рауля дозволяє розрахувати підвищення температури кипіння розчину в порівнянні з розчинником  $\Delta T_{кип.}$  .:

*І наслідок Підвищення температури кипіння розчину в порівнянні з розчинником прямо пропорційно молярній концентрації розчину:*

$$\Delta T_{кип.} = E \cdot C_m, \quad (3)$$

де  $E$  – ебуліоскопічна стала розчинника (К·кг/моль).

З рис.2 видно, що температура кристалізації розчину ( $T_{кр.}$ ) Трохи нижче температури кристалізації чистого розчинника ( $T^0_{кр.}$ ). Різницю

температур кристалізації розчинника та розчину  $\Delta T_{кр}$ . можна розрахувати за рівнянням другого наслідку із закону Рауля:

*II наслідок; Зниження температури кристалізації розчину в порівнянні з розчинником прямо пропорційно моляльній концентрації розчину:*

$$\Delta T_{кр} = K \cdot C_m, \quad ($$

де  $K$  - криоскопічна стала розчинника ( $K \cdot \text{кг/моль}$ );

$C_m$  - моляльна концентрація розчину ( $\text{моль/кг}$ ).

Значення констант  $K$  і  $E$  визначаються виключно природою розчинника.

Значення криоскопічних і ебуліоскопічних констант деяких розчинників наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики розчинників.

Розчинник	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	Температура кристалізації, $^{\circ}\text{C}$	Ебуліоскопічна константа, $K \cdot \text{кг/моль}$ .	Кріоскопічна константа, $K \cdot \text{кг/моль}$ .
Вода	100	0	0,52	1,86
Бензен	80,1	5,5	2,56	5,10
Етанол	78,4	-114,15	1,16	1,99
Ацетон	56,2	-95,35	1,50	2,40
Хлороформ	61,2	-63,5	4,90	3,90
Диетиловий етер	34,5	-116,2	2,02	1,79
Камфора	204	179	5,95	39,7

Знаючи величини  $\Delta T_{кип}$ . або  $\Delta T_{кр}$ . можна розрахувати молярну масу розчиненої речовини  $M(x)$ :

$$M(x) = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta T_{кр} \cdot m_{p-ка}}, \quad [\text{г/моль}]$$

$$M(x) = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m_{p-ка}}, \quad [\text{г/моль}]$$

*Ебуліоскопія і кріоскопія* - це методи, що дозволяють експериментально визначити молярні маси розчинених речовин, а також деякі інші характеристики розчинів. Визначення молярної маси лікарських препаратів кріоскопічним методом широко застосовується в фармакопейних аналізах.

## 7.2. Колігативні властивості розбавлених розчинів

Для урахування міжмолекулярних взаємодій в реальних розчинах Вант-Гоффа запропонував використовувати ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ).

*Ізотонічний коефіцієнт  $i$  це число частинок ( $n$ ) речовини в розчині, віднесене до початкового числа частинок ( $N$ ) цієї речовини:  $i = n/N$ .*

Для розчинів неелектролітів, молекули яких не дисоціюють, ізотонічний коефіцієнт дорівнює 1. Для водних розчинів електролітів  $i > 1$ , максимальне його значення дорівнює числу йонів в молекулі електроліту: NaCl (2), CaCl<sub>2</sub> (3), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (4), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (5). Для колоїдних розчинів  $i < 1$ , так як речовина знаходиться в асоційованому стані. Тому рівняння Вант-Гоффа для реальних розчинів має вигляд:

$$P_{осм} = iC(X)RT$$

Ізотонічний коефіцієнт пов'язаний зі ступенем дисоціації електроліту в розчині наступним чином:

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

Тут  $n$  число йонів, на які дисоціює одна молекула електроліту. При осмосі молекули розчинника переважно рухаються через мембрану в тому напрямку, де концентрація частинок розчиненої речовини більше, а, відповідно, концентрація розчинника менше. У разі контакту зі сторонами мембрани двох розчинів з різним осмотичним тиском гіпертонічним розчином називають той, у якого осмотичний тиск більше, а гіпотонічним – розчин з меншим осмотичним тиском. Гіпертонічний розчин всмоктує розчинник з гіпотонічного розчину, прагнучи вирівняти концентрації речовини з різних сторін мембрани шляхом перерозподілу розчинника. Якщо осмотичний тиск у контактуючих з мембраною розчинів однаковий, то вони називаються *ізотонічними* і між ними встановлюється рівноважний обмін розчинником. При приготуванні фізіологічних розчинів необхідно враховувати їх осмотичні властивості, тому їх концентрацію виражають через осмолярну концентрацію. *Осмолярна концентрація – сумарна молярна кількість всіх кінетично активних, тобто здатних до самостійного руху, частинок, що містяться в 1 літрі розчину, незалежно від їх форми, розміру і природи.*

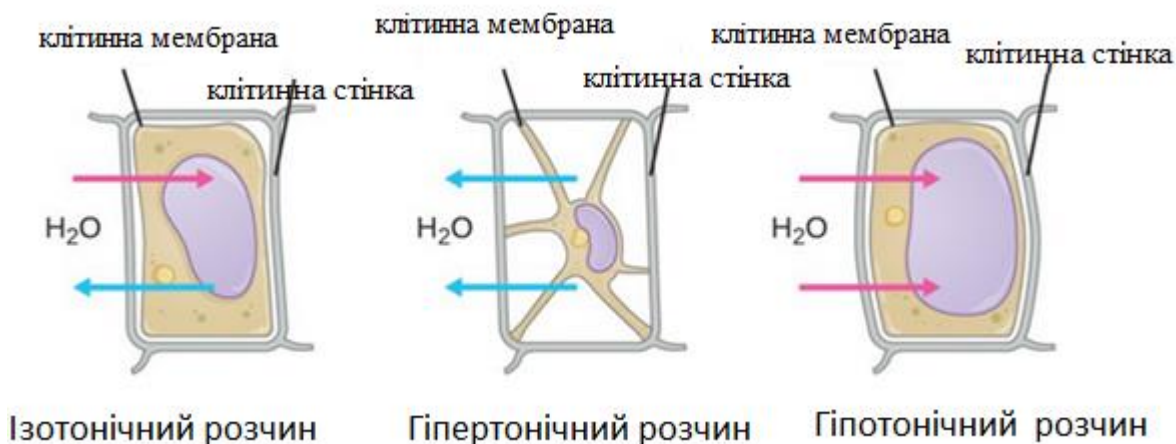
Осмолярна концентрація пов'язана з молярною концентрацією:

$$C_{осм} = iC(X)$$

Важливою характеристикою розчинів, що застосовуються для внутрішньовенних ін'єкцій, є їх осмолярність і осмоляльність. Вони характеризують вміст частинок, нездатних дифундувати через клітинну мембрану.

Всі клітини живих істот здатні поглинати розчинник з навколишнього середовища або навпаки, його віддавати, в залежності від концентрацій розчинів, розділених мембраною. Якщо клітина знаходиться в гіпотонічному розчині, вода дифундує в клітину (*ендоосмос*), відбувається набухання клітини з виникненням у неї механічної напруги. Вона зумовлює пружність тканин організму – *тургор*. У рослинному світі тургор допомагає рослині зберігати вертикальне положення і певну форму. Якщо різниця в

концентраціях зовнішнього і внутрішнього розчинів велика, а міцність оболонки мала, то осмос призводить до руйнування клітинної мембрани і до лізису клітини. Це є причиною *гемолізу* – виділенням еритроцитами крові гемоглобіну в плазму. Якщо клітина знаходиться в гіпертонічному розчині, вода дифундує з клітини в плазму (*екзоосмос*) і відбувається стиснення і зморщування оболонки клітини – *плазмоліз*.



Плазмоліз спостерігається, наприклад, при посипанні ягід або фруктів цукром, а овочів, м'яса, риби - сіллю. При цьому відбувається консервування продуктів харчування, завдяки знищенню мікроорганізмів внаслідок їх плазмолізу. У нормі осмотичний тиск внутрішнього середовища людського організму постійний. Осмотичний тиск крові підтримується в межах 740 - 780 кПа при температурі тіла 37<sup>0</sup>С, що відповідає осмолярній концентрації частинок від 290 до 300 на 1 літр (~0,3 моль/літр). Такий великий осмотичний тиск забезпечується присутністю у крові в основному йонів низькомолекулярних речовин. Частина осмотичного тиску, обумовлену білками плазми крові (альбумінами, глобулінами) називають *онкотичним тиском*. Він становить лише невелику частину від загального осмотичного тиску крові.

Гіпертонічні розчини часто застосовують у медицині: 10%-ий розчин NaCl використовується для лікування гнійних ран; 25% -вий розчин MgSO<sub>4</sub> застосовується як гіпотензивний засіб; різні гіпертонічні розчини використовуються для лікування глаукоми. Ці солі погано всмоктуються в кров і тому їх висока концентрація в кишечнику викликає інтенсивний перехід води всередину нього з навколишніх тканин, сприяючи послаблювальній дії. Багато бактеріальних клітин мають високий осмотичний тиск. При дії антибіотиків (наприклад, пеніциліну) відзначено зниження процесу біосинтезу стінок зростаючих стрептококів. Вони стають неміцними і під дією внутрішнього осмотичного тиску легко руйнуються.

Таким чином, розуміння і контроль осмотичних процесів, а також вміння впливати так чи інакше на їх перебіг той чи інший вплив має вкрай важливе значення в біології та медицині.

***Питання для самоконтролю:***

1. Колігативні властивості розчинів електrolітів. Ізотонічний коефіцієнт.
2. Осмос і осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа
3. Роль осмосу в біологічних системах. Властивості напівпроникних мембран.
4. Онкотичний тиск.
5. Гемоліз та плазмоліз.
6. Гіпо-, гіпер- та ізотонічні розчини в медичній практиці.
7. Кріометрія, ебуліометрія і осмометрія; їх використання в медико-біологічних дослідженнях.

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

Made by schoolkribnove.at.ua

Період	Г р у п п а																		VIII																																																																			
	A I	B I	A II	B II	A III	B III	A IV	B IV	A V	B V	A VI	B VI	A VII	B VII	A	B	Символ елемента	Порядковий номер																																																																				
1	H Гідроген Z = 1,00 Ar = 1,0079																He Гелій Z = 4,5 Ar = 4,0026	2																																																																				
2	Li Літій Z = 0,98 Ar = 6,941	3 Be Берилій Z = 1,57 Ar = 9,012	4 B Бор Z = 2,04 Ar = 10,811	5 C Карбон Z = 2,55 Ar = 12,011	6 N Нітроген Z = 3,04 Ar = 14,007	7 O Оксиген Z = 3,44 Ar = 15,999	8 F Флуор Z = 3,98 Ar = 18,998	9 Ne Неон Z = 4,4 Ar = 20,18	10 Na Натрій Z = 0,93 Ar = 22,99	11 Mg Магній Z = 1,31 Ar = 24,305	12 Al Алюміній Z = 1,61 Ar = 26,982	13 Si Силіцій Z = 1,90 Ar = 28,086	14 P Фосфор Z = 2,19 Ar = 30,974	15 S Сульфур Z = 2,58 Ar = 32,065	16 Cl Хлор Z = 3,16 Ar = 35,453	17 Ar Аргон Z = 4,3 Ar = 39,948	18 K Калій Z = 0,82 Ar = 39,098	19 Ca Кальцій Z = 1,00 Ar = 40,078	20 Sc Скандій Z = 1,36 Ar = 44,956	21 Ti Титан Z = 1,54 Ar = 47,867	22 V Ванадій Z = 1,63 Ar = 50,942	23 Cr Хром Z = 1,66 Ar = 51,996	24 Mn Манган Z = 1,55 Ar = 54,938	25 Fe Ферум Z = 1,83 Ar = 55,845	26 Co Кобальт Z = 1,88 Ar = 58,933	27 Ni Нікель Z = 1,91 Ar = 58,693	28 Cu Купрум Z = 1,90 Ar = 63,546	29 Zn Цинк Z = 1,65 Ar = 65,409	30 Ga Галій Z = 1,81 Ar = 69,723	31 Ge Германій Z = 2,01 Ar = 72,64	32 As Арсен Z = 2,18 Ar = 74,922	33 Se Селен Z = 2,55 Ar = 78,96	34 Br Бром Z = 2,96 Ar = 79,904	35 Kr Криптон Z = 3,00 Ar = 83,798	36 Rb Рубій Z = 0,82 Ar = 85,468	37 Sr Стронцій Z = 0,95 Ar = 87,62	38 Y Ітрій Z = 1,22 Ar = 88,906	39 Zr Цирконій Z = 1,33 Ar = 91,224	40 Nb Ніобій Z = 1,6 Ar = 92,906	41 Mo Молибден Z = 2,16 Ar = 95,94	42 Tc Технецій Z = 1,9 Ar = 98,9061	43 Ru Рутеній Z = 2,2 Ar = 101,07	44 Rh Родій Z = 2,28 Ar = 102,906	45 Pd Паладій Z = 2,20 Ar = 106,42	46 Ag Аргентум Z = 1,93 Ar = 107,868	47 Cd Кадмій Z = 1,69 Ar = 112,411	48 In Індій Z = 1,78 Ar = 114,818	49 Sn Станум Z = 1,96 Ar = 118,71	50 Sb Стібій Z = 2,05 Ar = 121,76	51 Te Телур Z = 2,1 Ar = 127,60	52 I Йод Z = 2,66 Ar = 126,904	53 Xe Ксенон Z = 2,60 Ar = 131,293	54 Cs Цезій Z = 0,79 Ar = 132,905	55 Ba Барій Z = 0,89 Ar = 137,227	56 La* Лантан Z = 1,1 Ar = 138,905	57 Hf Гафній Z = 1,3 Ar = 178,49	58 Ta Тантал Z = 1,5 Ar = 180,948	59 W Вольфрам Z = 2,36 Ar = 183,84	60 Re Реній Z = 1,9 Ar = 186,207	61 Os Осмій Z = 2,2 Ar = 190,23	62 Ir Ірідій Z = 2,20 Ar = 192,217	63 Pt Платина Z = 2,28 Ar = 195,084	64 Au Аурум Z = 2,54 Ar = 196,967	65 Hg Меркурій Z = 2,00 Ar = 200,59	66 Pb Свинець Z = 2,33 Ar = 207,2	67 Bi Бісмут Z = 2,02 Ar = 208,98	68 Po Полоній Z = 2,0 Ar = 209,981	69 At Астат Z = 2,2 Ar = 209,981	70 Rn Радон Z = 2,2 Ar = 222,021	71 Fr Францій Z = 0,7 Ar = 223,021	72 Ra Радій Z = 0,9 Ar = 226,031	73 Ac** Актиній Z = 1,1 Ar = 227,031	74 Th Торій Z = 1,1 Ar = 232,037	75 Pa Прометій Z = 1,1 Ar = 231,036	76 U Уран Z = 1,28 Ar = 238,0289	77 Np Нептуній Z = 1,28 Ar = 237,048	78 Pu Плутоній Z = 1,28 Ar = 244,064	79 Am Америтій Z = 1,33 Ar = 243,061	80 Cm Кюріцій Z = 1,28 Ar = 247,07	81 Bk Берклій Z = 1,3 Ar = 247,07	82 Cf Каліфорній Z = 1,3 Ar = 251,08	83 Es Ейнштейній Z = 1,3 Ar = 252,083	84 Fm Фермій Z = 1,3 Ar = 257,10	85 Md Менделєєвський Z = 1,3 Ar = 258,11	86 No Нобелій Z = 1,3 Ar = 259,11	87 Lr Лоуренсій Z = 1,3 Ar = 260,11

\* Лантаноїди

\*\* Актиноїди

Період	Г р у п п а																		VIII																										
	A I	B I	A II	B II	A III	B III	A IV	B IV	A V	B V	A VI	B VI	A VII	B VII	A	B	Символ елемента	Порядковий номер																											
58	Ce Церій Z = 1,1 Ar = 140,12	59 Pr Празеодим Z = 1,3 Ar = 140,91	60 Nd Неодим Z = 1,4 Ar = 144,24	61 Pm Прометій Z = 1,1 Ar = 144,91	62 Sm Самарій Z = 1,37 Ar = 150,36	63 Eu Європій Z = 1,2 Ar = 151,96	64 Gd Галелій Z = 1,2 Ar = 157,25	65 Tb Тербій Z = 1,1 Ar = 158,93	66 Dy Диспрозій Z = 1,2 Ar = 162,58	67 Ho Гольмій Z = 1,2 Ar = 164,93	68 Er Ербій Z = 1,2 Ar = 167,26	69 Tm Тулій Z = 1,25 Ar = 168,93	70 Yb Йттербій Z = 1,3 Ar = 173,04	71 Lu Лютецій Z = 1,2 Ar = 174,97	72 Hf Гафній Z = 1,3 Ar = 178,49	73 Ta Тантал Z = 1,5 Ar = 180,948	74 W Вольфрам Z = 2,36 Ar = 183,84	75 Re Реній Z = 1,9 Ar = 186,207	76 Os Осмій Z = 2,2 Ar = 190,23	77 Ir Ірідій Z = 2,20 Ar = 192,217	78 Pt Платина Z = 2,28 Ar = 195,084	79 Au Аурум Z = 2,54 Ar = 196,967	80 Hg Меркурій Z = 2,00 Ar = 200,59	81 Pb Свинець Z = 2,33 Ar = 207,2	82 Bi Бісмут Z = 2,02 Ar = 208,98	83 Po Полоній Z = 2,0 Ar = 209,981	84 At Астат Z = 2,2 Ar = 209,981	85 Rn Радон Z = 2,2 Ar = 222,021	86 Fr Францій Z = 0,7 Ar = 223,021	87 Ra Радій Z = 0,9 Ar = 226,031	88 Ac** Актиній Z = 1,1 Ar = 227,031	89 Th Торій Z = 1,1 Ar = 232,037	90 Pa Прометій Z = 1,1 Ar = 231,036	91 U Уран Z = 1,28 Ar = 238,0289	92 Np Нептуній Z = 1,28 Ar = 237,048	93 Pu Плутоній Z = 1,28 Ar = 244,064	94 Am Америтій Z = 1,33 Ar = 243,061	95 Cm Кюріцій Z = 1,28 Ar = 247,07	96 Bk Берклій Z = 1,3 Ar = 247,07	97 Cf Каліфорній Z = 1,3 Ar = 251,08	98 Es Ейнштейній Z = 1,3 Ar = 252,083	99 Fm Фермій Z = 1,3 Ar = 257,10	100 Md Менделєєвський Z = 1,3 Ar = 258,11	101 No Нобелій Z = 1,3 Ar = 259,11	102 Lr Лоуренсій Z = 1,3 Ar = 260,11



# РОЗЧИННІСТЬ ОСНОВ, КИСЛОТ, АМФОТЕРНИХ ГІДРОКСИДІВ І СОЛЕЙ У ВОДІ

АНИОНИ	КАТІОНИ																			
	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	
OH <sup>-</sup>		P	P	P	P	-	M	M	P	H	H	H	H	-	H	H	H	H	H	H
F <sup>-</sup>	P	P	M	P	P	P	M	M	M	P	P	M	P	#	P	M	H	M	M	P
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P	P	P	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	#	#	#	H	H	H	H	H	H	H	#	#	#	#
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	M	M	P	M	M	-	#	M	M	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	M	P	P	H	M	H	H	H	M	H	#	#	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	M	H	H	H	H	H	#	-	M	H	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

**P** розчинна речовина (розчинність - понад 1 г речовини у 100 г води)    
**M** малорозчинна речовина (розчинність - від 0,001 г до 1 г речовини у 100 г води)    
**H** практично нерозчинна речовина (розчинність - менше ніж 0,001 г речовини у 100 г води)    
**-** речовина не розчиняється    
**#** речовина розчинна, але реагує з водою (її розчинність визначається іншими факторами)

## РЯД АКТИВНОСТІ МЕТАЛІВ (ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЯД НАПРУГ МЕТАЛІВ)

хімічно активні метали     метали середньої активності     хімічно неактивні метали

**Li K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Cr Zn Fe Cd Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Bi Cu Ag Hg Pt Au**

відновна здатність збільшується     окислювальна здатність збільшується