

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ

Полтавський державний медичний університет

МЕДИЧНА ХІМІЯ

«МОДУЛЬ II. РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ»

для студентів медичних факультетів
вищих закладів освіти МОЗ України

Навчальний посібник

Полтава – 2022

УДК 544.36:544.34]:61(075.8)

M42

Рекомендовано Вченою радою Полтавського державного медичного університету як навчальний посібник для здобувачів вищої освіти ступеня бакалавра та магістра, які навчаються за спеціальностями 222 «Медицина», 228 «Педіатрія», 221 «Стоматологія» та 223 «Медсестринство» у закладах вищої освіти МОЗ України (протокол №3 від _____2022 р. засідання Вченої ради Полтавського державного медичного університету).

Автори:

*Іващенко О.Д., к.х.н., доцент кафедри хімії;
Нікозять Ю.Б., к.х.н., доцент кафедри хімії;
Копанцева Л.М., викладач кафедри хімії.*

Рецензенти:

Сахно Т.В., д.х.н., професор кафедри біотехнології та хімії Полтавського державного аграрного університету;

Стрижак С.В., к.пед.н., доцент кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка.

Медична хімія. Модуль II. «Рівноваги в біологічних системах на межі поділу фаз» для студентів медичних факультетів вищих закладів освіти МОЗ України : навчальний посібник / Іващенко О.Д., Нікозять Ю.Б., Копанцева Л.М. – Полтава, ПДМУ, 2022. – 160 с.

У навчальному посібнику «Модуль II. Рівноваги в біологічних системах на межі поділу фаз» наведені фізико-хімічні основи науки про поверхневі явища і дисперсні системи, актуальні проблеми сучасної біології та медицини – термодинаміка та енергетика біопроектів, осмотичні явища, мембранні рівноваги, окисно-відновні процеси та редокс-потенціали у фізіологічних середовищах, кінетика біологічних процесів, ферментативний каталіз, стійкість колоїдних систем організму.

У Модулі II основну увагу приділено фізико-хімічним процесам, які відбуваються на молекулярному та субмолекулярному рівнях, оскільки саме тут знаходяться причини виникнення різних форм захворювань і специфічність спадкових ознак.

УДК 544.36:544.34]:61(075.8)

© Іващенко О.Д., 2022
© Нікозять Ю.Б., 2022
© Копанцева Л.М., 2022

ЗМІСТ

ПРОГРАМА ДИСЦИПЛІНИ «МЕДИЧНА ХІМІЯ»	5
МОДУЛЬ II. РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ	13
Змістовий модуль 1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ	13
Тема 1. ТЕПЛОВІ ЕФЕКТИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. НАПРАВЛЕНІСТЬ ПРОЦЕСІВ	13
1.1. <i>Перший закон термодинаміки. Ентальпія</i>	19
1.2. <i>Самочинні і несамочинні процеси. Другий закон термодинаміки. Ентропія</i>	28
Питання для самоконтролю	33
Тема 2. КІНЕТИКА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	35
2.1. <i>Хімічна кінетика як основа для вивчення швидкостей та механізму біохімічних реакцій</i>	35
2.2. <i>Каталіз та каталізатори</i>	43
2.3. <i>Уявлення про кінетику ферментативних реакцій</i>	46
Питання для самоконтролю	51
Тема 3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ	53
3.1. <i>Хімічна рівновага</i>	53
3.2. <i>Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє</i>	55
3.3. <i>Реакції осадження та розчинення. Добуток розчинності. Умови випадання та розчинення осадів</i>	56
Питання для самоконтролю	61
Тема 4. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ	62
4.1. <i>Механізм виникнення електродного потенціалу</i>	62
4.2. <i>Класифікація електродів</i>	73
4.3. <i>Потенціометрія</i>	80
Питання для самоконтролю	82

Змістовий модуль 2. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. ЛІОФОБНІ ТА ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ	83
Тема 5. СОРБЦІЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН. ЙОННИЙ ОБМІН	83
5.1. Поверхневі явища.....	83
5.2. Сорбційні явища.....	84
5.3. Будова поверхнево-активних сполук.....	88
5.4. Класифікація поверхнево-активних сполук.....	90
Питання для самоконтролю	101
Тема 6. ХРОМАТОГРАФІЯ	102
6.1. Застосування хроматографії в біології та медицині.....	111
Питання для самоконтролю	112
Тема 7. ОДЕРЖАННЯ, ОЧИСТКА, ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ	113
7.1. Методи очистки колоїдних розчинів.....	120
7.2. Оптичні властивості колоїдних систем.....	123
Питання для самоконтролю	125
Тема 8. КОАГУЛЯЦІЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ	126
8.1. Колоїдний захист.....	131
8.2. Грубодисперсні системи.....	132
8.3. Розчини напівколоїдів.....	139
Питання для самоконтролю	141
Тема 9. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ БІОПОЛІМЕРІВ	142
9.1. Ізоелектрична точка (pI) білків.....	149
9.2. Висолювання біополімерів з розчинів. Коацервація та її роль у біологічних системах.....	151
9.3. Аномальна в'язкість розчинів високомолекулярних сполук.....	153
9.4. Драглювання розчинів ВМС. Механізм драглювання. Тиксотропія. Синерезис. Дифузія в драглях.....	154
9.5. Осмотичний тиск розчинів біополімерів. Онкотичний тиск кров.....	156
Питання для самоконтролю	158
ДОДАТКИ	159

ПРОГРАМА ДИСЦИПЛІНИ «МЕДИЧНА ХІМІЯ»

МОДУЛЬ І. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Змістовий модуль 1. ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Тема 1. Біогенні елементи: біологічна роль, застосування в медицині

Загальні відомості про біогенні елементи. Якісний та кількісний вміст біогенних елементів в організмі людини. Макроелементи, мікроелементи та домішкові елементи. Органогени. Поняття про вчення В. І. Вернадського про біосферу та роль живої речовини (живих організмів). Зв'язок між вмістом біогенних елементів в організмі людини та їх вмістом у довкіллі. Ендемічні захворювання, їх зв'язок з особливостями біогеохімічних провінцій (районів з природним дефіцитом або надлишком певних хімічних елементів у літосфері). Проблеми забруднення та очищення біосфери від токсичних хімічних сполук техногенного походження.

Електронна структура та електронегативність *s*- і *p*-елементів. Типові хімічні властивості *s*- і *p*-елементів та їх сполук (реакції без зміни ступеня окиснення). Зв'язок між місцезнаходженням *s*- та *p*-елементів у періодичній системі та їх вмістом в організмі. Застосування в медицині. Токсична дія сполук.

Якісні реакції на йони CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Метали життя. Електронна структура та електронегативність *d*-елементів. Типові хімічні властивості *d*-елементів та їх сполук (реакції зі зміною ступеня окиснення, комплексоутворення). Біологічна роль. Застосування в медицині.

Токсична дія *d*-елементів та їх сполук.

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

Тема 2. Комплексоутворення в біологічних системах

Реакції комплексоутворення. Координаційна теорія А. Вернера та сучасні уявлення про будову комплексних сполук. Поняття про комплексоутворювач (центральний йон). Природа, координаційне число, гібридизація орбіталей комплексоутворювача. Поняття про ліганди. Координаційна ємність (дентатність) лігандів. Внутрішня та зовнішня сфери комплексів. Геометрія комплексного йону. Природа

хімічного зв'язку в комплексних сполуках. Класифікація комплексних сполук за зарядом внутрішньої сфери та за природою лігандів. Внутрішньокмлексні сполуки. Поліядерні комплекси.

Залізо-, кобальто-, мідє- та цинковмісні біокомплексні сполуки. Поняття про мета-лолігандний гомеостаз. Порушення гомеостазу. 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

Тема 3. Величини, що характеризують кількісний склад розчинів. Приготування розчинів

Роль розчинів у життєдіяльності організмів. Класифікація розчинів. Механізм процесів розчинення. Термодинамічний підхід до процесу розчинення. Розчинність речовин.

Розчинність газів у рідинах. Залежність розчинності газів від тиску (закон Генрі-Дальтона), природи газу та розчинника, температури. Вплив електролітів на розчинність газів (закон Сеченова). Розчинність газів у крові. Кесонна хвороба.

Розчинність рідин та твердих речовин у рідинах. Залежність розчинності від температури, природи розчиненої речовини та розчинника. Розподіл речовини між двома рідинами, що не змішуються. Закон розподілу Нернста та його значення в явищі проникності біологічних мембран.

Величини, що характеризують кількісний склад розчинів.

Приготування розчинів із заданим кількісним складом.

Тема 4. Кислотно-основна рівновага в організмі. Водневий показник біологічних рідин

Розчини електролітів. Електроліти в організмі людини. Ступінь та константа дисоціації слабких електролітів. Властивості розчинів сильних електролітів. Активність та коефіцієнт активності. Йонна сила розчину. Водно-електролітний баланс – необхідна умова гомеостазу.

Дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник рН. Значення рН для різних рідин людського організму в нормі та при патології.

Теорії кислот та основ. Типи протолітичних реакцій: реакції нейтралізації, гідролізу та йонізації. Гідроліз солей. Ступінь гідролізу, залежність його від концентрації та температури. Константа гідролізу. Роль гідролізу в біохімічних процесах.

Тема 5. Основи титриметричного аналізу

Основи титриметричного аналізу. Методи титриметричного аналізу. Метод кислотно-основного титрування. Кислотно-основні індикатори.

Тема 6. Буферні системи, їх біологічна роль

Буферні розчини, їх класифікація. Рівняння Гендерсона-Гассельбаха. Механізм буферної дії.

Буферна ємність. Буферні системи крові. Бікарбонатний буфер, фосфатний буфер. Білкові буферні системи. Поняття про кислотно-основний стан крові.

Тема 7. Колігативні властивості розчинів

Колігативні властивості розведених розчинів неелектролітів. Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином. Закон Рауля. Ідеальні розчини. Зниження температури замерзання та підвищення температури кипіння розчинів у порівнянні з розчинниками. Осмос та осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа. Колігативні властивості розведених розчинів електролітів. Ізотонічний коефіцієнт. Гіпо-, гіпер- та ізотонічні розчини.

Кріометрія, ебуліометрія, осмометрія, їх застосування в медико-біологічних дослідженнях. Роль осмосу в біологічних системах. Осмотичний тиск плазми крові. Рівняння Галлера. Онкотичний тиск. Плазмоліз та гемоліз.

Тема 8. Розрахункові та ситуаційні задачі. Контроль практичних навичок з модуля «Кислотно-основні рівноваги та комплексоутворення в біологічних рідинах»

Типи ситуаційних та розрахункових задач:

1. Розрахунок кількісного вмісту розчиненої речовини у розчині.
2. Обчислення рН розчинів електролітів.
3. Обчислення рН буферних систем.

Перелік практичних навичок:

1. Дотримуватись правил техніки безпеки та надавати першу допомогу при нещасних випадках у хімічній лабораторії.
2. Користуватися хімічним посудом та знати його призначення.
3. Робота з мірним хімічним посудом.
4. Складати електронні формули атомів та йонів в основному та збудженому станах.
5. Складати молекулярні та структурні формули речовин.
6. Визначати ступінь окиснення атома елемента.
7. Проводити хімічні реакції якісного визначення макро- та мікроелементів у розчинах.
8. Розраховувати кількість розчинника та розчиненої речовини для приготування розчину з заданою концентрацією.

9. Вміти переходити від одного способу вираження вмісту речовини в розчині до іншого.
10. Готувати розчини певної концентрації.
11. Визначати водневий показник середовища індикаторами та рН-метром.
12. Готувати буферні розчини із заданим значенням рН.
13. Розраховувати рН буферної системи.
14. Визначати буферну ємність буферних розчинів за кислотою і за лугом.
15. Готувати ізотонічні розчини.
16. Відтворювати методики виконання експерименту та пояснювати результати.
17. Оформлювати результати лабораторної роботи у вигляді протоколу.

Тема 9. Підсумковий контроль. Засвоєння модуля «Кислотно-основні рівноваги та комплексоутворення в біологічних рідинах»

МОДУЛЬ II. РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Змістовий модуль 1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ

**Тема 1. Теплові ефекти хімічних реакцій у розчинах.
Направленість процесів**

Предмет хімічної термодинаміки. Основні поняття хімічної термодинаміки: термодинамічна система (ізольована, закрита, відкрита, гомогенна, гетерогенна), параметри стану (екстенсивні, інтенсивні), термодинамічний процес (оборотний, необоротний). Живі організми – відкриті термодинамічні системи. Необоротність процесів життєдіяльності.

Перший закон термодинаміки. Ентальпія. Термохімічні рівняння. Стандартні теплоти утворення та згорання. Закон Гесса. Метод калориметрії. Енергетична характеристика біохімічних процесів. Термохімічні розрахунки для оцінки калорійності продуктів харчування та складання раціональних та лікувальних дієт.

Самодовільні і несамодовільні процеси. Другий закон термодинаміки. Ентропія. Термодинамічні потенціали: енергія Гіббса, енергія Гельмгольца. Термодинамічні умови рівноваги. Критерії направленості самодовільних процесів.

Застосування основних положень термодинаміки до живих організмів. АТФ як джерело енергії для біохімічних реакцій. Макроергічні сполуки. Енергетичні супряження в живих системах: екзергонічні та ендергонічні процеси в організмі.

Тема 2. Кінетика біохімічних реакцій

2.1. Хімічна кінетика як основа для вивчення швидкостей та механізму біохімічних реакцій

Швидкість реакції. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас для швидкості реакції. Константа швидкості. Порядок реакції. Кінетичні рівняння реакцій першого, другого та нульового порядку. Період напівперетворення – кількісна характеристика зміни концентрації в довіллі радіонуклідів, пестицидів тощо. Поняття про механізм реакції. Молекулярність реакції.

Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа. Особливості температурного коефіцієнту швидкості реакції для біохімічних процесів.

Енергія активації. Теорія активних співударів. Рівняння Арреніуса. Поняття про теорію перехідного стану (активованого комплексу).

Уявлення про кінетику складних реакцій: паралельних, послідовних, супряжених, оборотних, конкуруючих, ланцюгових. Поняття про антиоксиданти. Вільнорадикальні реакції в живому організмі. Фотохімічні реакції, фотосинтез.

2.2. Каталіз та каталізатори

Особливості дії каталізаторів. Гомогенний, гетерогенний та мікрогетерогенний каталіз. Кисотно-основний каталіз. Автокаталіз. Механізм дії каталізаторів. Промотори та каталітичні отрути.

Уявлення про кінетику ферментативних реакцій. Ферменти як біологічні каталізатори. Особливості дії ферментів: селективність, ефективність, залежність ферментативної дії від температури та реакції середовища. Поняття про механізм дії ферментів. Залежність швидкості ферментативних процесів від концентрації ферменту та субстрату. Активація та інгібування ферментів. Вплив екологічних факторів на кінетику ферментативних реакцій.

Тема 3. Хімічна рівновага. Добуток розчинності

Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги та способи її виразу. Зміщення хімічної рівноваги при зміні температури, тиску, концентрації речовин. Принцип Ле-Шательє.

Реакції осадження та розчинення. Добуток розчинності. Умови випадання та розчинення осадів. Роль гетерогенної рівноваги за участю солей в загальному гомеостазі організму.

Тема 4. Визначення окисно-відновного потенціалу

Роль електрохімічних явищ у біологічних процесах.

Електродні потенціали та механізм їх виникнення. Рівняння Нернста. Нормальний (стандартний) електродний потенціал. Нормальний водневий електрод. Вимірювання електродних потенціалів. Електроди визначення та електроди порівняння. Хлорсрібний електрод. Йонселективні електроди. Скляний електрод.

Гальванічні елементи.

Дифузійний потенціал. Мембранний потенціал. Біологічна роль дифузійних та мембранних потенціалів. Потенціал пошкодження. Потенціал спокою. Потенціал дії.

Роль окисно-відновних реакцій у процесах життєдіяльності. Окисно-відновний потенціал як міра окисної та відновної здатності систем. Рівняння Петерса. Нормальний окисно-відновний потенціал.

Прогнозування напрямку окисно-відновних реакцій за величинами окисно-відновних потенціалів. Еквівалент окисника та відновника. Значення окисно-відновних потенціалів у механізмі процесів біологічного окиснення.

Потенціометрія. Потенціометричне визначення рН, активності йонів. Потенціометричне титрування.

Змістовий модуль 2. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. ЛІОФОБНІ ТА ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Тема 5. Сорбція біологічно-активних речовин. Іонний обмін. Хроматографія

Поверхневі явища та їх значення в біології та медицині. Поверхневий натяг рідин та розчинів. Ізотерма поверхневого натягу. Поверхнево-активні та поверхнево-неактивні речовини. Поверхнева активність. Правило Дюкло-Траубе.

Адсорбція на межі поділу рідина – газ та рідина – рідина. Рівняння Гіббса. Орієнтація молекул поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі. Уявлення про структуру біологічних мембран. Адсорбція на межі поділу тверде тіло – газ. Рівняння Ленгмюра. Адсорбція із розчину на поверхні твердого тіла. Фізична та хімічна адсорбція. Закономірності адсорбції розчинених речовин, парів та газів. Рівняння Фрейндліха.

Фізико-хімічні основи адсорбційної терапії (гемосорбція, плазмсорбція, лімфосорбція, ентеросорбція, аплікаційна терапія). Імуносорбенти.

Адсорбція електролітів: специфічна (вибірنا) та йонообмінна. Правило Панета-Фаянса. Йонообмінники природні та синтетичні. Роль адсорбції та йонного обміну в процесах життєдіяльності рослин і організмів.

Хроматографія. Класифікація хроматографічних методів аналізу за ознакою агрегатного стану фаз, техніки виконання та механізму розподілу. Адсорбційна, йонообмінна та розподільна хроматографія. Застосування хроматографії в біології та медицині.

Тема 6. Одержання, очистка та властивості колоїдних розчинів

Організм як складна сукупність дисперсних систем. Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності. Колоїдний стан. Ліофільні та ліофобні колоїдні системи. Будова колоїдних частинок. Подвійний електричний шар. Електрокінетичний потенціал колоїдної частинки.

Методи одержання та очистки колоїдних розчинів. Діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, компенсаційний діаліз, вивідіаліз. Гемодіаліз та апарат «штучна нирка».

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск. Оптичні властивості колоїдних систем.

Електрокінетичні явища. Електрофорез. Рівняння Гельмгольца-Смолуховського. Застосування електрофорезу в дослідницькій та клініко-лабораторній практиці. Електрофореграми.

Тема 7. Коагуляція колоїдних розчинів. Властивості розчинів біополімерів

Кінетична (седиментаційна) та агрегативна стійкість дисперсних систем. Фактори стійкості. Коагуляція. Механізм коагулюючої дії електролітів. Поріг коагуляції. Правило Шульце-Гарді. Взаємна коагуляція. Процеси коагуляції при очистці питної води та стічних вод. Колоїдний захист.

Дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем. Класифікація аерозолей, методи одержання та властивості. Застосування аерозолей у клінічній та санітарно-гігієнічній практиці. Токсична дія деяких аерозолей. Порошки.

Грубодисперсні системи з рідинним дисперсійним середовищем. Суспензії, методи одержання та властивості. Паста, їх медичне застосування.

Емульсії, методи одержання та властивості. Типи емульсій. Емульгатори. Застосування емульсій у клінічній практиці. Біологічна роль емульгування.

Напівколоїдні мила, детергенти. Міцелоутворення у розчинах напівколоїдів.

Високомолекулярні сполуки – основа живих організмів. Глобулярна та фібрилярна структура білків. Порівняльна характеристика розчинів високомолекулярних сполук, істинних та колоїдних розчинів.

Набухання та розчинення полімерів. Механізм набухання. Вплив рН середовища, температури та електролітів на набухання. Роль набухання в фізіології організму. Драгливання розчинів ВМС. Механізм драгливання. Вплив рН середовища, температури та електролітів на швидкість драгливання. Тиксотропія. Синерезис. Дифузія в драглях. Висолювання біополімерів з розчинів. Коацервація та її роль у біологічних системах.

Аномальна в'язкість розчинів ВМС. В'язкість крові.

Мембранна рівновага Доннана.

Ізоелектричний стан білка. Ізоелектрична точка та методи її визначення. Йонний стан біополімерів у водних розчинах.

Тема 8. Розрахункові та ситуаційні задачі. Контроль практичних навичок з модуля «Рівноваги в біологічних системах на межі поділу фаз»

Типи ситуаційних та розрахункових задач:

1. Розрахунок енергії Гіббса.
2. Термохімічні розрахунки.
3. Розрахунок швидкості хімічної реакції.
4. Розрахунок константи рівноваги та визначення напрямку зміщення рівноваги.
5. Розрахунки за добутком розчинності.
6. Розрахунок електродних та редокс-потенціалів.
7. Будова міцели. Поріг коагуляції.

Перелік практичних навичок:

1. Дотримуватись правил техніки безпеки та надавати першу допомогу при нещасних випадках у хімічній лабораторії.
2. Розраховувати швидкість хімічної реакції.
3. Визначати умови утворення та розчинення осадів.
4. Вимірювати електрохімічні характеристики розчинів.
5. Розраховувати та оцінювати кількісні характеристики сорбентів.
6. Розділяти суміші.
7. Готувати колоїдні розчини.
8. Визначати знак заряду частинок дисперсної фази.
9. Визначати ізоелектричну точку розчинів ВМС.
10. Відтворювати методики виконання експерименту та пояснювати результати.
11. Оформлювати результати лабораторної роботи у вигляді протоколу.

Тема 9. Підсумковий контроль засвоєння модуля «Рівноваги в біологічних системах на межі поділу фаз»

МОДУЛЬ II. РІВНОВАГИ В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ

Тема 1. ТЕПЛОВІ ЕФЕКТИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. НАПРАВЛЕНІСТЬ ПРОЦЕСІВ

Організму для функціонування потрібна енергія, оскільки в організмі повинна виконуватися робота:

- *механічна* (наприклад, скорочення м'язів);
- *осмотична* (створення і підтримання градієнтів іонів, наприклад, надлишку Ca^{2+} в мітохондріях);
- *електрична* (наприклад, генерація потенціалів дії).

Енергія – це вільно конвертована валюта процесів, а всі процеси енергетично значимі.

Двома різними способами передачі цієї валюти – енергії – є *теплота* і *робота*, вони можуть **взаємно переходити один в одного**.

Закони взаємних **перетворень** різних видів енергії, пов'язаних з переходами енергії між тілами у вигляді *теплоти* і *роботи*, вивчає **термодинаміка**.

В організмі, енергія хімічних процесів переходить:

- в механічну (в м'язах);
- в електричну (в нервовій тканині);
- в осмотичну (в нирці або на будь-якій плазматичній мембрані);
- світлова енергія переходить в електричну (сітківка ока), механічна енергія переходить в електричну (вухо) і т.д.

Термодинаміка спирається тільки на *досвід*. Всі її поняття і закони є результатом людського досвіду і мають загальний характер.

Хімічна термодинаміка застосовує закони таких **перетворень** для визначення напрямку і ступеня протікання хімічних реакцій.

Хімічна термодинаміка вивчає не тільки співвідношення між хімічною та іншими видами енергій, а також досліджує можливості

самовільного проходження хімічного процесу в конкретних умовах за допомогою термодинамічних методів.

При хімічних перетвореннях відбувається зміна складу, будови речовин, що пов'язано з руйнуванням старих зв'язків між частинками вихідної речовини (для чого, зауважимо, потрібні витрати енергії) і утворенням нових зв'язків між частинками знову утворюваних речовин, яке супроводжується виділенням енергії. Так чи інакше, хімічні перетворення супроводжуються енергетичними змінами.

Всі перетворення енергії в організмі також відбуваються в результаті перебігу різних хімічних реакцій. І ось такі процеси вивчає біоенергетика, яка є розділом хімічної термодинаміки.



Рис. 1. Основні принципи біоенергетики

Ознайомимося з основними поняттями та визначеннями, які використовуються в хімічній термодинаміці.

Об'єктом дослідження термодинаміки є «*термодинамічна система*» або просто «*система*».

Термодинамічна система – це тіло або сукупність тіл, відокремлених від навколишнього світу уявної або дійсно існуючої оболонкою. Тіла, які знаходяться за межами термодинамічної системи, *утворюють навколишнє (зовнішнє) середовище*.

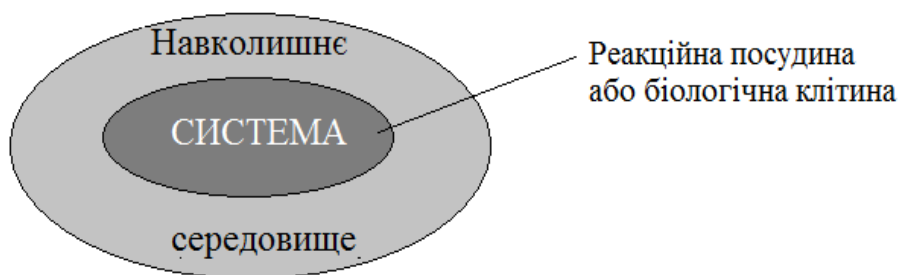


Рис. 2. Схема термодинамічної системи

Під поняттям «тіло» в хімічній термодинаміці мається на увазі речовина (речовини), що заповнює певний об'єм. Зовнішній вигляд, якого (колір, форма) представляється неістотним. Під словом «тіло» може, наприклад, матися на увазі вода, повітря, залізо, сіль, розчин або будь-яке інше речовина, взяте в певному обсязі і що характеризується певними властивостями: щільністю, температурою, тиском, електропровідністю і ін.

Залежно від характеру взаємодії системи з зовнішнім середовищем розрізняють:

– *ізолювані* – не обмінюється з зовнішнім середовищем ні речовиною, ні енергією і має постійний обсяг ($V = \text{const}$). Цей вид є ідеалізованою системою і поняття ізолювана система використовується уявне теоретичний висновок. Наприклад, умовно ізолювана – термос;

– *закриті* – обмінюються із зовнішнім середовищем тільки енергією (рух речовини неможливо). Наприклад, запаяна ампула з ліками, яйце;

– *відкриті* системи – обмінюються із зовнішнім середовищем і речовиною, і енергією (людина в цілому).

Експериментальне дослідження ізолюваної системи неможливо, так як для отримання інформації про її стан потрібно вводити в неї сигнали і отримувати їх назад, що суперечить визначенню поняття «ізолювана система». Але ми будемо користуватися цим поняттям, пам'ятаючи про його ідеалізованому характер.

Закрита система не обмінюється з іншими системами, навколишнім середовищем речовиною, але може отримувати і віддавати енергію. Наприклад, запаяний посудина з реагуючою речовиною – це замкнена система, оскільки у неї є можливість обмінюватися енергією з навколишнім середовищем (наприклад, способом теплопередачі, випромінювання, зміною обсягу системи), але не речовиною.

Відкрита система обмінюється і енергією, і речовиною з іншими системами і з навколишнім середовищем. Наприклад, палаючий сірник, біологічна клітина, живий організм і т. под.

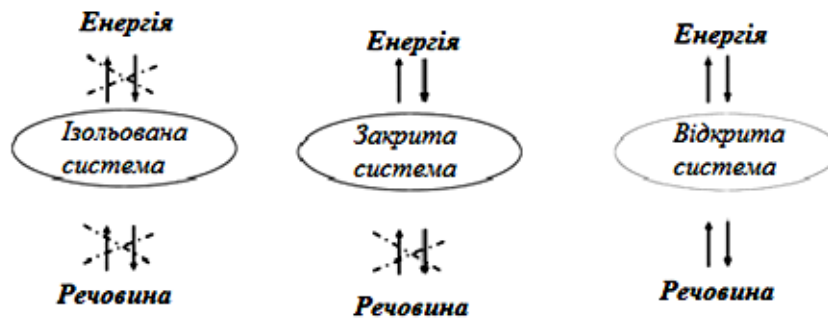


Рис. 3. Схематичне зображення трьох типів систем

Залежно від свого складу термодинамічна система може бути *гомогенною* або *гетерогенною*.

Гомогенною є система, що має в усіх своїх частинах однаковий склад, будову і фізико-хімічні властивості, в ній немає поверхонь розділу (наприклад, розчин кухонної солі у воді, плазма). Вона має однакові макроскопічні властивості у будь-якій точці системи, перш за все температуру, тиск, концентрацію, а також багато інших, наприклад, показник заломлення, діелектричну проникність, кристалічну структуру й ін.

Якщо в системі видно макроскопічні частини з різними властивостями, відокремлені одна від іншої видимими поверхнями розділу, то така система буде гетерогенною (вода і плаваючий в ній лід, вода і пар, кров).

Гомогенні системи складаються з однієї фази, *гетерогенні* – з двох або кількох фаз.

Фаза – це частина системи, однорідна у всіх точках за складом і властивостями і відокремлена від інших частин системи *поверхнею розділу*. В середині кожної фази властивості весь час змінюються, а на межі фаз змінюються стрибкоподібно.

Термодинамічна система складається з великої кількості частинок, кожна з яких має свої властивості і характеристики. **Хімічна термодинаміка** не розглядає поведінку кожної з цих частинок окремо; вона **характеризує стан системи в цілому**. Величини, які кількісно описують термодинамічний стан системи називаються **термодинамічними змінними** (температура (t), тиск (p), об'єм (V), концентрація (C), внутрішня енергія, ентропія і т. п.). Їх поділяють на **параметри** (або незалежні змінні) і **функції**.

Термодинамічні параметри – це параметри, які піддаються безпосередньому виміру. Решта – це параметри стану системи є функціями від основних параметрів (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія та ін.) і називаються *функціями стану*, їх зміна при переході системи з одного стану в інший не залежить від шляху переходу, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи.

Всі термодинамічні параметри (властивості) поділяються на *екстенсивні* (при взаємодії систем вони підсумовуються) й *інтенсивні* (усереднюються при взаємодії систем).

До *екстенсивних* властивостей відносяться: маса, об'єм, енергія, теплоємність й ін. Вони *залежать від маси* і характеризуються *адитивністю*, тобто екстенсивні властивості системи дорівнюють сумі відповідних властивостей її складових частин (обсяг системи = сумі об'ємів фаз; маса компонентів = сумі компонентів в окремих частинах системи). Екстенсивні властивості використовуються для кількісної характеристики термодинамічної системи.

До *інтенсивних* властивостей відносяться: температура, тиск, концентрація, склад, густина й ін. Вони дають якісну характеристику термодинамічної системи, які не залежать від маси і неадитивні.

Сукупність чисельних значень термодинамічних параметрів системи, що характеризують її фізичні і хімічні властивості (притаманні їй в даний момент часу), називається інакше *станом системи*.

Якщо в термодинамічній системі змінюється хоча б один з параметрів будь-якого тіла, що входить в систему, то в системі відбувається термодинамічний процес.

Залежно від умов проведення процесу розрізняють наступні види процесів: *ізохорний* ($V = \text{const}$), *ізобарний* ($p = \text{const}$), *ізотермічний* ($T = \text{const}$), *адіабатний* або *адіабатичний* (теплота $Q = 0$), тобто ізольований в тепловому відношенні. Процес може відбуватися і при незмінності двох параметрів, наприклад, ізобарно-ізотермічний (p і $V = \text{const}$).

Якщо всі параметри стану *не змінюються* в часі, то система, кажуть, знаходиться в *рівноважному стані*, або просто – в *рівновазі*. У строго рівноважному стані може перебувати тільки ізольована система.

У хімічній термодинаміці властивості системи розглядаються в її рівноважних станах: *початковому* (вихідному) і *кінцевому*.

Залежно від характеру протікання процесу розрізняють два типи термодинамічних процесів.

Термодинамічно оборотні процеси – це такі процеси, які можна провести як в прямому, так і в зворотному напрямку через одні й ті ж стадії *без будь-яких змін у навколишньому середовищі*. Ці процеси протікають нескінченно повільно через ряд стадій. Необхідною і достатньою умовою *оборотності термодинамічної процесу є його врівноваженість*. *Термодинамічна рівновага* – це такий стан системи, в якому її термодинамічні параметри (температура – T , тиск – p , об'єм – V й ін.) не змінюються у часі і

мають однакове значення в усіх точках об'єму системи. Система, що знаходиться в рівновазі, не здатна виконувати роботу. Термодинамічна рівновага досягається тільки в закритих і ізольованих системах. Вона не досяжна для відкритих систем через постійно змінних зовнішніх умовах. Для відкритих систем аналогом рівноважного стану є *стаціонарний стан*, обумовлений збалансованістю потоків енергії і речовини в систему та із системи. Стаціонарний стан характеризується тривалою сталістю термодинамічних параметрів системи і одночасною здатністю здійснювати корисну роботу.

Живий організм може змінити рівень стаціонарного стану в результаті впливу навколишнього середовища і при патологічних процесах.

При активній м'язовій роботі можливі тимчасові відхилення від стаціонарного стану і переходи на нові стаціонарні рівні. Значить, саморегулюючі системи організму здатні підтримувати стаціонарний стан тільки в деяких межах зовнішніх впливів.

Однією з найважливіших характеристик біологічних систем є стійкість стаціонарних станів. Сталий стаціонарний стан характеризується тим, що при відхиленні системи від стаціонарного рівня в ній виникають сили, які прагнуть повернути її в початкове положення.

Зовнішні впливи викликають у нестійкій стаціонарної системі наростаючі зміни, в результаті яких система переходить або в стійкий стаціонарний стан (при додатковій витраті енергії), або в стан термодинамічної рівноваги.

Поява нестійкості в біологічних системах можна розглядати як новий їх стан, який стабілізується в часі і просторі.

Оборотний процес можна здійснити лише при досить повільній зміні параметрів системи – T , p , концентрація – C та ін. Швидкість зміни параметрів повинна бути такою, щоб виникаючі в ході процесу відхилення від рівноваги були такі малі, якими б можна знехтувати (з оборотністю пов'язана важлива проблема медицини – консервація тканин при низьких температурах). Всі реальні процеси протікають з кінцевою швидкістю. Вони супроводжуються тертям, дифузією і теплообміном при кінцевій різниці між температурами системи і зовнішнього середовища. Отже, всі вони *нерівноважні і необоротні*.

Необоротні термодинамічні процеси в прямому напрямку протікають не так, як у зворотному. Необоротні термодинамічні процеси залишають у навколишньому середовищі сліди свого протікання. Тому який би процес, не протікав би, завжди має закінчення. Наприклад, процеси життєдіяльності. При згорянні алмазу утворюється гарячий діоксид вуглецю (CO_2), але нагрівання карбон діоксиду не призведе до утворення алмазу.

Слід зазначити, що термодинамічна зворотність відрізняється від хімічної зворотності. Хімічна зворотність характеризує напрямок процесу, а термодинамічна – спосіб його проведення.

Енергія – міра здатності системи здійснювати роботу. Розрізняють *потенційну енергію*, яка обумовлена положенням тіла в полі деяких сил, і *кінетичну енергію*, обумовлену рухом (зміною положення) тіла в просторі.

У термодинаміці для визначення зміни енергії системи використовують різні енергетичні характеристики, які називаються *термодинамічними функціями стану*, зміна їх позначають грец. буквою Δ (дельта). Їх величини, як ми зазначали вище, залежать тільки від початкового і кінцевого стану системи і не залежать від шляху переходу з одного стану в інший. Значення їх залежить від маси (кількості) речовин, тому їх відносять до 1 молю речовини.

Найбільш часто для проведення термодинамічних розрахунків як хімічних, так і фізичних процесів використовуються наступні термодинамічні функції стану системи: внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гіббса G , енергія Гельмгольца A .

Для порівняння властивостей термодинамічних систем необхідно точно вказати їх стан. З цією метою введено поняття **стандартний стан**, за який для індивідуальної рідини або твердого тіла приймається такий фізичний стан, в якому вони найбільш стійкі при тиску в 1 атм. (101 315 Па) і певною постійною температурою T . Температура може бути будь-якою постійною, але найчастіше це 298K.

1.1. Перший закон термодинаміки. Ентальпія

Перший закон термодинаміки узгоджується із законом збереження енергії і розглядає обмін енергією між системою і навколишнім середовищем. Чітке формулювання закону збереження енергії була дана в другій половині XIX століття.

Закон збереження енергії: при будь-яких взаємодіях в ізольованій системі енергія залишається постійною і можливі лише переходи з одного виду енергії в інший.

Перший початок термодинаміки встановлює, що енергія не може виникати і зникати, а тільки може переходити з однієї форми в іншу і має кілька формулювань:

1. *У будь-якій ізольованій системі запас енергії залишається постійні.*

2. *Кількість теплоти, яка одержана системою, йде на зміну внутрішньої енергії системи, а також на вчинення роботи проти зовнішніх сил.*

3. *Теплота і робота є двома єдино можливими формами передачі енергії від одних тіл до інших.*

4. *Неможливий вічний двигун першого роду (двигун, що здійснює роботу без витрати енергії).*

Таким чином, якщо в ході реакції енергія виділяється або поглинається, то запас енергії в продуктах реакції в порівнянні із запасом її у вихідних речовинах буде менше або більше відповідно.

Існує багато способів зміни енергії системи, але з термодинамічної точки зору вони діляться на дві великі групи:

– якщо енергія змінюється в результаті узгодженого і спрямованого руху часток, то кажуть, що відбувається *робота*;

– якщо енергія змінюється в результаті хаотичного руху частинок, то кажуть, що енергія передається у вигляді *тепла*.

В *хімії* енергію, яка виділяється або поглинається називають **теплом (теплотою Q)**.

Теплотою реакції (Q) називається кількість теплоти, що поглинається з навколишнього середовища або виділяється в навколишнє середовище при перетворенні вихідних реагентів у продукти реакції при певних температурі і тиску. Одиниця виміру - джоуль (Дж).

Напишемо також математичний вираз першого закону термодинаміки:

$$Q = \Delta U + A$$

Тобто, одержана системою ззовні теплота **Q** витрачається на приріст (збільшення) внутрішньої енергії **ΔU** і на здійснення системою роботи **A**.

Зміна внутрішньої енергії системи може відбуватися:

1. Шляхом її обміну з іншими системами **теплотою** і (або)
2. **Здійснення роботи** (нею або над нею).

Внутрішня енергія (U) системи – це сума потенційної енергії взаємодії всіх частинок системи (молекул, атомів, йонів) між собою і кінетичною енергією їх руху, без урахування кінетичної і потенційної енергії системи в цілому.

Внутрішня енергія є функцією стану системи. Це означає, що зміна внутрішньої енергії при переході системи з одного стану в інший буде завжди дорівнює різниці значень внутрішньої енергії в цих станах, незалежно від шляху, по якому відбувався перехід й т. под. Незалежно від процесу або сукупності процесів, що призвели до переходу системи з одного стану в інший. **U**, яка віднесена до 1 молю речовини називається *молярною внутрішньою енергією*, вимірюється в Дж/моль.

Внутрішня енергія має екстенсивну властивість, тобто залежить від кількості даної речовини. Повну внутрішню енергію визначити в даний час неможливо, тому використовують зміну внутрішньої енергії U , що дорівнює різниці величин внутрішньої енергії системи в початковому U_1 і кінцевому U_2 стані:

$$\Delta U = U_{\text{кінц}} - U_{\text{початок}}$$

Робота A вважається позитивною, якщо відбувається системою проти зовнішніх сил навколишнього середовища.

Робота вважається **позитивною**, якщо її виконує система над навколишнім середовищем, **негативною**, якщо над системою виконує роботу навколишнє середовище

У термодинаміці кількість **теплоти** Q вважається позитивною величиною, якщо теплота надається системі з навколишнього середовища.

Робота і теплота не є функціями стану, а є функціями процесу, їх величина залежить від шляху процесу, за яким система перейшла з одного стану в інший.

У хімічній термодинаміці розрізняють **механічну** роботу і так звану **корисну** (в хімічному сенсі) роботу. **Механічна робота** відбувається в результаті зміни об'єму системи, при постійному тиску:

$$A = p \cdot \Delta V.$$

Корисна робота призводить до протікання хімічної реакції: наприклад, це робота електричного струму при електролізі.

Співвідношення між внутрішньою енергією і роботою багато в чому залежить від умов протікання процесу. Так, в *ізохорному процесі*: $V = 0$, тоді $A = pV = 0$.

Отже,

$$Q = U$$

Таким чином, в *ізохорному процесі* кількість теплоти, одержана системою, повністю йде на *збільшення внутрішньої енергії*.

Найчастіше відбуваються реакції в *умовах постійного тиску*. Такі всі реакції, що виконуються у відкритому лабораторному посуді, а також всі природні процеси, що відбуваються на поверхні Землі. Під час таких реакцій тиск не змінюється і дорівнює атмосферному (101,3 кПа). У процесах, які відбуваються в умовах сталого тиску, вся теплота, що підведена до системи, витрачається не тільки на збільшення внутрішньої енергії, а й на здійснення роботи $A = p\Delta V$, в результаті якої збільшується об'єм системи:

$$Q = \Delta U + p \Delta V,$$

де p – зовнішній тиск, $\Delta V = V_2 - V_1$ зміна об'єму системи від початкового V_1 до кінцевого V_2 . З огляду на все це, отримуємо:

$$\Delta U = U_2 - U_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1;$$

$$Q = (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1); \quad Q = (U_2 + P v_2) - (U_1 + P v_1).$$

Сума $(U + P v)$ називається **ентальпією** позначається через H .
Отже, отримуємо вираз:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

Тепловий ефект ізобарного процесу хімічної реакції, яка відбувається за умови постійного тиску - дорівнює зміні ентальпії (спрощено теплоти процесу).

Ентальпія (H) (грец. нагрівати) – термодинамічна функція, яка характеризує енергетичний стан системи при ізобарно-ізотермічних умовах.

Ентальпія залежить від кількості речовини, її зміни ΔH відносять до 1 молю і вимірюють в кДж/моль.

Безпосередньо ентальпію виміряти не можна, можна виміряти тільки зміну ентальпії в результаті протікання процесу ΔH :

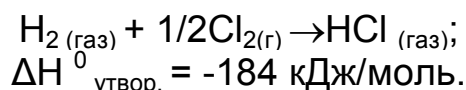
$$H_2 (\text{кінцевий стан}) - H_1 (\text{початковий стан})$$

В **екзотермічному процесі** теплота звільняється у навколишнє середовище ($Q > 0$), при цьому зміна ентальпії $\Delta H < 0$ (вважається негативною), тобто йде зменшення тепловмісту системи.

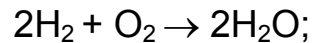
В **ендотермічному процесі** теплота поглинається ($Q < 0$), а значення $\Delta H > 0$ (позитивно), тобто йде збільшення тепловмісту системи.

*Рівняння хімічних реакцій із зазначенням ентальпії процесу називають **термохімічними**.* Чисельні значення ентальпії ΔH вказують через кому в кДж і відносять до всієї реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів всіх реагуючих речовин. Оскільки реагують речовини можуть перебувати в різних агрегатних станах, то воно вказується нижнім правим індексом в дужках: (т) – твердий, (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний, (роз) – розчинений. Наприклад, при взаємодії газоподібних H_2 і Cl_2 утворюються два моля газоподібного HCl . Термохімічні рівняння складають таким чином, щоб в якості продукту завжди утворювався 1 моль речовини, тому в таких рівняннях стехіометричні коефіцієнти можуть бути дробовими. Наприклад, звичайне хімічне рівняння:

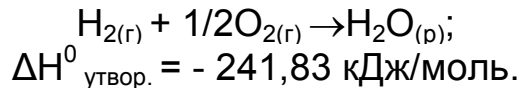
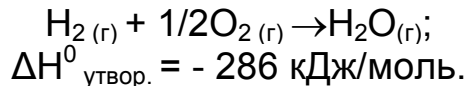
Термохімічне рівняння записується так:



При взаємодії газоподібних H_2 і O_2 утворюється H_2O може перебувати в трьох агрегатних станах, що позначиться на зміні ентальпії:



термохімічне рівняння:



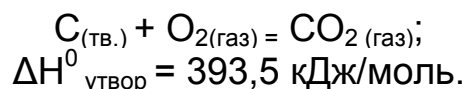
Так як значення теплових ефектів в тій чи іншій мірі залежить від зовнішніх умов (температури, тиску та ін.), то для того, щоб мати можливість порівнювати теплові ефекти різних реакцій термохімічні вимірювання проводять при однакових умовах, а саме:

- температура дорівнює 25°C ($298,15 \text{ K}$);
- тиск відповідає 1 атм (760 мм рт. ст; 101,325 Па).

Такі умови називають **стандартними**.

За **стандартний стан** (позначають верхнім індексом 0 , наприклад, ΔH^0) прийнято стійкий стан речовини (стійка модифікація для речовин в конденсованому стані; стан ідеального газу для газів), в якому воно існує при тиску 101,3 кПа і даній температурі (зазвичай 298 K).

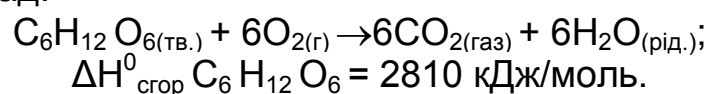
Стандартною ентальпією утворення або теплотою утворення речовини ($\Delta H^0_{\text{утвор.}}$) називають зміну ентальпії (теплоти) реакції утворення 1 молю даної речовини з відповідних простих речовин, узятих при стандартному стані при стандартних умовах. Наприклад:



Величини стандартних ентальпій утворення речовин є індивідуальними характеристиками речовини, їх значення – це довідковий матеріал. Слід зазначити, що різному агрегатному стані одного і того ж речовини можуть відповідати різні значення стандартних ентальпій утворення.

Стандартною ентальпією згоряння речовини ($\Delta H^0_{\text{згор.}}$) називається стандартна ентальпія (теплота) реакції окиснення 1 моль даної речовини газоподібним киснем до кінцевих продуктів окиснення при стандартних умовах.

Наприклад:



Для вищих оксидів елементів значення стандартних ентальпій згоряння приймають рівними нулю. Наприклад, $\Delta H^0_{\text{згор.}} \text{CO}_2 = 0$.

Теплові ефекти хімічних реакцій вивчає розділ хімії – *термохімія*. В основі термохімії лежить **закон Г. І. Гесса**, який на підставі експериментальних даних сформулював **закон про сталість сум теплот** для різних шляхів перетворення вихідних речовин у продукти реакції.

У сучасній термохімії **закон Гесса** розглядається як наслідок I закону термодинаміки, але при цьому має окрему назву, так як був відкритий раніше встановлення еквівалентності теплоти і роботи.

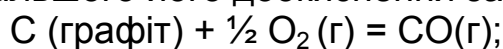
У даний час закон Гесса формулюється так:

Тепловий ефект хімічної реакції, що протікає при постійному тиску або об'ємі, залежить від стану вихідних речовин і продуктів реакції і не залежить від числа проміжних стадій процесу.

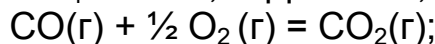
Закон Гесса є наслідком першого закону термодинаміки, так як ентальпія є функцією стану і її зміна визначається лише енергетичним станом реагентів і продуктів:

$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{вихід реч.}}$$

Наприклад, одержати вуглекислий газ CO_2 з простих речовин графіту С та O_2 можна двома способами або через проміжну стадію утворення СО і подальшого його доокиснення за такими реакціями:



$$\Delta H_1 = - 110,5 \text{ кДж/моль,}$$



$$\Delta H_2 = - 283,1 \text{ кДж/моль,}$$

або при безпосередній взаємодії простих речовин



$$\Delta H_3 = - 393,6 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$



Рис. 4. Графічне зображення закону Гесса

Для розрахунку ентальпій деяких процесів замість закону Гесса зручніше застосовувати слідства з нього.

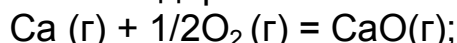
I наслідок: *Тепловий ефект прямої реакції дорівнює за величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції (ще носить назву закон Лавуазьє-Лапласа):*

$$\Delta H_{\text{утвор.}} = -\Delta H_{\text{разл.}}, \text{ або:}$$

Тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком:

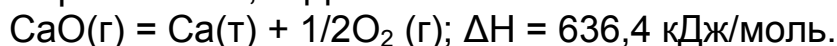
$$\Delta H_{\text{прям}} = -\Delta H_{\text{обрат.}}$$

Наприклад, ентальпія утворення оксиду кальцію з металевого кальцію і газоподібного кисню дорівнює:



$$\Delta H = - 636,4 \text{ кДж/моль.}$$

Для розкладання 1 моль оксиду кальцію на кальцій і кисень необхідно затратити 636,4 кДж:



II наслідок: *Тепловий ефект реакції утворення речовини дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума стандартних ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції.*

$$\Delta H^0_{\text{реакції}} = \sum \Delta H^0_{\text{утвор. прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{утвор. вих. р-н.}}$$

або:

Ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за вирахуванням суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.



Математичний вираз II слідства із закону Гесса в загальному вигляді виглядає наступним чином:

$$\Delta H^0_{p-u} = (c \cdot \Delta H^0_{обр. C} + d \cdot \Delta H^0_{обр. D}) - (a \cdot \Delta H^0_{обр. A} + b \cdot \Delta H^0_{обр. B})$$

III наслідок: *Тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій згорання вихідних речовин мінус сума стандартних ентальпій згорання продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції.*

$$\Delta H^0_{\text{реакції}} = \sum \Delta H^0_{\text{згор. вих. р-н.}} - \sum \Delta H^0_{\text{згор. прод.}}$$

У даному випадку математичний вираз запишеться так:

$$\Delta H^0_{p-u} = (a \cdot \Delta H^0_{\text{згор. A}} + b \cdot \Delta H^0_{\text{згор. B}}) - (c \cdot \Delta H^0_{\text{згор. C}} + d \cdot \Delta H^0_{\text{згор. D}})$$

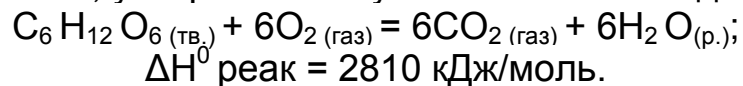
Відзначимо, що із закону Гесса також впливає, що термохімічні рівняння можна додавати, віднімати і множити на чисельні множники. Закон Гесса дозволяє обчислити теплові ефекти тих реакцій, для яких пряме вимірювання неможливо.

Використовуючи закон Гесса, можна розрахувати калорійність їжі, споживаної щодня людиною, і дати необхідні рекомендації по складанню дієти у разі порушення обміну речовин.

Стосовно до живих систем перший закон термодинаміки можна сформулювати так: **всі види робіт в організмі відбуваються за рахунок еквівалентної кількості енергії, що виділяється при окисненні поживних речовин.**

В організмі їжа перетравлюється з виділенням енергії у формі теплоти. Основна частина енергії їжі витрачається на мускульну діяльність, обмін речовин в організмі і для підтримки температури тіла. Головними компонентами їжі є вуглеводи, жири і білки. Питома теплота згоряння їжі отримала назву **калорійність**. Калорійність вуглеводів і білків зазвичай прирівнюють до теплот їх повного згоряння до CO₂, H₂O і N₂ (додатково для білків) і вважають їх приблизно однаковою: 16,5-17,2 кДж/г (4,0-4,1 ккал/г). У разі жирів окислення йде більш глибоко і їх калорійність майже в 2 рази більше калорійності вуглеводів і білків, т. под. 37,7-39,8 кДж/г (9,0-9,5 ккал/г). Середня витрата енергії людини становить (кДж/хв): 6 при сидінні, 10 при стоянні, 16 при ходьбі і 40 при бігу. У середньому витрата енергії на добу у людини становить 9000-13000 кДж.

Глюкоза, потрапляючи в організм, зазнає серію складних перетворень. У результаті окиснення глюкози, як і більшості поживних речовин, утворюються вуглекислий газ і вода:



Отже, якщо людина з'їсть 180 г глюкози (1 моль), то в організмі людини в результаті окиснення 1 моль глюкози теоретично повинно виділитися 2810 кДж (672 ккал) енергії.

Калориметрія (лат. *calor* тепло + грец., *metreo* міряти, вимірювати) – вимірювання кількості тепла, що виділяється (поглинається) в ході різних фізичних, хімічних або біологічних процесів. Калориметрія біологічних і біохімічних процесів (біокалориметрія) дозволяє кількісно характеризувати енергетичні і теплові ефекти окремих біохімічних реакцій, діяльність клітинних органел і клітин, тканин та органів, організму в цілому.

Відповідно до законів термодинаміки потенційна енергія хімічних сполук, що беруть участь в обміні речовин, виражається їх тепловмістом, або ентальпії. У процесі багатоступінчастого розпаду цих сполук енергія хімічних зв'язків або розсіюється у вигляді тепла (первинна теплота), або переходить в різні види роботи (скорочення м'язів, активний транспорт йонів, люмінесценція, осмос, електричні явища та ін.) і також перетворюється в тепло (вторинна теплота); частина енергії використовується на процеси ресинтезу біохімічних сполук. Тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від стану

вихідної речовини і кінцевих продуктів (закон Гесса). В організмі тепло не може переходити в інші види енергії, в зв'язку з чим тепло, що виділяється живим об'єктом, є кінцевим продуктом енергетичних перетворень, а кількість його – їх точною мірою. Одиницями виміру тепла є кілокалорія (ккал) або джоуль (Дж) за Міжнародною системою одиниць (СІ): $1 \text{ ккал} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж}$.

Енергетичний баланс організму вивчається методами *прямої і непрямой* калориметрії. У *прямій калориметрії* людину поміщають в ізолювану камеру, в якій визначають кількість теплоти, що випромінюється живим організмом при різних процесах нормальної фізіологічної діяльності.

Непряма калориметрія заснована на розрахункових методах з використанням дихальних коефіцієнтів і калоричний еквівалент кисню.

Дихальний коефіцієнт – це співвідношення між об'ємом вуглекислого газу, що виділився і об'ємом кисню, що поглинувся. Для вуглеводів він дорівнює 1,0, білків – 0,8, жирів – 0,7.

Калоричний еквівалент кисню дорівнює кількості теплоти, що виділяється при витраті 1 л кисню. Для вуглеводів він дорівнює 21,2 кДж, білків – 20,09 кДж, жирів – 19,6 кДж.

Енергетичну потребу людини можна визначити, помістивши її в **біокалориметр** (грец. *bios* – життя, що відноситься до життя, до життєвих процесів + лат. *calor* – тепло + грец. *metreo* – визначати, вимірювати) – *прилад для визначення величини тепла, що виділяється організмом у процесі його життєдіяльності* (що виключає теплообмін з навколишнім середовищем).

Пряма калориметрія

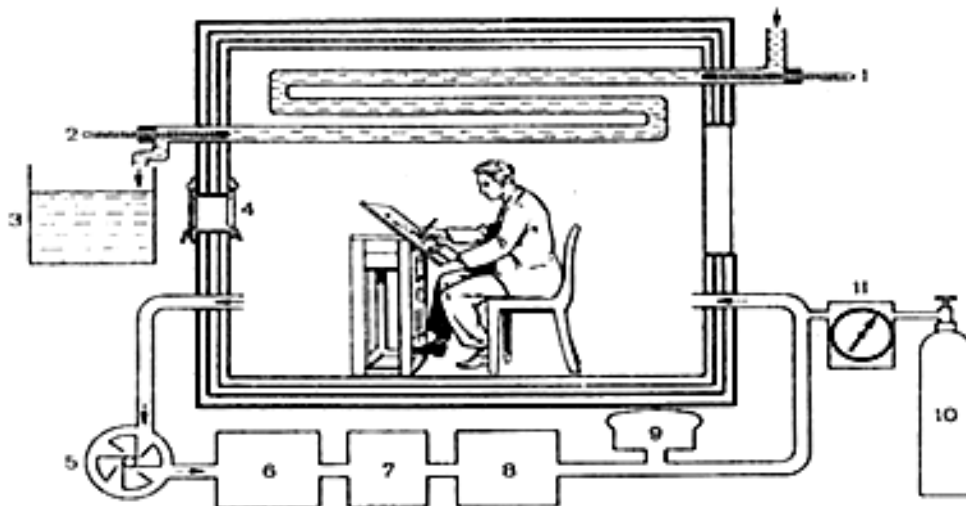


Рис. 5. Схема калориметра Етуотера-Бенедикта:

1, 2 – термометри, 3 – вимірювання води, що протікає,
4 – вікно біокалориметра, 5 – насос, 6, 8 – сульфатна кислота,
7 – натронне вапно, 9 – пристосування для підтримання постійного тиску
в камері, 10 – кисень, 11 – газовий годинник

Калорійність харчових продуктів також визначається на підставі методів термохімії. У середньому цінність фізіологічного пального – харчових продуктів – трьох основних класів така: вуглеводів – 19,8 кДж/грам, білків – 16,8 кДж/грам, жирів – 37,8 кДж/грам. На підставі даних про калорійність харчових продуктів складаються науково обґрунтовані норми потреб у їжі для окремих груп населення з урахуванням енергетичних витрат. Норми враховують вік, стать людини, характер її праці й побуту, а також кліматичні особливості.

Віддача теплоти людиною в стані спокою: 6300-7500 кДж на добу. Будь-який рух організму, будь-яка робота, навіть травлення, посилюють виділення тепла. Було встановлено, що при легкій фізичній роботі людині необхідно 8400-12000 кДж на добу, а при важкій – 16700-20900 кДж на добу.

Людині для підтримки термодинамічної рівноваги потрібна кількість енергії, що дорівнює віддачі тепла. Знаючи склад окремих поживних речовин і їх ентальпії згоряння, можна розрахувати кількість необхідних для харчування людини продуктів. При надмірному або нераціональному споживанні поживних речовин частина продуктів не засвоюється і відкладається організмом в депо у вигляді жирової підшкірної клітковини, викликаючи ожиріння.

Процеси розчинення також можуть супроводжуватися тепловими ефектами. Такі процеси, як правило, екзотермічні.

1.2. Самочинні і несамочинні процеси. Другий закон термодинаміки. Ентропія

Термодинамічні потенціали. Застосування основних положень термодинаміки до живих організмів

За першим законом термодинаміки при перетворенні однієї форми енергії в іншу повна енергія системи не змінюється. Але цей закон не надає ніяких обмежень щодо можливості цього процесу. Тому, використовуючи перший закон термодинаміки ми можемо розрахувати енергетичний ефект процесу, але не можемо знати, цей процес взагалі буде протікати, в якому напрямку і на скільки повно.

Безліч різних процесів, які відбуваються навколо нас, можуть бути двох видів: **самочинні** і **несамочинні** процеси.

Довгий час вважалося, що *самочинно* протікають тільки процеси, що супроводжуються зменшенням енергії системи (екзотермічні). Однак, відомо багато ендотермічних процесів (наприклад, розчинення деяких солей, розкладання карбонатної кислоти й ін.), при яких теплота поглинається.

У чому причина певної спрямованості хімічних процесів? Які фактори визначають той чи інший стан хімічної рівноваги?

II закон термодинаміки визначає умови самочинного протікання процесів. Встановлено, що всі самочинні процеси реалізуються під впливом двох основних чинників:

- прагнення системи до досягнення мінімуму енергії;
- прагнення системи до зростання безладу в ній.

В системі сіль-вода мінімум енергії відповідає кристалічному стану солі. Однак найбільш ймовірний стан досягається при безладному розподілі солі в рідкій воді. *Явище, що розглядається - приклад прояву принципу спрямованості процесу в бік найбільш ймовірного стану, стану, якому відповідає максимальний безлад розподілу часток.* При хімічних реакціях під дією того ж принципу атоми прагнуть з'єднатися в такі молекули, утворення яких призводить до виділення енергії (реакція сполуки). Але більш ймовірними є ті реакції, в результаті яких зростає число частинок (реакції розкладання).

Самочинні процеси протікають без витрати енергії із навколишнього середовища. Приклади: змішання газів, падіння кульки, розчинення у воді амоній нітрату NH_4NO_3 . Самочинними є процеси розчинення, дифузії, осмосу, розширення газу в порожнечі. Вони протікають без передачі системі додаткової енергії з навколишнього середовища. Цей процес може відбуватися або зворотно, або є незворотним. Для того, щоб самочинний процес відбувався зворотно, необхідно докласти ззовні такий опір, щоб перехід у прямому напрямку був дуже повільним, а при нескінченно малій зміні сили, що протидіє процес міг повернутися у зворотному напрямку. Самочинні процеси ведуть до стану рівноваги в системі (відбувається вирівнювання температури, концентрації, тиску і т. д.). Значить, шкала протікання самочинних процесів є стан термодинамічної рівноваги

Несамочинні процеси протікають з витратою енергії із навколишнього середовища. Приклади: поділ суміші газів на окремі гази, рух кульки вгору по похилій площині. Для протікання несамочинних процесів необхідно надати системі додаткову енергію. Наприклад, фотосинтез, що відбувається під впливом УФ випромінювання.

Розгляд питань про характер проходження процесів виконується в рамках другого закону термодинаміки. Суть **другого закону термодинаміки** полягає в наступному: *різні види енергії прагнуть перетворитися в теплоту, а теплота, в свою чергу, прагне розсіятися, тобто теплоту неможна повністю перетворити в роботу.*

Або: *будь-який самочинний процес в ізольованій системі відбувається із збільшенням ентропії.*

Формулювання другого закону:

1. Неможливо повністю перетворити теплоту в роботу (У. Кельвін, 1851).

2. Неможливий процес, єдиний результат якого складався б в переході енергії від холодного тіла до гарячого (Клаузіус, 1865).

3. Самочинні процеси протікають із ростом ентропії. Максимум ентропії досягається в рівноважному стані (Л. Больцман).

Для математичного опису другого закону термодинаміки використовується функція стану, яка називається **ентропією** (S, Дж/моль•К) Термін «ентропія» був запропонований Клаузіусом у 1865 р.

Ступенем неупорядкованості системи або ймовірності є ентропія (S), яка являє собою функцію стану і характеризує міру неупорядкованості руху частинок системи, тобто неоднорідності розташування і переміщення її частинок. Отже, ентропія – екстенсивна властивість системи: її зміна залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи, вимірюється в Дж/моль•К.

Згідно з другим законом термодинаміки самовільно відбувається процес, який супроводжується збільшенням ентропії в ізольованих системах. Коли ентропія системи досягає свого максимального значення, то, значить, система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги. **Ентропія (S)** – це відношення теплоти, що надходить в систему, до температури системи.

Математичний вираз другого закону термодинаміки:

$$\Delta S = Q / T$$

Ентропія збільшується в ряду $S(t) < S(p) < S(r)$, тому що з переходом системи з твердого стану (t) безлад збільшується. Таким чином, самочинні процеси, що відбуваються без зміни енергетичного стану, йдуть тільки в напрямку, при якому безлад в системі зростає, і вона переходить в *більш ймовірний стан*.

Найменшу ентропію має ідеально побудована кристалічна речовина при абсолютному нулі. При нагріванні речовини ентропія завжди зростає, зростає вона при переході речовини з кристалічного стану в рідкий і далі в газоподібний. При хімічних процесах ентропія особливо різко змінюється в разі реакцій, що йдуть зі зміною числа молекул газів: при збільшенні числа газових молекул вона зростає, при зменшенні – падає.

Виникає питання: чи можна самочинний процес зробити оборотним? Другий закон термодинаміки відповідає, що це можливо шляхом створення еквівалентної або ще більшою неупорядкованості десь в іншому місці.

Живий організм – відкрита система, а в ній ентропія може зрости, залишатися незмінною або зменшуватися в залежності від кількості ентропії, утвореної всередині системи, її надходження ззовні або відтоку в зовнішнє середовище.

Стійкість будь-якої ізольованої системи визначається співвідношенням *ентальпійного* і *ентропійного факторів*. *Ентальпійний фактор* – характеризує прагнення системи до впорядкованості, так як цей процес супроводжується зменшенням внутрішньої енергії, *ентропійний фактор* – показує тенденцію до безладдя, оскільки такий стан найбільш ймовірний. Так, якщо в процесі $\Delta S = 0$, тобто ступінь безладу не змінюється, то процес йде в бік зменшення ентальпії, тобто $\Delta H < 0$. Якщо ж у процесі не відбувається енергетичних змін ($\Delta H = 0$), то процес йде в бік збільшення ентропії, тобто $\Delta S > 0$. Як критерій самочинності в неізольованих системах була введена нова функція стану, яка враховує обидва цих чинника. Ця функція стану для ізобарних процесів називається **енергією Гіббса** (в честь американського фізика Д. У. Гіббса), або **ізобарно-ізотермічний потенціал, G**:

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

Для *ізохорних процесів* вводиться аналогічна **енергія Гельмгольца** або **ізохорно-ізотермічний потенціал, F**:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

При постійній температурі і тиску самовільно можуть протікати тільки ті процеси, для яких зміна енергії Гіббса (або Гельмгольца) негативно. Це одне з формулювань другого закону термодинаміки.

За допомогою довідкових стандартних значень розглянутих вище термодинамічних функцій (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса (табл. 1.2.1) на підставі закону Гесса можна проводити біоенергетичні розрахунки для великої кількості біохімічних реакцій і прогнозувати їх перебіг.

Таблиця 1.2.1

Напрямок протікання реакцій при різних знаках ΔH і ΔS

Знак зміни функції			Можливість (неможливість) самовільного протікання реакції	Приклад реакції
ΔH	ΔS	ΔG		
-	+	-	Можливо при будь-яких температурах	$C_6H_6 + 7,5O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$
+	-	+	Неможливо при будь-яких температурах	$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$
-	-	\pm	Можливо при досить низьких температурах	$3H_2 + N_2 = 2NH_3$
+	+	\pm	Можливо при досить високих температурах	$N_2 O_4 = 2NO_2$

Теоретичний висновок підтверджується практикою. К.к.д. найсучасніших теплових машин невисокий: для тепловозів ~ 20%, для двигунів внутрішнього згорання ~ 30%. К.к.д. перетворення хімічної енергії їжі в організмі людини ~ 25%, К.к.д. перетворення АТФ в роботу м'язів ~ 50%, а К.к.д. здорового серця складає ~ 43%.

Термодинамічне тлумачення ентропії: *ентропія є характеристикою теплових втрат системи в даному інтервалі температур.* Вона характеризує ту частину теплоти, яка розсіюється в просторі, не перетворюючись на корисну роботу. Чим більше ентропія, тим нижче «якість енергії» (менше К.к.д. процесу).

Зміна ентропії ΔS реакційної системи дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за вирахуванням суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів і розраховується за формулою:

$$\Delta S^0 \text{ реакції} = \sum m S^0 \text{ прод.} - \sum n S^0 \text{ вих. р-н,}$$

де, S^0 – стандартна ентропія утворення, m і n – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Стандартне значення ентропії (S^0) при 298K і тиску 1 атмосфера (атм.) або 101,325 кПа наведені в довідниках.

Застосування законів термодинаміки до живих систем. Енергетичне спряження в живих системах. Ендергонічні та екзергонічні процеси

Напрямок хімічної реакції визначається значенням ΔG . Біохімічні реакції, що супроводжуються зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{р-ції}} < 0$), називаються *екзергонічними*, реакція протікає самовільно і супроводжується зменшенням вільної енергії. Відповідно, *ендергонічні* при ($\Delta G_{\text{р-ції}} > 0$), реакція буде протікати тільки при надходженні вільної енергії ззовні.

Класична термодинаміка має ряд особливостей, які вимагають дотримуватися обережності в остаточних висновках щодо біохімічних систем.

По-перше, класична термодинаміка вивчає ізольовані системи, а в живій природі таких систем немає. По-друге, вона розглядає рівноважні стани, для живих організмів як нерівноважні стаціонарні. Стаціонарний стан зовні схоже на рівноважний тим, що в ньому зберігається сталість тиску, об'єму, температури, концентрації частинок. Однак ця сталість забезпечується безперервним, відтоком речовини із системи, що йде з постійною швидкістю, і надходженням поживних речовин в неї ззовні.

Властивість живих систем підтримувати сталість параметрів і незмінність у часі швидкостей надходження і видалення речовин та енергії, яке забезпечує стійкість фізіологічних функцій, називається гомеостазом (з грецької –

«залишатися незмінним»). Механізм гомеостазу діє на всіх рівнях організації живих систем – молекулярному, клітинному, на рівні всього організму і навіть на популяційному рівні.

Стаціонарний стан необхідно біосистемам, так як в цьому стані вони набувають здатність до саморегуляції. Якщо стаціонарний стан досить стійкий, то після відхилення від нього, викликаного зовнішнім впливом, система здатна повернутися в початковий стан.

Енергетичний обмін в живих системах організований так, що в ньому паралельно йдуть можливі з термодинамічної точки зору реакції (наприклад, розпад вуглеводів до води і вуглекислого газу) і неможливі (біосинтез складних молекул, активний транспорт через клітинні мембрани і т. п.) Це досягається за рахунок **енергетичного супряження**, переходу процесу в багатостадійний режим і функціонування мультиферментних систем.

Механізм енергетичного супряження має місце, коли можлива з точки зору ентропійного критерію реакція поєднується з реакцією, термодинамічно неможливою і дає їй енергію.

При цьому вільна енергія першої повинна перевищувати споживану енергію другої. Реакції, які сполучаються, повинні мати загальний компонент – об'єднуючий фактор, яким зазвичай є фосфат-йон.

Переклад біохімічного процесу в багатостадійний режим дозволяє живому організму легко регулювати синтез тих чи інших речовин в необхідних кількостях. Це пояснюється тим, що різниця вільних енергій початкового і кінцевого стану для кожної з окремих стадій зазвичай невелика, а тому ймовірність досягнення рівноваги для неї більше, ніж для процесу в цілому.

Багатостадійність проходження хімічних перетворень в живих системах забезпечується функціонуванням мультиферментних систем, які працюють за принципом молекулярного конвеєра – продукт однієї ферментативної реакції служить субстратом для подальшого перетворення.

Питання для самоконтролю:

1. Що вивчає хімічна термодинаміка?
2. Що являє собою система, фаза?
3. Дайте характеристику та наведіть приклади типів систем у залежності від характеру їх взаємодії з навколишнім середовищем. ізольованих.
4. Характеристика типів систем залежно від їх фазового складу. Наведіть приклади
5. Що називається термодинамічними параметрами?

6. У чому полягає різниця між рівноважним і нерівноважним станами системи?
7. Що таке термодинамічний процес? Охарактеризуйте типи термодинамічних процесів.
8. Назвіть основні ознаки термодинамічних функцій.
9. Визначте поняття «внутрішня енергія», «теплота», «робота», в яких одиницях вони вимірюються?
10. Сформулюйте перший закон термодинаміки. У чому полягає його універсальний характер?
11. Яка термодинамічна функція називається ентальпією, одиниці вимірювання.
12. Що таке ентальпія утворення речовини, ентальпія хімічної реакції? В якому випадку ці функції вважаються стандартними?
13. Які чинники впливають на величину ентальпії?
14. Назвіть ознаки термохімічних рівнянь.
15. Сформулюйте перший і другий закони термохімії.
16. Сформулюйте перший і другий наслідки закону Гесса. Як застосовувати їх для практичних розрахунків?
17. Які процеси називаються самочинними? Наведіть приклади.
18. Охарактеризуйте ентальпійний і ентропійний фактори, що є рушійними силами самочинного перебігу процесів.
19. Що називається ентропією, стандартною ентропією? В яких одиницях вона вимірюється?
20. Як обчислюється змінення ентропії при проходженні хімічної реакції?
21. Сформулюйте другий і третій закони термодинаміки. Чи належить другий закон термодинаміки до універсальних законів природи?
22. Від яких чинників і як залежить ентропія?
23. Що називається енергією Гіббса, стандартною енергією Гіббса, в яких одиницях вона вимірюється?
24. Як за знаком енергії Гіббса визначити принципову можливість самочинного протікання реакції за певних умов?

Тема 2. КІНЕТИКА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1. Хімічна кінетика як основа для вивчення швидкостей та механізму біохімічних реакцій

Хімічні та біохімічні реакції – це хімічна форма руху матерії, яка проявляється у перетворенні одних речовин в інші. Тому необхідні більш чіткі знання з перебігу цих перетворень, а саме, з механізму та швидкості хімічної реакції. Адже, процес передачі нервових імпульсів відбувається за соті долі секунди, процеси засвоєння їжі потребують декількох годин, а процеси старіння можуть тривати десятиліття.

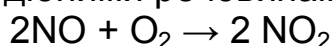
Розділ хімії, що вивчає механізми хімічних реакцій та швидкості їх протікання, називається **хімічною кінетикою**.

Збалансованість швидкостей багатьох хімічних реакцій дозволяє живим системам регулювати метаболізм та підтримувати стан гомеостазу. Порушення збалансованості швидкостей окремих процесів викликає безліч патологічних змін. Методи хімічної кінетики широко застосовують у біології, фармакології, медицині, екології.

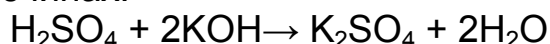
Хімічні реакції за фазністю розділяють на гомогенні та гетерогенні.

Гомогенні реакції – це реакції з відсутністю розділу поверхні між реагентами, тому їх взаємодія протікає по всьому об'єму системи. У гомогенних реакціях реагуючі речовини знаходяться в одному агрегатному стані:

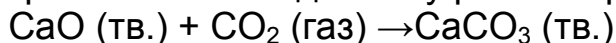
– реакції між газоподібними речовинами:



– реакції в розчинах:



Гетерогенні реакції – це реакції з наявним розділом поверхні між реагентами, де і відбувається їх взаємодія. У гетерогенних реакціях реагуючі речовини знаходяться у різних агрегатних станах:



Одним з головних параметрів хімічної реакції є швидкість реакції, з якою вона відбувається.

Швидкість хімічної реакції – це зміна концентрації реагуючих речовин (ΔC) або продуктів реакції за одиницю часу (Δt).

Середня швидкість хімічної реакції: $v = \pm \frac{\Delta C(x)}{\Delta t}$ (моль / (л·с)).

Істинна (миттєва) швидкість хімічної реакції – це швидкість реакції у даний момент часу, адже під час реакції концентрації речовин постійно змінюються.

Миттєва швидкість хімічної реакції: $v = \pm \frac{dC}{d\tau}$ (моль / (л·с))

До найважливіших факторів, що впливають на швидкість реакцій, належать: природа реагуючих речовин, концентрація, температура, наявність каталізатора. Швидкість гетерогенних реакцій залежить, крім того, від поверхні поділу фаз.

Природа речовини визначається типом хімічного зв'язку між атомами або йонами. Енергія зв'язку між цими частинками, а також сили міжмолекулярних взаємодій (сили Ван-дер-Ваальса) характеризують здатність речовин до хімічних перетворень. Гомогенні реакції переважно відбуваються швидше, ніж гетерогенні, оскільки швидкість перебігу гетерогенних реакцій лімітується поверхнею поділу фаз реагентів та ступенем їх дисперсності.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин характеризується **законом діючих мас** (1865-1867 рр., М. М. Бекетов, К. М. Гульдберг, П. Вааге) – за сталої температури швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють коефіцієнтам у хімічному рівнянні прямої реакції.

Для простої гомогенної реакції $xA + yB = zAB$

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y,$$

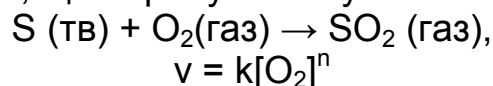
де, k – коефіцієнт пропорційності, що називається *константою швидкості реакцій*; $[A]$, $[B]$, C_A^x , C_B^y – молярні концентрації реагуючих речовин А і В; x , y – їх стехіометричні коефіцієнти.

Константа швидкості реакції (k) – це швидкість хімічної реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють $1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Величина константи швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів, але зазвичай не залежить від концентрації речовин.

Для простих (однотадійних) реакцій закон діючих мас дорівнює стехіометричному коефіцієнту.

Для гетерогенних реакцій до закону діючих мас входять лише концентрації речовин, що перебувають у газовій фазі чи в розчині:



Математичний вираз закону діючих мас називають **кінетичним рівнянням даної реакції**.

Кінетичне рівняння – це індивідуальна характеристика реакції, тому хімічні реакції об'єднали у різні групи за певними ознаками. А для кожної такої групи вивели кінетичні рівняння. Всі реакції класифікували за їх порядком та молекулярністю.

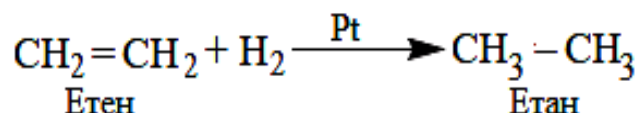
Порядок хімічної реакції – це сума показників ступенів при концентраціях реагуючих речовин у рівнянні швидкості реакції.

Порядок реакції є величина експериментальна, яка визначає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. За даною ознакою реакції поділяють на реакції нульового, першого, другого та третього порядків.

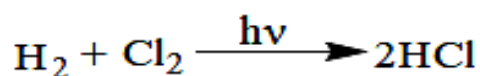
Для реакцій *нульового порядку* кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$v = k_0$$

Наприклад, гідрування етену на платині:



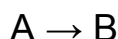
або фотохімічні реакції:



Швидкість даної реакції визначається площиною поверхні каталізатору та не залежить від концентрації реагуючих речовин.

Швидкість реакції нульового порядку постійна в часі та не залежить від концентрацій реагуючих речовин.

Реакції першого порядку:



Реакції *першого порядку* характеризуються кінетичним рівнянням:

$$v = k_1 \cdot C_A$$

Прикладом даної реакції може бути реакція розкладу диметилового етеру:



Даним рівнянням можуть описуватися швидкості елементарних мономолекулярних реакцій (ізомеризація, термічний розклад) та реакції з більш складним механізмом (гідроліз сахарози з утворенням глюкози і фруктози). Дана реакція є бімолекулярною, тому швидкість залежить тільки від концентрації сахарози та наявності великого надлишку води.

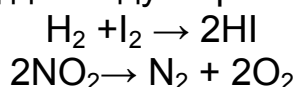
Реакції *другого порядку* кінетичне рівняння мають вид:

$$v = k_2 C_A^2$$

або

$$v = k_2 C_A C_B$$

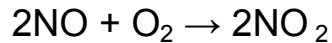
Прикладом реакцій другого порядку є утворення та розкладу йодиду гідрогену, розклад діоксиду нітрогену:



Для реакцій *третього порядку*:

$$v = k_3 \cdot C_A C_B C_C$$

Прикладом третього порядку буде реакція окислення оксиду нітрогену до діоксиду:



Прикладом самочинного розкладу речовин є розклад радіонуклідів.

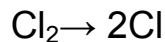
Період напіврозпаду – це фізична величина, яка вказує час за який концентрація речовини зменшиться рівно наполовину. Дану величину в медицині використовують для визначення терміну придатності лікарських препаратів.

За механізмом перебігу всі хімічні реакції можна класифікувати на прості і складні, за порядком хімічної реакції, за молекулярністю реакції.

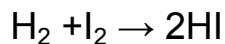
Під молекулярністю реакцій (теоретична величина) вважають число частинок (атомів, молекул, йонів), які беруть участь в елементарному акті взаємодії.

Молекулярність реакції є величина теоретична, яка вказує на молекулярно-кінетичну характеристику процесу.

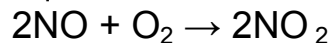
Мономолекулярні реакції:



Бімолекулярні реакції:



Тримолекулярні реакції:



Малоймовірним наразі є зіткнення трьох частинок, а чотирьох частинок поки що в хімії невідомо.

Прості реакції – це реакції, які відбувається в одну стадію, де реагуючі часточки є молекулами:

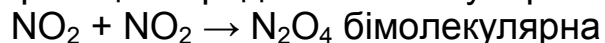


Більшість хімічних та біохімічних реакцій є складними.

Складні реакції – це реакції, які відбуваються у декілька елементарних стадій, кожна з яких є простою реакцією:

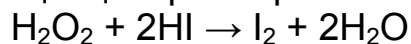


Для простих реакцій порядок та молекулярність співпадають:



$$V = kV \cdot [\text{NO}_2]^1 \cdot [\text{NO}_2]^1 \text{ загальний порядок} = 2$$

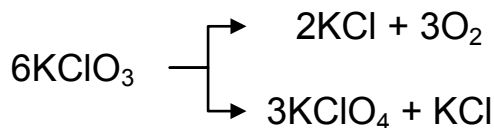
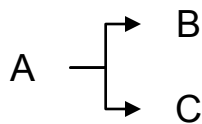
Для складних реакцій ці параметри зазвичай не співпадають.



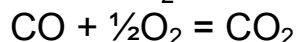
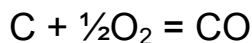
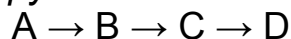
Імовірна молекулярність = 3, а експериментально встановлений порядок реакції = 2.

Складні реакції (багатостадійні) поділяються на паралельні, послідовні, супряжні, ланцюгові, фотохімічні.

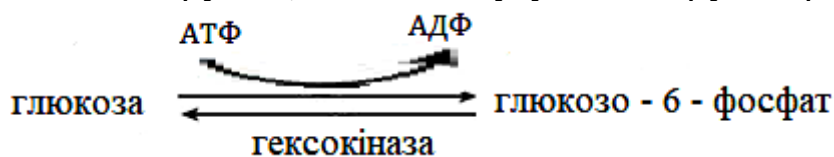
Паралельні реакції – реакції, в результаті яких з однієї вихідної речовини, в залежності від умов, утворюються різні продукти.



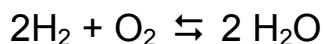
Послідовні реакції – реакції, в яких продукт першої стадії є вихідною речовиною для другої стадії.



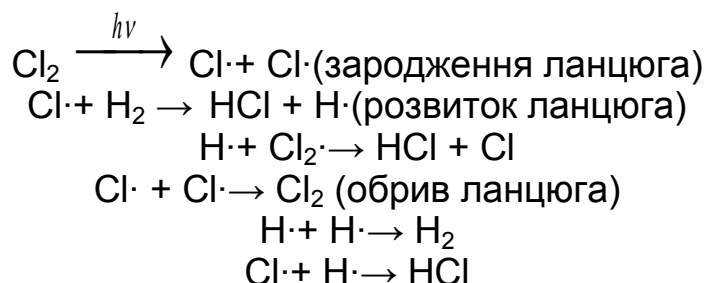
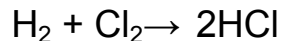
Супряжені реакції - реакції, з яких одна реакція відбувається тільки одночасно з другою, тобто індукується другою реакцією.



Оборотні реакції відбуваються одночасно в прямому і зворотному напрямку



Ланцюгові реакції – реакції, в яких багаторазово повторюється цикл елементарних актів за участю вільних радикалів – це частинка атом, молекула, або йон що має неспарені валентні електрони, напр, Cl^\cdot .



Ланцюгові реакції відіграють важливу роль у низці патологічних біопроеесів: канцерогенез, променева хвороба тощо.

Антиоксиданти (лат. *antioxydanta*, грец. *anti* – проти + *оху[genium]* – оксигеном; (антиокисники, антиоксигени) – це поліфункціональні сполуки різної природи, здатні усувати або гальмувати вільнорадикальне окиснення (ВРО) органічних речовин оксигеном і таким чином передбачувати окиснювальні процеси.

Фотохімічні реакції

Механізм і кінетика таких фотохімічних реакцій вивчається в розділі фізичної хімії – фотохімія. Фотохімічні реакції відіграють важливу роль у природі. Основний процес – процес фотосинтезу у рослинах – є фотохімічною реакцією.

Деякі біохімічні реакції можна вважати фотохімічними. Наприклад, у новонароджених дітей відбуваються захворювання на фізіологічну жовтяницю за рахунок накопичення у крові білірубину, який має розкладатися печінкою. А так як у новонароджених дітей печінка може бути недорозвиненою, тоді і розвивається жовтяниця. Реакція окиснення білірубину є фотохімічною, а продукти окиснення не шкідливі для організму дитини, тоді методом лікування є опромінення дітей сонячним світлом.

Залежність швидкості реакції від температури

Вплив температури на швидкість хімічної реакції відтворено за **правилом Я. Вант-Гоффа** у 1879р.: *зі збільшення температури на кожні 10⁰С, швидкість хімічної реакції зростає у 2-4 рази:*

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де, T_1 і T_2 – початкова і кінцева температура; v_{T_1} і v_{T_2} – швидкість початкова і після зміни температури; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції – це число, яке вказує на скільки збільшиться швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на 10⁰С (це відношення константи швидкості реакції k при температурі $t + 10$ до константи при температурі t).

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

Для звичайних реакцій $\gamma = 2-4$, а для ферментативних реакцій температурний коефіцієнт може мати значення $\gamma = 7-9$. Тому коливання температури тіла людини в межах навіть 1⁰С сильно впливає на його самопочуття.

На підставі правила Вант-Гоффа був встановлений метод визначення терміну придатності лікарських засобів. Даний метод називають «метод прискореного старіння лікарської форми», який заснований на тому, що лікарську форму (емульсії, таблетки, мазі тощо) витримують певний час за підвищеної температури, потім визначають масу діючої речовини, яка розклалася та перераховують на стандартну температуру зберігання 298 К (25⁰С).

Зазначимо, що швидкість реакції від температури точніше визначати рівнянням Арреніуса на основі теоретичних уявлень про активні молекули та енергію активації.

Енергія активації

Збільшення швидкості реакції з підвищенням температури можна було б пояснити збільшенням зіткнень молекул внаслідок

збільшення швидкості їх руху з підвищенням температури. Однак збільшення швидкості реакції з підвищенням температури значно більше, ніж збільшення швидкості руху молекул.

Згідно з теорією активації, у взаємодію вступають лише активні молекули, енергія яких перевищує середню енергію молекул даної речовини. Для активації інших молекул їм необхідно надати додаткову енергію, що і може бути досягнуто підвищенням температури.

При нагріванні різних речовин швидкість руху молекул збільшується майже однаково, а швидкість реакцій зростає по різному. Підраховуючи число зіткнень молекул газів вказує на те, що при нагріванні, наприклад на 10⁰С, вона зростає у 1,2 рази, тоді як швидкість реакцій згідно правила Вант-Гоффа повинна зростати в 2-4 рази.

Це довів шведський вчений С. Арреніус. Він з'ясував, що до елементарного акту взаємодії призводить зіткнення не всіх молекул, а лише активних молекул. Тому у хімічну взаємодію вступають тільки молекули з достатньо високим рівнем кінетичної енергії, які називають *активними*, або *реакційноздатними*.

Енергія активації (E_a) – це мінімальна енергія, яку повинні мати молекули, щоб їх зіткнення призвело до елементарного акту взаємодії (одиниці виміру – кДж/моль або Дж/моль).

Чим більше енергія активації, тим менше активних молекул при даній температурі і тим повільніше йде реакція.

Величина енергії активації залежить від природи реагуючих речовин. В ході перебігу будь якої хімічної реакції існує певний енергетичний бар'єр, що мають подолати молекули на шляху утворення продуктів реакції. Наприклад, в ході прямої реакції між реагуючими речовинами енергія системи спочатку підвищується до рівня *енергетичного бар'єру*(*ABDC*), а потім зменшується до якогось певного рівня *AD* і *BC* (*рис. 6*).

З даного рисунку видно, що *AB + DC – ABDC* відповідає середній енергії вихідних речовин $E_{a, \text{екз}}$, а рівень *ABDC – AD + BC* – середній енергії продуктів реакції $E_{a, \text{енд}}$.

Різниця між енергетичним бар'єром *ABDC* та *AB + DC* дорівнює енергії активації прямої реакції $E_{a, \text{екз}}$ ($H_{\text{поч.}}$), а між енергетичним бар'єром *ABDC* та *AD + BC* – енергії активації зворотної реакції $E_{a, \text{енд}}$ ($H_{\text{кінц.}}$). А різниця між середньою енергією молекул продуктів реакції та вихідних речовин визначає зміну ентальпії реакції ΔH :

$$\Delta H = H_{\text{поч.}} - H_{\text{кінц.}}$$

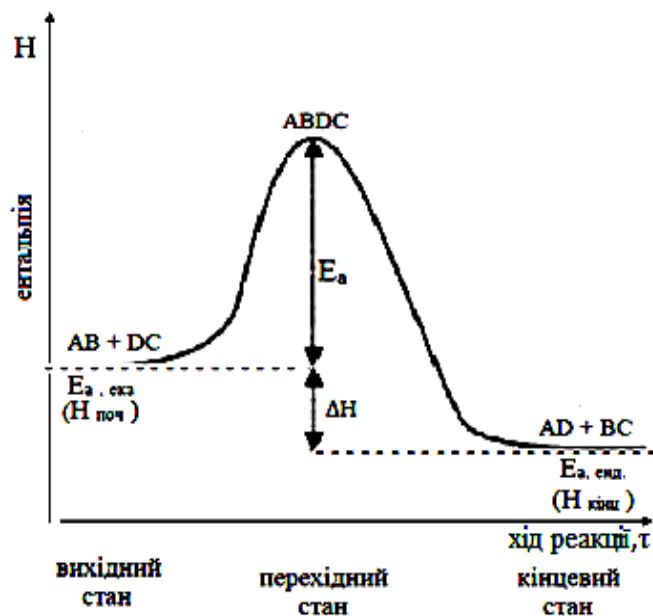


Рис. 6. Механізм енергії активації хімічної реакції

Якщо $H_{\text{поч.}} < H_{\text{кінц.}}$, то енергія системи зменшується шляхом виділення теплоти – процес екзотермічний ($\Delta H < 0$), а якщо $H_{\text{поч.}} > H_{\text{кінц.}}$, то теплота вбирається, а енергія в системі збільшується – процес ендотермічний ($\Delta H > 0$) (рис. 7).

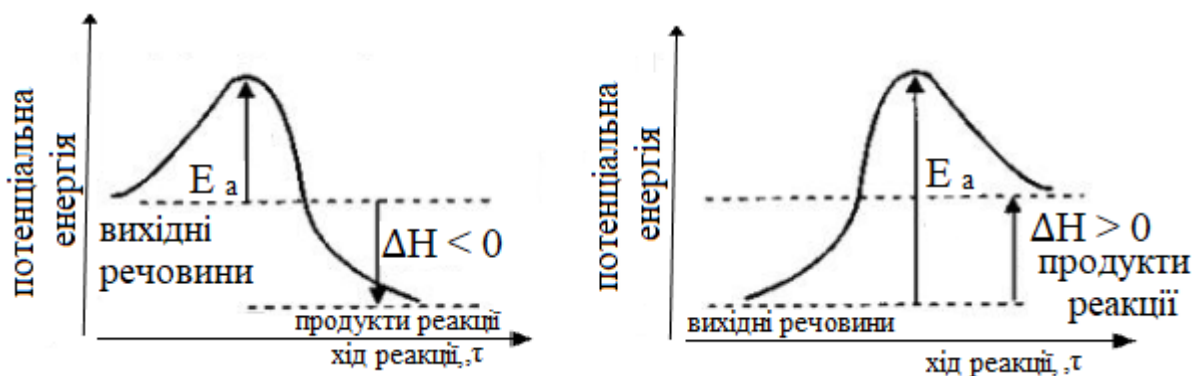
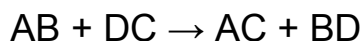


Рис. 7. Механізм екзотермічного та ендотермічного процесів

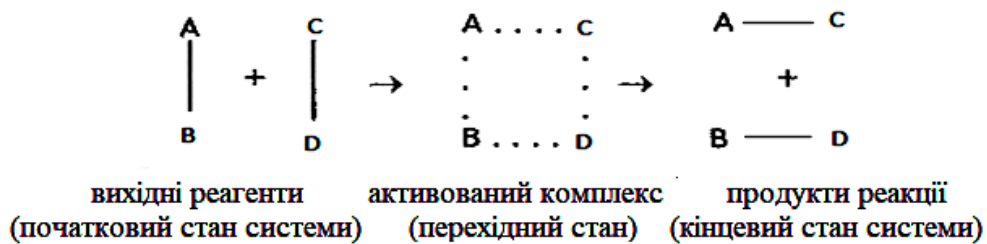
Між реагентами та продуктами реакції існує проміжний стан, що відбувається на вершині енергетичного бар'єру $ABDC$, який називають *перехідним станом* або *активованим комплексом*.

Під час взаємодії молекул AB і DC з утворенням продукту $AC + BD$ за рівнянням:



активні молекули AB і DC в разі зіткнення спочатку об'єднуються в проміжний активований комплекс $ABDC$ за схемою:





У перехідному стані хімічні зв'язки між атомами А – В та С – D розриваються та утворюються нові зв'язки АС і ВD, що і робить активований комплекс енергетично вигідним. Тому всі хімічні реакції завжди йдуть через стадію утворення активованих комплексів, енергія утворення яких і дорівнює енергії активації реакції.

С. Арреніус вивів математичне рівняння – **рівняння Арреніуса**, яке встановлює зв'язок між константою швидкості реакції k , енергією активації E_a та температурою T :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

де, e – основа натурального логарифму; k – константа швидкості реакції; A – частотний коефіцієнт, характеризує число зіткнень частинок, що призводить до утворення продукту; R – газова стала; T – температура; E_a – енергія активації.

З підвищенням температури хімічна реакція відбувається швидше, а з іншого боку, швидкість реакції тим більша, чим меншою є енергія активації. Також можливо розрахувати енергію активацію, за умови, що будуть відомі константи швидкості k_1 та k_2 за температури T_1 та T_2 .

У неорганічних процесах енергія активації у 2-3 рази більша, ніж у біохімічних процесах. За участю чужорідних речовин, ксенобіотиків, енергія активації значно перевищує енергію активації реакцій звичайних біохімічних процесів. Це є природним біозахистом системи від впливу чужорідних речовин. Тому природні для організму реакції відбуваються за сприятливих умов, з низькою енергією активації, а для чужорідних реакцій енергія активації – висока, так званий генний бар'єр, що лежить в основі всіх біохімічних процесів.

Дані закономірності хімічної кінетики використовуються у фармакокінетиці та токсикокінетиці, що вивчають швидкості дії та виведення з організму лікарських засобів та отрут.

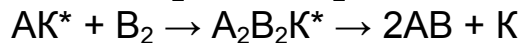
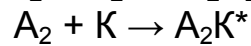
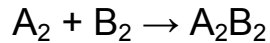
2.2. Каталіз та каталізатори

Велика кількість хімічних реакцій відбувається, у потрібному напрямку, дуже повільно або не відбуваються взагалі без наявності у реакційному середовищі невеликої кількості певних речовин.

Явище зміни швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**, а реакції, що відбуваються за участю каталізаторів – **каталітичними реакціями**.

Каталізатором є проста або складна речовина, яка бере участь у хімічній реакції та змінює її швидкість, але в кінці реакції залишається незмінною ні за хімічним складом, ні за кількістю.

Механізм дії каталізаторів:



де, A_2 , B_2 – реагуючі речовини; A_2K^* , $A_2B_2K^*$ – активований комплекс; K – каталізатор.

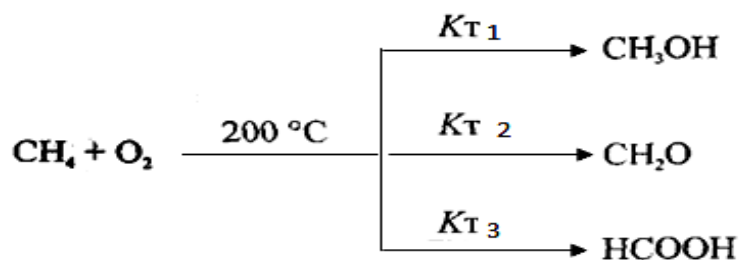


Рис. 8. Графік перебігу процесу хімічної реакції без каталізатора та у присутності каталізатора

У результаті проходження реакції з каталізатором утворюється продукт AB , а каталізатор K виділяється у незмінному вигляді. За графіком видно, що каталізатор однаково змінює швидкість прямої і зворотної реакції.

У разі зростання швидкості хімічної реакції під дією каталізатора, такий каталіз називають – **позитивним**, у разі зменшення – **негативним**.

Каталізатори можуть змінювати швидкість реакції та її напрямок. Наприклад, у процесі окиснення метану киснем повітря за наявності різних каталізаторів (K_{T1} , K_{T2} , K_{T3}) можливе одержання метанолу, формальдегіду та мурашиної кислоти:



У залежності від природи каталізатора, з однакових вихідних речовин можуть утворюватися різні продукти реакції. Але якщо каталізатором є один із продуктів реакції, то таке явище називається **автокаталіз**.

Каталізатори широко використовуються у виробництві хімічних речовин: амоніаку, сульфатної та нітратної кислот, у процесах крекінгу нафти, синтез деяких лікарських препаратів, одержання спиртів, альдегідів, карбонових кислот.

На відміну каталізаторам, існують речовини, які сповільнюють швидкість хімічних реакції, або унеможливають дію каталізаторів чи біокаталізаторів, такі речовини називаються **інгібіторами**. Хімічні та біохімічні процеси в яких вони приймають участь мають відповідні назви. Наприклад, *інгібітори корозії* – зменшують швидкість корозії металів, *антиокисники* – речовини, які гальмують процеси окиснення різних субстратів молекулярним киснем.

Активатори (промотори) – це речовини, які активізують дію каталізаторів, особливо біокаталізаторів, але самі не мають каталітичних властивостей.

Реактиватори – це речовини, які відновлюють дію каталізаторів.

Каталізаторам характерні певні властивості: активність, специфічність, стійкість до старіння та отруєнь.

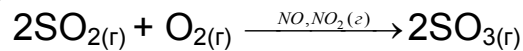
Активність характеризується відношенням швидкостей каталітичної та некаталітичної реакції до певної реакції. Чим активніший каталізатор, тим більше він знижує величину енергії активації реакції.

Специфічність (вибірковість) заснована на здатності каталізатора збільшувати швидкість лише однієї реакції.

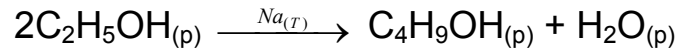
Каталітичні отрути – це сполуки, які у невеликій кількості, частково або повністю знижують активність каталізаторів, що пов'язано з хімічним руйнуванням проміжних (активованих) комплексів. Так, деякі сполуки на основі Сульфуру, є сильними отрутами платинових каталізаторів.

Старіння каталізаторів характеризується зміною їх кристалічної структури і зменшенням числа активних центрів. Каталізатори, що втратили свою активність можна регенерувати.

Залежно, у якій фазі перебуває каталізатор з реагуючою речовиною, розрізняють гомогенний та гетерогенний каталіз. При *гомогенному каталізі* реагуючі речовини і каталізатор утворюють однофазну систему:



При *гетерогенному каталізі* реагуючі речовини і каталізатор перебувають у різних фазах:



Мікрогетерогенний каталіз — це такий тип каталізу, коли каталізатор і реагенти знаходяться в колоїдно-дисперсному стані (мікроскопічні або ультрамікроскопічні розміри, 1-200 нм).

Кислотно-основний каталіз відбувається під дією йонів H^+ кислот та OH^- основ.

2.3. Уявлення про кінетику ферментативних реакцій

Всі біохімічні реакції, що відбуваються в організмі людини відбуваються тільки за участю каталізаторів, специфічних білкових молекул, які називаються **ферментами, або ензимами**.

Ферменти (від лат. *fermentum* – закваска, *vitalis* – життєвий) це речовини білкової природи, які виробляються клітинами живих організмів та збільшують швидкість біохімічних процесів.

Ферменти бувають прості і складні та мають властивості білків. *Прості ферменти* мають тільки білкову структуру та складаються з амінокислот: пепсин, трипсин, лізоцим.

Складні ферменти мають білкову частину, яка складається з амінокислот – *апофермент* (*апопротеїн, апобілок*), та небілкову частину – *кофактор*, яка може мати назву *простетична група*, або *кофермент*. Наприклад, амінотрансферази (містять піридоксальфосфат), пероксидаза (містить гем). Для здійснення каталізу необхідний повноцінний комплекс апобілку та коферменту, бо за їх окремої участі каталіз не відбудеться.

Молекула ферменту за своїми розмірами подібна до колоїдних частинок (відносна молекулярна маса ферментів складає від 10^5 до 10^7). Завдяки цьому їх не можна віднести ні до гомогенних систем (створення однорідної системи з реагуючими речовинами), ні до гетерогенних систем (створення самостійної фази, відокремленої від реагуючої системи межею поділу). Тому ферментативний каталіз відносять до **мікрогетерогенного каталізу**.

Частіше роль ферментів виконують білки, які містять йони металів у своїх активних центрах і тому їх називають *металоферментами* (*металоензимами*). Так інсулін містить йон Цинку, вітамін B_{12} містить йон Кобальту (III). Відомо, що в клітині

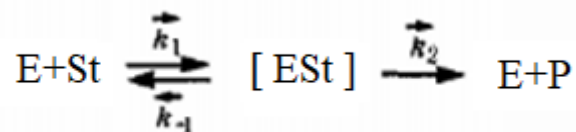
міститься близько 10 тис. молекул різних ферментів, що прискорюють понад 2 тис. реакцій.

Ферменти мають білкову структуру, тому складаються з амінокислот сполучених пептидними зв'язками (пептидна структура). Ці макромолекули мають гідрофобні ланцюги (вуглеводневі залишки) пептидні угруповання та полярні групи: – COOH, – OH, – SH. За участю полярних груп між деякими ділянками поліпептидного ланцюга виникають полярні зв'язки, які спонукають до згинання макромолекул ферменту, утворюючи при цьому клубки. Так утворюється індивідуальна для кожного ферменту вторинна структура. Ці полярні групи на певній ділянці даної структури утворюють активний *каталітичний центр*, а у металоферментах утворюють за допомогою йонів металів, які надають молекулі субстрату відповідне просторове положення. Така особливість ферментів характеризується **селективністю (високою специфічністю)**, що надає вибірково прискорювати тільки певні біохімічні реакції. Відбувається дія лише на відповідний субстрат. Так, певний фермент каталізує тільки одну біологічну реакцію або декілька дуже подібних. Наприклад, тромбін, що бере участь у згортанні крові, розриває тільки той пептидний зв'язок, який утворений карбоксильною групою аргініну та аміногрупою гліцину.

Висока каталітична ефективність. Відмінна особливість любого ферменту є його надзвичайно висока каталітична ефективність. В біологічних реакціях енергія активації нижче у 2-3 рази, ніж у звичайних хімічних процесах, а ферменти діють швидше у $10^3 - 10^6$ разів. Так, наприклад, 1 моль ферменту алкогольдегідрогенази за 1 сек за температури 25°C здатен перетворити 720 моль етанолу до оцтового альдегіду. Коли промисловий каталізатор (1 моль) за 1 сек навіть за температури 200°C зможе окиснити лише 1 моль етанолу.

Механізм дії ферментів

Кінетика ферментативних реакцій вивчає закономірності перебігу процесу у часі та їх механізм. Для кожної ферментативної реакції проміжною стадією є приєднання до активованого центру ферменту (E) молекул субстрату (St), що призводить до виникнення фермент-субстратного комплексу ([ESt]), який надалі розкладається на продукти реакції (P) та молекулу ферменту (E):



де, $\xrightarrow{k_1}$, $\xrightarrow{k_{-1}}$, $\xrightarrow{k_2}$ – константи швидкостей окремих стадій (стрілочки вказують на напрямок).

Проміжна стадія, утворення фермент-субстратного комплексу [ESt], є практично у всіх ферментативних реакціях. Вона характеризується меншою енергією активації реакції, що надає їй швидкому перебігу і є причиною високої каталітичної активності ферменту.

Теорія Фішера доводить, якщо просторова будова молекул субстрату повинна точно відповідати структурі активного центру ферменту, тоді дана реакція відбудеться. Ця закономірність вказує на специфічність дії ферментів та називається «ключ до замка»:

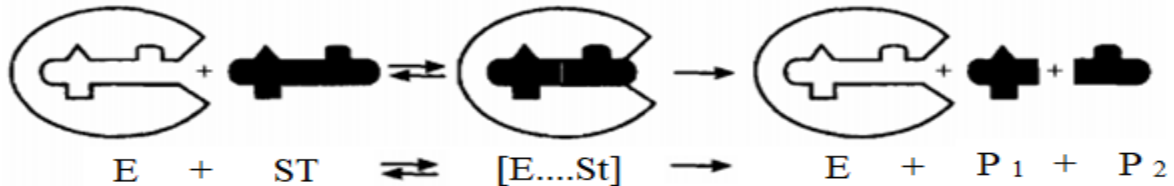


Рис. 9. Схема утворення фермент-субстратного комплексу

Кошланд встановив, що молекула ферменту є гнучкою та еластичною, а субстрат може сам спонукати фермент до утворення відповідного активного центру, при цьому відбувається конформація ферменту та його активного центру у результаті приєднання до субстрату:

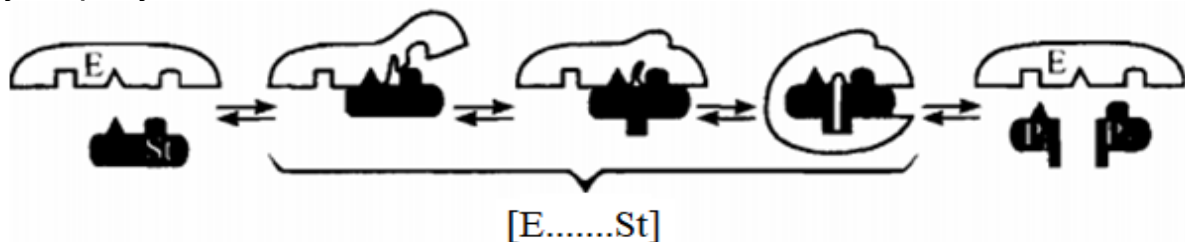


Рис. 10. Схема конформації ферменту та активного центру у приєднанні до субстрату

Така особливість пояснює специфічність ферментів, коли різні за будовою «ключі» (St) підходить до одного «замка» (активованого центру ферменту).

Умови перебігу ферментативного каталізу

Ферменти проявляють найвищу каталітичну ефективність за **певної температури** (36⁰ – 38⁰С).

За температури вище оптимальної починається інактивація білкової молекули (денатурація білку) відповідно відбуваються зміни її конформації, тобто просторової орієнтації молекули. Виключення мають ферменти деяких мікроорганізмів, які існують у воді гарячих джерел та гейзерах. А при більш низьких температурах хід ферментативних реакцій може значно сповільнюватися, наприклад, через збільшення в'язкості клітинної та міжклітинної рідини. Прикладом є зимова сплячка тварин (ховрахів, їжаків), температура

тіла яких знижується до 3-5⁰С. Цю властивість використовують в хірургічній практиці при проведенні операцій на грудній клітці, коли пацієнта піддають охолодженню до 22⁰С.

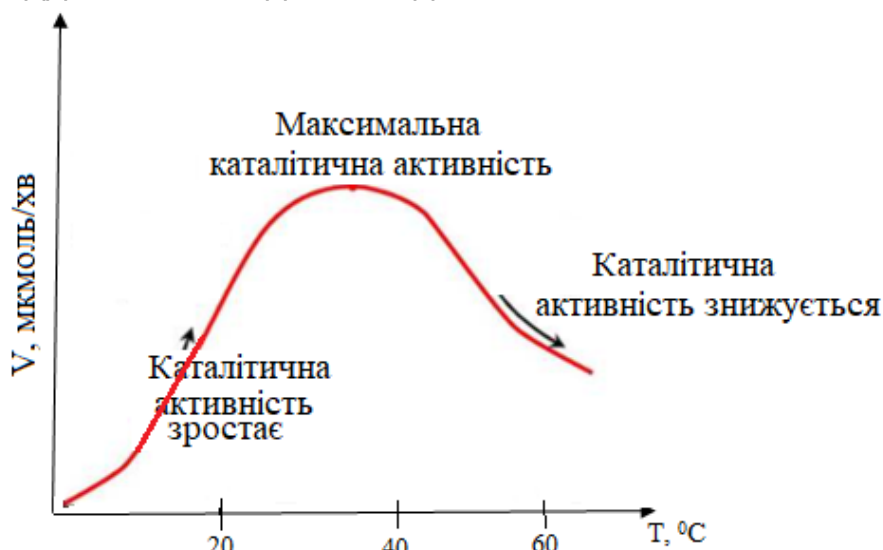


Рис. 11. Графік залежності ферментативної активності від температури

Для кожної ферментативної реакції існує **оптимальне значення рН середовища**, а відхилення рН хоча б у один з боків даного показника, призведе до різкого зниження активності або інактивації ферменту. Залежність ферментативної реакції від рН визначається кислотно-основними властивостями білкової молекули, а також зміною її конформації внаслідок змін в йонізації окремих груп поблизу активованого центру. Наприклад, оптимальне значення рН для пепсину 1,5-2,5, трипсину 8,0-8,5, амілази слини 7,2, аргінази 9,7, кислої фосфатази 4,5-5,0.

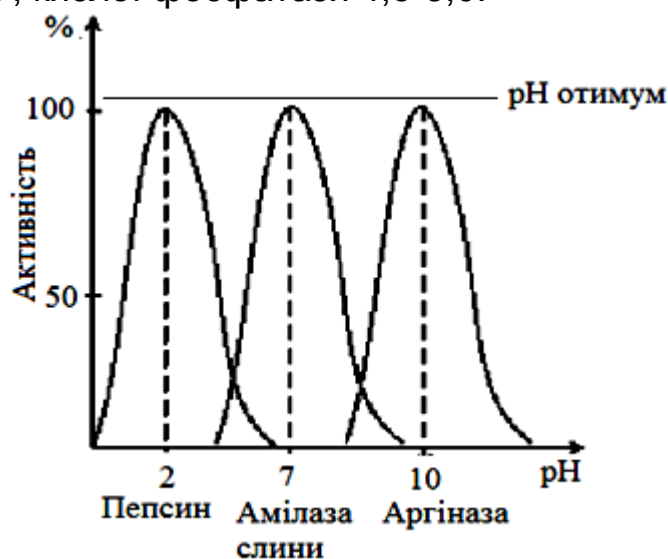


Рис. 12. Графік залежності ферментативної активності від середовища

При збільшенні **концентрації субстрату** швидкість реакції спочатку зростає, далі відбувається підключення до реакції нових молекул ферменту, а потім спостерігається ефект насичення, коли всі молекули ферменту взаємодіють з молекулами субстрату. При подальшому збільшенні концентрації субстрату між його молекулами виникає конкуренція за активний центр і швидкість реакції знижується.



Рис. 13. Графік залежності реакції від концентрації субстрату

При збільшенні **кількості молекул ферменту** швидкість реакції зростає безперервно та прямопропорційно кількості ферменту, так як велика кількість молекул ферменту утворює більшу кількість молекул продукту.

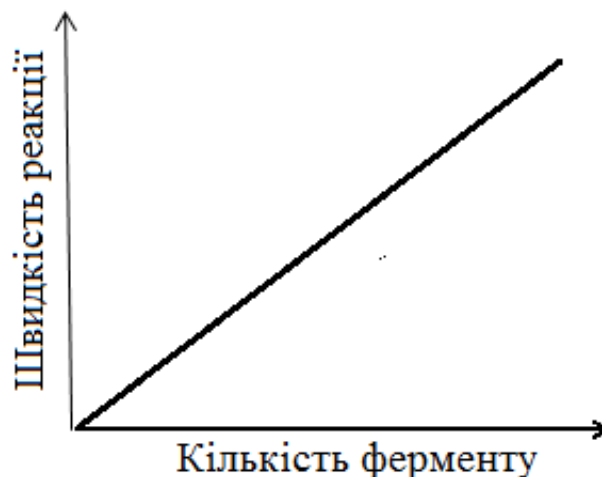


Рис. 14. Графік залежності реакції від кількості молекул ферменту

Активація та інгібування ферментів

В організмі людини для регуляції ферментативних процесів використовують *активатори* та *інгібітори*. **Активаторами** часто є катіони металів: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , K^{+} , та іноді аніони – Cl^{-} , які реагують з йонізованими групами ферментів, щоб полегшити

утворення фермент-субстратного комплексу. Наприклад, наявність домішок NaCl у реакційному середовищі сприяє швидкому гідролізу крохмалю до глюкози ферментами слини – амілозою та мальтозою.

Інгібітори гальмують дію ферменту, вони бувають оборотної та необоротної інгібуючої дії ферменту.

Оборотне інгібування ферменту відбувається при взаємодії з катіонами металів – токсикантів: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} або з інгібіторами білкової природи, які за рахунок білок-білкової взаємодії закривають або інгібують активний центр ферменту. Наприклад, у разі отруєння метанолом та етиленгліколем вводять великі дози етанолу, який є конкурентним субстратом для алькогольдегідрогенази, яка блокує окиснення метанолу та етиленгліколю до токсичних форм.

При *необоротному інгібуванні* інгібітор знаходиться у рівновазі з ферментом, але його дію можливо припинити за допомогою антидотів або надлишку субстрату. Наприклад, дія нервовопаралітичних отрут на ацетилхолін естеразу, що відіграє важливу роль у механізмі передачі нервових імпульсів.

Ферментативний каталіз є важливим для всіх біохімічних процесів в організмі людини. Для підвищення відбірності організму та поліпшення обміну речовин іноді використовують ферментні препарати видобуті з органів тварин. Наприклад, пепсин, панкреатин, фестал, мезим – застосовують при порушенні функцій органів травлення. На опікових ділянках або при гнійних інфекціях використовують трипсин, хімотрипсин, лідазу. При інфаркті міокарду, тромбозах судин головного мозку застосовують плазмін, який одержують з плазми крові людини.

Питання для самоконтролю:

1. Основні поняття хімічної кінетики: справжня і середня швидкість хімічної реакції, прості і складні реакції; гомогенні і гетерогенні реакції; молекулярність і порядок реакції.
2. Кінетика складних реакцій: паралельних, послідовних, супряжених, оборотних, ланцюгових.
3. Поняття про антиоксиданти. Вільнорадикальні реакції в живому організмі.
4. Залежність швидкості реакції від:
 - а) природи реагуючих речовин;
 - б) концентрації реагентів (закон діючих мас; фізичний зміст константи швидкості реакції);
 - в) температури (суть теорії активних зіткнень, роль енергії активації, рівняння Арреніуса, правило Вант-Гоффа).

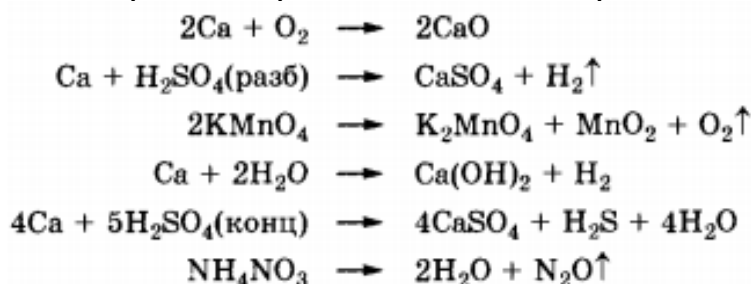
5. Поняття про теорію перехідного стану (активованого комплексу).
6. Хімічна кінетика як основа для вивчення швидкостей та механізмів біохімічних процесів. Особливості кінетики біохімічних процесів.
7. Каталіз та каталізатори. Види каталізаторів. Механізм дії каталізатора.
8. Гомогенний, гетерогенний та мікрогетерогенний каталіз. Кисотно-основний каталіз. Автокаталіз. Промотори та каталітичні отрути.
9. Ферменти як біологічні каталізатори. Уявлення про кінетику ферментативних реакцій.
10. Особливості дії ферментів: селективність, ефективність, залежність ферментативної дії від температури та реакції середовища. Залежність швидкості ферментативних процесів від концентрації ферменту та субстрату.

Тема 3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

3.1. Хімічна рівновага

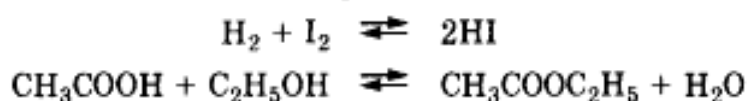
Хімічні реакції бувають необоротні та оборотні.

Необоротними називаються реакції, які відбуваються лише в одному напрямку та до повної витрати однієї з реагуючих речовин. Наприклад, взаємодія активних металів з Оксигеном, водою, кислотою, термічний розклад складних речовин:

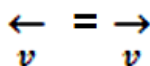


Зауважимо, що необоротних реакцій у природі значно менше, ніж оборотних.

Оборотні реакції – це реакції, у яких одночасно відбуваються дві взаємопротилежні реакції – пряма та зворотна. Наприклад, оборотними процесами є реакції утворення та розкладу Гідроген йодид або естеру:



У даних хімічних системах, за певних умов, відбуваються дві реакції одночасно – пряма та зворотна. В наслідок кожної реакції утворюються вихідні речовини, які необхідні для здійснення протилежної реакції. При цьому відбувається зменшення швидкості однієї реакції, що призводить до збільшення швидкості оборотної реакції доти, поки швидкості обох реакцій не стануть рівними. В таких системах, без жодної зовнішньої дії, відбуваються взаємооборотні хімічні перетворення, які спонукають систему до стійкого рівноважного стану, тобто рівновазі швидкостей прямої та зворотної реакцій:



Хімічної рівновагою називають такий стан оборотного процесу, у якому швидкості прямої та зворотної реакції рівні.

Стан хімічної рівноваги будь-якої системи характеризується сталістю параметрів даної системи. Тому станом рівноважної системи є не лише рівновага швидкостей взаємопротилежних реакцій, але й сталість рівноважних концентрацій вихідних речовин та продуктів реакції. Хімічна рівновага проявляє динамічний характер.

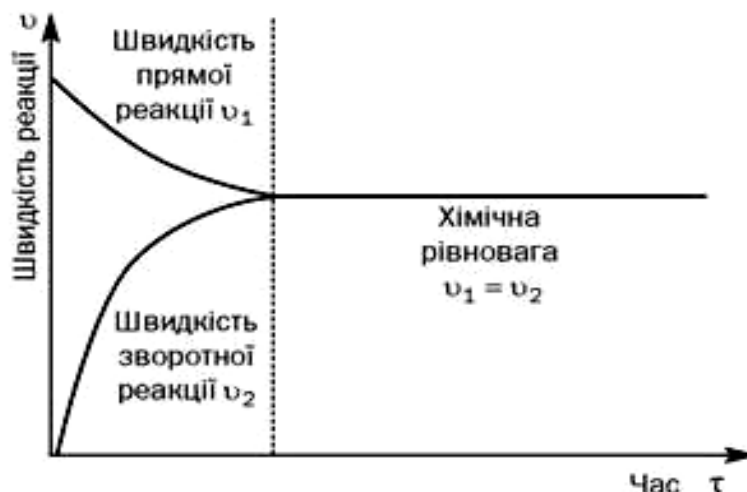
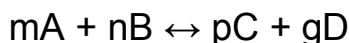


Рис. 15. Процес хімічної рівноваги

Для кількісної характеристики стану хімічної рівноваги є **константа хімічної рівноваги**, яка дорівнює відношенню константи швидкості прямої реакції до константи швидкості зворотної реакції у стані динамічної рівноваги:

$$K_{\text{рівн}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$$

Доведемо, чому дорівнює $K_{\text{рівн}}$ процесу, який відбувається у гомогенній системі:



Для даної реакції швидкості прямої та зворотної реакції мають наступні кінетичні рівняння:

$$\vec{v}_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

$$\overleftarrow{v}_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^g$$

Концентрації всіх реагуючих речовин системи, які встановлюються всередині неї, при настанні стану хімічної рівноваги називаються **рівноважними концентраціями**.

В стані хімічної рівноваги $\vec{v} = \overleftarrow{v}$, або $k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^g$,

$$\text{тоді } K_{\text{рівн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^g}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Дане співвідношення є математичним виразом закону діючих мас для оборотних реакцій.

Закон діючих мас для гомогенних систем (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867р.): в оборотних реакціях у стані хімічної рівноваги за певної температури є відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до вихідних речовин, введених у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів, та є величиною сталою.

Константу рівноваги, яка визначається через рівноважні концентрації (моль/л) – позначають K_c

$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^g}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини, то константу рівноваги виражають через парціальні тиски газів і позначають K_p – константа хімічної рівноваги за сталого тиску:

$$K_p = \frac{P_C^p \cdot P_D^g}{P_A^m \cdot P_B^n}$$

Для гомогенних реакцій при невеликому тиску, коли газ підкорюється закону ідеального газу, можливе використання рівноважних парціальних тисків реагентів. Так за рівнянням Менделєєва – Клапейрона

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

$$P = C_M \cdot R \cdot T,$$

де, n – кількість моль речовини, V – об'єм речовини, R – молярна газова стала, T – температура, C_M – молярна концентрація.

$$K_p = \frac{P_C^p \cdot P_D^g}{P_A^m \cdot P_B^n}$$

$$K_p = \frac{[C]^p \cdot [D]^g}{[A]^m \cdot [B]^n \cdot R \cdot T^{\Delta v}}$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T^{\Delta v}, \text{ де } \Delta v = (p+g) - (m+n).$$

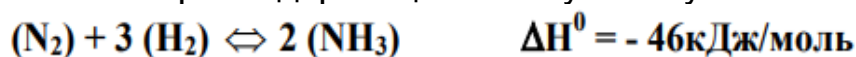
Якщо $\Delta v = 0$, тоді $K_p = K_c$.

3.2. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Стан хімічної рівноваги залежить від цілого ряду факторів, основні з яких – температура, тиск і концентрація. При зміні хоча б одного з них рівновага порушується і концентрації реагуючих речовин змінюються до тих пір, поки не встановиться нова рівновага, але вже при інших значеннях рівноважних концентрацій.

Перехід реакційної системи з одного стану рівноваги до іншого називається **зміщенням або зрушенням хімічної рівноваги**. Вплив різних факторів на стан рівноваги описується, сформульованим **А. Ле-Шательє принципом зміщення рівноваги**: *якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги відбувається вплив зовнішніх чинників (змінюється концентрація, температура, тиск), то рівновага зміщується в напрямку процесу, що зменшує ефект зовнішньої дії*.

Пояснимо на прикладі реакції синтезу аміаку:



Вплив концентрації: при збільшенні концентрації хоча б одного з реагентів, рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції, а при збільшення концентрації продуктів – в сторону реагентів.

Якщо збільшити концентрацію Нітрогену або Гідрогену, то рівновага зміститься вправо, в бік витрачання реагентів, в сторону зменшення концентрації цих речовин. А збільшення концентрації NH_3 змістить рівновагу вліво.

Вплив температури: підвищення температури викликає зміщення рівноваги в бік ендотермічної реакції, а зниження – в сторону екзотермічної.

У реакції синтезу амоніаку пряма реакція – екзотермічна, зворотна – ендотермічна. Реакція синтезу амоніаку йде з виділенням тепла (екзотермічна), тому підвищення температури зміщує рівновагу вліво, а зниження температури – вправо.

Однак в промислових умовах синтез амоніаку проводять при досить високих температурах, тому що при низьких температурах хоча і досягається більший вихід цільового продукту, але швидкість встановлення рівноваги настільки мала, що економічніше синтезувати амоніак з меншим виходом, але за більш короткий строк. Але зниження виходу компенсується збільшенням тиску. Одночасне підвищення t до $450\text{-}550^\circ\text{C}$ і збільшення тиску від 15 до 100 мПа прискорює процес досягнення рівноваги і збільшує вихід продукту.

Вплив тиску: у реакціях за участю газоподібних речовин, які супроводжуються зміною об'єму, можливий вплив тиску в даній системі.

При підвищенні тиску зміщується рівновага в напрямку утворення речовин (реагентів або продуктів) з меншим об'ємом.

При зниженні тиску зміщується рівновага у напрямку утворення речовин (реагентів або продуктів) з більшим об'ємом.

У реакції синтезу амоніаку з 1 моль Нітрогену і 3 моль Гідрогену утворюється 2 моль амоніаку, тобто об'єм зменшується вдвічі. Тому при підвищенні тиску рівновага зміститься у напрямку утворення амоніаку. У випадку оборотної реакції, яка відбувається без зміни моль загального об'єму суміші, зміна тиску не впливає на стан рівноваги.

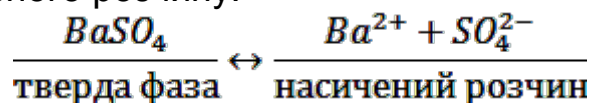
3.3. Реакції осадження та розчинення. Добуток розчинності. Умови випадання та розчинення осадів

На сьогодні відомо багато реакцій, насамперед й біохімічних, які відбуваються у гетерогенних системах, де компоненти хімічної реакції перебувають у різних фазах. Найпоширенішим прикладом

гетерогенних процесів у хімії є утворення та розчинення осадів. В свою чергу в медичній практиці можна спостерігати утворення каменів у нирках (нефрокальциноз) та в жовчному міхурі (жовчнокам'яна хвороба), в гетерогенних біосистемах постійно відбувається утворення та розчинення мінеральної основи кісткової тканини.

Прикладом гетерогенної рівноваги є розчини малорозчинних у воді солей неорганічних кислот. Слід зауважити, що абсолютно нерозчинних речовин не існує. Якщо в розчині утворився осад, тоді рідина над розчином являє собою насичений розчин малорозчинного електроліту. *Адже, розчин, який перебуває у динамічній рівновазі з твердою фазою і є насиченим.*

Розглянемо процес утворення насиченого розчину на прикладі $BaSO_4$. Дана сіль перебуває в контактi з водою. Йони Ba^{2+} та SO_4^{2-} , що утворюють кристали цієї солі, притягуються полярними молекулами води, відриваються від поверхні кристалів, гідратуються та у вигляді гідратованих йонів переходять у розчин. Проте, одночасно з цим процесом розчинення відбувається протилежний йому процес – процес осадження гідратованих йонів Ba^{2+} та SO_4^{2-} з розчину. Ці гідратовані йони перебуваючи у своєму хаотичному русі стикаються з кристалами $BaSO_4$ і потім притягуються до протилежно заряджених йонів кристалічної ґратки. Ці два протилежних процеси призводять до стану динамічної рівноваги, який вказує, що за одиницю часу з одиниці поверхні твердої фази в розчин надходить рівно стільки йонів Ba^{2+} та SO_4^{2-} , скільки їх осаджується в розчині. Результатом цих процесів, або настанням цієї рівноваги є накопичення йонів Ba^{2+} та SO_4^{2-} у розчині та зменшення кількості твердої фази, що призводить до припинення цих процесів та утворення насиченого розчину.

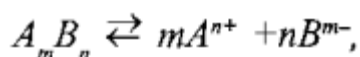


Такий насичений розчин з осадом являє собою рівноважну гетерогенну систему. Використовуючи закон діючих мас зазначимо, що концентрація твердої речовини є сталою та позначається **константою розчинення K_S** .

$$K_S = \frac{\overset{\text{K}_{\text{розчинності}}}{\longrightarrow}}{\underset{\text{K}_{\text{кристалізації}}}{\longleftarrow}} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

Константа розчинності за сталої температури є величиною постійною та визначається лише добутком концентрацій йонів малорозчинного електроліту у насиченому розчині, яка має назву добуток розчинності $K_{\text{ДР}}$ або ДР.

Дане рівняння має загальний вигляд для малорозчинного електроліту, який дисоціює:



$$ДР_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Величина K_S за сталої температури 25⁰С характеризує розчинність електроліту, яка залежить від природи даного електроліту та розчинника. Значення констант розчинності є величини стандартні та наведені в фізико-хімічних довідниках.

Таблиця 3.3.1

Константи розчинності солей (25⁰С або 298К)

Сіль	K_S	Сіль	K_S	Сіль	K_S
AgCl	$1.8 \cdot 10^{-10}$	PbS	10^{-28}	Ca (H ₂ PO ₄) ₂	$1.0 \cdot 10^{-3}$
AgBr	$5.0 \cdot 10^{-13}$	HgS	10^{-53}	CaHPO ₄	$2.7 \cdot 10^{-7}$
AgI	$9.3 \cdot 10^{-17}$	BaSO ₄	10^{-10}	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2.0 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ Cr O ₄	$1.1 \cdot 10^{-12}$	CaSO ₄	10^{-10}	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	$1.6 \cdot 10^{-58}$
Ag ₂ S	$1.0 \cdot 10^{-51}$	CaCO ₃	10^{-10}	Ca C ₂ O ₄	$2.3 \cdot 10^{-9}$

Проаналізувавши наведені дані можна констатувати, що чим менше значення константи розчинності сполуки (або добутку розчинності), тим гірше вона розчиняється у воді.

Такі розчини, як насичені, ненасичені, перенасичені мають відповідні співвідношення між концентрацією в них йонів та константою розчинності:

Насичений розчин $C (mA^{n+}) C (nB^{m-}) = K_S;$

Ненасичений розчин $C (mA^{n+}) C (nB^{m-}) < K_S;$

Перенасичений розчин $C (mA^{n+}) C (nB^{m-}) > K_S.$

З любого ненасиченого розчину можна зробити розчин насиченим та пересиченим випаровуючи розчинник або додаючи до нього електроліт з однойменними йонами. Наприклад, до ненасиченого розчину AgCl поступово додавати розчин KCl і відбувається зростання добутку концентрації йонів Ag⁺ та Cl⁻, яке поступово досягне значення константи розчинності ($1,78 \cdot 10^{-10}$ моль² / л²) та врешті може перевищити його.

Отже, розчинність малорозчинних електролітів знижується при додаванні сильних електролітів з однойменними йонами.

Розчинність малорозчинного електроліту, або молярність його насиченого розчину можна розрахувати за рівнянням, знаючи величину K_S :

$$C(A_m B_n) = \sqrt[n+m]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}}$$

Зміщення рівноваги гетерогенних систем відбувається тож за принципом Ле-Шательє. Зміна концентрації йонів (однойменних) у розчині малорозчинного електроліту призводить до зміни його розчинності, а константа гетерогенної рівноваги – константа розчинності K_S – залишається сталою. Завдяки цій закономірності існують чотири наслідки: утворення осаду, розчинення осаду, послідовність осадження йонів, повнота осадження йонів.

Утворення осаду. Осад малорозчинного електроліту $A_m B_n$ утворюється з пересиченого розчину.

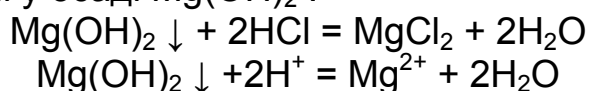
Осад малорозчинного сильного електроліту утворюється, якщо стехіометричний добуток концентрацій його йонів у розчині становить більше константи розчинності, тобто $C(mA^{n+}) C(nB^{m-}) > K_S$.

Утворення осаду відбувається до тих пір, доки розчин не стане насиченим. Іноді кристалізація малорозчинного електроліту завершується утворенням його мікрокристалів, які стабілізують. Так утворюється ліофобний колоїдний ультрамікрогетерогенний розчин.

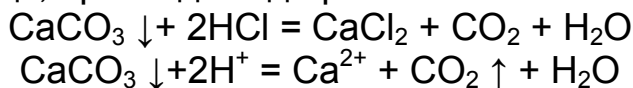
Розчинення осаду. Осад малорозчинного електроліту $A_m B_n$ починає розчинятися у випадку коли розчин над ним стане ненасиченим.

Осад малорозчинного електроліту розчиниться, якщо розчин над осадом даного електроліту відбудеться така умова, за якої стехіометричний добуток концентрацій йонів стане менше його константи розчинності, тобто $C(mA^{n+}) C(nB^{m-}) < K_S$.

Дані умови відбудуться за умови зв'язування одного з йонів у розчині. Наприклад, розчинення $Mg(OH)_2$ у кислому середовищі відбувається більш міцне зв'язування йонів OH^- у молекулі H_2O , ніж вони були зв'язані у осаді $Mg(OH)_2$:



При додаванні кислоти до $CaCO_3$ йони CO_3^{2-} утворюють слабку та нестійку кислоту H_2CO_3 , яка розкладається, а CO_2 виділяються в атмосферу реакції, призводить до розчинення $CaCO_3$:



Розчинення осадів може відбуватися в наслідок зміни ступеню окиснення елементів, які утворюють осад:



Тому, для того щоб розчинити осад, потрібно додати один із йонів, який входить до його складу та утворює з ним малодисоційовану сполуку або газоподібну речовину.

Таким чином, хімічні реакції з утворенням осаду можуть бути кислотно-основними, комплексоутворення та окисно-відновні.

Роль гетерогенної рівноваги за участю солей в загальному гомеостазі організму

Гомеостаз (від *hómoios* – подібний, однаковий... і грец. *stásis* – стан, нерухомість) – *відносна динамічна сталість складу і властивостей внутрішнього середовища і стійкість основних фізіологічних функцій організму людини, тварин і рослин.*

Важливу роль в організмі відіграють гетерогенні рівноваги між йонами Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- та кістковою тканиною, основу якої становить гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Формування кісткової тканини починається з плазми крові. У плазмі містяться необхідні для цього катіони кальцію (Ca^{2+}), а також дигідро- (H_2PO_4^-) та гідрофосфат-йони (HPO_4^{2-}). Також знаходяться катіони й аніони, що забезпечують відповідно кислотно-основну рівновагу.

Для нормального функціонування організму шкідливий як недолік кальцію, так і його надлишок. При *нестачі йонів Ca^{2+}* можливе розм'якшення кісткової тканини, підвищення крихкості кісток та інші негативні явища.

При *надлишку йонів Ca^{2+}* в організмі спонтанно відбувається зміщення гетерогенної рівноваги у бік утворення осаду, що може супроводжуватися окостенінням скелету, артритом та іншими фізіологічними відхиленнями. Поширеним захворюванням є також карієс зубів.

У клітинах кісткової тканини, що омиваються кров'ю (а, ще, й мікрокристалічним осадом гідрофосфату кальцію) – остеобластами, у результаті ферментативного гідролізу біомолекул, з яких вони складаються (складних ефірів фосфорної кислоти) підвищується концентрація фосфат-йонів. Це призводить до ще більшого перенасичення розчину фосфатів кальцію, яке сприяє перетворенню гідрофосфату кальцію на гідроксиапатит. Цьому ж сприяє й слаболужне середовище плазми. Таким чином, встановлюється динамічна рівновага, стан якої визначається сукупністю трьох факторів, а саме концентраціями фосфат-йонів та катіонів кальцію, а також кислотністю середовища. Тому, щоденний обмін становить 700-800 мг кальцію у складі кісткової тканини.

При збільшенні концентрацій вільних йонів кальцію та гідрофосфат-йонів у плазмі відбувається відкладання гідроксиапатиту у кістковій тканині. Зниження їх кількості призводить до пом'якшення кісток: *рахіт* у дітей, у вагітних, якщо їхній кістковий матеріал витрачається на формування скелету плода, у космонавтів із-за порушення діяльності ферментів, що відповідають за кальцієвий обмін в організмі.

Йони стронцію мають властивість заміщувати йони кальцію у кістках, викликаючи їх ламкість (*стронцієвий рахіт*). Особливо небезпечний радіоактивний ізотоп стронцій-90, який при потрапленні до складу кісткової тканини опромінює кістковий мозок та порушує кровотворні процеси.

Наявність невеликої кількості берилію у складі кісток призводить до захворювання, що називається *бериліозом* (пом'якшення кісток).

Нирковокам'яна хвороба – це відкладання солей різноманітного складу (утворення каміння): урату кальцію – солей сечової кислоти (проміжна речовина азотного обміну), малорозчинних фосфатів та оксалатів кальцію. Їх відкладанню сприяє збільшення рН сечі, тобто лужного середовища.

Печінково-кам'яна хвороба пов'язана з утворенням кальцій карбонату, а також кальцій білірубінату. Білірубін – один з продуктів розкладу гемоглобіну. Хімічні засоби лікування цих патологічних станів засновані на дії препаратів, що розчиняють камені, прикладом може бути хіміотерапія, спеціальні дієти, споживання мінеральних вод.

Питання для самоконтролю:

1. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги та способи її виразу.
2. Зміщення хімічної рівноваги при зміні температури, тиску, концентрації речовин.
3. Принцип Ле-Шательє.
4. Реакції осадження та розчинення. Добуток розчинності.
5. Умови випадання та розчинення осадів.
6. Роль гетерогенної рівноваги за участю солей у загальному гомеостазі організму.

Тема 4. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Електрохімія вивчає взаємозв'язок між електричними та хімічними явищами. Розуміння та знання закономірностей електропровідності клітин та тканин необхідні для подальшого засвоєння нормальної та патологічної фізіології, фізіотерапії та інших медичних дисциплін.

Організм людини – це своєрідний паливний елемент, що перетворює хімічну енергію продуктів харчування на електричну та механічну енергію. Окисно-відновні (редокс) процеси відіграють провідну роль у життєдіяльності організму. Знання сутності окиснювально-відновних процесів, закономірності їх протікання *in vitro* та *in vivo*, прогнозування напряду самовільного перебігу ОВР за величинами редокс-потенціалів сприяє розумінню функціонування окиснювально-відновних систем та формуванню інтелектуальних умінь.

Майбутньому лікарю необхідно розібратися у питаннях виникнення біопотенціалів, редокс-потенціалів, принципі потенціометричного визначення концентрації різних йонів як *in vivo*, так і *in vitro*.

Студентам-стоматологам важливо зрозуміти причину поширеного ускладнення – утворення гальванопар у ротовій порожнині під час використання різних металевих сплавів при протезуванні.

Речовини, здатні проводити електричний струм, прийнято поділяти на дві групи: *провідники першого роду (метали та їх сплави)*, у яких носіями електричних зарядів служать електрони, та *провідники другого роду (розчини та розплави електролітів)*, у яких перенесення електричних зарядів здійснюється йонами.

До *провідників другого роду* відносяться, зокрема, різні водні розчини електролітів, що мають біологічне значення. Клітини та міжклітинний простір заповнені розчинами електролітів і, отже, електропровідні. Електричні заряди можуть переноситися як неорганічними йонами (калію, натрію, хлоридів, карбонатів, фосфатів), так і йонами органічних кислот і білків. Біологічні рідини, що містять розведені розчини з рухомими йонами, проводять електричний струм краще. До таких рідин належать кров, лімфа, сеча, шлунковий сік, спинномозкова рідина, м'язи. Нервова і кісткова тканини, жир, шкіра мають низьку провідність.

4.1. Механізм виникнення електродного потенціалу

Якщо у чисту воду занурити пластинку будь-якого металу, то згідно з гідратною теорією Д. І. Менделєєва, йони металу будуть

взаємодіяти з полярними молекулами води. Іншими словами, поверхнево розташовані катіони цього металу гідратуються молекулами води і переходять у навколишній розчин, заряджаючи його позитивно, тобто метал буде ніби розчинятися. А електрони, що залишаються в металі, заряджають його поверхневий шар негативно. У результаті цього між йонами металу, що перейшли в розчин, і поверхнею металевої пластинки виникають сили електростатичного притягання, внаслідок чого йони, які оточують пластинку, утворюють так званий подвійний електричний шар. Цей шар перешкоджає подальшому розчиненню металу і в системі встановлюється рухома рівновага, яка характеризується рівними швидкостями як розчинення, так і зворотного осадження йонів з розчину на поверхні металевої пластинки.

Таким чином, при контакті металу з водою йони його знаходяться під дією двох конкуруючих сил: електростатичного притягання, що виникає між йонами металу і молекулами води (явище гідратації), та електростатичного притягання з боку електронного газу, який визначає міцність кристалічної решітки.

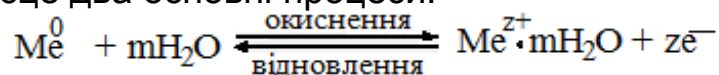
Цілком зрозуміло, що чим міцніше кристалічна решітка металу, тим важче йону металу перейти в розчин. Чим вище величина енергії гідратації, тим більш охоче молекули води взаємодіють з цими йонами і тим легше їм перейти в розчин.

У результаті взаємодії двох зазначених взаємно протилежних сил розчинення металу у воді набуває характеру тільки поверхневого процесу і охоплює лише дуже вузьку область на межі метал-рідина. У цьому поверхневому шарі концентрація йонів металу, незважаючи на його надзвичайно малу розчинність, може бути значною. Крім того, у поверхневому розчині гідратовані катіони в силу електростатичних сил притягання з боку електронів кристалічної решітки металу здійснюють лише обмежений кінетичний рух у вигляді так званих «пристінних» стрибків. Вони міцно пов'язані з жорстким каркасом кристалічної решітки металу.

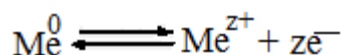
Таким чином, у системі метал – розчин на межі розділу фаз виникає подвійний електричний шар, що блокує поверхню металу. Різниця потенціалів, що утворилася на межі метал - розчин, і називається *електродним потенціалом* (лат. *potentia* — можливість, міць).

Система, в якій метал занурений у розчин власної солі, називається *електродом* чи *напівелементом*.

При зануренні металевої пластинки у воду або розчин власної солі мають місце два основні процеси.



Перший процес (окиснення) - це іонізація металу пластинки, де у вузлах кристалічної решітки знаходяться йони – атоми:



Іонізація відбувається під впливом полярних молекул розчинника (води). Електрони, які утворюються при цьому, концентруються на пластинці, заряджаючи її негативно, а катіони металу, що утворюються, переходять з пластинки в розчин і концентруються біля пластинки.

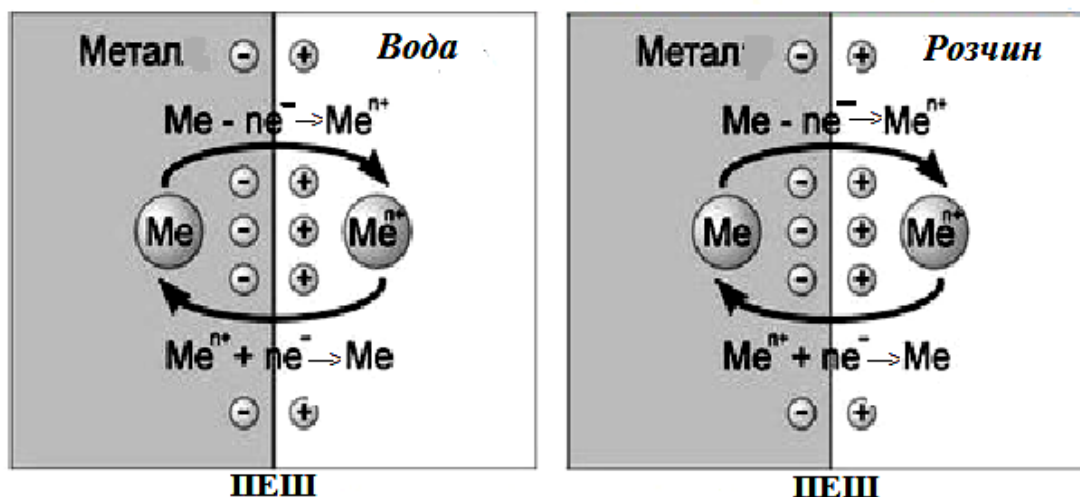
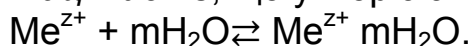


Рис. 16. Схема гідратації поверхнево розташованих катіонів металу у воді та розчині солі цього металу (поверхнева розчинність металів)

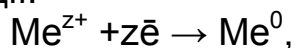
Другий процес – це взаємодія молекул розчинника з йонами металу, тобто сольватація йонів, що утворюються:



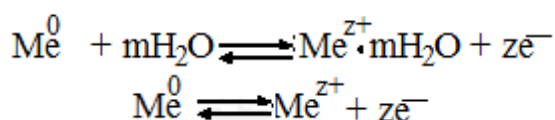
При зануренні пластинки металу у воду спочатку переважає процес іонізації металу:



але з часом швидкість прямої реакції зменшується, а зростає швидкість зворотної реакції:



поки між цими процесами не встановиться динамічна рівновага:



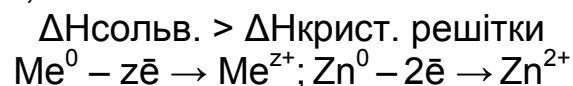
При контакті двох різних фаз внаслідок прагнення системи до максимуму ентропії заряджені частинки починають рухатися з однієї фази до іншої. Через деякий час у процесі обміну зарядженими частинками настає рівновага. На межі розділу фаз виникають два протилежно заряджені шари частинок, які утримуються силами

електростатичного притягування (рис. 16). Упорядкований розподіл протилежно заряджених частинок на міжфазній границі називається подвійним електричним шаром (ПЕШ).

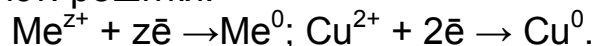
Виникнення подвійного електричного шару призводить до того, що поверхневі шари кожної з дотичних фаз набувають певного заряду. Між металом та водою виникає різниця потенціалів, яка називається електродним потенціалом або потенціалом електрода – ϕ . Йони, перехід яких через межу розділу фаз забезпечує утворення подвійного електричного шару, називаються *потенціалвизначаючими йонами*. Умовне позначення системи метал-розчин (Me/Me^{z+} або Me/Me^{n+}), де вертикальною рисою показано межу розділу тверда фаза-розчин.

При зануренні пластинки металу у розчин своєї солі можливі 2 процеси:

1) Активний метал у розчині своєї солі, наприклад, Zn . Йони металу у результаті дії полярних молекул води (сольватація), відриваючись від металу, переходять у розчин, прилеглий до поверхні пластинки,



2) Малоактивні метали, наприклад, Cu . Йони металу з розчину можуть осаджуватись на поверхні пластинки, тобто $\Delta H_{\text{сольв.}} < \Delta H_{\text{крис. решітки}}$:



Тобто, процес розчинення характеризується рівнянням:

$$\Delta H_{\text{розчинення}} = \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{крис. решітки}}.$$

Якщо енергія кристалічної решітки менше енергії сольватації, йде перший процес і, навпаки.

Система, що складається з контактуючих провідників першого роду (метал) та другого роду (розчин електроліту), на межі фаз яких виникає подвійний електричний шар, називається електродом.

Між металом і розчином виникає різниця потенціалів, що називається **електродним потенціалом або потенціалом електрода – ϕ** .

Величина електродного потенціалу залежить від:

- природи металу;
- ефективної концентрації (активності) потенціалвизначаючих йонів у розчині;
- температури.

Величина електродного потенціалу металу характеризує: його здатність віддавати електрони; його активність; положення в ряді напруг.

Потенціал, що виникає на межі метал – розчин при активності потенціалвизначаючих йонів в розчині 1 моль/л і температурі 298 К, – називається стандартним електродним потенціалом. Його значення залежить лише від природи металу.

Залежно від природи контактуючих фаз розрізняють такі види електричних потенціалів:

1. *Електродний потенціал*, що виникає на межі метал-розчин, що містить катіони цього металу.

2. *Окисно-відновний (редокс) потенціал*, що виникає на межі інертний метал-розчин, що містить сполучену окисно-відновну пару.

3. *Дифузійний потенціал*, що виникає на межі двох розчинів, що містять різні іони або різні концентрації тих самих іонів.

4. *Мембранний потенціал*, що виникає по обидва боки мембрани, що має вибірккову проникність, розділяє розчини різної концентрації.

У живому організмі міститься безліч різних контактуючих фаз, які містять йони, тому виникнення міжфазних потенціалів має важливе значення для життєдіяльності організму.

Електродний потенціал виникає на межі метал-розчин у результаті протікання на цій межі окиснювально-відновних реакцій, пов'язаних з переходом катіонів металу у розчин.

Абсолютне значення стандартного електродного потенціалу неможливо виміряти, ні розрахувати. Його можна визначити тільки по відношенню до якогось електроду, обраного як еталон. Таким еталоном служить *стандартний водневий електрод*, значення потенціалу якого умовно прийнято рівним нулю.

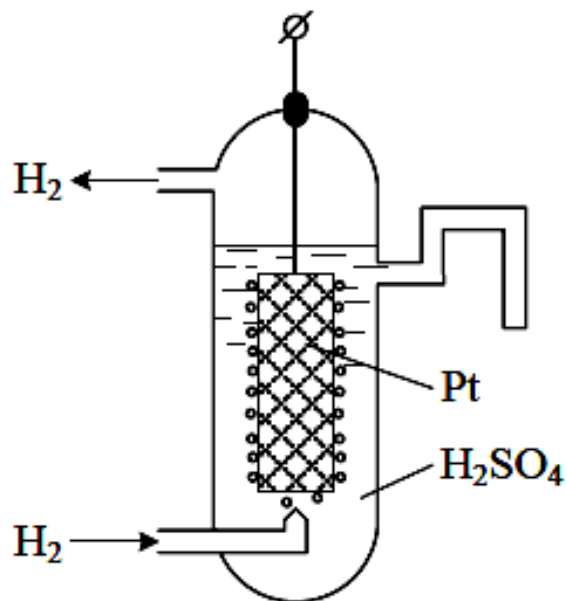


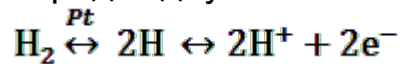
Рис. 17. Схема стандартного водневого електроду

Стандартний водневий електрод являє собою платівку з платини, покриту губчатою платиною і занурену у розчин кислоти з активністю йонів водню 1 моль/л; пластинка обдувається потоком газоподібного водню під тиском 1 атм (101325 Па).

Умовне позначення стандартного водневого електроду:



На водневому електроді відбуваються оборотні процеси:



Потенціал стандартного водневого електроду умовно прийнятий за нуль за будь-якої температури:

$$\varphi (H^+ | \frac{1}{2} H_2) = 0 \text{ В}$$

Чим більш негативне значення стандартного електродного потенціалу металу, тим вище його відновлювальна здатність і нижче окиснювальна здатність його катіонів. Розташування металів у порядку зростання їх стандартних електродних потенціалів являє собою *ряд напруг металів* (див. додаток), який дозволяє проводити порівняльну оцінку їх хімічних властивостей. Ті метали, які віддають електрони важче, ніж водень, стоять праворуч від водню та мають позитивні значення стандартних електродних потенціалів. Чим менше значення $\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$, тим активніший метал.

Рівноважне значення електродного потенціалу, що виникає на межі розділу метал-розчин, можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}),$$

де, φ – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова постійна, дорівнює 8,31 Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К; z – заряд потенціалвизначаючих йонів металу; F – число Фарадея = 96500 Кл; $a(\text{Me}^{z+})$ – активність потенціалвизначаючих йонів металу в розчині, моль/л.

У розбавлених розчинах замість значень активностей можна використовувати концентрації йонів.

При переході до десяткового логарифму та введення чисельних значень R і F рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{z} \lg a(\text{Me}^{z+})$$

Або при стандартній температурі 298 К:

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{0,059}{z} \lg a(\text{Me}^{z+})$$

Окисно-відновний (редокс) потенціал редокс потенціал: reductio (відновлення) і oxydatio (окиснення) – виникає на межі інертний електричний провідник – розчин у системі, що складається з

інертного провідника першого роду і розчину, який містить спряжену окисно-відновну пару, внаслідок протікання на межі фаз окисно-відновних реакцій, пов'язаних із переходом через цю межу електронів.

Електрод являє собою пластинку з благородного металу, що занурена у розчин різнозаряджених іонів. *Потенціал, який виникає на межі контакту пластинки з розчином, називається окисно-відновним потенціалом.*

Стрибок потенціалу на електроді може виникати в результаті окисно-відновної реакції, що протікає у приелектродному просторі. Якщо в розчині, одночасно містяться окиснена і відновлена форми однієї й тієї ж речовини, наприклад, Fe^{3+} та Fe^{2+} , то обмін електроном між окисненою (Fe^{3+}) та відновленою (Fe^{2+}) формами у результаті реакції $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ відбувається через посередника. Як посередник використовують інертний метал – платину. Платина сприяє перерозподілу електронів між відновленою та окисненою формами даної системи. Йони Fe^{2+} віддають електрони спочатку на платину, які потім переходять на йони Fe^{3+} . Інертний метал не бере участі в електродній реакції, а є тільки переносником електронів.

Перехід електронів з Fe^{2+} на платину енергетично вигідніший, ніж від іона Fe^{2+} до Fe^{3+} у розчині. Обмін електронами між відновленою та окисненою формами через платину супроводжується появою на межі розділу фаз платина – розчин подвійного електричного шару (ПЕШ). Виникнення ПЕШ у цьому випадку не залежить від природи металу, а викликається різницею у можливості відновленої форми віддавати електрони посереднику, а окисненої форми – приймати електрони від посередника. Знак заряду поверхні металу (Pt) у разі визначається не його природою, а переважанням одного з процесів (віддачі електронів – окиснення чи приєднання електронів – відновлення) до настання рівноваги.

Якщо у початковий момент переважає процес приєднання електронів окисненою формою (відновлення), то на платині виникає дефіцит електронів і метал заряджається *позитивно*, а розчин – *негативно*. Якщо ж переважає у початковий момент процес віддачі електронів відновленою формою (окиснення), то платині виникає надлишок електронів і метал заряджається *негативно*, а розчин – *позитивно*.

При умовному позначенні окисно-відновного електроду формули речовин (або іонів), що становлять окисно-відновну пару, записуються через кому, оскільки між ними немає поверхні розділу.

Наприклад, якщо на платиновому електроді встановлюється рівновага: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ він записується як $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$.

Внаслідок появи зарядів на межі розділу фаз прискорюється повільний і гальмується швидкий процес перерозподілу електронів, доки не настане стан хімічної рівноваги. З встановленням рівноваги в системі стабілізується розподіл зарядів у ПЕШ, який характеризується певним значенням потенціалу, що називається *відновний* і позначається $\varphi_{ок,відн}$. Наявність коми між формами показує, що між ними у розчині немає поверхні розділу.

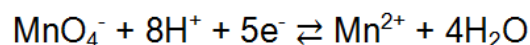
Рівноважне значення *окисно-відновного* потенціалу можна розрахувати за рівнянням Нернста-Петерса:

$$\varphi_{(ок,відн)} = \varphi^{\circ}_{(ок,відн)} + \frac{2,3 RT}{zF} \lg \frac{a_{ок}}{a_{віднов}}$$

де, $\varphi_{(ок,відн)}$ – стандартний окисно-відновний потенціал, тобто, потенціал окисно-відновного електроду при температурі 298 К, тиску 101,325 кПа та активності окисненої та відновленої форм, рівних 1 моль/л; z – число електронів, що беруть участь в окисно-відновному процесі; $a_{ок}$ і $a_{віднов}$ – активності окисненої та відновленої форм у розчині.

Чим більше значення $\varphi_{(ок,відн)}$, тим більше виражена в окисненій формі цієї пари здатність приєднувати електрони, тобто, здатність *відновлюватись*.

У розведених розчинах замість активностей можна використовувати концентрації окисненої та відновленої форм. Якщо в реакції беруть участь йони H^+ або OH^- , то окисно-відновний потенціал залежить від їхньої активності (або концентрації) у розчині. Наприклад, для реакції, що протікає на платині:



рівняння Нернста-Петерса набуває вигляду:

$$\varphi_{(MnO_4^-, H^+, Mn^{2+})} = \varphi^{\circ}_{(MnO_4^-, H^+, Mn^{2+})} + \frac{2,3 RT}{5F} \lg \frac{a_{(MnO_4^-)} a^8(H^+)}{a_{Mn^{2+}}}$$

Не враховується у рівнянні Нернста-Петерса концентрація води, якщо реакція протікає у розбавленому водному розчині, оскільки вода перебуває у надлишку та її кількість внаслідок реакції змінюється мало. Якщо реакції беруть участь тверді речовини, їх концентрації приймаються рівними 1 і в рівнянні Нернста-Петерса також не враховуються.

Чим більш позитивне значення окисно-відновного потенціалу (чим вище кислотність середовища), тим сильніше виражені окисні властивості системи, чим більш негативне значення (зменшення кислотності) – тим більше відновлювальні властивості.

Окисно-відновні реакції (ОВР) в організмі зазвичай протікають у нейтральному середовищі. Тому у біохімії для характеристики біологічних редокс систем використовується нормальний відновлювальний потенціал φ° , виміряний при $\text{pH}=7$, тобто з врахуванням умов біологічного середовища.

Дифузійний потенціал

Перебіг багатьох біологічних процесів пов'язаний із зміною концентрацій (активностей) йонів у клітинах та тканинах живих організмів. Нерівномірний розподіл йонів у будь-якому живому середовищі зазвичай призводить до їх спрямованого руху та виникнення дифузійного потенціалу.

Дифузійним потенціалом називається потенціал, що виникає на межі розділу двох розчинів, які містять один і той же електроліт з різною концентрацією, або двох розчинів різних електролітів, що містять йони з різною рухливістю внаслідок спрямованого переходу йонів через межу розділу.

Наприклад, на межі двох розчинів хлоридної кислоти з різною концентрацією йони H^+ і Cl^- з більш концентрованого розчину почнуть переміщатися більш розбавлений розчин. Оскільки рухливість катіонів H^+ істотно вище, ніж аніонів Cl^- , за одиницю часу в розбавлений розчин переміститься більше H^+ , ніж Cl^- . Нерівномірність у розподілі зарядів на межі фаз сприяє утворенню ПЕШ: більш розведений розчин на межі розділу зарядиться позитивно, а концентрований – негативно. ПЕШ існуватиме доти, доки внаслідок вирівнювання концентрацій йонів по всьому об'єму, не припиниться їхній спрямований рух.

Аналогічно виникає дифузійний потенціал на межі розділу двох розчинів, які містять йони з різною рухливістю. Більш рухливі йони визначають заряд того розчину, в який вони переміщуються.

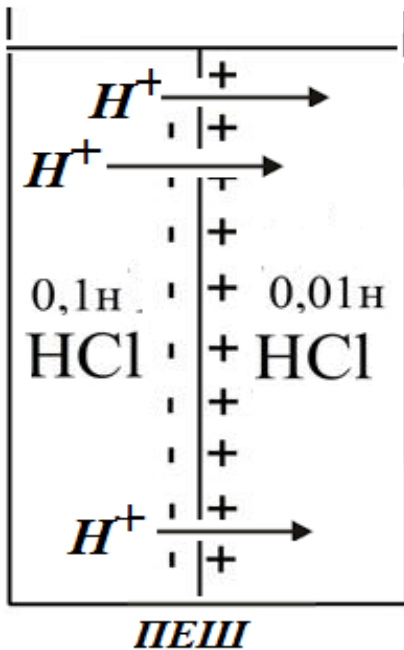


Рис. 18. Виникнення підвійного електричного шару

Мембранний потенціал

Дифузійний потенціал на межі 2-х розчинів поступово зменшується у результаті вирівнювання концентрацій. Стабілізувати потенціал на межі розділу рідина – рідина, можна, якщо розчини, що контактують, розділити мембраною з вибірковою проникністю (напівпроникною). Така мембрана здатна вибірково пропускати ті чи інші йони або молекули, внаслідок чого через різницю їх концентрацій з обох боків мембрани виникатиме ПЕШ, що характеризується мембранним потенціалом ϕ_m .

Мембранним потенціалом називається потенціал, який виникає між сторонами напівпроникної мембрани, що розділяє два розчини різного складу внаслідок спрямованого переходу йонів через мембрану. Це різниця потенціалів між зовнішньою і внутрішньою поверхнею мембрани.

Мембранний потенціал залежить від відношення активностей йонів у розчинах, розділених мембраною, та від її здатності пропускати певні види йонів. На відміну від дифузійного потенціалу, величина якого поступово знижується через вирівнювання концентрацій, значення мембранного потенціалу стабільно у часі та може досягати 1В і більше.

Мембранний потенціал біологічних клітин є джерелом енергії для всіх видів робіт, характерних живим системам. Його величина є найважливішою характеристикою роботи серця, мозку, м'язів та використовується при діагностиці різних захворювань. Електричні

Величина дифузійного потенціалу не перевищує 0,1В. При точних вимірах електродних чи окиснювально-відновних потенціалів наявність дифузійного потенціалу межі розділу розчинів вносить помилку. Тому його зводять до нуля, використовуючи для контакту різних розчинів електролітичний місток, що містить йони з близькою рухливістю, наприклад, розчин KCl.

У біологічних системах дифузійний потенціал проявляється при механічному ушкодженні клітин. Із місця ушкодження йони переміщуються в міжклітинну рідину за рахунок чого і виникає дифузійний потенціал.

потенціали, що виникають при роботі серця, реєструють на електрокардіограмі, біоелектричні потенціали мозку – на електроенцефалограмі, і т. п., для живих клітин, особливо для клітин нервової системи, важливе значення має відмінність у концентраціях йонів K^+ і Na^+ всередині та зовні клітини, тому ці йони є потенціалвизначаючими для клітин нервової системи.

Мембранний потенціал без змін може існувати тривалий час. Нервова клітина та відросток, що відходить від неї (аксон), оточені мембраною, і концентрація йонів усередині клітини відрізняється від концентрації цих же йонів у зовнішньому середовищі.

*Різна концентрація йонів по обидва боки мембрани нервової клітини спричинює виникнення мембранного потенціалу, який у стані фізіологічного спокою називають **потенціалом спокою**.* Коли мембрана нервової клітини знаходиться у стані спокої, вона приблизно у 100 разів більш проникна для йонів K^+ , ніж для йонів Na^+ . Тому йони K^+ виходять із клітини у міжклітинну рідину і надають зовнішній стороні мембрани позитивний заряд. Внутрішня сторона – набуває негативного заряду за рахунок накопичення аніонів, які не проходять крізь мембрану. Потенціал спокою різних клітин становить приблизно від 50 до 100 мВ, отже, цитоплазма клітини в стані спокою завжди має від'ємний потенціал відносно потенціалу міжклітинної рідини.

При подразненні нервової тканини, мембрана клітини стає більш проникною для йонів Na^+ , ніж для йонів K^+ . Йони Na^+ починають проникати всередину клітини, і внутрішня сторона клітини набуває позитивного заряду, а зовнішня – негативного, а це зумовлює зміну мембранного потенціалу приблизно +50 мВ.

Таким чином, упродовж короткого проміжку часу (приблизно 10^{-4} с) мембранний потенціал змінюється з від'ємного значення на позитивний (від -75 до +50 мВ). *Різка зміна мембранного потенціалу сприяє виникненню **потенціалу дії**.*

Тобто, в основі виникнення біопотенціалів лежить калій-натрієвий механізм. При проходженні йонів крізь мембрану значення має будова і хімічна структура самої мембрани, відповідність розмірів йонів і пор у мембрані.

Натрій-калієвий механізм здатний генерувати кілька сотень тисяч потенціалів дії.

Вибіркова проникність мембран по відношенню до певного виду йонів лежить в основі дії йонселективних електродів. Оскільки їхній потенціал залежить тільки від концентрації потенціалів йонів, вони використовуються для кількісного визначення цих йонів у розчині.

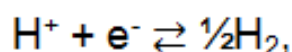
4.2. Класифікація електродів

Електрод, потенціал якого залежить від активності (концентрації) йонів, що визначають у розчині, називається *індикаторним* або *електродом визначення*. Для вимірювання потенціалу індикаторного електроду в розчин занурюють другий електрод, потенціал якого не залежить від концентрації йонів, які визначають. Такий електрод називається *електродом порівняння*. У потенціометричних дослідженнях використовують два основні класи індикаторних електродів:

1. Електроди, на поверхні яких відбуваються реакції з обміном електронів, називають *електронно-обмінними* або *окисно-відновними*. Такі електроди виготовляють із хімічно інертних металів: платини, золота та ін.

2. Електроди, на поверхні яких відбуваються реакції обміну йонів. Їх називають *йонобмінними* або *йоноселективними електродами*. Основним елементом йонселективних електродів є йоночутлива мембрана, тому їх також називають *мембранними*.

Для лабораторних досліджень застосовують як індикаторні електроди, так і електроди порівняння. У якості електродів порівняння використовують електроди з постійним значенням електродного потенціалу. Електрод порівняння необхідний, щоб виміряти потенціал іншого електроду. Як електрод порівняння можна використовувати стандартний водневий електрод (ВЕ), потенціал якого прийнятий за нуль за будь-якої температури. Рівноважний потенціал водневого електроду, на якому відбувається реакція



згідно з рівнянням Нернста-Петерса, становить:

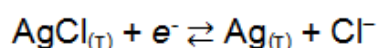
$$\varphi_{(\text{BE})} = \frac{2,3 RT}{F} \lg \frac{a_{(\text{H}^+)}}{p_{\frac{1}{2}}(\text{H}_2)} = 2 \cdot 10^{-4} T \cdot \lg \frac{a_{(\text{H}^+)}}{p_{\frac{1}{2}}(\text{H}_2)}$$

При постійному тиску водню (1 атм) потенціал водневого електроду залежить тільки від температури та активності (концентрації) йонів Гідрогену:

$$\varphi_{\text{вз}} = 2 \cdot 10^{-4} T \lg a(\text{H}^+) = 2 \cdot 10^{-4} T \lg C(\text{H}^+) = -2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}$$

Проте, цей електрод незручний у роботі, тому частіше використовують хлорсрібний або каломельний електроди.

Хлорсрібний електрод являє собою срібний дріт, покритий шаром малорозчинної солі хлориду срібла AgCl та занурений у насичений розчин хлориду калію KCl. На поверхні електроду встановлюється рівновага:



Оскільки активність твердих речовин Ag та AgCl постійна, потенціал визначається лише активністю хлорид-іонів:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3 RT}{F} \lg \frac{a(\text{AgCl})}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \varphi^0 + \frac{2,3 RT}{F} \lg a(\text{Cl}^-)$$

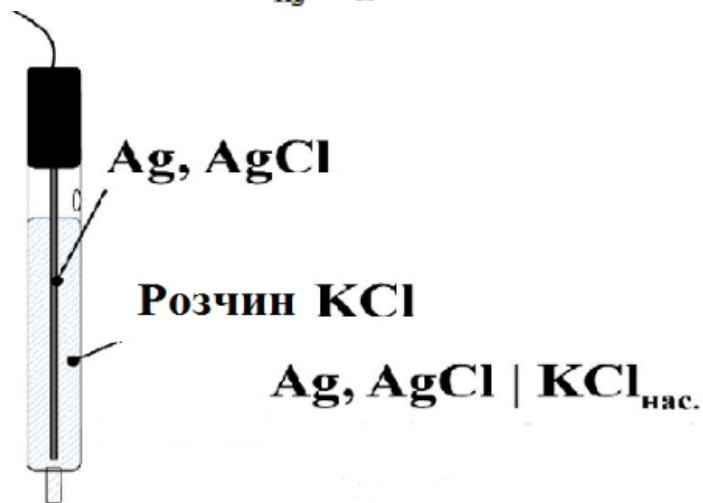
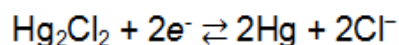


Рис. 19. Схема будови хлорсрібного електроду

При незмінній концентрації хлорид-аніонів (наприклад, при використанні насиченого розчину KCl) рівноважний потенціал хлорсрібного електроду має постійне значення. При температурі 25⁰С рівноважний потенціал насиченого хлорсрібного електроду порівняння становить +0,197 В.

Нерідко у якості електроду порівняння застосовують конструктивно схожий з хлорсрібним – каломельний електрод, у якому паста з металевої ртуті і малорозчинної каломелі (Hg₂Cl₂) контактує з розчином калію хлориду. В основі роботи каломельного електроду лежить реакція:



Рівноважний потенціал каломельного електроду залежить тільки від концентрації Cl-іонів. Потенціал насиченого каломельного електроду порівняння при температурі 25⁰С становить +0,241 В.

Електродами визначення, як правило, служать йоноселективні електроди, робота яких заснована на виникненні мембранного потенціалу на мембрані, що має вибіркочувальну селективність до йону. Такі електроди містять розчин з постійною активністю йону і внутрішній електрод порівняння (зазвичай хлорсрібний електрод). Контакт цього розчину з досліджуванним розчином здійснюється через йонселективну мембрану. Потенціали, що виникають на обох сторонах мембрани, згідно з рівнянням Нернста, прямо пропорційні логарифму активності аналізованого йона у внутрішньому і досліджуваному розчинах. Найчастіше використовують як йонселективний – *скляний електрод*.

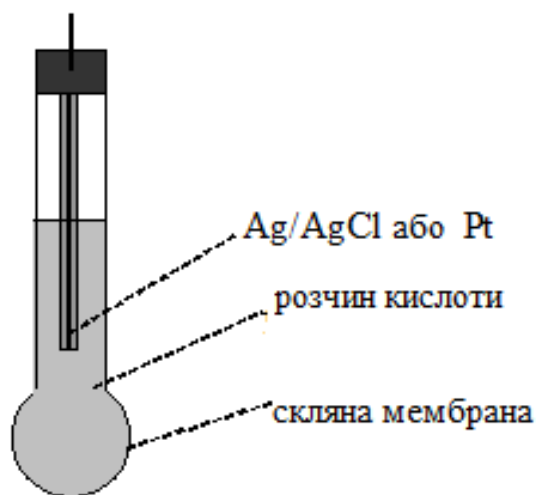
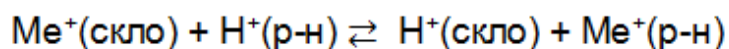


Рис. 20. Схема будови скляного електроду

Він являє собою трубку, що закінчується тонкостінною скляною мембраною у вигляді кульки. Мембрана чутлива до певного виду йонів. Усередині трубки знаходиться розчин, який містить даний вид йонів, у який занурений внутрішній електрод порівняння. Найчастіше використовується скляний електрод, селективний до йонів H^+ ; за його допомогою визначають рН розчину. На межі скло – розчин відбувається обмін катіонами лужного металу та водню:



Різниця потенціалів на поверхні мембрани залежить від активності йонів H^+ у досліджуваному розчині, оскільки внутрішній розчин має постійну активність цих йонів. ЕРС гальванічного елемента, складеного зі скляного електроду та електроду порівняння, також є функцією рН:

$$E = \varphi_{ел.порівн.} - \varphi_{скл.ел.} = const + 2 \cdot 10^{-4} T \cdot pH$$

Перед використанням скляного електроду його необхідно відкалібрувати за стандартними буферними розчинами з відомими значеннями рН. Прилад для вимірювання рН (йонімер, рН-метр) з високою точністю вимірює ЕРС отриманого гальванічного ланцюга і перетворює її значення в шкалу рН. У даний час розроблені електроди, селективні до різних катіонів та аніонів. З їхньою допомогою визначення активності відповідних йонів у розчині проводиться швидко і точно.

Для вимірювання електродного або окиснювально-відновного потенціалів складають *гальванічний ланцюг (елемент)* з двох електродів: *досліджуваного електрода* та *електрода порівняння* із заздалегідь відомим потенціалом (наприклад, стандартного водневого електроду).

Гальванічний елемент – це пристрій, у якому хімічна енергія окиснювально-відновної реакції перетворюється на електричну енергію за рахунок поділу в просторі процесів окиснення та відновлення. Гальванічний елемент складається з двох електродів, з'єднаних у зовнішньому ланцюзі металевим провідником, а у внутрішньому ланцюзі – електролітичним містком – скляною трубкою, заповненою насиченим розчином KCl, або пористою перегородкою.

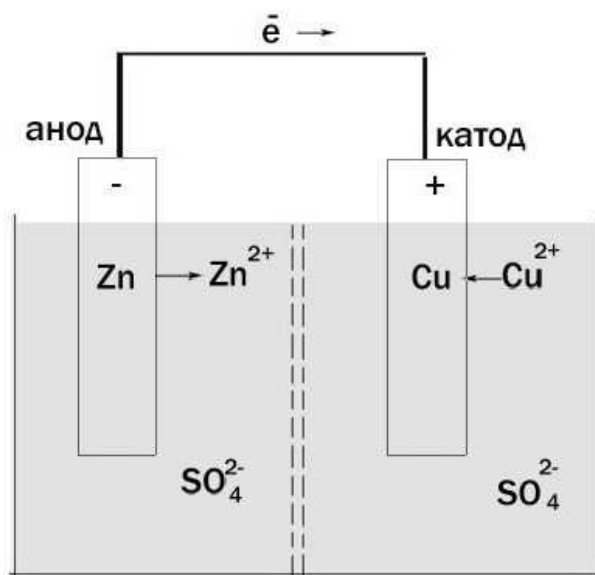


Рис. 21. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента

У гальванічному ланцюгу розрізняють *анод* та *катод*.

Анодом в електрохімії називається електрод, на якому протікає реакція окиснення, тобто віддача електронів. У гальванічному елементі анод заряджений негативно (від нього електрони надходять у зовнішній ланцюг).

Катодом в електрохімії називають електрод, у якому протікає реакція відновлення, тобто. приєднання електронів. Катод заряджений позитивно (він отримує електрони із зовнішнього ланцюга).

Умовні позначення, що прийняті при написанні гальванічних ланцюгів. Анод записується зліва, а катод справа. Границя розділу між електродом і розчином позначається вертикальною рисою, а електролітичний місток, що з'єднує розчини, позначається двома вертикальними рисками. Умовний запис гальванічного елемента:

(-) Анод | Анодний розчин || Катодний розчин | Катод (+)

Пам'ятаємо, у гальванічному ланцюзі відбувається перетворення хімічної енергії процесів окиснення та відновлення в електричну енергію. При замиканні такого ланцюга електрони від анода зовнішнього ланцюга переміщуються до катода, що дозволяє використовувати гальванічні елементи як хімічні джерела струму.

Класичний приклад гальванічного елемента – *елемент Даніеля Якобі*. Цей елемент складається з мідної пластинки, зануреної в розчин міді сульфату і цинкової пластинки, зануреної в розчин сульфату цинку. Розчини з'єднані між собою сольовим містком, заповненим хлоридом калію. Схема елемента Даніеля-Якобі:



Замість сполук, що знаходяться в розчинах, можна вказувати тільки потенціалвизначальні йони. У цьому випадку схема гальванічного елемента матиме вигляд: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

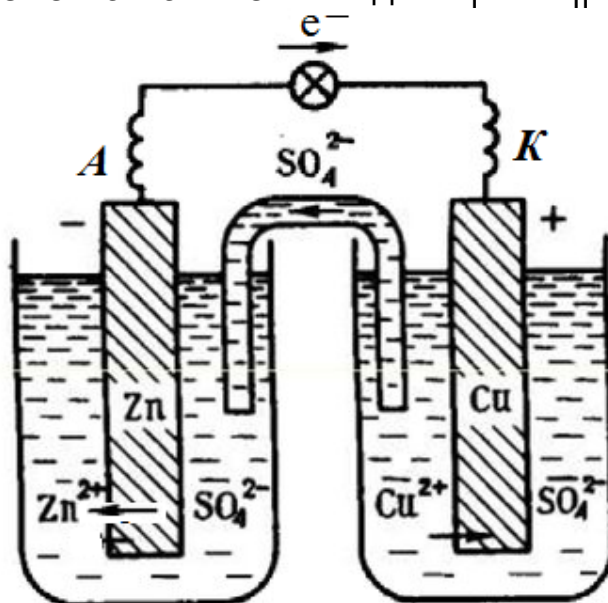
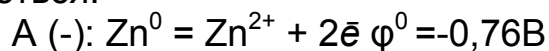


Рис. 22. Схема гальванічного елемента

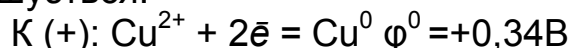
При замиканні зовнішнього та внутрішнього ланцюгів у гальванічному елементі виникає електричний струм за рахунок перебігу наступних процесів.

На аноді йони цинку переходять у розчин, і маса цинкової пластинки зменшується:

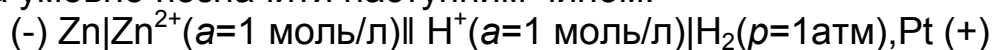


При замиканні полюсів елемента металевим провідником електрони у зовнішньому ланцюзі переходитимуть із цинкової пластинки на мідну.

На катоді йони міді осідають з розчину на мідній пластинці, маса катоду збільшується:



Наприклад, ланцюг, що складається з цинкової пластинки, зануреної у розчин солі цинку з активністю йонів цинку 1 моль/л, і стандартного водневого електроду, розділених сольовим містком, можна умовно позначити наступним чином:



Для характеристики гальванічного ланцюга користуються поняття електрорушійна сила (ЕРС). ЕРС гальванічного ланцюга це різниця потенціалів катоду і аноду:

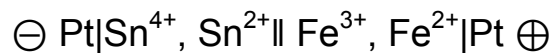
$$E = \varphi_{\text{катоду}} - \varphi_{\text{аноду}}$$

У самовільно працюючого гальванічного ланцюга потенціал аноду завжди менший за потенціал катоду, а його ЕРС є позитивною величиною ($E > 0$). Таким чином, за експериментальною величиною ЕРС легко знайти потенціал досліджуваного електроду:

$$\varphi_{\text{катоду}} = E + \varphi_{\text{аноду}}$$

$$\varphi_{\text{аноду}} = \varphi_{\text{катоду}} - E$$

Окисно-відновний (редокс) елемент, що складається з двох електродів, на яких відбуваються різні окисно-відновні реакції. Наприклад,



ЕРС окисно-відновного елемента розраховується як різниця рівноважних потенціалів більш позитивного і негативного електродів, які обчислюються за рівнянням Нернста-Петерса:

$$E = (\varphi_+) - (\varphi_-),$$

де,

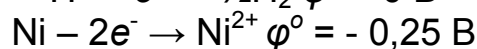
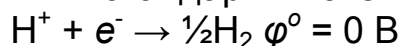
$$\varphi = \varphi^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{z_1} \lg \frac{a_{(\text{Fe}^{3+})}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\varphi = \varphi^0_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{z_2} \lg \frac{a_{(\text{Sn}^{4+})}}{a_{(\text{Sn}^{2+})}}$$

Значення ЕРС гальванічного елемента, складеного з двох окисно-відновних електродів, може бути використане для визначення можливості самовільного перебігу окисно-відновної реакції. Величина вільної енергії Гіббса пов'язана з ЕРС окисно-відновної реакції:

$$\Delta G = -zFE$$

Оскільки самочинно може протікати лише процес, що супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$), значення ЕРС реакції має бути позитивним ($E > 0$). Якщо $E < 0$, реакція може протікати у зворотному напрямку. Наприклад, щоб оцінити можливість перебігу в стандартних умовах реакції $\text{Ni} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$, необхідно спочатку розділити її на дві напівреакції (окиснення та відновлення) та знайти їх стандартні потенціали.



Знаходимо значення ЕРС як різницю стандартних потенціалів реакцій за участю окиснювача та відновника:

$$E = \varphi^{\circ}_{\text{окисл}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = 0 - (-0,25) = + 0,25 \text{ В}$$

$E > 0$, отже, реакція можлива.

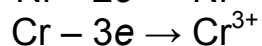
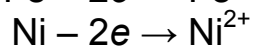
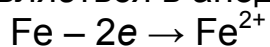
Щоб оцінити можливість перебігу реакції в умовах, відмінних від стандартних, проводять обчислення ЕРС як різницю потенціалів окиснювача та відновника, розрахованих за рівнянням Нернста-Петерса.

За механізмом перебігу розрізняють *хімічну корозію*, тобто. руйнування металів в окисних середовищах (O_2 , SO_2 , Cl_2 та ін.) при підвищених температурах, та *електрохімічну корозію*, тобто. руйнування металів у середовищі електроліту.

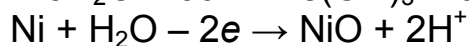
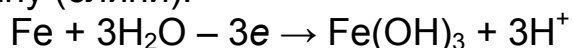
Найбільш поширена електрохімічна корозія, оскільки для виникнення середовища електроліту досить навіть тонкої плівки вологи на металевій поверхні. При цьому виникає короткозамкнутий гальванічний елемент, у якому електрони переходять від анодних ділянок (активніший метал або більш активний компонент сплаву) до катодних ділянок поверхні. Анодні ділянки окиснюються, а на катодах йде відновлення.

Сучасна стоматологія неможлива без використання металевих матеріалів, арсенал яких постійно розширюється. Але до недоліків таких матеріалів відноситься їхня електрохімічна та корозійна активність у порожнині рота.

У порожнині рота може виникати ЕРС на різних поверхнях розділу фаз: тверда тканина зуба – слина, зубний протез – слина, тверда тканина зуба – зубний протез, м'яка тканина ясен – рідина ясен та ін. При протезуванні, пов'язаному з наявністю в порожнині рота металевих матеріалів (нержавіюча сталь, хромокобальтовий сплав, золото, припій), виникає гальванічний елемент, ЕРС якого може досягати кількох сотень мВ. При цьому метал, що відіграє роль ролі аноду, піддається окисненню. У слабокислому середовищі ($pH=5,5-6$) окиснення проявляється в анодному розчиненні металу:



У нейтральному середовищі ($pH=7$) анодне розчинення металу призводить до утворення малорозчинних оксидів і гідроксидів та підкислення розчину (слини):



Особливо небезпечним є використання при протезуванні різнорідних металів. Так, при одночасній присутності у ротовій порожнині золотих і сталевих протезів виникає гальванічний елемент, в якому менш активне золото грає роль катоду, а активніші

залізо і нікель піддаються анодному окисненню, що призведе до руйнування сталевих протезів. На корозійній стійкості металевих матеріалів також негативно позначається наявність у їх складі різних домішок внаслідок виникнення мікрогальванічних елементів.

4.3. Потенціометрія

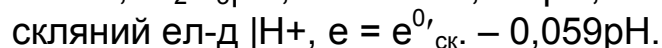
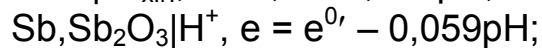
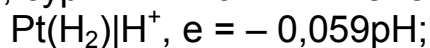
Вимірювання ЕРС гальванічного елементу можна використовувати для визначення активності (концентрації) йонів у розчині. На практиці широко застосовується метод аналізу, що ґрунтується на вимірі ЕРС, який називається *потенціометрією*.

Потенціометрія – фізико-хімічний метод аналізу, заснований на вимірюванні ЕРС гальванічного елементу, що складається з електроду порівняння та електроду визначення, занурених у досліджуваній розчин.

Цей метод можна використати в багатокомпонентних системах, мутних і забарвлених розчинах, в'язких середовищах та ін.

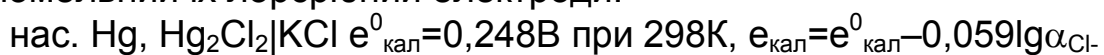
Для вимірювання рН потенціометричним методом необхідно скласти гальванічний ланцюг з електрода, потенціал якого оборотний до іонів водню, тобто залежить від рН. Такі електроди називаються *електродами визначення* або *індикаторними електродами*. Ми вже з вами говорили про них вище.

У якості індикаторних можуть бути використані водневий електрод, хінгдронний, сурм'яній і скляний електроди:



Другим електродом у гальванічному ланцюзі для виміру рН повинен бути електрод порівняння, який у заданих умовах має постійне значення електродного потенціалу.

У якості електродів порівняння можуть бути використані каломельний і лорсрібний електроди:



Зараз в якості електроду порівняння найбільш часто використовують хлорсрібний електрод (більше зручний за конструкцією).

У потенціометрії, як і в інших методах дослідження застосовують прямі і непрямі методи.

Прямі методи. Вимірюють електрохімічний параметр як відому функцію концентрації розчину і за показаннями відповідного вимірювального приладу знаходять вміст досліджуваної речовини у розчині.

Непрямі методи – це методи титрування, у яких закінчення титрування фіксують на основі вимірювання електричних параметрів системи.

Потенціометричний аналіз широко застосовується для безпосереднього визначення активності йонів, що знаходяться в розчині (*пряма потенціометрія – йонометрія*), а також для індикації точки еквівалентності при титруванні зміни потенціалу індикаторного електроду в ході титрування (*непряма потенціометрія = потенціометричне титрування*).

Пряма потенціометрія – вимірюють залежність концентрації (C) від величини електродного потенціалу або рН. Недолік – присутність домішок заважає точному визначенню.

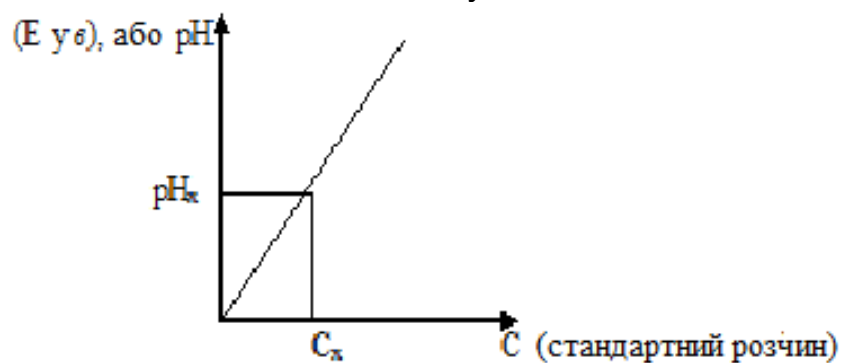


Рис. 23. _____

У потенціометричному титруванні в якості індикатору використовують електроди потенціометра, занурені у розчин, який титрують. У процесі титрування змінюється концентрація йонів, що реєструється на шкалі вимірювального приладу потенціометра. Записавши показання потенціометра в одиницях рН або мВ, будують графік їхньої залежності від об'єму титранту (криву титрування), визначають точку еквівалентності та об'єм титранту, витрачений на титрування.

Непряма – вимірюють і будують графік залежності рН або E від об'єму робочого розчину, який пішов на титрування.

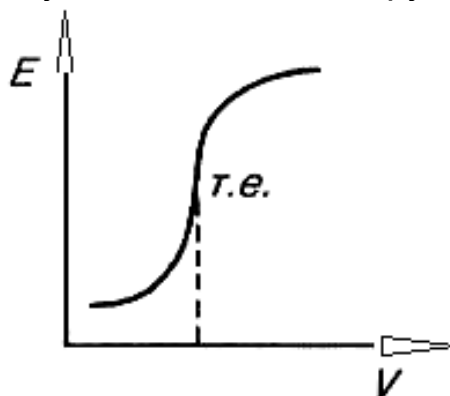


Рис. 24. Інтегральна крива потенціометричного титрування

З цього графіку видно, що на початку титрування швидкість зміни електрорушійної сили мала, далі вона зростає, а потім знову практично не збільшується. Різка зміна електрорушійної сили, або *стрибок ЕРС*, що виникає внаслідок зміни потенціалу індикаторного електроду, відповідає *точці еквівалентності* (тобто – середина стрибка).

Питання для самоконтролю:

1. Електродні потенціали та механізм їх виникнення
2. Що таке нормальний (стандартний), водневий електродні потенціали?
3. Що таке електроди визначення та електроди порівняння.
4. Робота гальванічного елемента.
5. Яка роль окисно-відновних реакцій в процесі життєдіяльності?
6. Окисно-відновний потенціал як міра окисної та відновної здатності систем.
7. Пояснити, що таке нормальний окисно-відновний потенціал?
8. Сутність методу потенціометрії
9. Які фізико-хімічні характеристики можна визначити методом прямої потенціометрії і потенціометричного титрування?
10. Привести криві потенціометричного титрування і пояснити їх хід.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2 **ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. ЛІОФОБНІ ТА ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ**

Тема 5. СОРБЦІЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН. ЙОННИЙ ОБМІН

5.1. Поверхневі явища

Поверхневі явища – це спонтанні процеси, що відбуваються на межі розділу фаз у гетерогенних системах. *Гетерогенна система* – це система, яка складається з двох або більше фаз. *Фази* – це термодинамічні системи речовин в різних агрегатних станах. Хімічний склад речовин або їх фізичні властивості різко змінюються на межі розділу фаз. Прикладом гетерогенної системи є вода з кубиками льоду. Вода і лід – це дві фази системи. Обидві фази складаються з однієї речовини, але їх фізичні властивості сильно відрізняються. В іншому прикладі гетерогенної системи, яка складається з води та бензену, обидві фази є рідкими, але речовини хімічно різні і не змішуються. Суміш кухонної солі і цукру являє собою гетерогенну систему з двома твердими фазами, що складаються з кристалів солі і цукру, і газоподібною фазою повітря між ними. Туман – це гетерогенна система, що складається з двох фаз, де одна фаза – газоподібна (повітря), в якому знаходиться рідинна фаза (крихітні крапельки води). У гетерогенній системі молекули на межі розділу фаз і молекули в об'ємі знаходяться в різному середовищі. Наприклад, у склянці з водою молекули води на поверхні притягуються всередину молекулами води, наявними в об'ємі, тоді як молекули води, що знаходяться всередині об'єму, однаково притягуються з усіх боків, і діюча сила молекул води в об'ємі дорівнює нулю (рис. 25). Енергія молекул в об'ємі набагато нижча, ніж енергія молекул на міжфазі. Таким чином, незбалансовані міжмолекулярні сили викликають надлишок вільної енергії на межі фаз.

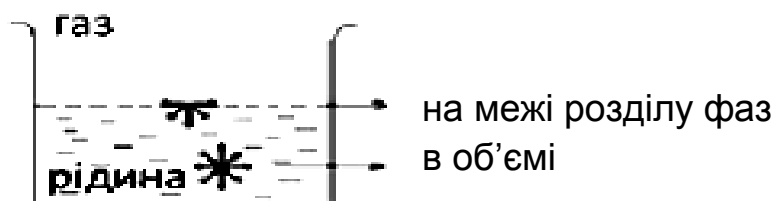


Рис. 25. Міжмолекулярні сили, що діють на молекули води

Пам'ятаємо, що самочинні процеси протікають зі зменшенням вільної енергії. На межі фаз зменшення вільної енергії можна досягти двома способами. Одним із способів є *зменшення площі поверхні*. Наприклад, рідини мають тенденцію утворювати сферичні краплі, оскільки сфера має найменше відношення площі поверхні до об'єму. Крім того, оскільки викривлення форми поверхні створює більшу площу, рідини мають тенденцію утворювати гладкі поверхні. Також способами зменшення площі поверхні є агрегація, коагуляція, коалесценція. Іншим способом мінімізації межфазної вільної енергії є *адсорбція речовини на межі фаз*.

5.2. Сорбційні явища

Сорбція (від лат. *sorbeo* – «поглинаю») – це будь-який процес поглинання із навколишнього середовища однієї речовини (*сорбтив*) іншою (*сорбентом*), незалежно від механізму поглинання.

Залежно від механізму поглинання розрізняють *адсорбцію*, *абсорбцію*, *хемосорбцію*.

Абсорбція – поглинання однієї речовини (*сорбтив*) всім об'ємом іншою (*сорбент*), що не обмежується поверхньою, а також відбувається в усьому об'ємі сорбенту.

Адсорбція – це спонтанне збільшення концентрації речовини в основному на межі розділу фаз порівняно з об'ємною фазою. Тому адсорбція відбувається спонтанно на твердій або рідкій поверхні внаслідок дії поверхневих сил.

Адсорбент – речовина, на якій відбувається адсорбція. На практиці адсорбенти являють собою пористі тверді матеріали з великою питомою поверхнею.

Адсорбат – це речовина, яка адсорбується на межі фаз.

Десорбція є процесом, зворотним сорбції. Десорбція може відбуватися при зміні стану рівноваги.

Адсорбційні процеси відрізняються за їх механізмом. Розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію.

Відмінності між хімічною адсорбцією (*хемосорбцією*) та фізичною адсорбцією полягають у силі взаємодії між адсорбентом і адсорбатом, впливі температури, специфічності, ентальпії адсорбції, оборотності та товщині адсорбованого шару. Фізична сорбція заснована на ван-дер-ваальсовій взаємодії між адсорбентом і адсорбатом. При фізичній сорбції взаємодія між адсорбентом і адсорбатом слабка, а адсорбція оборотна. Хімічні речовини в адсорбенті та адсорбаті не змінюють свою ідентичність, тобто зберігають свій хімічний склад і структуру при десорбції. Специфічність взаємодії адсорбенту та адсорбату незначна або взагалі відсутня, один і той же адсорбент може адсорбувати різні

речовини, наприклад, активоване вугілля здатне адсорбувати велику різноманітність органічних речовин. Тепловий ефект фізичної сорбції коливається від малого до помірного. Підвищення температури завжди зменшує фізичну сорбцію, оскільки сприяє більш енергійному переміщенню молекул. Хемосорбція заснована на утворенні ковалентних зв'язків між адсорбентом і адсорбатом. Хемосорбція включає хімічну реакцію між адсорбентом і адсорбатом з утворенням хімічних зв'язків, зазвичай ковалентних. Часто хемосорбція необоротна. Хемосорбція зазвичай специфічна, наприклад, хемосорбція газоподібного водню відбувається на платині та паладії, але не на золоті чи ртуті. Хемосорбція молекулярного кисню відбувається на поверхні міді та платини, але не на золоті. Тепловий ефект хемосорбції великий. Підвищення температури зазвичай сприяє хемосорбції. При хемосорбції утворюється один шар адсорбату, зв'язаного з адсорбентом, тобто це моношарова адсорбція.

У фізичній сорбції різні типи взаємодій викликають адсорбцію молекул (молекулярна сорбція) або йонів (йонна сорбція) на межі фаз. Молекулярна адсорбція залежить від полярності молекул адсорбенту та адсорбату. Адсорбція йонів залежить від типу йонів (селективна адсорбція) або може відбуватися через процес йонного обміну.

Але будь яке сорбційне явище починається з адсорбції на межі фаз і ці фази можуть бути газуватими, рідкими та твердими. Як вже зазначалося, всі самочинні процеси на поверхні розділу фаз відбуваються у напрямку зменшення вільної енергії. Отже позитивна адсорбція, яка спричиняє підвищення концентрації речовин на межі розділу фаз, можлива в тому випадку, якщо при цьому зменшується величина поверхневого натягу. Надалі розглянемо взаємозв'язок поверхневого натягу розчинів з адсорбцією на межі розділу рідина/газ.

Поверхневі явища на межі розділу фаз рідина-газ. Поверхневий натяг

Молекули рідини в об'ємі однаково притягуються в усіх напрямках навколишніми молекулами. Молекули на поверхні не мають однакових молекул з усіх боків, тому втягуються всередину і мають вищу енергію. Надлишок вільної енергії на межі фаз створює поверхневий натяг.

Поверхневий натяг – це відношення надлишку вільної енергії на поверхні до площі поверхні.

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

де, σ – поверхневий натяг; G_s – вільна енергія Гіббса поверхні; S – площа поверхні.

Поверхневий натяг зазвичай вимірюють в одиницях Н/м (ньютонів на метр). Іноді одиницею поверхневого натягу в СІ є Дж/м² (джоуль на квадратний метр). Поверхневий натяг – це робота, необхідна для збільшення площі поверхні рідини на один квадратний метр в оборотному процесі при постійній температурі. Поверхневий натяг залежить від температури. З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується, досягаючи значення нуля при температурі кипіння. Оскільки міжмолекулярні сили змінюються залежно від ідентичності рідини, рідкі речовини мають різні значення поверхневого натягу. Серед рідин вода має дуже високе значення поверхневого натягу (табл. 5.2.1).

Таблиця 5.2.1

Значення поверхневого натягу рідин при 20°C

Рідина, що контактує з повітрям	Поверхневий натяг, мН/м
Вода	72,8
Сеча	66,0
Жовч	48,0
Плазма крові	45,4
Гліцерин	63,1
Бензен	28,9
Мильний розчин у воді	25,0

Високий поверхневий натяг води може призвести до того, що маленькі предмети, щільніші за воду, плаватимуть на її поверхні. Поверхневий натяг води високий через полярність молекул води та їх здатності утворювати водневі зв'язки. Полярність молекул води виникає через наявність частково негативного заряду на атомі Оксигену і частково позитивного заряду на атомах Гідрогену в асиметричній молекулі води. У рідкій воді утворюються водневі зв'язки, коли частково позитивно заряджені атоми Гідрогену однієї молекули води притягуються до частково негативно зарядженого атома Оксигену сусідньої молекули води. Водневодневий зв'язок є слабким зв'язком, приблизно в двадцять частину сили ковалентного зв'язку О–Н. Кожна молекула води може утворювати два водневі зв'язки за участю своїх атомів Гідрогену плюс ще два водневі зв'язки за участю свого атома Оксигену – до атомів Н сусідніх молекул води (рис. 26).



Рис. 26. Водневі зв'язки між молекулами води

У гідрофобних рідинах, таких як нафта, сили ван-дер-ваальса відповідають за міжмолекулярні сили всередині рідини. Розділення нафти і води зумовлене відштовхуванням молекул, оскільки їх молекули мають різну полярність.

Речовини можуть по-різному впливати на поверхневий натяг (рис. 27):

– речовини, які незначно підвищують поверхневий натяг води – поверхнево-неактивні (ПІР), наприклад, цукор чи інші вуглеводи у воді;

– речовини, що не змінюють поверхневий натяг розчинника – поверхнево-індиферентні (ПІР), як більшість неорганічних солей, сильні кислоти та сильні основи у воді;

– речовини, що знижують поверхневий натяг – поверхнево-активні речовини, також відомі як поверхнево-активні речовини (ПАР).

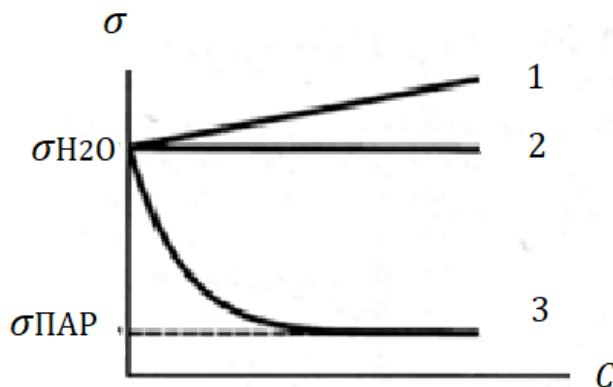


Рис. 27. Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів:

- 1 – поверхнево-інактивні; 2 – поверхнево-неактивні;
3 – поверхнево-активні речовин (ПАР)

Графік називають ізотермами поверхневого натягу. Усі вони починаються з однієї точки, яка відповідає поверхневому натягу води. Перші порції ПАР під час додавання їх до води майже повністю розподіляються у поверхневому шарі. Поверхневий натяг води різко зменшується доти, поки він не досягне поверхневого натягу поверхнево-активних речовин. Це означає, що поверхневий шар розчину складається тільки з молекул ПАР.

Рівняння, яке описує залежність між адсорбцією та концентрацією речовини називається ізотермою адсорбції. Це рівняння представляє точну залежність між адсорбцією розчиненої речовини на межі розділу фаз і зміною поверхневого натягу розчинника через присутність розчиненої речовини. Рівняння розглядає властивості розчиненої речовини на поверхні, подібні до властивостей ідеального газу, тому в рівнянні використовується універсальна газова стала. Рівняння справедливо лише для розведених розчинів.

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

де, Γ – адсорбція розчиненої речовини, моль/м²; C – молярність розчиненої речовини в розчині, моль/м³; $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ – поверхнева активність; R – універсальна газова постійна, 8,314 Дж/К•моль; T – температура в Кельвінах.

Як обговорювалося вище, деякі типи розчинених речовин зосереджуються на поверхні, створюючи позитивний поверхневий надлишок і знижуючи поверхневий натяг, тоді як інші типи розчинених речовин концентруються в масі, що призводить до негативного поверхневого надлишку і збільшення поверхневого натягу. Рівняння ізотерми Гіббса дає точне кількісне співвідношення для цих явищ.

Для ПАР $\sigma < 0$; $g > 0$; $\Gamma > 0$ – адсорбція позитивна.

Для ПІР $\sigma > 0$; $g < 0$; $\Gamma < 0$ – адсорбція негативна.

5.3. Будова поверхнево-активних сполук

Поверхнева активність – це здатність речовини знижувати поверхневий натяг води. ПАР поділяються на дві великі підгрупи: істинно-розчинні у воді і міцелярні колоїди.

Поверхнево-активні речовини – це речовини, що мають амфіфільну структуру, тобто проявляють поверхневу активність на межі поділу водної і гідрофобної фаз. Амфіфільні (також відомі як амфіпатичні) молекули мають неполярну (гідрофобну, нерозчинну у воді) частину і полярну (гідрофільну, водорозчинну) частину (рис. 28А). Через свою амфіфільну природу поверхнево-активні сполуки адсорбуються на поверхні води. На межі розділу вода/повітря поверхнево-активні сполуки вирівнюються так, що гідрофобна частина знаходиться в повітрі, а гідрофільна частина – у воді (рис. 28В).

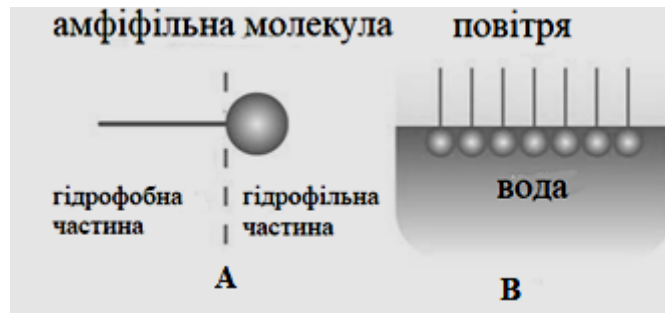


Рис. 28. Структура амфiфiльної молекули (А) та адсорбцiя амфiфiльних молекул на межi фази вода-повітря (В)

Коли молекули поверхнево-активних речовин адсорбуються на поверхнi, вони порушують взаємодiї мiж молекулами води. Мiжмолекулярнi сили мiж молекулами поверхнево-активної речовини i молекулами води набагато слабкiшi, нiж мiж двома молекулами води, тому поверхневий натяг зменшується. Прикладом поверхнево-активної речовини є звичайне мило, яке широко використовується як миючий засiб (рис. 29).



Рис. 29. Будова молекули мила

З хiмiчної точки зору мило – це натрiєвi або калiєвi солi жирних кислот, якi отримують з олій або жирiв у реакцiї з лугом (гiдроксид натрiю або гiдроксид калiю) при 80-100°C у процесi омилення. Активнiсть мила як миючого засобу визначається наявнiстю в його молекулi полярної та неполярної частин. Довгий вуглеводневий ланцюг неполярний, тобто *гiдрофобний*. Карбоксильний кiнець молекули є йонним i, таким чином, *гiдрофiльним*. Коли жир або масло (неполярнi вуглеводнi) змiшуються з розчином мила у водi, неполярна частина молекули мила розчиняється в жирах, а полярна частина розчиняється у водi, зменшуючи поверхневий натяг i, отже, розбиваючи жири на меншi краплi, з бiльшою площею поверхнi. Цi краплi можна легко змити. Багато iнших поверхнево-активних речовин вiдомi i широко застосовуються. Неполярна частина молекули ПАР зазвичай складається з вуглеводневого ланцюга з 8-18 атомiв Карбону. Суттєве значення для властивостей ПАР мають

структура і розмір гідрофобної групи. Полярна частина в більшості випадків є групою, яка може утворювати розчинний катіон або аніон при дисоціації у воді.

5.4. Класифікація поверхнево-активних сполук

Поверхнево-активні речовини класифікують за властивостями їх полярної групи. Якщо полярна група не має заряду, поверхнево-активна речовина називається нейонною. Якщо полярна група має негативний або позитивний заряд, її називають відповідно аніонною або катіонною. Якщо він містить як позитивні, так і негативні групи, то поверхнево-активна речовина називається цвіттер-йонною. Наприклад, мила (рис. 30а) є аніонними, а четвертинні амонійні солі (рис. 30б) – катіонними.

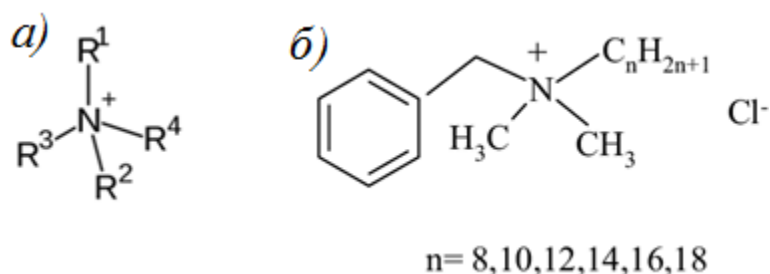


Рис. 30. Структура четвертинного аміну (а) та катіонної поверхнево-активної речовини бензалконію хлориду (б)

Через свою амфіфільну (природу проявляють одночасно гідрофільні та гідрофобні властивості) поверхнево-активні речовини адсорбуються на поверхні води, де розташовуються так, що гідрофобна частина знаходиться у повітрі, а гідрофільна частина – у воді. У неконцентрованих розчинах поверхнево-активних сполук їх молекули лежать плоско (рис. 31а). Зі збільшенням концентрації ПАВ кількості їх молекули на поверхні збільшується (рис. 31б). При високій концентрації вони стають щільно упакованими (рис. 31с). У цьому випадку поверхнево-активна речовина, яка більше не може приєднатися до поверхні, досягає мінімального поверхневого натягу (частокіл Ленгмюра).

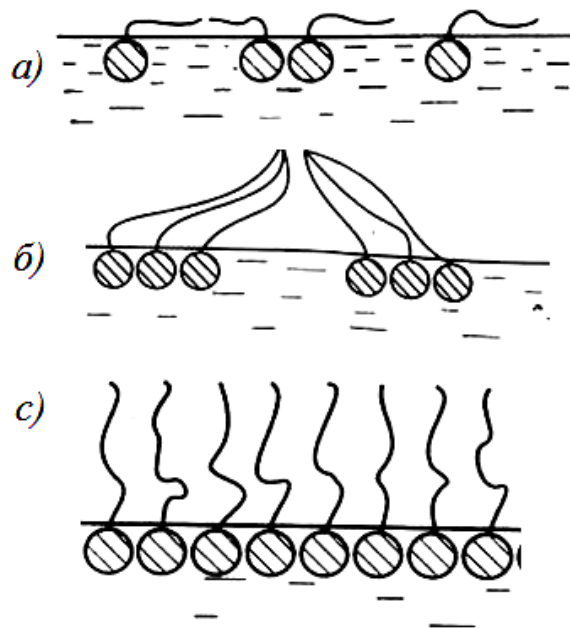


Рис. 31. Схема розташування молекул поверхнево-активної речовини на межі розділу розчин/повітря:
 а) у розбавленому розчині поверхнево-активної речовини;
 б) у помірно концентрованому розчині; с) висока концентрація поверхнево-активної речовини

Більшість поверхнево-активних речовин утворюють міцели в об'ємі розчину, коли їх концентрація висока і поверхня не може вмістити більше молекул ПАР. Більш детально про міцелярну будову буде розглянуто в темі про дисперсні системи. Концентрація поверхнево-активної речовини при утворенні міцел називається критичною концентрацією міцел. У воді гідрофобні частини спрямовані всередину сферичної структури, захищеної гідрофільною зовнішньою оболонкою (рис. 32а). У неполярних розчинниках вплив на гідрофільні головні групи навколишнього розчинника енергетично несприятливий. Тому гідрофобні частини піддаються дії розчинника, а гідрофільні частини знаходяться всередині (рис. 32б).

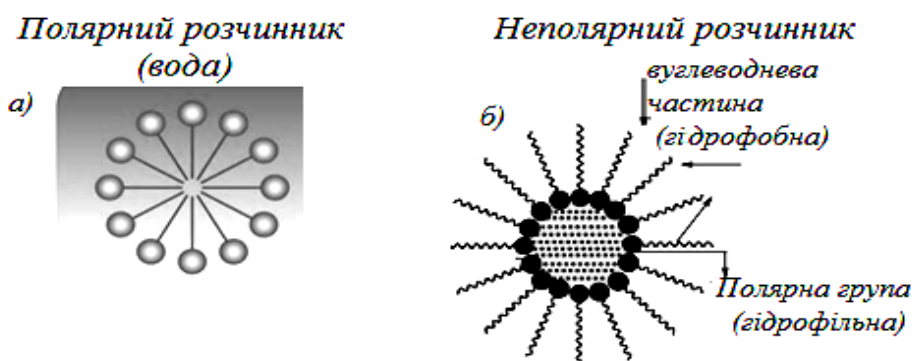


Рис. 32. Структура міцели поверхнево-активної речовини у воді (а) і в неполярному розчиннику (б)

Правило Дюкло-Траубе пов'язує поверхневу активність ПАР з кількістю вуглеводневих груп $-CH_2-$ у його гідрофобній частині. Поверхнева активність жирних кислот, спиртів та інших дифільних сполук у водних розчинах однакової концентрації збільшується у 3-3,5 рази зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала на одну $-CH_2-$ групу, площа, яка припадає на одну молекулу максимально насиченого ПАР адсорбційного шару, залишається сталою в межах цього гомологічного ряду. Наприклад, для спиртів вона становить $0,25 \text{ нм}^2$, для кислот – $0,205 \text{ нм}^2$

Поверхневі явища на межі розділу фаз рідина/рідина у гетерогенних системах

Система, яка складається лише з рідин, що не змішуються взаємно, таких як вода та нафта, має тенденцію існувати у вигляді двох окремих шарів через високу вільну енергію на межі розділу фаз. Висока міжфазова вільна енергія виникає через сильні сили відштовхування між полярними молекулами води і неполярними молекулами нафти. Однак така система рідин, що не змішуються, може створити дисперсну систему, відому як емульсія. В емульсії одна з рідин присутня у вигляді крапель мікроскопічного або ультрамікроскопічного розміру, розподілених по іншій.

Розглянемо структуру біологічних мембран – функціонально активних поверхневих структур, які, обмежують цитоплазму і більшість органел клітини, і навіть утворюють єдину внутрішньоклітинну систему каналців, складок, замкнутих областей. Біологічні мембрани є у всіх клітинах. Їх значення визначається важливістю функцій, які вони виконують у процесі нормальної життєдіяльності, а також різноманітним захворювань та патологічних станів, що виникають при різних порушеннях мембранних функцій і що виявляються практично на всіх рівнях організації – від клітини та субклітинних систем до тканин, органів та організму загалом. Хімічний склад та будова біологічних мембран залежить від їх типу та функцій, проте основними складовими є ліпіди та білки, а також вуглеводи (невелика, але надзвичайно важлива частина) та вода (більше 20% загальної ваги). Фосфоліпіди є переважаючими ліпідами клітинних мембран. Фосфоліпіди утворюють подвійний шар (рис. 33), в якому неполярні частини ліпідних молекул у кожному шарі звернені до ядра бішару, а їх полярні головні групи взаємодіють з водною фазою з обох сторін. Білки вбудовані в цей двошаровий лист. Молекули ліпідів і білків можуть вільно переміщатися в площині мембрани.

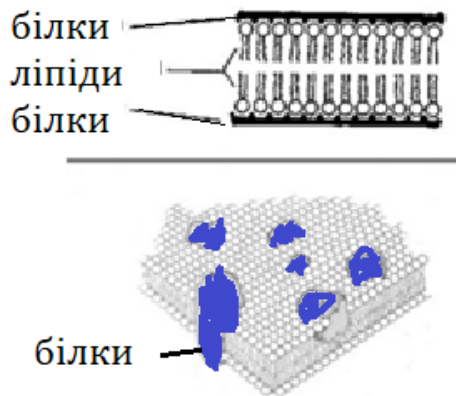


Рис. 33. Моделі будови біомембрани

З жовчу фосфоліпіди виділяються у тонкий кишківник, де вони діють як емульгатори при перетравлюванні ліпідів. Емульгування збільшує площу поверхні ліпідних крапель, що робить харчові ліпіди доступними для гідролізу ферментами підшлункової залози. Іншими важливими емульгаторами у тонкому кишківнику є жовчні кислоти, які є амфифільними похідними холестерину.

Поверхневі явища на межі поділу тверде тіло/газ

Сорбція газів на твердих поверхнях під час взаємодії молекул адсорбату та адсорбенту викликається фізичними чи хімічними силами. Залежно від взаємодії між речовинами, як вже згадували раніше, визначають фізичну та хімічну сорбцію (хемосорбція). Хемосорбція необоротна і відбувається за рахунок утворення хімічних зв'язків між молекулами та йонами адсорбату й адсорбенту і утворюється нова хімічна сполука на відміну від фізичної адсорбції, є локалізованою, молекули адсорбату не можуть переміщатися по поверхні адсорбенту. Фізична сорбція виникає за рахунок сил вандер-ваальсової взаємодії і відбувається на активних центрах. Кількість речовини, адсорбованої на твердій поверхні в стані рівноваги, залежить від температури, концентрації адсорбату в розчині (або тиску газу у випадку газоподібного адсорбату) та питомої поверхні твердого адсорбенту. Якщо температуру підтримувати постійною, кількість речовини, адсорбованої на поверхні адсорбенту, можна розрахувати за допомогою рівнянь ізотерми адсорбції Ленгмюра або Фрейндліха.

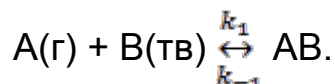
Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Модель ізотерми Ленгмюра описує та кількісно визначає кількість адсорбованої сполуки на твердому адсорбенті. Ця модель заснована на таких основних припущеннях:

– кожен активний центр на поверхні твердого тіла взаємодіє лише з однією молекулою адсорбату;

- молекули адсорбату адсорбуються на чітко визначених ділянках і при насиченні всі ці ділянки зайняті;
- всі центри адсорбції енергетично еквівалентні, і немає взаємодії між сусідніми адсорбованими молекулами;
- адсорбція мономолекулярна, тобто обмежена одним шаром адсорбованих молекул.

Ленгмюр припустив, що адсорбція молекул газу на твердому адсорбенті відбувається за таким механізмом:



де, $A(г)$ – неадсорбована молекула газу; $B(тв)$ – незайнята ділянка на поверхні адсорбенту; AB – адсорбована молекула газу; k і $k-1$ – прямі та зворотні константи швидкості.

У стані рівноваги кількість молекул газу, що адсорбується, дорівнює кількості молекул газу, що виходять з адсорбованого стану. Отже, швидкість адсорбції прямо пропорційна тиску газу та площі адсорбенту, доступного для адсорбції. На основі своєї теорії Ленгмюр вивів рівняння, яке пояснило зв'язок між кількістю активних центрів поверхні твердого адсорбенту та тиском газу над адсорбентом. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра виглядає так:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{K + P}.$$

де, Γ – адсорбція газу, моль/м²; Γ_{∞} – максимально можлива адсорбція; P – тиск газу; K – константа адсорбції, що дорівнює тиску, при якому адсорбція становить половину максимально можливої адсорбції.

Ізотерма адсорбції Ленгмюра показує, що кількість газу, адсорбованого на твердій поверхні, збільшується зі збільшенням тиску газу і в кінцевому підсумку вирівнюється, коли всі активні центри на поверхні адсорбенту зайняті (рис. 34).

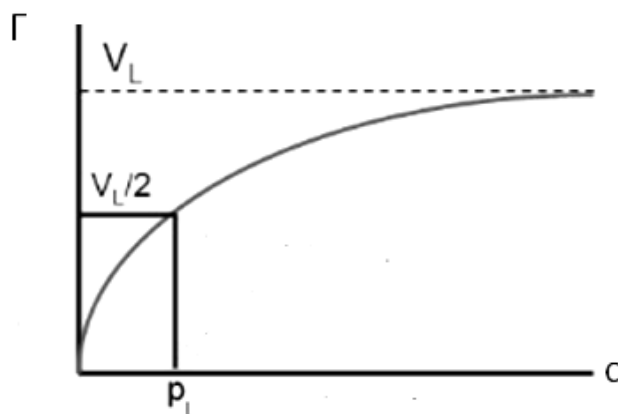


Рис. 34. Ізотерма адсорбції Ленгмюра:
 c – моль/л, Γ – моль/м²

Аналогічно, швидкість адсорбції з розчину прямо пропорційна концентрації адсорбату в розчині та доступній площі для адсорбції:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C+K}.$$

Тут C – концентрація адсорбату в розчині, а K – константа адсорбції, що дорівнює концентрації, при якій величина адсорбції становить половину максимально можливої адсорбції. Величина K залежить від природи адсорбенту та адсорбату та від температури. Коли тиск газу P (або концентрація адсорбату в розчині C) дуже малий, тобто $P \ll K$, рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра виглядає так:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{K}.$$

У цьому випадку адсорбція прямо пропорційна тиску газу. Коли тиск газу дуже великий, тобто $P \gg K$, тоді Γ дорівнює Γ_{∞} , тобто кількість адсорбованих молекул досягає свого максимуму і більше не збільшується.

Ізотерма адсорбції Фрейндліха

Ізотерма адсорбції Фрейндліха – це емпіричне співвідношення між концентрацією розчиненої речовини на поверхні адсорбенту та концентрацією розчиненої речовини в рідині або тиском газу над поверхнею.

$$\frac{x}{m} = kP^n$$

де, x/m – адсорбція на грам адсорбенту, яку отримують шляхом ділення кількості адсорбату (x) на вагу адсорбенту (m); P – тиск газу; k і n – константи, які залежать від тотожності адсорбенту та адсорбату та від температури.

Графік ізотерми адсорбції Фрейндліха (рис. 35) показує, що значення x/m зростає із збільшенням тиску, але при $n > 1$ воно вирівнюється і більше не зростає. Зауважте, що хоча ізотерма адсорбції Фрейндліха правильно пов'язує адсорбцію з тиском при низькому та помірному тиску, вона не підходить для прогнозування значення адсорбції при високому тиску.

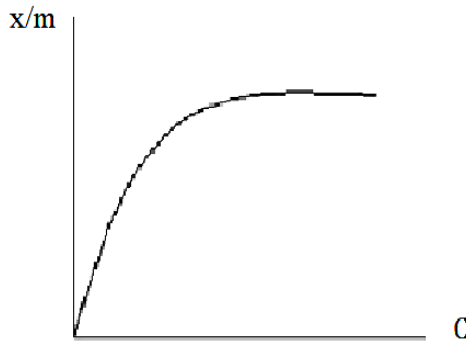


Рис. 35. Ізотерма адсорбції Фрейндліха

Константи рівняння Фрейндліха визначаються графічно за експериментальними даними. Для цього рівняння перетворюється в його логарифмічний вигляд:

$$\lg x = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$

Дані $\lg x$, нанесені проти $\lg c$, утворюють пряму лінію (рис. 36).

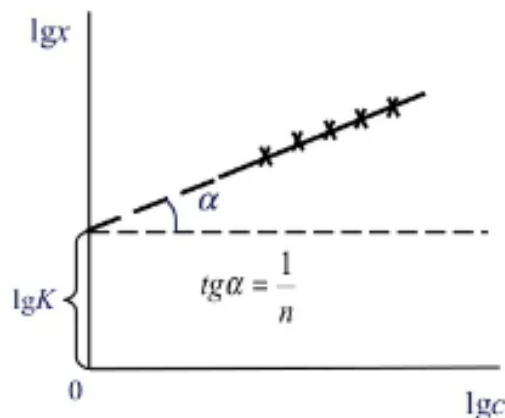


Рис. 36. Відрізок ($\lg K$) та нахил ($1/n$) ізотерми адсорбції Фрейндліха на графіку $\lg x$ від $\lg c$

Розглянемо як відбувається адсорбція неелектролітів на твердій поверхні, заснована на дії міжмолекулярних сил між адсорбентом і адсорбатом, і в чому проявляється залежить сорбції від полярності речовин.

У системі, що складається з води і вугілля, молекули води полярні, а атоми Карбону в деревному вугіллі неполярні. Різниця полярностей речовин призводить до надлишку вільної енергії на межі фаз. Коли поверхнево-активна речовина додається до системи, вона має тенденцію адсорбуватися на межі розділу фаз, оскільки адсорбція зменшує вільну енергію. На межі розділу фаз молекули поверхнево-активної речовини орієнтуються так, що більш полярна

частина молекули звернена до більш полярної фази, а неполярна частина – до менш полярної фази. Приклади адсорбції поверхнево-активної речовини схематично наведені на *рис. 37*.

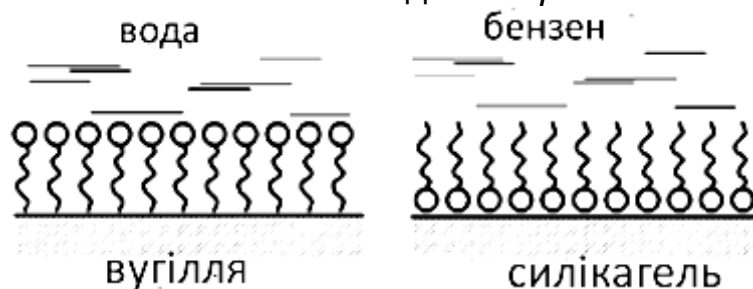


Рис. 37. Адсорбція поверхнево-активної речовини на неполярній поверхні активованого вугілля та полярній поверхні силікагелю

Тому адсорбція речовини зменшує різницю у полярності, або, іншими словами, прагне вирівнювати полярність між фазами. Правило Ребіндера «вирівнювання полярності» формулюється так: розчинена речовина буде адсорбуватися на межі розділу між А і В, якщо її присутність зменшить різницю в полярності між А і В. Відношення також можна пояснити з точки зору діелектричної проникності, оскільки це міра полярності речовини. Адсорбція розчиненої речовини відбувається, якщо діелектрична проникність розчиненої речовини є проміжною порівняно з діелектричною проникністю розчинника та адсорбенту. За правилом Ребіндера всі полярні поверхні легко адсорбують поверхнево-активні речовини з неполярних або слабкополярних рідин, і навпаки, неполярні поверхні легко адсорбують поверхнево-активні речовини з полярних рідин (наприклад, водних розчинів). Тому для адсорбційного видалення поверхнево-активних речовин з неполярних середовищ використовують полярні адсорбенти (силікагель, глини та ін.), а для видалення з полярних – неполярні адсорбенти (активоване вугілля).

Адсорбенти

Адсорбенти, які використовуються в практичних цілях, поділяються на неполярні (гідрофобні) і полярні (гідрофільні). Деякі часто використовувані неполярні адсорбенти – це активоване вугілля, графіт, тальк, парафін. Силікагель, глини, цеоліти, активований оксид алюмінію є важливими полярними адсорбентами.

Неполярні адсорбенти

Активоване вугілля є найбільш широко використовуваним неполярним адсорбентом. Застосовується для адсорбції органічних речовин та інших неполярних адсорбатів. Активоване вугілля – це форма вугілля, обробленого для отримання великої площі поверхні через наявність численних дрібних пір. Через високий ступінь пористості один грам активованого вугілля має площу поверхні

понад 3000 м². Активоване вугілля зазвичай отримують з вугілля за допомогою гарячих газів. Потім вводиться повітря, щоб спалити газ, утворюючи дрібні пори в деревному вугіллі. Розмір пор активованого вугілля може бути змінений відповідно до призначених застосувань.

Полярні адсорбенти

Типовими полярними адсорбентами, які застосовуються на практиці, є силікагель та активований оксид алюмінію. Силікагель – це аморфна і пориста форма оксиду Силіція із загальною формулою $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Силікагель виготовляють у вигляді гранул або кульок. Він має сильну спорідненість з молекулами води і широко використовується як осушувач (речовина, що адсорбує воду з повітря). Маленькі пакетики з кульками силікагелю, зазвичай з попередженням «не їсти», часто кладуть у комерційну упаковку товарів, щоб поглинути вологу, яка може пошкодити товар. Силікагель також використовується для осушення повітря в промислових системах стисненого повітря. У колонковій хроматографії силікагель використовується як нерухома фаза. Силікагель також наноситься на алюмінієві, скляні або пластикові листи для тонкошарової хроматографії. Гідроксильні групи на поверхні кремнезему можуть бути функціоналізовані гідрофобними або хелатними групами. Силікагель можна функціоналізувати за допомогою індикатора вологості, який поступово змінює свій колір, коли він переходить із сухого стану у вологий. Активований оксид алюмінію виробляється з гідроксиду алюмінію шляхом його дегідроксилювання таким чином, що утворюється високопористий матеріал. Активований глинозем може мати площу поверхні більше 200 м²/г. Сполуки використовуються як осушувач. Він також використовується для видалення іонів фтору з питної води.

Адсорбція йонів

Йонна адсорбція – це особливий вид адсорбції із розчинів сильних електролітів. У цьому випадку розчинена речовина адсорбується як йон. Адсорбція йонів буває двох видів: селективна (вибіркова) адсорбція та йонообмінна адсорбція. Вибіркова адсорбція відбувається, якщо кристалічний адсорбент вибірково і необоротно адсорбує лише один тип йонів. Це залежить від типу йонів і описується правилом Панета-Фаянса. Правило Панета-Фаянса описує вибіркочну адсорбцію йонів на поверхні твердого кристалічного адсорбенту. Йон переважно адсорбується з розчину на поверхні твердого кристалічного адсорбенту, коли йон є компонентом кристалічної решітки адсорбенту. Наприклад, якщо адсорбентом є кристал AgI , а розчин містить йони Na^+ , NO_3^- та I^- , то

йони Γ^- адсорбуються виключно селективно. Інші йони можна селективно адсорбувати, якщо їх електронна структура або розміри подібні до йонів у кристалічній решітці адсорбенту. На кристалі AgI вибірково адсорбуються йони Cl^- , Br^- , CN^- і CNS^- , а йони NO_3^- , OH^- , PO_4^{3-} не адсорбуються.

Адсорбція йонів призводить до накопичення поверхневого заряду та утворення подвійного електричного шару (ПЕШ). Перерозподіл зарядів між поверхнею й об'ємом фази приводить до утворення локального електричного поля. ПЕШ складається з двох паралельних шарів заряду, що оточують об'єкт. Перший шар – це поверхневий заряд, який може бути як позитивним, так і негативним. Він складається з йонів, адсорбованих на об'єкті внаслідок хімічних взаємодій. Другий шар складається з йонів протилежного заряду, які притягуються до поверхневого заряду за допомогою кулонівської сили. Другий шар лише нещільно прикріплений до об'єкта і рухається при додаванні електричного поля (рис. 38).

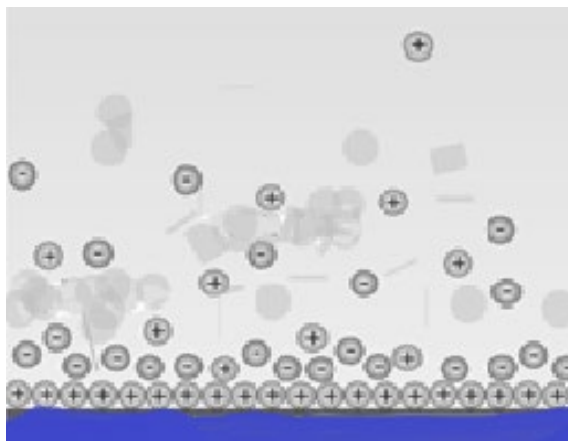
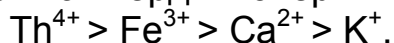


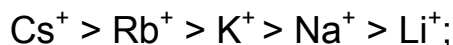
Рис. 38. Подвійний електричний шар на межі розділу тверде тіло-рідина, де поверхня твердого тіла заряджена негативно

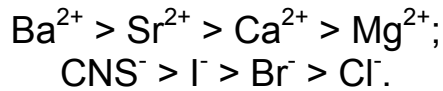
Йонообмінна адсорбція – це процес, при якому твердий адсорбент обмінює свої йони на йони того ж знаку з рідкого розчину. Йонообмін відбувається, коли катіони або аніони в рідкому розчині замінюють еквівалентну кількість різнорідних йонів одного заряду, що містяться в твердому іоніті.

Загалом, адсорбція йонів на твердій поверхні залежить від заряду та радіусу йонів. Чим більший заряд йона, тим більше його здатність адсорбуватися на твердій поверхні:



Аналогічно, чим більший радіус йона, тим більша його здатність адсорбуватися:





У медичній практиці широко застосовуються катіонообмінні смоли для декальцинування крові з метою її консервації. Рідкі йонообмінні смоли є ефективними пролонгаторами деяких лікарських сполук, антибіотиків, багато з яких дуже швидко руйнуються в організмі. В основі дії пролонгаторів лежить зв'язування лікарської речовини з матрицею полімеру за йонообмінним механізмом. Широке застосування іоніти знаходять у фармацевтичній та біохімічній промисловості для отримання та очищення ліків та біохімічно активних речовин. Знання властивостей поверхнево-активних речовин допомагає глибокому вивченню біохімічних і фізіологічних процесів, що відбуваються в організмі.

Застосування адсорбентів в медицині

Адсорбенти широко застосовуються в медицині для виведення токсинів з організму, наприклад, при лікуванні передозування препаратом або печінкової недостатності. У медичній практиці до методів сорбційної детоксикації організму належать гемосорбція (очищення крові поза організмом), плазмсорбція (виведення токсинів з плазми), лімфосорбція (виведення токсинів з лімфи), ентеросорбція (детоксикація організму за допомогою шлунково-кишкового тракту), вульнеросорбція (нанесення мазі з сорбентами). Гемосорбція і ентеросорбція є найважливішими методами сорбційної терапії. Сорбенти на основі активованого вугілля є найбільш поширеними сорбентами в медицині.

Гемосорбція, також відома як гемоперфузія, – це метод лікування, при якому кров пацієнта пропускають через адсорбент для видалення з крові токсичних речовин. Адсорбентами, які найчастіше використовуються для гемосорбції, є смоли та різні форми активованого вугілля, які покриті або іммобілізовані, щоб запобігти потраплянню дрібних частинок у кров пацієнта. Під час гемосорбції два катетери встановлюють у руку, один в артерію, а другий у сусідню вену. Катетер в артерії з'єднаний з трубкою, що веде в систему гемосорбції, а катетер у вені – з трубкою, що веде від системи. На початку процедури пацієнту дають гепарин для запобігання згортання крові. Типова процедура гемосорбції триває близько трьох годин. Гемосорбція є ефективнішою, ніж інші методи лікування, для видалення з крові певних специфічних отрут, особливо тих, які зв'язуються з білками в організмі або важко розчиняються у воді. Застосовується для лікування печінкової недостатності, передозування барбітуратами, теофілін, дигіталісом, метотрексатом тощо.

Ентеросорбція – адсорбція речовин із шлунково-кишкового тракту на сорбенті, що вводиться перорально, наприклад, на активоване вугілля з метою видалення токсичних та деяких біологічно активних речовин. Ентеросорбенти – це група матеріалів, до складу яких входять активоване вугілля, неорганічні мінерали, полімерні та кремнійвмісні смоли. При ентеросорбції сорбент рухається по шлунково-кишковому тракту і адсорбує певні молекули, але не всмоктується з кишечника в системний кровоток і не метаболізується.

Шкідлива адсорбція в організмі

Імпланти та стенти часто використовуються в медицині для відновлення пошкоджених органів. В організмі поверхня приладів контактує з білками біологічних рідин. Білки є великими амфіфільними молекулами, які легко адсорбуються на межі тканини-імплантат, що часто призводить до утворення тромбів. Щоб зменшити адсорбцію білка, імпланти часто покривають гідрофільним полімерним покриттям, наприклад, поліетиленгліколем або гепарином.

Питання для самоконтролю:

1. Поверхневі явища та поверхневий натяг. Значення в біології та медицині.
2. Класифікація речовин по відношенню до зміни поверхневого натягу води, їх характеристика. Ізотерма поверхневого натягу. Правило Дюкло-Траубе.
3. Будова поверхнево-активних сполук.
4. Орієнтація молекул поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі. Уявлення про структуру біологічних мембран.
5. Адсорбція на межі поділу фаз рідина/газ.
6. Адсорбція на межі поділу фаз рідина /рідина.
7. Поверхневі явища на межі поділу тверде тіло/газ.
8. Рівняння адсорбції Гіббса, Ленгмюра та Фрейндліха, ізотерми адсорбції. Їх аналіз.
9. Адсорбція електролітів: вибіркова (селективна) та йонообмінна. Правило Панета-Фаянса. Йоніти.
10. Фізико-хімічні основи адсорбційної терапії.

Тема 6. ХРОМАТОГРАФІЯ

Знання про те, що адсорбція в динамічних умовах покращує поділ складних сумішей, підштовхнули до ідеї застосування нового методу аналізу таких сумішей, який отримав назву *хроматографія*.

Хроматографія (від грец. *χρώμα* – колір, фарба), фізико-хімічний метод поділу й аналізу сумішей, заснований на розподілі їхніх компонентів між двома фазами – нерухомою, (використовують також термін немобільною або стаціонарною) й рухомою (мобільною або елюент), що протікає через нерухома. Хроматографія поєднує в собі як способи поглинання і розділення, так і способи ідентифікації та кількісного визначення різноманітних речовин. Хроматографія є важливим фізико-хімічним методом дослідження, який дозволяє розділяти, ідентифікувати та очищати компоненти суміші для якісного та кількісного аналізу. Термін «хроматографія» в 1906 році ввів ботанік Михайло Цвет.



Рис. 39. Михайло Цвет

Він розділив хлорофіл – зелений пігмент рослин, який складається із суміші декількох пігментів. Поділ суміші М. С. Цвет проводив у скляній колонці (трубці), наповненій сухим твердим сорбентом – крейдою (кальцій карбонатом) (*рис. 39*). Із рослин пігменти екстрагувалися органічним розчинником (бенzenом), одержаний екстракт вводили в колонку. Хлорофіл поглинається сорбентом і у верхній частині колонки спостерігається зона поглиненої (сорбованої) речовини (*рис. 40*), але при цьому розділення поглинутих пігментів ще не відбувається.

Колонку промивали органічним розчинником (бенzenом), при цьому компоненти екстракту переміщалися по колонці із різною швидкістю, утворюючи окремі кольорові зони. Після повного розділення компонентів стовпчик вологого адсорбенту виштовхували з колонки, розрізали на окремі частини, екстрагували окремі компоненти і досліджували. Одержаний стовпчик з кольоровими зонами М. С. Цвет назвав хроматограмою (від грецького слова «хроматос» – «колір»), а метод аналізу – хроматографією.

Перше аналітичне використання хроматографії було описано Джеймсом і Мартіном у 1952 році при використанні газової

хроматографії для аналізу сумішей жирних кислот. Широкий спектр хроматографічних процедур базується на відмінностях в розмірах, спорідненості, заряді та інших властивостях окремих матеріалів. Це потужний метод розділення, який використовується в усіх галузях науки і часто є єдиним засобом відділення компонентів складних сумішей.



Рис. 40. Схема розділення пігменту хлорофілу М. Цветом

Через ці відмінності деякі компоненти суміші довше залишаються в нерухомій фазі, і вони повільно рухаються в хроматографічній системі, а інші швидко переходять у рухливу фазу і швидше покидають систему.

Таким чином, три компоненти становлять основу техніки хроматографії. *Нерухома фаза* – ця фаза завжди складається з твердої фази або шару рідини, адсорбованого на поверхні твердої основи. *Рухома фаза* – ця фаза завжди складається з рідини або газоподібного компонента та *аналіту* (речовина, що визначається). Тип взаємодії між нерухомою фазою, рухомою фазою та речовинами, що містяться в суміші, є основним компонентом, ефективним для відділення молекул одна від одної.

Класифікації методів хроматографічного аналізу

Хроматографічні методи різноманітні, єдиної класифікації для них немає. Найбільш відомі три класифікації методів хроматографічного аналізу:

1. За типом контактуючих фаз, або, точніше, за агрегатним станом рухомої фази.
2. За природою процесів, що відбуваються при розділенні (за механізмом розділення).
3. За технікою проведення процесу розділення.

Класифікація хроматографічних методів аналізу за ознакою агрегатного стану фаз

Речовини можна розділити за такими характеристиками, як розмір і форма, загальний заряд, гідрофобні групи, присутні на поверхні, здатність зв'язування з нерухомою фазою. Це призводить до різних типів методів хроматографії, кожний з яких має власне обладнання та принцип роботи.

За природою середовища, в якому проводиться дослідження, хроматографію поділяють на газову, газорідинну та рідинну. Розглянемо основні принципи.

Газова хроматографія

Газова хроматографія – це техніка поділу, при якому молекули розділяються на основі часу їх утримування залежно від спорідненості молекул до нерухомої фази. Зразок є рідиною або газом, який випаровується в точці введення. Газова хроматографія заснована на принципі, що компоненти, які мають більшу спорідненість до нерухомої фази, мають більший час утримування, оскільки їм потрібно більше часу, щоб вийти з колонки. Однак компоненти, що мають більшу спорідненість до нерухомої фази, мають менший час утримування, коли вони рухаються разом з рухомою фазою. Газова хроматографія використовується для аналізу летких матеріалів. Рухомою фазою є газ, зазвичай це інертний газ, наприклад аргон або гелій. Рухома фаза не взаємодіє з аналітом. Після введення зразок перетворюють у парову стадію, потім пропускають через детектор для визначення часу утримання. Компоненти збирають окремо, оскільки вони виходять із стаціонарної фази в різний час. У газо-твердій хроматографії нерухома фаза є твердим адсорбентом. Нерухомою фазою у газорідинній хроматографії є рідина на інертній основі. У газовій хроматографії використовуються відмінності в молекулах аналіту: різні температури кипіння речовин, різна схильність до адсорбції на твердій нерухомій фазі, різна розчинність у рідкій нерухомій фазі. Газова хроматографія використовується лише для відокремлення молекул, які достатньо малі для існування в газоподібному стані. Цей метод не підходить для аналізу макромолекул, таких як білки або нуклеїнові кислоти.

Етапи газової хроматографії визначають наступні. Зразок вводять у колону, де він випаровується в газоподібний стан. Компонент, що випарувався, потім змішується з рухомою фазою, яка переноситься через решту колони. На колонці встановлюється нерухома фаза, де молекули розділяються на основі їх

спорідненості до нерухомої фази. Компоненти суміші досягають детектора в різний час через різницю в часі їх утримання в колонці (рис. 41).

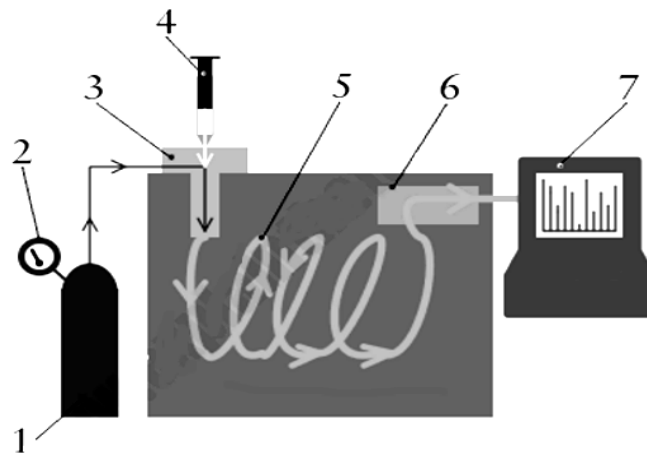


Рис. 41. Загальна схема газового хроматографа

1. Рухома фаза (газ-носіє) подається з газового балона.
2. Зразок, що досліджують, вводиться в газ-носіє за допомогою шприца і випаровується.
3. Гази, що виходять із зразка, відокремлюються, рухаючись уздовж колонки або капіляра, що містить нерухому фазу.
4. Оскільки гази із зразка відокремлюються та рухаються вздовж колонки з різною швидкістю, детектор сприймає та реєструє їх. Можна використовувати різні детектори (полум'яно-іонізаційні детектори, детектори теплопровідності та мас-спектрометри).
5. Записувач даних малює хроматограму з піками, що відповідають відносним кількостям різних речовин у зразку.

Хроматограма – це візуальний результат хроматографічного циклу. Різні піки або візерунки на хроматограмі відповідають різним компонентам розділеної суміші.

Газова хроматографія використовується для розрахунку концентрації лікарських препаратів, продуктів їх метаболізму, рівня жирних кислот, холестеролу, стероїдів в організмі хворого тощо. Газова хроматографія також може використовуватися в криміналістиці для ідентифікації та кількісної оцінки різних біологічних зразків, знайдених на місці злочину.

Рідинна хроматографія

Рідинна хроматографія – це техніка поділу, де використовується рухома фаза – рідка, а поділ може відбуватися або в колонці, або на твердій поверхні.

Процес рідинної хроматографії заснований на принципі спорідненості молекул до рухомої фази. Поділ сполук ґрунтується на

відмінності їх полярностей. У рідинній хроматографії з рухомою фазою рідиною розділення молекул засноване на їх здатності розчинятися в рідині. У рідинно-рідинній хроматографії рухома і нерухома фази є рідинами, що не змішуються, тобто мають різну полярність. Якщо компоненти, що підлягають розділенню, мають більшу спорідненість до рухомої фази, то молекули рухаються разом з рухомою фазою і швидше виходять з колонки. Однак, якщо компоненти мають нижчий ступінь взаємодії з рухомою фазою, молекули рухаються повільно і, таким чином, пізніше виходять із колонки. Таким чином, якщо дві молекули в суміші мають різну полярність, а рухома фаза має різну полярність, дві молекули рухатимуться з різною швидкістю через нерухома фазу.

Колонку або папір готують, де нерухома фазу (целюлозу або оксид кремнію) наносять на тверду основу. Зразок додають до рідкої рухомої фази, яку потім вводять у хроматографічну систему. Рухома фаза рухається через нерухома фазу перед тим, як вийти з колонки або краю паперу. Розчин для дослідження наноситься на систему для відділення молекул від нерухомої фази.

Використання рідинної хроматографії є ефективним методом для поділу забарвленого розчину, оскільки після поділу вони утворюють дві окремі смуги.

Цей метод також можна використовувати в порівнянні з іншими методами, оскільки він досить простий і менш дорогий. Його можна використовувати для поділу твердих молекул, нерозчинних у воді. Високоєфективна рідинна хроматографія – це модифікована форма рідинної хроматографії, яка використовується в дослідженнях біологічних молекул.

Другий вид класифікації заснований на відмінностях в основних механізмах даного розділення. В дослідженнях використовують наступні типи хроматографічних методів.

Абсорбційна хроматографія – заснована на принципі селективної адсорбції на поверхні нерухомої фази від рухомої фази. Рухома фаза являє собою рідину (рідинно-тверда хроматографія), або газ (газо-адсорбційна хроматографія). Розділення в адсорбційній хроматографії залежить від розчинності досліджуваних молекул у рухомій фазі та сили їх взаємодії з нерухома фазою. Менш міцно зв'язані сполуки будуть розділятися рухомою фазою раніше, ніж міцно зв'язані. Прикладами активного використання є високоєфективна рідинна хроматографія та тонкошарова хроматографія.

Розподільна хроматографія – заснована на принципі селективного розподілу або розподілу розчинених речовин між двома розчинниками, що не змішуються, що діють як рухома фаза, а

інша речовина як нерухома фаза. У розподільній хроматографії речовини в аналізованому зразку розділяються між нерухомою і рухомою фазами, які є рідинами, відповідно до їх полярності. У розподільній хроматографії можна використовувати широкий спектр рідких фаз. Залежно від конкретної проблеми аналізу, установка розподільної хроматографії може складатися з водних/водних, водних/органічних або органічних/органічних розчинників. Усі види рідинно-рідинної хроматографії засновані на розподілі речовин між двома рідкими фазами і тому є розподільною хроматографією.

Йонообмінна хроматографія – заснована на селективній тенденції йонів (катіонів та аніонів) з рухомої фази до обміну з катіонними/аніонними смолами, закріпленими на нерухомій фазі. Йонообмінна хроматографія розділяє йони та полярні молекули на основі їх спорідненості до йонообмінника. Використовується для очищення та розділення амінокислот, білків, пептидів і нуклеїнових кислот. Немобільна фаза зазвичай складається з твердої органічної речовини, яка містить йонні функціональні групи. Йонні групи несуть протилежно заряджені йони. Йонообмін відбувається за рахунок конкурентного йонного зв'язування, коли йони нерухомої фази замінюються йонами аналіту такого ж заряду, наприклад, катіони натрію замінюються катіонами кальцію. Використовують два типи йонної хроматографії – аніонообмінну та катіонообмінну. Основним обмеженням йонообмінної хроматографії є те, що вона може виявляти лише йони або високополярні молекули.

Гель-фільтраційна хроматографія (розмірна хроматографія) відокремлює молекули залежно від їх молекулярного розміру шляхом фільтрації через гель. Вона також відома як молекулярно-ситова хроматографія. Гель складається з дрібних пористих кульок, що містять пори певного розміру. Розміри пор кульок використовуються для оцінки розмірів макромолекул у зразку. Малі молекули і великі молекули поділяються на основі їхньої здатності до проникнення через пори. Менші молекули вписуються в маленькі пори і залишаються там, тому вони подорожують повільно і пізніше поглинаються. Більші молекули рухаються далі вздовж колонки і швидше розділяються (*рис. 42*).

Кульки можуть бути виготовлені з агарози, целюлози, кремнезему, поліметакрилату, які можна отримати з різним розміром пор. Гель-фільтраційна хроматографія зазвичай застосовується для окремих макромолекул, таких як білки. Гель-фільтраційна хроматографія є різновидом рідинно-твердої хроматографії.

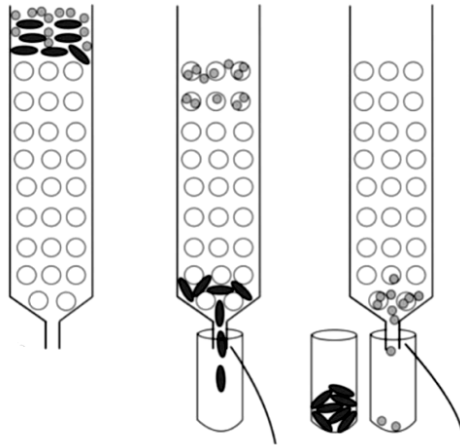


Рис. 42. Загальний принцип гель-фільтраційної хроматографії

Афінна хроматографія є важливою технікою, яка дозволяє розділяти, ідентифікувати та очищати компоненти суміші для якісного та кількісного аналізу. Це метод поділу, при якому рухома фаза, що несе суміш, рухається в контакт з селективно-абсорбуючою нерухомою фазою. Він базується на оборотній біологічній взаємодії або молекулярному розпізнаванні. Ця властивість називається спорідненістю, яка діє по різному між атомами, що змушує їх утворювати комбінації. Стаціонарна фаза складається з середовища-підтримки, на якій субстрат (ліганд) зв'язаний ковалентно, таким чином, що виявляються реакційноздатні групи, необхідні для зв'язування аналіту. Коли неочищену суміш речовин пропускають через хроматографічну колонку, речовини з субстрату зв'язуються зі стаціонарною фазою, тоді як усі інші речовини вимиваються і залишаються в порожньому об'ємі колонки. Після поглинання інших речовин, зв'язані молекули можна виділити такими методами, як включення конкуруючого ліганду в рухливу фазу або змінити рН, йонну силу або умови полярності. Прикладом розділенням технікою афінної хроматографії є розділення ферменту з інгібітором, антиген з антитілом тощо.

Третій спосіб класифікації методів хроматографії заснований на техніці виконання. За цією ознакою хроматографію поділяють на наступні категорії:

Колонкова хроматографія – заснована на процесі диференціальної адсорбції. Колонкова хроматографія – метод, який використовується для очищення окремих хімічних сполук від сумішей сполук за допомогою колонки, що містить нерухома фазу. Рухома фаза знаходиться в рідкому стані, а нерухома – твердий адсорбент. При проходженні рухомої фази крізь нерухома її компоненти розділяються шляхом диференційної адсорбції на поверхні адсорбенту. Розглянемо переваги колонкової хроматографії:

- за допомогою колонкової хроматографії можна розділити всі види складних сумішей і будь-яку кількість суміші;
- використання широкого спектру мобільних фаз;
- виділення аналітів для подальшого використання;
- можливість запустити автоматизацію.

Але разом з тим, є обмеження колонкової хроматографії. Для розділення сполук потрібно більше часу в порівнянні з іншими методами хроматографії. А також потреба у більшій кількості розчинників призводить до збільшення фінансування методу. Враховуючи те, що переміщення рухомої фази відбувається через силу тяжіння, яке займає занадто багато часу і робить цей процес тривалим, тоді, як у багатьох випадках тиск розвивається за допомогою напірних насосів, що приводить до збільшення швидкості руху рухомої фази.

Колонкова хроматографія може бути використана для виділення сироваткового альбуміну у процедурі афінної хроматографії.

Паперова хроматографія – це особливий клас розподільної хроматографії. У цьому випадку стаціонарною фазою служить грубий папір. Краплю розчину зразка вносять у певну точку на папір. Мобільна фаза, яка називається проявником, має текти вгору або вниз або у круговому напрямку. Поділ досягається диференційною міграцією суміші речовин. Паперова хроматографія є найпростішим і дешевим методом хроматографії. Це рідинно-рідинна хроматографія за агрегатним станом фаз і розподільна хроматографія за типом взаємодії. У паперовій хроматографії стаціонарною фазою є вода, що утримується в абсорбуючому папері. Рухома фаза являє собою рідкий розчинник або суміш менш полярних, ніж вода. Компоненти зразка з більшим притяганням до води в папері, ніж до розчинника, рухаються повільніше, ніж компоненти з сильним притяганням до розчинника. Таким чином, компоненти суміші розділяються, коли рухаються вздовж паперу з різною швидкістю. Відстань, яку проходить компонент відносно того, що проходить розчинник, називається значенням коефіцієнта розподілу R_f .

Коефіцієнт розподілу визначають відношенням відстані x (мм), пройденої аналітом від лінії нанесення речовини (лінія старту) до центру плями, до відстані y (мм), пройденої розчинником від тієї ж лінії старту до фронту розчинника. Значення R_f обчислюють за формулою:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

Речовина, яка за полярністю подібна до нерухої фази, матиме низький R_f , тоді як речовина, яка за полярністю подібна до рухої фази, матиме високе значення R_f . Значення коефіцієнта розподілу є характерними, але вони можуть змінюватися залежно від умов. Тому перед дослідом на папір необхідно нанести зразок сполуки.

Прикладом паперової хроматографії є зручний метод розділення сумішей амінокислот. Наприклад, ми хочемо довести, що розчин суміші амінокислот містить лейцин і гліцин. Невелику краплю розчину суміші амінокислот наносять на лінію основи хроматографічного паперу. Подібні невеликі плями розчинів амінокислот розміщені поруч з ним, щоб служити контролем. Край паперу занурюють у розчинник. Через деякий час положення фронту розчинника відзначають олівцем і дають хроматограмі висохнути. Оскільки амінокислоти безбарвні, хроматограму доводиться обробляти речовиною, яка в реакції з ними утворює забарвлену сполуку. Таким чином, суху хроматограму розпилюють розчином нінгідрину, який реагує з усіма α -амінокислотами з утворенням кольорових сполук, переважно різних відтінків фіолетового. Потім хроматограмі знову дають висохнути, і на ній стають помітні фіолетові плями. Кожна з двадцяти амінокислот, присутніх у білках, унікальна за полярністю та йонними характеристиками свого бічного ланцюга. Різні амінокислоти будуть переміщатися на різні відстані вгору на папері залежно від їх відносної розчинності в двох розчинниках, що дозволить розділити суміші амінокислот. Переміщення амінокислот визначається значеннями коефіцієнта розподілу R_f , який вимірюють відношення відстані, пройденої амінокислотою, до відстані, пройденої розчинником. Оскільки значення R_f для амінокислоти є постійним для даної хроматографічної системи, невідому амінокислоту можна ідентифікувати, порівнявши її значення R_f з значеннями відомих амінокислот. Лейцин проходить більшу відстань з розчинником порівняно з гліцином, оскільки його бічний ланцюг менш полярний, ніж у гліцину.

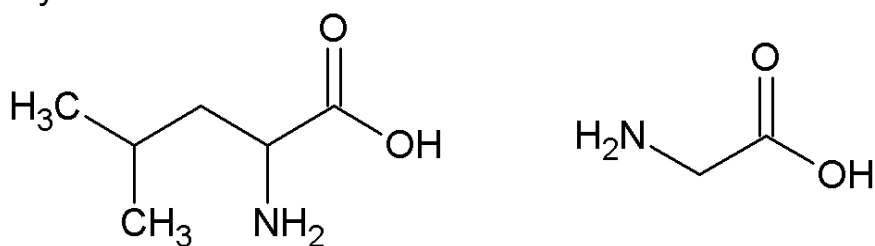


Рис. 43. Будова амінокислот лейцину та гліцину

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) – рідинно-тверда хроматографія за агрегатним станом фази і адсорбційна хроматографія за типом взаємодії. У цьому типі хроматографії використовується тонкий шар адсорбенту на плоскій поверхні (замість колонки з адсорбентом). Розробка хроматограми здійснюється шляхом капілярного руху розчинника на тонких шарах адсорбенту. У техніці паперової хроматографії папір, який складається з полярної речовини, наприклад целюлози, використовується як нерухома фаза. Зразок поміщають на папір у вигляді плями внизу, а потім цей папір поміщають у резервуар, який містить достатньо розчинника, щоб він торкався основи паперу. У міру просування розчинника вгору компоненти зразків розділяються за фактом їх різної полярності. Неполярні компоненти рухаються швидше і далі в порівнянні з полярними компонентами, які зв'язуються з целюлозою.

Подібно до паперової хроматографії, вимірюють значення коефіцієнта розподілення R_f речовин. Особливим застосуванням ТШХ є ідентифікація радіоактивних мічених сполук. Техніка в ТШХ подібної до паперової хроматографії, але забезпечує більш швидкі цикли, краще поділ і більше вибір між стаціонарними фазами. ТШХ можна використовувати для розділення ліпідів.

6.1. Застосування хроматографії в біології та медицині

Як зазначалося вище, хроматографія виконується різними методами, і вона також має багато застосувань у фармацевтиці, харчовій промисловості, хімічній промисловості та природничих науках. У фармацевтиці хроматографія може використовуватися для ідентифікації різних хімічних речовин на основі їх розмірів, а також для виявлення будь-яких домішок у ліках. У хімічній промисловості методи хроматографії використовуються для ідентифікації забруднюючих речовин у повітрі, а також забруднень в оліях та пестицидах.

Хроматографічні дослідження використовують для визначення в біологічних рідинах тіла, включаючи кров і сечу, будь-яких побічних продуктів метаболізму, що утворюються в результаті вживання ліків. Багато сполук можна виявити в сечі через кілька місяців після вживання, наприклад канабіноїдів, тоді як продукти метаболізму опіатів і кокаїну, як правило, затримуються лише днями. Хроматографічні методи часто поєднують з подальшою мас-спектрометрією для характеристики розділених сполук. Кількісний аналіз ліків у сечі зазвичай виконується за допомогою газової

хроматографії-мас-спектрометрії або рідинної хроматографії-мас-спектрометрії, причому перша вимагає більше часу та зразків, але краще охоплює виявлення більшого діапазону молекул. Докази вживання наркотиків і отрут можна також зібрати від померлого за допомогою хроматографії в судово-медичних дослідженнях.

Високоєфективна рідинна хроматографія вважається золотим стандартом для поділу сполук перед визначенням характеристик у фармацевтичній промисловості. Методика зазвичай використовується на етапі контролю якості, кількісно визначаючи склад продукту.

Хроматографія також може використовуватися для очищення проміжних продуктів на всіх стадіях синтезу, а складні сучасні автоматизовані процеси дозволяють безперервно очищати неочищені продукти в оптимальні терміни.

Як і при синтезі інших фармацевтичних продуктів, багато вакцин піддаються очищенню хроматографією під час або на кінцевій стадії виробництва. Антиген, що представляє інтерес для виробництва вакцини, також можна отримати за допомогою хроматографії, наприклад, шипиковий білок коронавірусу SARS був виділений за допомогою рідинної хроматографії, що дозволяє виробляти його у хороших кількостях. Це дозволило дослідникам провести різноманітні тести на виділеному білку, виявивши багато структурних і біохімічних характеристик, які пояснюють високу контагенозність вірусу, і дозволило розробити вакцини проти нього. Вакцини можуть містити інактивованій або ослаблений вільний вірус, або просто антиген, який розпізнає імунний захист організму. У будь-якому випадку, хроматографія часто використовується для відокремлення компонентів, що представляють інтерес, від побічних продуктів і сполук, присутніх у середовищі росту клітин, в яких культивується вірус або білки.

Питання для самоконтролю:

1. Характеристика методу хроматографія.
2. Загальні поняття і термінологія.
3. Застосування хроматографії в біології та медицині.
4. Класифікація хроматографічних методів аналізу за агрегатним станом фаз.
5. Класифікація хроматографічних методів аналізу за технікою виконання.
6. Класифікація хроматографічних методів аналізу за механізмом розподілу.

Тема 7. ОДЕРЖАННЯ, ОЧИСТКА, ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Дисперсні системи – це гетерогенні системи, в яких одна фаза у вигляді дрібних частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої однорідної фази. Дисперсна система складається з дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Дисперсна фаза – це дрібні частинки, які рівномірно розподілені у дисперсійній системі.

Дисперсійне середовище – це однорідне суцільне середовище, в якому розподілені частинки дисперсної фази.

Дисперсні системи можна класифікувати за багатьма ознаками, що пов'язані з безліччю об'єктів, які вивчає колоїдна хімія.

1. Як основну класифікаційну ознаку можна виділити **розмір частинок дисперсної фази**:

– **грубодисперсні (мікрогетерогенні)** (10^{-6} – 10^{-4} м): суспензії (протаргол, алмагель, коларгол), емульсії (молоко, сметана, масло), піни, аерозолі (туман, краплі дощу, дим), нервові та м'язові волокна;

– **високодисперсні (колоїдні розчини)** (10^{-9} – 10^{-6} м): еритроцити крові людини, водні розчини природних полімерів (альбумін, желатин та ін.);

– **молекулярно-дисперсні (істинні розчини)** (10^{-10} – 10^{-9} м): в таких розчинах вже немає поверхні поділу фаз та вони не належать до дисперсних систем (молекула глікогену, тонкі пори вугілля, золі металів).

2. Під **взаємодією фаз дисперсних систем** розуміють процеси сольватації (гідратації у разі водних систем), тобто утворення сольватних (гідратних) оболонок із молекул дисперсійного середовища навколо частинок дисперсної фази. Відповідно за інтенсивністю взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища (тільки для систем з рідким дисперсійним середовищем), за Г. Фрейндліхом, розрізняють такі дисперсні системи:

– **ліофільні** (грецьк. *lyo* – розчиняю і *phileo* – люблю) (гідрофільні, якщо дисперсійне середовище – вода): міцелярні розчини ПАР, мікроемульсії, водні розчини деяких природних ВМС, наприклад, білків (желатину, яєчного білка), полісахаридів (крохмалю). Їм властива сильна взаємодія частинок дисперсної фази з молекулами дисперсійного середовища. У граничному випадку спостерігається повне розчинення. Ліофільні дисперсні системи утворюються спонтанно внаслідок процесу сольватації.

Вони термодинамічно агрегативно стійкі, тобто стійкі до утворення агрегатів колоїдних часток. Зростання енергії у процесі диспергування, пов'язане зі збільшенням поверхні, яка компенсується зменшенням ентропії у процесі сольватації та зростанням ентропії за рахунок участі частинок у поступальному броунівському (тепловому) русі.

– **ліофобні** (від грецьк. *phobos* – страх) (гідрофобні, якщо дисперсійне середовище – вода): емульсії, суспензії, золі. Їм властива слабка взаємодія частинок дисперсної фази з молекулами дисперсійного середовища. Самочинно не утворюються, для їх отримання потрібно витратити роботу. Вони термодинамічно агрегативно нестійкі (тобто мають тенденцію до самочинної агрегації частинок дисперсної фази), їхня відносна стійкість (так звана *метастабільність*) обумовлена кінетичними факторами (тобто низькою швидкістю агрегації).

В біологічних системах, наприклад у крові людини, містяться малорозчинні солі кальцію, магнію, холестерину та інші малорозчинні речовини, які існують у вигляді ліофобних колоїдних розчинів (золі та ліозолі).

3. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз (за В. Оствальдом):

Таблиця 7.1

Дисперсна фаза / Дисперсійне середовище	Рідка	Газоподібна	Тверда
Тверда	Т/Р – суспензії, золі: суспензії металів та інших твердих частинок, золі металів та їх оксидів	Т/Г – пилю, дими, порошки: промислові викиди твердих частинок в атмосферу, дим від багаття, піщані бурі, борошняний та дорожній пил у повітрі	Т/Т – сплави, тверді колоїдні розчини: сплави металів, оксидні та металоксидні композиційні матеріали, мінерали
Рідка	Р/Р – емульсії, креми: молоко, сметана, нафта, косметичні креми	Р/Г – аерозолі з рідкоюДФ: туман, краплі дощу, розпорошений струмінь охолоджуючої рідини, розпорошені	Ж/Т – пористі тіла, заповнені рідкістю, капілярні тіла, гелі: клітини живих організмів, перли, глини, яблуко

		повітря духи, тумани	
Газоподібна	Г/Р – піни, газові емульсії: мильна піна, пивна піна мінеральна вода	-	Г/Т – пористі та капілярні системи, ксерогелі: пемза, активоване вугілля, силікагель, пінопласт, деревина, папір, картон

Колоїдні системи можуть бути отримані шляхом асоціації (**конденсаційні методи**) молекул чи йонів істинних розчинів та збільшенням ступеня роздробленості частинок дисперсної фази грубодисперсних систем (**диспергаційні методи**). При цьому досягається колоїдний ступінь дисперсності (10^{-9} - 10^{-7} м).

Диспергаційні методи ґрунтуються на подрібненні (диспергуванні) великих частинок речовини до колоїдних розмірів. Методи диспергування здійснюються шляхом механічного, електричного, ультразвукового та інших видів подрібнення речовин до колоїдних розмірів частинок. Усі ці методи вимагають витрати енергії ззовні.

Механічне диспергування – основний метод подрібнення матеріалів, який застосовується у промисловості та найчастіше зустрічається у природі. При механічному диспергуванні подолання міжмолекулярних сил та накопичення поверхневої енергії у процесі дроблення відбуваються під час здійснення над системою зовнішньої механічної роботи. Механічне диспергування здійснюють різними методами: розтиранням, роздавлюванням, розколюванням, розпиленням, барботажем (пропусканням струменя повітря крізь рідину), струшуванням, вибухом тощо. У фармації так отримують лікарські засоби (порошки, мазі, пасти, емульсії). Механічним диспергуванням зазвичай вдається отримати дисперсні системи лише з досить великим розміром частинок (не менше 100 нм). Подрібненням отримують дисперсні системи Т/Т, Т/Р та Р/Р.

Фізичне диспергування – це метод, що базуються на використанні звукових (частіше ультразвукових) хвиль та електричного потенціалу. Так, для диспергування не дуже міцних матеріалів в даний час досить широко застосовують **ультразвуковий (акустичний) метод**. Ультразвукове диспергування часто використовується в лабораторних умовах для

одержання золів оксидів та гідроксидів металів, одержання високодисперсних емульсій і суспензій, які придатні для внутрішньовенного введення.

Пептизація – один із диспергаційних методів одержання колоїдних розчинів. Пептизацією називають перехід осадів у колоїдний розчин під дією спеціальних стабілізуючих добавок (*пептизаторів*), або за рахунок видалення з системи йонів, що сприяють агрегації частинок. У ролі пептизаторів можуть бути розчини електроліту, поверхнево-активної речовини або розчинника. Пептизувати можна тільки свіжоосажені осадки, в яких частинки колоїдного розміру з'єднані у великі агрегати через прошарки дисперсійного середовища. З часом, при тривалому зберіганні осадків відбуваються явища рекристалізації та старіння, які призводять до зрощування частинок одна з одною, що перешкоджає пептизації.

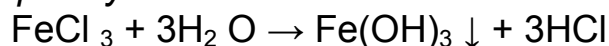
До конденсаційних методів одержання дисперсних систем відносяться *конденсація, кристалізація та десублімація*. Вони засновані на одержанні нової фази в умовах пересиченого стану речовин у газовому чи рідкому середовищі. Необхідною умовою конденсації є пересичення та нерівномірний розподіл речовин у дисперсійному середовищі, а також утворення центрів конденсації. При цьому система з гомогенної перетворюється на гетерогенну. Конденсація та десублімація характерні для газового, а кристалізація – для рідкого середовища. Таким чином, залежно від умов синтезу, формуються частинки дисперсної фази будь-яких розмірів. Це ще одна перевага конденсаційного методу - він у більшості випадків не потребує суттєвої витрати зовнішньої роботи.

Серед диспергаційних методів одержання дисперсних систем, виділяють **фізичну** та **хімічну** конденсацію.

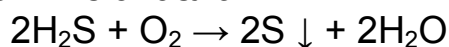
Хімічна конденсація – основний конденсаційний метод, який заснований на проведенні хімічних реакцій, у результаті яких із справжніх розчинів реагентів утворюються малорозчинні речовини, що формують частинки дисперсійної фази. Для хімічної конденсації можуть бути використані реакції всіх типів: окиснення-відновлення, гідролізу, обміну, заміщення, нейтралізації тощо.

Приклади реакцій одержання колоїдних розчинів:

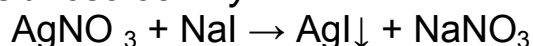
– *реакція гідролізу:*



– *реакція окиснення-відновлення:*



– *реакція подвійного обміну:*



Серед основних **фізичних методів** конденсації виділяють *метод конденсації з пари*. При пропусканні пари речовини у рідину в результаті конденсації утворюється стійкий ліозоль. У газовому середовищі конденсацією пари різних речовин одержують аерозолі. Як приклад можна навести виникнення туману. У денний час доби утворюється насичена при даній температурі водяна пара, а при нижчій нічній температурі така пара є вже пересиченою і формується нова фаза – завислі в повітрі крапельки рідини, які ми називаємо туманом.

Метод заміни розчинника заснований на тому, що деякі речовини добре розчиняються в одному середовищі з утворенням істинного розчину (каніфоль у спирті, хлорид натрію у воді), а в інших середовищах їх розчинність набагато нижча (каніфоль в воді, хлорид натрію у бензолі). У такому випадку при поступовому додаванні до води розчину каніфолі у спирті відбувається утворення водно-спиртової суміші, при цьому розчинність каніфолі різко знижується і відбувається утворення колоїдного розчину каніфолі. Аналогічним методом отримують золі хлориду натрію в бензолі, сірки у воді та ін.

Колоїдні розчини (золі) – це мікрогетерогенна система, в якій *дисперсійним середовищем* є рідина, а *дисперсна фаза* є тверді частинки ($10^{-7} - 10^{-9}$ м).

Колоїдні розчини можуть утворюватися та існувати при дотриманні наступних умов:

- мала розчинність речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі;
- відповідний ступінь дисперсності речовини ($d = 10^{-7} - 10^{-9}$ м);
- наявність стабілізатора, який надає частинкам дисперсної фази однойменного заряду, що перешкоджає їх агрегації (об'єднанню).

Золі отримують подрібненням великих частинок дисперсної фази до колоїдних розмірів, або внаслідок об'єднання окремих молекул чи атомів розчиненої речовини істинних розчинів. Тому всі методи одержання колоїдно-дисперсних систем й поділяють на диспергаційні та конденсаційні методи.

Використовуючи один із методів отримання дисперсних систем можна синтезувати практично будь-яку речовину в колоїдному стані.

Міцелярна теорія будови колоїдних розчинів стверджує, що золь складається із структурних частинок дисперсної фази, тобто з міцели та міжміцелярної рідини. Міцела, в свою чергу, має значно складнішу будову, чим молекула та є найбільш високоорганізованою структурною одиницею матерії. Міцелярна рідина, або дисперсійне середовище, містить у своєму складі розчинені електроліти, неелектроліти, ПАР, які і стабілізують колоїдну систему.

Структура будь-якої міцели повинна налічувати три основні компоненти: ядро, адсорбційний та дифузний шари йонів.

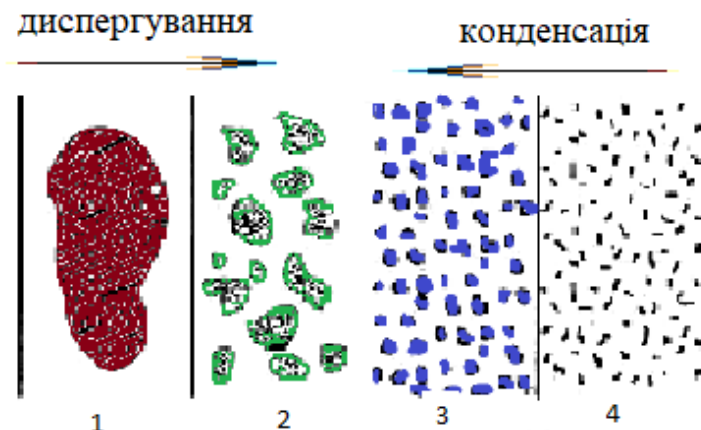
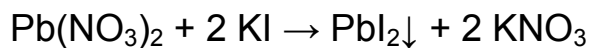
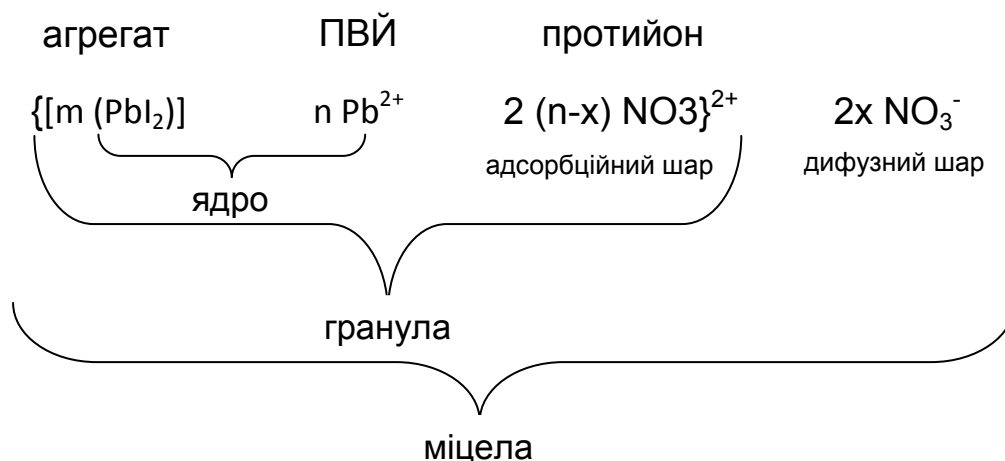


Рис. 44. Методи одержання колоїдних розчинів:
 1 – речовина; 2 – частинки грубої суспензії, 3 – колоїдний розчин,
 4 – істинний розчин

Розглянемо будову колоїдної часточки отриману методом хімічної конденсації: до розчину $Pb(NO_3)_2$ по краплям додають розчин KI . Розчин $Pb(NO_3)_2$ взятий у надлишку і буде стабілізатором. Хімічна реакція одержання:



стабілізатор



Агрегат складається з молекул (мікрочисталів) малорозчинного PbI_2 , їх сукупність обумовлена певною кількістю молекул (m).

Далі, на поверхні агрегату вибірково адсорбуються (за правилом Панета-Фаянса) ті йони стабілізатора, які можуть

добудовувати кристалічну ґратку твердої фази. Йони здатні визначати знак та величину потенціалу поверхні – це *потенціалвизначальні йони (ПВЙ)*. Дана реакція відбувається з надлишком $Pb(NO_3)_2$, тоді на поверхні агрегату виникає позитивно заряджений шар з певною кількістю (n) йонів Pb^{2+} . Агрегат та ПВЙ входять до складу *ядра*.

До поверхні ядра під дією електростатичних сил починають притягуватися йони стабілізатора протилежного знаку (за даним прикладом це йони NO_3^-), які є *протийонами*. Невелика кількість цих йонів ($n-x$) NO_3^- за рахунок електростатичної дії та ван-дер-ваальсових сил ядра, утримується досить близько від них та утворює *адсорбційний шар* протийонів. Ядро та адсорбційний шар протийонів утворюють колоїдну частинку – *гранулу*, знак якої і визначається знаком потенціалвизначальних йонів. У даному прикладі гранула має позитивний заряд.

Решта певна кількість (x) протийонів NO_3^- , яка необхідна для повної компенсації заряду поверхні, вже слабше пов'язана з ядром (відбувається лише дія електростатичних сил тяжіння), поступово дифундує у напрямку розчину, що і утворює *дифузний шар*. Сумарний заряд усіх протийонів повинен дорівнювати за величиною заряду поверхні ядра, тобто сумарному заряду потенціалвизначальних йонів. Дифузний шар разом з гранулою складають електронейтральну *міцелу*.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) утворюють потенціалвизначальні йони та протийони міцели. Електрокінетичний потенціал колоїдної частинки – це потенціал, який виникає в ПЕШ на межі ковзання частинки відносно рідини (на межі гранула – дифузний шар).

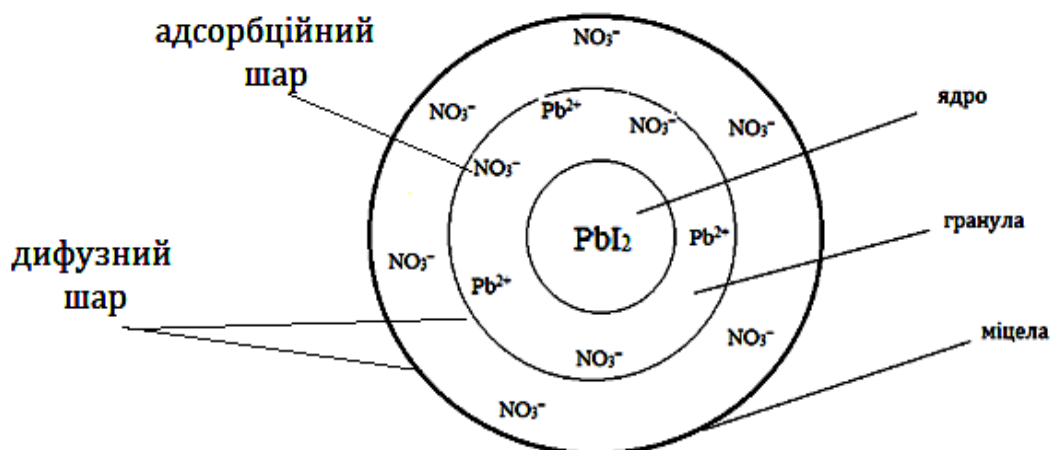


Рис. 45. Схема будови міцели золю п्लумбум (II) йодиду

Маючи надмірну енергію, дрібні частинки прагнуть її знизити за допомогою процесів адсорбції молекул чи йонів з дисперсійного середовища, або за допомогою дисоціації молекул чи йонних угруповань, розташованих на поверхні частинок дисперсної фази (процес агрегації як можливий шлях зниження вільної енергії тут враховувати не будемо). Таким чином, навколо кожної частки формується йонна атмосфера. *Частка з йонною атмосферою є структурною одиницею колоїдного розчину та називається міцелюю.* Міцелярна будова найбільш характерна для золів, суспензій та емульсій.

7.1. Методи очистки колоїдних розчинів

Діаліз (грец. *dialysis* – розкладання, відокремлення) – очищення ультрамікрогетерогенних дисперсних систем від електролітів та інших низькомолекулярних домішок водою або іншим розчинником за допомогою напівпроникної мембрани.

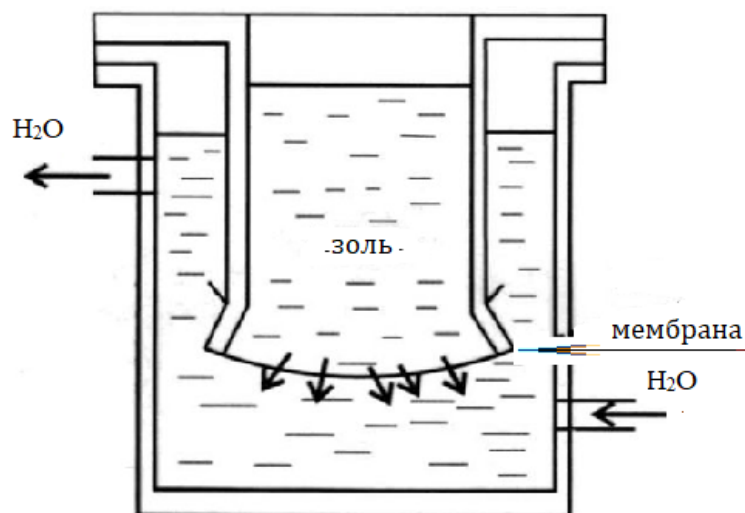


Рис. 46. Будова діалізатору

Діаліз був розроблений у 1861 році Гремом. У якості напівпроникної мембрани (тобто є проникною для молекул та йонів та непроникною для частинок дисперсної фази) є пергамент, целофан, колодій, керамічні фільтри та інші тонкопористі матеріали.

Зараз є багато удосконалених конструкцій діалізаторів, що забезпечують швидкість даного процесу очищення. Дана інтенсивність досягається:

- збільшенням поверхні мембрани;
- зменшенням шару рідини, що очищує;
- безперервною зміною зовнішньої рідини;
- збільшенням температури (прискорення дифузії).

Електродіаліз – це процес діалізу, який проводять у постійному електричному полі, під дією якого катіони та аніони набувають направленої руху до електродів.

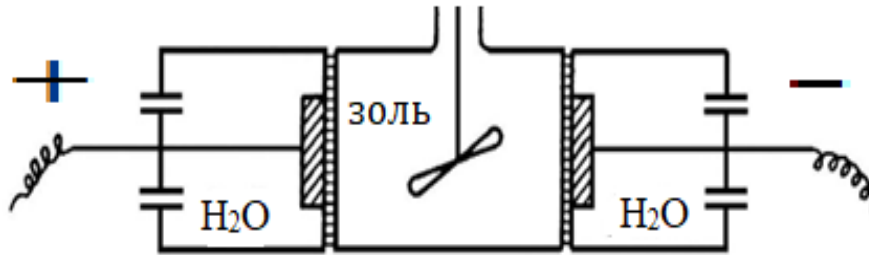


Рис. 47. Схема електродіалізатору

Електродіалізатор – це ємність, розділена мембранами на три камери. Середню камеру заповнюють колоїдним розчином, з якого необхідно видалити домішки. У бокові камери занурюють електроди, до яких підводять постійний електричний струм та забезпечують підведення та виведення розчинника (води). Під дією електричного поля відбувається перенос катіонів із середньої камери в катодну, а аніонів – в анодну. Таким чином розчин у середній камері можна очистити від домішок за короткий проміжок часу.

Ультрафільтрацією називається діаліз, який відбувається під тиском у внутрішній камері.

Зазначимо, що ультрафільтрація не є методом очищення золь, а лише методом їх конденсації.

Прикладом поєднання діалізатора та ультрафільтрації є апарат «штучна нирка», який застосовується для тимчасової заміни функцій нирок при гострій нирковій недостатності. Апарат оперативним шляхом під'єднують до системи кровообігу хворого. Кров під тиском, що утворюється пульсуючим насосом («штучне серце») протікає між двома мембранами, омивається ззовні фізіологічним розчином. Завдяки великій робочій площі мембрани (15000 см²) із крові, досить швидко (3-4 години) видаляються «шлаки» – продукти обміну та розпаду тканин (сечовина, креатин, йони калію та ін.).

Використовуючи для ультрафільтрів мембрани з відомою пористістю, можливе розділення за розмірами колоїдні частинки та одночасне приблизне визначення їх розмірів. Даним способом були визначені розміри частинок деяких вірусів та бактеріофагів.

Компенсаційний діаліз полягає у тому, що рідина в діалізаторі омивається не чистим розчинником, а розчинами низькомолекулярних речовин з такою концентрацією, яку необхідно зберегти в колоїдному розчині.

Вівідіаліз – це метод вилучення низькомолекулярних речовин із біологічних рідин з метою очистки чи аналізу, при якому біологічна рідина проходить через апарат для діалізу по трубках з напівпроникними стінками, які омиваються фізіологічним розчином. Шкідливі речовини виводяться із крові в оточуючий розчин.

За принципом вівідіалізу проводять **гемодіаліз** в апараті «штучна нирка» при гострій нирковій недостатності, отруєнні, токсикозах вагітних тощо.

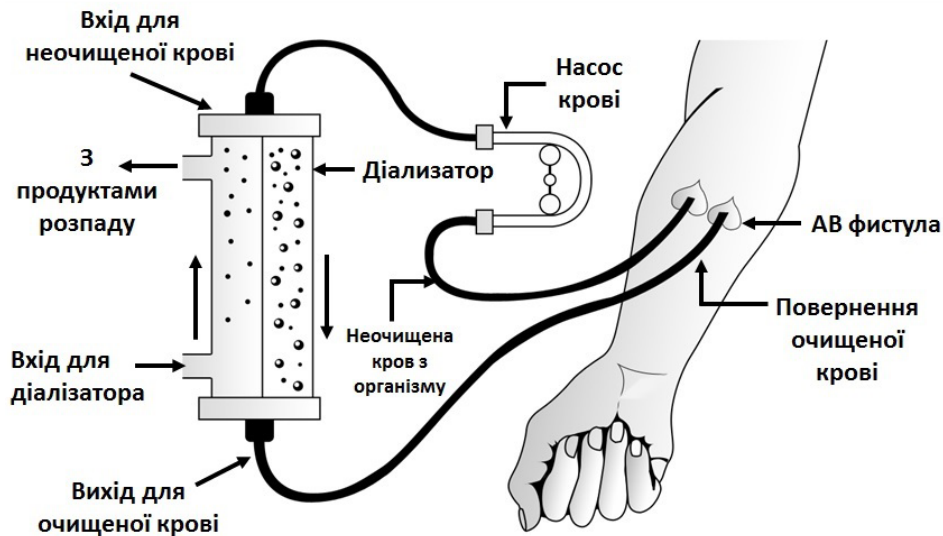


Рис. 48. Процес гемодіалізу

Колоїдні системи мають **молекулярно-кінетичні властивості**, до яких відносяться дифузія, броунівський рух і осмос.

Броунівський рух - це безперервний безладний рух частинок мікроскопічних і колоїдних розмірів, що не згасає в часі. Цей рух тим інтенсивніший, чим вища температура і чим менша маса частинки та в'язкість дисперсійного середовища. Броунівський рух абсолютно хаотичний, тобто в ньому спостерігається повна рівноправність усіх напрямків.

Дифузіїю називається самовільний процес вирівнювання концентрації молекул, йонів або колоїдних частинок під впливом їхнього теплового руху. Дифузія йде спонтанно, оскільки вона супроводжується збільшенням ентропії системи.

Процес дифузії є незворотнім, він протікає до вирівнювання концентрації, оскільки хаотичний розподіл частинок відповідає максимальній ентропії системи.

Осмос – це одностороння дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану за умови різниці концентрацій розчину з обох боків мембрани. При розділенні двох розчинів різної концентрації або розчину та чистого розчинника напівпроникною

перегородкою (мембраною) виникає потік розчинника від меншої концентрації речовини до більшої, що призводить до вирівнювання концентрацій. Виникнення потоку обумовлено тим, що кількість ударів молекул розчинника об мембрану з боку більш розбавленого розчину (або чистого розчинника) буде більшою, ніж з боку більш концентрованого розчину. Це надмірна кількість ударів і є причиною переміщення розчинника через пори мембрани туди, де молекул менше.

7.2. Оптичні властивості колоїдних систем

Світло, яке проходить через дисперсну систему, може поглинатися, відбиватися або розсіюватися частинками. У колоїдних системах, де розміри частинок (1-100 нм) менше довжини напівхвилі видимого світла, спостерігається не відбиття світла від поверхні частинок, а *дифракція* – промені світла огинають колоїдні частки, розсіюючись у всіх напрямках. За рахунок такого розсіювання напрямок променю в системі буде помітним у вигляді смуги, що світиться, а якщо на шляху променю до входження його в колоїдну систему поставити лінзу, то можна збоку спостерігати утворення конуса (*конус Тиндаля*). Він обумовлений розсіюванням світла частинками дисперсної фази колоїдного розчину. Завдяки явищу Тиндаля колоїдні розчини можна відрізнити від істинних, які оптично «порожні». Явище світлорозсіювання називають *опалесценцією*. Це найбільш загальна та характерна властивість колоїдних систем. У справжніх системах та чистих рідинах світлорозсіювання виражене слабо. Інтенсивність світлорозсіювання залежить від розміру частинок дисперсної фази, їх концентрації, довжини хвилі падаючого світла та дисперсійного середовища.



Рис. 49. Пропускання світла крізь розчини:
а – істинний розчин, б – колоїдний розчин

Електрокінетичні явища

Електрокінетичні явища – це явища, які ґрунтуються на взаємозв'язку між електричними та кінетичними властивостями дисперсних систем.

Суть електрокінетичних явищ полягає в тому, що складові компоненти дисперсної системи (дисперсна фаза та дисперсійне середовище) рухаються в електричному полі, або навпаки, виникає різниця потенціалів під час переміщення частинок або рідини.

Швидкість руху частинок в електричному полі залежить від величини їх зарядів, тому дане явище дає змогу вимірювати величину ζ – потенціалу (дзета – потенціал).

Вперше електрокінетичні явища у частинок дисперсних систем були встановлені Ф. Рейсом у 1808 році. *Дослід Ф. Рейса:* пропускання постійного електричного струму у приладі, який складається з двох скляних трубок, заповнених водою, що занурені у шар вологої глини. З часом відбувається помутніння рідини у трубці з позитивним електродом, вочевидь за рахунок переміщення негативних частинок дисперсної фази (глини) до аноду. Це явище й започаткувало електрофорез.

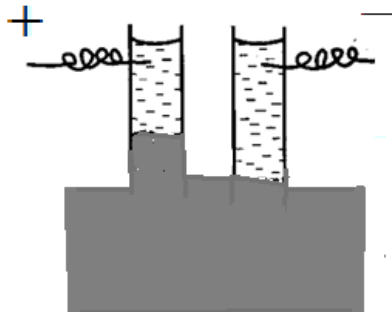


Рис. 50. Схема дослідження Рейса

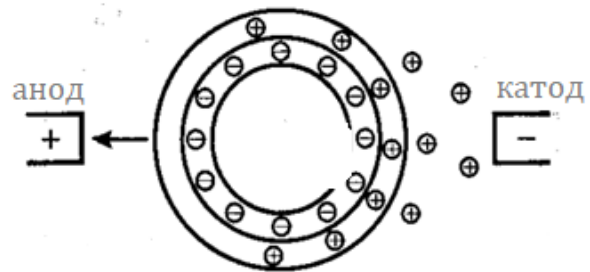


Рис. 51. Рух частинок під час електрофорезу

Електрофорез – це спрямований рух частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища у постійному електричному полі.

Рухливість частинок в електричному полі обумовлена тим, що за рахунок накладання зовнішньої різниці потенціалів відбувається розрив подвійного електричного шару на межі «ковзання». Частинка набуває певного заряду та рухається до електроду з протилежним знаком від заряду частинки, а протийони дифузного шару переміщуються до протилежно зарядженого електроду.

Швидкість руху частинок дисперсної фази пропорційна величині їх електрокінетичного потенціалу. Завдяки електрофоретичному руху частинок можна визначити знак заряду частинок дисперсної фази та величину ζ – потенціалу за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського.

Рівняння Гельмгольца-Смолуховського: лінійна швидкість руху частинок (u) прямопропорційна діелектричній проникності середовища (ϵ), величині ζ - потенціалу, напрузі електричного поля (градієнта потенціалу) (H) і оберненопропорційна в'язкості середовища (η):

$$v = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon \zeta H}{\eta}.$$

Дане рівняння Гельмгольца-Смолуховського можливе для застосування, коли розміри частинок значно перевищують товщину подвійного електричного шару. Тому його використовують для визначення характеристик еритроцитів, лейкоцитів, мікроорганізмів, та інших мікробіологічних об'єктів.

Впровадження електрофорезу у біохімічні дослідження дало змогу розділити складні суміші біологічних рідин і дослідити їх індивідуальні характеристики, зокрема склад білків сироватки крові та шлункового соку. На основі різної електрофоретичної рухливості компонентів плазми крові одержують електрофореграми, склад яких у нормі та за конкретної патології суттєво відрізняється.

Електрофоретичні методи одні з найкращих методів розділення нуклеїнових кислот, амінокислот, антибіотиків, ферментів, стеринів. Електрофорез, як фізіотерапевтичний метод лікування ґрунтується на безпосередньому введенні лікарських препаратів в уражену ділянку організму крізь шкіру або слизові оболонки. Мембрану активного електроду змочують розчином певного лікарського засобу та обов'язково враховують, що речовину потрібно вводять до організму з того електроду, заряд якого вона має: аніони вводять з катоду, а катіони – з аноду.

Питання для самоконтролю:

1. Визначення дисперсної системи, приклади.
2. Класифікація дисперсних систем.
3. Ліофільні та ліофобні колоїдні системи.
4. Будова колоїдних частинок.
5. Подвійний електричний шар. Електрокінетичний потенціал колоїдної частинки.
6. Методи одержання колоїдних розчинів.
7. Методи очистки колоїдних розчинів:
 - а) діаліз;
 - б) електродіаліз;
 - в) компенсаційний діаліз;
 - г) вивідіаліз;
 - д) ультрафільтрація;
 - е) гемодіаліз та апарат «штучна нирка».
8. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем (броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск).
9. Оптичні властивості колоїдних систем.
10. Електрофорез, його застосування в дослідницькій та клініко-лабораторній практиці. Рівняння Гельмгольца-Смолуховського.

Тема 8. КОАГУЛЯЦІЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Стійкість дисперсних систем має значення для багатьох процесів, що протікають у природі та в живих організмах. Під *стійкістю дисперсних систем* розуміють сталість у часі їх властивостей, насамперед сталість дисперсності та сталість рівномірного розподілу частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

У дисперсних системах розрізняють *седиментаційну (кінетичну)* та *агрегативну стійкість*.

Седиментаційна стійкість – це стійкість до осідання дисперсної фази під дією сили тяжіння.

Ця здатність залежить від:

- ступеня дисперсності (розміру) частинок,
- густини дисперсної фази та дисперсійного середовища (здатність брати участь у броунівському русі);
- температури;
- в'язкості дисперсійного середовища (зумовлюють ентропійний фактор стійкості.)

Кінетична (седиментаційна) стійкість тим вища, чим менший розмір частинок, чим ближче значення густини фази і середовища, чим вище в'язкість дисперсійного середовища, причому ступінь дисперсності частинок має найбільший вплив. Тому високодисперсні системи, у яких швидкість осадження зважених частинок під впливом сили тяжіння настільки мала, що нею можна знехтувати, прийнято називати седиментаційно (кінетично) стійкими.

Агрегативна стійкість – це стійкість частинок дисперсної фази до агрегації – об'єднання частинок (злипання) у більші агрегати, тобто. здатність зберігати постійними ступінь дисперсності (свої розміри).

Агрегативну стійкість забезпечують два основних фактори: *електростатичний* та *адсорбційно-сольватний*.

Електростатичний фактор захисту обумовлений наявністю у частинок йонної оболонки, тобто ПЕШ на поверхні частинок дисперсної фази та визначається величиною ζ -потенціалу (створює електростатичні сили відштовхування).

Адсорбційно-сольватний бар'єр захисту визначається наявністю на поверхні протийонів дифузійного шару гідратних оболонок – орієнтованих диполів води з великою щільністю (ρ), в'язкістю (η) та пружністю. Це призводить до виникнення у тонких рідких плівках, що розділяють 2 тверді поверхні однойменно заряджених колоїдних частинок, розклинувальний тиску.

Розклинювальний тиск, залежить від:
– заряду твердої фази (φ потенціалу),
– товщини дифузійного шару (ξ -потенціалу). Чим \uparrow заряд твердої фази, чим \uparrow товщина дифузійного шару і \uparrow ξ -потенціал, тим \uparrow розклинювальний тиск та \uparrow агрегативна стійкість.

Агрегативну стійкість із йонним стабілізатором розглядають як результат взаємодії двох протилежно спрямованих сил: сил міжмолекулярного притягування ван-дер-ваальса та електростатичних сил відштовхування.

Коагуляція – це процес об'єднання колоїдних частинок і утворення більших агрегатів, що веде до випадання їх в осад під дією сил тяжіння та подальшого поділу фаз.

Коагуляцію можуть викликати різні фактори: зміна температури, механічна дія, дія світла, опромінення, збільшення концентрації золю, додавання електролітів.

Зміна температури по-різному впливає на кінетичну та агрегативну стійкість, а отже, і на коагуляцію. Перша (кінетична) зі збільшенням температури зростає внаслідок посилення броунівського руху. Друга (агрегативна) при цьому знижується внаслідок зменшення товщини дифузійного шару. Причому збільшується і можливість зіткнення (відповідно – злипання) частинок, що і сприяє коагуляції.

Велике практичне значення має *коагуляція електролітами*. Електроліти, з одного боку, необхідні для стабілізації колоїдних розчинів, але з іншого – їх надлишок у розчині викликає коагуляцію. Тому колоїдні розчини, одержані хімічними методами, необхідно очищати від домішок електролітів.

Коагуляція колоїдних розчинів

Про коагуляцію золів під дією електролітів було відомо ще першим дослідникам колоїдних систем (Ф. Сельмі, Т. Грем, М. Фарадей, І. Г. Борщов). У подальшому завдяки роботам Г. Шульце, У. Гарді, Г. Фрейндліха, М. П. Пєскова, А. В. Думанського, Б. В. Дерягіна та ін. були встановлені закономірності коагуляції електролітами, відомі під назвою **правил коагуляції**:

1. Щоб розпочався процес коагуляції потрібна наявність деякої мінімальної концентрації електроліту в золі. Та *найменша кількість електроліту, що викликає коагуляцію 1 л золю, називається порогом коагуляції*. Його визначають за помутнінням та зміною забарвлення колоїдного розчину, і розраховують за формулою:

$$\gamma = \frac{C \cdot V}{V_0},$$

де, γ – поріг коагуляції, моль/л або ммоль/л; C – концентрація електроліту, моль/л; V – об'єм розчину електроліту, л; V_0 – об'єм золю, л.

Величина, зворотна порогу коагуляції ($1/\gamma$), є мірою коагулюючої здатності електроліту: чим менше поріг коагуляції, то вище коагулююча здатність електроліту.

2. Коагуляцію викликає той йон, заряд якого за знаком протилежний заряду поверхні колоїдних частинок. Коагуляцію позитивно заряджених золів викликають аніони доданого електроліту, негативно заряджених золів – катіони електроліту. Коагулююча дія електролітів визначається **правилом Шульце-Гарді**: Коагулюючу дію має лише той йон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки і коагулююча здатність зростає пропорційно деякому високому ступені його заряду.

Вперше ця залежність була встановлена Шульце у 1882 році і підтверджена Гарді у 1900 році, при вивченні коагуляції гідрозолей сульфіді миш'яку. Для цього золю Шульце знайшов таке співвідношення коагулюючої здатності одно-, дво- та тризарядних катіонів: 1:20:350. Отже, прямо пропорціональної залежності між зарядом йону і його коагулюючою здатністю немає; коагулююча здатність зростає набагато швидше, ніж заряд.

Якщо коагуляцію викликають йони одного знаку, але різної величини заряду, то їх пороги коагуляції співвідносяться як величини, обернені їх зарядам у шостому ступені:

$$\gamma^+ : \gamma^{2+} : \gamma^{3+} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 730 : 11 : 1.$$

3. Коагулююча сила йонів однакової валентності зростає із збільшенням радіуса йону тобто із збільшенням їх ступеню гідратації. Іншими словами, за коагулюючою активністю йони можна розмістити в звичайний *ліотропний ряд*. У неорганічних йонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає із зменшенням гідратації. Йони з однаковим зарядом за своєю коагулюючою дією розташовуються в наступні ліотропні ряди:

$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ – ліотропний ряд однозарядних катіонів;

$\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ – ліотропний ряд двозарядних катіонів;

$\text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ – ліотропний ряд однозарядних аніонів:

ліотропний ряд катіонів з різними зарядами:

$\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

4. В органічних йонах коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

5. Початку коагуляції відповідає зниження ζ -потенціалу до критичної величини (~ 30 мВ).

6. В осаді, утвореному при коагуляції, завжди присутні йони, які її викликали.

Явище коагуляції електролітами відіграє значну роль у живому організмі, оскільки колоїдні розчини клітин і біологічних рідин

знаходяться у взаємодії з електролітами. Тому при введенні в організм якогось електроліту треба враховувати не лише його концентрацію, але й заряд йонів. Наприклад, фізіологічний розчин хлориду натрію не можна замінити ізотонічним розчином хлориду магнію, оскільки дана сіль містить двозарядний йон магнію, що має більш високу коагулюючу дію.

Існують різні теорії, що описують механізм коагуляції. Згідно з однією з теорій, при введенні в дисперсну систему електроліту відбувається стиснення йонної оболонки частинок за рахунок вибіркової або йонно-обмінної адсорбції на поверхні йонів даного електроліту. При цьому знижується заряд частинки, її ξ -потенціал, а отже і, товщина дифузійного шару. Зменшення товщини дифузійного шару призводить до переважання сил міжмолекулярного притягування над силами електростатичного відштовхування, внаслідок чого швидкість коагуляції зростає.

Взаємна коагуляція

Коагуляцію золів можна викликати і сумішами електролітів, які здатні чинити ними різні дії (рис. 52).

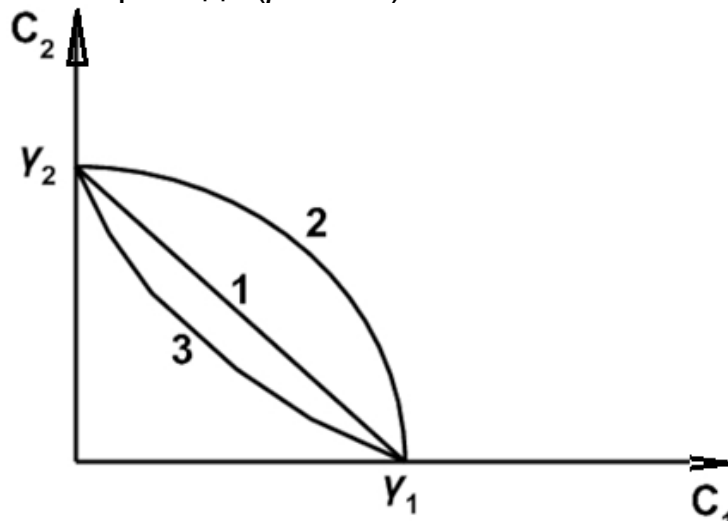


Рис. 52. Коагулююча дія суміші електролітів:
1 – адитивність; 2 – антагонізм; 3 – синергізм

1. Електроліти діють як би незалежно один від одного, їх коагулююча дія суміші електролітів підсумовується - *адитивна дія*.

2. Коагулююча дія суміші електролітів менша, ніж кожного їх окремо, тобто. для коагуляції золю кількості суміші потрібно більше ніж кількість кожного з них окремо – *антагонізм*.

Це характерно для сумішей йонів, що мають різну валентність. Коагулююча дія суміші електролітів більше, ніж кожного з них окремо, тобто кількості суміші потрібно менше, ніж кількості одного з електролітів окремо – *синергізм*.

Вищеописані явища дуже важливі розуміння закономірностей впливу йонів на органи та тканини живого організму, оскільки біологічно активні йони часто виступають у ролі «антагоністів» чи «синергістів». Ця обставина повинна враховуватися при складанні кровозамінних розчинів: вони повинні бути не тільки ізотонічними плазмі крові та мати однакову з нею йонну силу, але і бути максимально близькими до йонного складу. Однак описані явища в жодному разі не можна змішувати з явищами фізіологічного антагонізму йонів, під яким зазвичай розуміють ослаблення одним катіоном токсичної або іншої фізіологічної дії, що викликається іншим катіоном.

Процеси коагуляції при очистці питної води та стічних вод

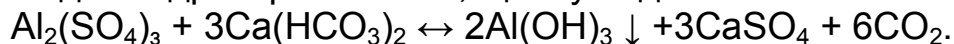
Проблема забезпечення належного екологічного стану водних ресурсів залишається важливою для всіх регіонів України. Майже всі поверхні та значна частина ресурсів підземних вод, особливо в районах з потужними промисловими та сільськогосподарськими комплексами, зазнають антропогенного впливу, що проявляється забрудненням, збідненням та деградацією цих об'єктів.

Коагуляція найбільш ефективна для видалення з води колоїдно-дисперсних частинок, тобто частинок розміром 1-100 мкм. Коагуляція може відбуватися самовільно або під впливом хімічних і фізичних процесів. У процесах очищення стічних вод коагуляція відбувається під впливом добавок до них спеціальних речовин - коагулянтів. Коагулянти у воді утворюють пластівці гідроксидів металів, що швидко осідають під дією сили ваги. Пластівці мають здатність вловлювати колоїдні і плаваючі частинки. Оскільки колоїдні частинки мають слабкий негативний заряд, а пластівці коагулянтів - слабкий позитивний заряд, то між ними виникає взаємне притягування. Для колоїдних частинок характерне утворення на їх поверхні подвійного електричного шару. Одна частина подвійного електричного шару фіксована на поверхні поділу фаз, а інша створює хмару йонів, тобто одна частина подвійного шару є нерухливою, а інша - рухливою (дифузійний шар). Різниця потенціалів, що виникає між нерухомою і рухомою частинами шару (в об'ємі рідини), це і є дзета-потенціал (електрокінетичний потенціал), відмінним від термодинамічного потенціалу E , який являє собою різницю потенціалів між поверхнею частинок і рідиною. Дзета-потенціал залежить як від E , так і від товщини подвійного шару. Його значення визначає величину електростатичних сил відштовхування частинок, які запобігають злипанню частинок одна за одною. Малий розмір колоїдних частинок забруднень і негативний заряд, розподілений на поверхні цих частинок, обумовлюють високу стабільність колоїдної системи.

Щоб викликати коагуляцію колоїдних частинок, необхідно знизити величину їхнього дзета-потенціалу до критичного значення додаванням іонів, що мають позитивний заряд. Таким чином, при коагуляції відбувається дестабілізація колоїдних частинок внаслідок нейтралізації їхнього електричного заряду. Ефект коагуляції залежить від валентності йону-коагулянту, що несе заряд, протилежний знаку заряду частинок. Пам'ятаємо, чим вища валентність, тим ефективніше відбувається коагуляція.

Для початку коагуляції частинки повинні наблизитися одна до одної на відстань, при якій між ними діють сили взаємного притягування та хімічної спорідненості. Зближення частинок відбувається у результаті броунівського руху, а також при ламінарному або турбулентному руху потоку води.

Як коагулянти використовують сульфат алюмінію $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; алюмінат натрію $NaAl_2$; гідроксохлорид алюмінію $Al_2(OH)_5Cl$; тетра- оксосульфати алюмінію-калію й алюмінію-амонію [квасці – алюмокалієві $KA_1(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ та аміачні $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]. Найбільш розповсюджений з них сульфат алюмінію, що ефективний в інтервалі значень рН 5-7,5. Він добре розчинний у воді і має відносно низьку вартість. Його застосовують у сухому вигляді або у вигляді 50%-го розчину. При коагулюванні сульфату алюмінію він взаємодіє з гідрокарбонатами, що є у воді:



8.1. Колоїдний захист

Стійкість колоїдних розчинів можна підвищити, використовуючи не лише малі кількості електроліту, але й додаючи до нього високомолекулярні сполуки (ВМС). *Підвищення стійкості колоїдного розчину при додаванні до нього ВМС назвали колоїдним захистом.* Це явище проявляється у підвищенні порогу коагуляції. Якщо, наприклад, до золю гідроксиду заліза (III) додати невелику кількість розчину желатину, для коагуляції такого золю потрібно значно більше електроліту, ніж для коагуляції незахищеного золю.

Механізм захисної дії зводиться до утворення навколо колоїдної частинки адсорбційної оболонки з молекул ВМС, які створюють структурно-механічний бар'єр, що перешкоджає злипанню частинок. При цьому підвищується як агрегативна, так й седиментаційна стійкість золю внаслідок підвищення в'язкості дисперсійного середовища.

Колоїдні частинки, захищені шаром білка, є стійкими і за своїми властивостями не відрізняються від макромолекул білка. Прикладом таких дисперсних систем можуть служити медичні бактерицидні

препарати протаргол і коларгол, що є золями металевого срібла, що захищені білками. Ці препарати набувають стійкості, яка зберігається навіть при повному видаленні дисперсійного середовища. Слід зазначити, що бактерицидна дія, яка властива важким металам, не екранізується білковою оболонкою.

Здатність захищати золі від коагуляції кількісно виражають захисним числом – число міліграмів сухої ВМС, що захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до золю 1 мл 10%-ного розчину NaCl.

Захисне число (S) обчислюють за такою формулою:

$$S = C_{зр} \cdot V_{зр},$$

Де, $C_{зр}$ – концентрація розчину захисної речовини, мг/мл; $V_{зр}$ – об'єм розчину захисної речовини, необхідного для запобігання коагуляції, мл.

Залежно від природи золю захисне число називають «золотим», якщо воно відноситься до золю золота, «срібним» – для золю срібла, «залізним» – для золю $Fe(OH)_3$ і т. под. Очевидно, що чим більша величина захисного числа, тим слабша захисна дія даного ВМС. Найбільш сильною захисною дією мають білки: желатину, казеїнат натрію (захисні числа 0,01 – 0,1), а більш слабким – крохмаль, декстрин, сапоніни (захисні числа 20 – 45).

Такі біологічні рідини, як кров, плазма, лімфа, спинно-мозкова рідина являють собою системи, в яких деякі речовини, що входять до них, знаходяться в колоїдному стані, наприклад, фосфати, урати, оксалати, карбонати, холестерин, ліпіди. У крові кристали малорозчинних сполук не випадають в осад тому, що захищені від коагуляції білками. Згідно з однією з теорій, з віком захисна функція білків знижується, і виникають різні захворювання, наприклад атеросклероз, кальциноз, подагра, утворення каменів у нирках, печінки і т. под.

8.2. Грубодисперсні системи

Мікрогетерогенні системи

Грубодисперсні системи, в яких розмір частинок перебільшує 10^{-4} - 10^{-5} м. Дисперсні системи меншої дисперсності, ніж золі, відносять до розряду мікрогетерогенних систем (МГС). Розмір частинок у таких системах від 10^{-7} до 10^{-4} м.

Ця група дисперсних систем характеризується певними ознаками: частинки дисперсної фази осідають (або спливають) у полі гравітаційних сил, не проходять крізь паперові фільтри; їх можна роздивитися у звичайному мікроскопі. До них належать аерозолі, суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

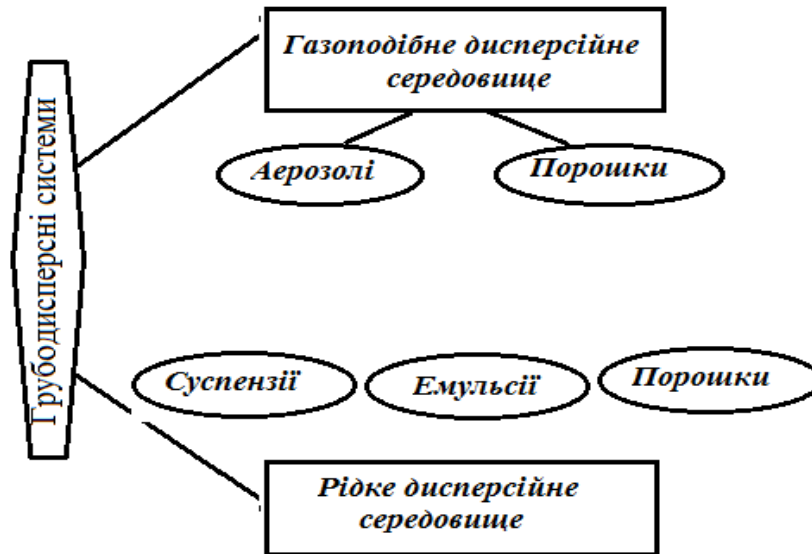


Рис. 53. Група дисперсних систем

До них відносять *суспензії, емульсії і піни*, значення яких в медицині і фармації достатньо велике. Вони входять в обов'язковий асортимент ліків, які випускаються як за заводською технологією, так і методами аптечної технології. Наприклад, до лікарських форм відносяться різні емульсії альбіхолова та нафталанова, масляні емульсії, емульсії для внутрішнього застосування; суспензії – лініменти синтоміциновий, стрептоцидовий, новоцилін; суспензії ліофільних набрякаючих речовин (танальбін) і ліофобних речовин (камфари, фенілсаліцилату, ментолу, сірки), пінні препарати проти запалення шкірних покривів, опіків, як кровоспинні засоби.

Дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем

Аерозолі – це дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем і рідкою (тумани) або твердою (пил, дим) дисперсною фазою.

Аерозолі охоплюють великий діапазон дисперсності – від 10^{-2} до 10^{-6} см, тобто вони можуть існувати як у вигляді мікрогетерогенних та грубодисперсних, так і у вигляді ультрамікрогетерогенних систем. Найчастіше це все ж таки мікрогетерогенні системи.

Аерозолі характеризуються високою седиментаційною та агрегативною нестійкістю. Це зумовлено малою щільністю газового середовища та слабкою взаємодією його з дисперсною фазою. В аерозолях не можуть виникнути термодинамічні фактори стійкості, так як газове дисперсійне середовище не в змозі створити поверхневий шар, що знижує поверхневий натяг, або утворити електричний подвійний шар. Частинки аерозолів можуть

адсорбувати деяку кількість йонів із газового середовища, при цьому набувають випадкового електричного заряду, причому нерідко частинки одного і того ж золю виявляються зарядженими протилежно.

Аерозолі з рідкою дисперсною фазою називаються *туманом*, а з твердою дисперсною фазою – *димом* (розмір часток 10^{-7} – 10^{-6} м) або *пилом* (10^{-6} – 10^{-4} м).

Аерозолі, як й інші види дисперсних систем, можна одержати методами *диспергації* та *конденсації*. Відповідно розрізняють диспергаційні та конденсаційні аерозолі. *Конденсаційний спосіб* утворення аерозольних частинок може здійснюватися двома шляхами: *гомогенною або гетерогенною конденсацією*.

В основі гомогенної конденсації лежить утворення твердих або рідких частинок однакових молекул. У процесі теплового руху за рахунок міжмолекулярних сил із кількох молекул можуть утворитися асоціати, так звані *кластери*. Кластерний стан речовини за фізико-хімічними параметрами відрізняється як від газоподібного стану, так і від конденсованого. Його можна розглядати як перехідну стадію при гомогенній конденсації з утворенням аерозолів у вигляді хмар та туманів.

В основі *гетерогенної конденсації* аерозольних частинок лежить міжмолекулярна взаємодія молекул газу або рідини з поверхнею твердих, що вже існують або рідких мікрочастинок. Така мікрочастка грає роль ядра, на поверхні якого адсорбуються молекули газу (пари). У результаті гетерогенної конденсації зазвичай утворюються аерозольні частинки, складніші за хімічним складом, ніж при гомогенній конденсації. Прикладом може бути утворення токсичного смогу з молекул SO_2 , парів води (туману) і дрібних частинок незгорілого вуглецю або оксидів металів (диму).

Внаслідок відсутності стабілізуючих факторів у газовому середовищі та більш інтенсивного броунівського руху коагуляція частинок в аерозолях настає швидше, ніж у золях з рідким дисперсійним середовищем. Збільшення вологості середовища в аерозолях сприяє їх коагуляції: плівки рідини, які утворюються на частинках, стягують частинки, що зіткнулися, тобто відбувається їх агрегація. У результаті коагуляції частинки аерозолів збільшуються, стають масивнішими і швидко осідають під дією сили тяжіння.

Аерозольні частинки набувають електричного заряду або в процесі свого утворення, або знаходячись у зваженому стані. Електризація аерозолів у процесі одержання надає їм стійкості, тому що взаємне відштовхування однойменно заряджених частинок запобігає коагуляції. Аерозолі, частинки яких мають однаковий за знаком заряд, називають *уніполярними*. Уніполярно заряджені

аерозолі застосовуються у медицині, сільському господарстві, промисловості.

Широкого застосування аерозолі знайшли у сучасній медицині – для інгаляції при лікуванні захворювань верхніх дихальних шляхів, нанесення лікарських засобів на уражені при опіках ділянки шкіри й т. под. Все більшого поширення набувають аерозольні препарати у побутовій хімії, парфумерії, косметичі.

Атмосфера Землі являє собою величезну аеродисперсну систему.

Однак, більшість аерозолів є токсичними. Шкідлива дія аерозолів визначається *гранично-допустимою концентрацією* (ГДК). Значення встановлюється на основі дії найбільш небезпечного фактору.

Аерозолі у вигляді диму й пилу супроводжують практично кожне виробництво. При цьому пил попадає в організм людини через дихальні шляхи та накопичується у легенях і може розвинути ураження легеневої тканини та дихальних шляхів – пневмоконіозом, що по-грецьки означає запилення легень (pneumon - легень, copia - пил).

Біологічні аерозолі, що містять пилок або спори рослин, можуть викликати алергічні захворювання.

Порошки – вільнодисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем та твердою дисперсною фазою, що складається з частинок розміром 10^{-8} – 10^{-4} м. Це сипучі матеріали, які належать до грубодисперсних систем, їх ще можна розглядати як осад аерозолів чи систем, одержаних диспергуванням. Сипучі матеріали можна перевести в аерозольний стан під дією повітряного потоку над поверхнею сипучого матеріалу.

Розміри частинок порошоків змінюються у широкому діапазоні, у залежності від розмірів частинок порошкам мають різні назви: при діаметрі частинок 0,02 – 0,1 мкм – *пісок*; 0,2 – 1 мкм – *пил*; менше 2 мкм – *пудра*. Для фармацевтичних порошоків найбільш тонкий помел відповідає розмірам частинок 10-20 мкм.

Характерними властивостями порошоків є сипучість та злежуваність.

Порошки можна розглядати як осаджені аерозолі з твердими частинками. Однак частинки в них можуть бути більшими і досягати в діаметрі до 1-2 мм. Порошки як правило полідисперсні системи. Залежно від властивостей матеріалу, призначення порошки одержують різними способами: фізико-механічними (дроблення) та фізико-хімічними (окиснення, відновлення, електроліз).

Грубодисперсні системи з рідинним дисперсійним середовищем

Суспензії – мікрогетерогенні дисперсні системи, в яких дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсна фаза являє собою тверді частинки з розміром $10^{-6} - 10^{-4}$ м.

Суспензії мають деякі загальні властивості з порошками – вони подібні за дисперсністю. Якщо порошок перемішати в рідині, то одержимо суспензію, при висушуванні якої знову отримуємо порошок.

Суспензії класифікують за певними ознаками:

1. За природою дисперсійного середовища: органосуспензії (дисперсійне середовище – органічна рідина) та водні суспензії.

2. За розмірами частинок дисперсної фази: грубі суспензії ($d > 10^{-2}$ см), тонкі суспензії ($5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см), каламуті ($1 \cdot 10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см).

3. По концентрації частинок дисперсної фази: розведені суспензії (суспензії) та концентровані суспензії (пасту).

Найбільш грубодисперсні системи називають *зависами*. Наприклад, завись формених елементів у плазмі крові.

Суспензії відбивають видиме світло: при прямому освітленні вони каламутні, тоді як колоїдні розчини при прямому освітленні прозорі.

Суспензії є седиментаційно нестійкими системами внаслідок відносно великих розмірів частинок, які осідають або спливають залежно від співвідношення щільності дисперсійного середовища та дисперсної фази. У той самий час питома поверхня розділу фаз, отже, і вільна поверхнева енергія в суспензіях значно менше, ніж у золях (при однаковій масовій концентрації дисперсної фази обох системах). Агрегативна стійкість суспензій забезпечується, як і у колоїдних розчинів, тиском, що розклинає, в тонких шарах рідини між частинками.

Стабілізацію суспензій можна проводити полімерами. При цьому підвищується як агрегативна стійкість, так й уповільнюється седиментація, оскільки підвищується в'язкість дисперсійного середовища.

Пасту – це висококонцентровані структуровані зв'язанодисперсні суспензії.

За своєю структурою пасту являють собою просторову сітку, утворену частинками дисперсної фази (25-65%), у петлях якої знаходиться дисперсійне середовище. Всі частки системи поводяться, як один величезний агрегат.

Порушення структури відбувається при дії зовнішніх сил, що дозволяє надавати тілу бажану форму, яка залишається і після припинення дії деформуючої сили.

Завдяки великому вмісту порошкоподібних речовин пасти мають виражені підсушуючі та адсорбуючі властивості. Їх найчастіше застосовують для лікування мокнучих ранових поверхонь, мозолів, але існують і пасти для прийому внутрішньо. Місцево пасти діють більш довго, ніж мазі.

Емульсії – мікрогетерогенні системи з рідин, що не змішуються і які складаються з дрібних крапельок однієї рідини, розмірами 10^{-6} – 10^{-4} м (дисперсна фаза), розподілених в об'ємі іншої рідини (дисперсійного середовища).

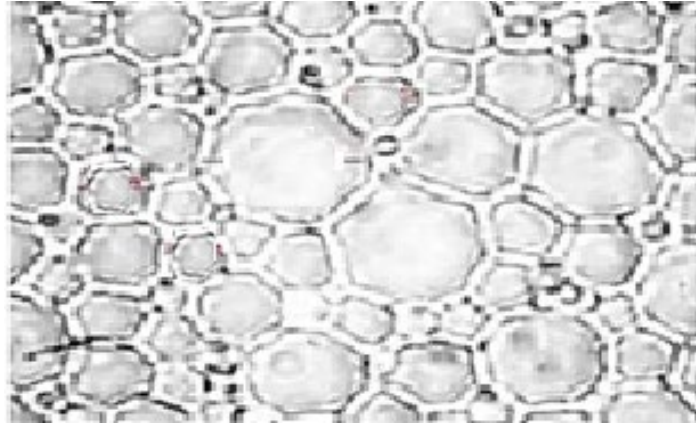


Рис. 54. Мікрофотографія емульсії

Емульсії утворюються з двох рідин, які не змішуються, сильно різняться за полярністю. Практично завжди однією з рідин є вода (полярна рідина), а іншою – неполярна рідина, яку зазвичай називають маслом. Це можуть бути рослинні чи нафтові олії та інші неполярні рідині органічні речовини (бензен, хлороформ і под.).

Емульсії класифікують за наступними ознаками:

1. За природою (полярністю) рідин, які утворюють емульсію:

– емульсія I типу *M/B* («масло у воді»), у яких дисперсна фаза – неполярна рідина (олії, гас), а дисперсійне середовище – вода або інші полярні рідини. За зовнішнім виглядом нагадують молоко;

– емульсія II типу *B/M* («вода у маслі»), у яких дисперсна фаза – крапельки полярної рідини, що розподілені у неполярному середовищі. За зовнішнім виглядом нагадують вершкове масло.

2. В залежності від вмісту в емульсіях дисперсної фази вони поділяються на *розбавленні* ($w < 1\%$), *концентровані* ($1\% < w < 74\%$) та *висококонцентровані* або *желатиновані* ($w > 74\%$), де w – об'ємна частка дисперсної фази в емульсії.

У концентрованих емульсіях крапельки дисперсної фази сильно деформовані. З кульок вони перетворюються на багатогранники, останні можуть бути щільніше упаковані. Тому висококонцентровані емульсії можуть містити дисперсної фази до 99%. Дисперсійне середовище у таких емульсіях перетворюється на

тонкі плівки, що розділяють дисперсну фазу на багатогранники. До таких емульсій відносять вершкове масло, маргарин, майонез, густі креми.

Збільшення вмісту дисперсної фази призводить до збільшення поверхні поділу фаз і різкого зростання поверхневої енергії.

Емульсії є *седиментаційно нестійкими* системами. Якщо дисперсна фаза та дисперсійне середовище різняться за густиною, то можлива седиментація (або спливання на поверхню) крапель дисперсної фази, тобто відбувається порушення однорідності концентрації. *Агрегативна нестійкість* емульсій проявляється у самовільному злитті крапельок у дисперсній фазі – *коалесценції*. Цей процес може привести до руйнування емульсій та розділенню її на два рідких шари.

Такі емульсії можуть бути агрегативно стійкими лише у присутності стабілізаторів, який називається *емульгатором*.

Дія емульгаторів обумовлена їх здатністю накопичуватися на межі двох рідких фаз, зменшуючи міжфазний (поверхневий) натяг, і створювати навколо крапель захисний шар, який і перешкоджає коагуляції.

Основні типи емульгаторів:

- мила та милоподібні ПАР;
- розчинні високомолекулярні сполуки;
- високодисперсні тверді тіла.

Хорошими емульгаторами є поверхнево-активні речовини та деякі високомолекулярні сполуки, дифільні молекули яких, адсорбуючись на межі розділу масло/вода та орієнтуючись згідно своєї дифільності знижують міжфазний натяг. При цьому навколо дрібних крапель дисперсної фази утворюється міцний шар з молекул емульгатора, який збільшує спорідненість дисперсної фази до дисперсійного середовища, тобто ліофілізує емульсію. Як емульгатори можливе також використання тонкоподрібнених до дрібного порошку нерозчинних мінералів: глини, гіпсу, сажі, оксидів та сульфідів деяких металів.

У житті людини емульсії посідають особливе місце. З першого дня свого існування людина одержує жири, що є необхідною складовою харчування, у вигляді емульсії – молока матері. Жири нерозчинні у водному середовищі, яке становить основу життєдіяльності організму, тому добре засвоюються тільки в емульгованому стані – молоко, сметана, вершки, вершкове масло. Всі інші жири, що споживаються з їжею (олія, тваринні жири), засвоюються тільки після переведення їх в емульгований стан.

Процес перетворення грубих дисперсій жирів, що утворилися при пережовуванні їжі, у високодисперсні емульсії відбувається в

дванадцятипалій кишці. Крім жовчі, що є емульгатором харчових жирів, у дванадцятипалу кишку виділяється секрет підшлункової залози та кишковий сік, що містять велику кількість гідрокарбонату натрію. При взаємодії його з кислотою харчовою кашкою, що надходить зі шлунку (рН шлункового соку 0,9-1,1), виділяється вуглекислий газ, який і перемішує та диспергує цю кашку. Внаслідок цього починається емульгування жирів. Солі жовчних кислот адсорбуються на поверхні крапель жиру, стабілізуючи утворену високодисперсну жирову емульсію. При емульгуванні різко збільшується поверхня жирів, а це полегшує взаємодію їх з ферментами та прискорює гідроліз та всмоктування.

Для введення ліків через рот застосовують емульсії I типу, а при введенні лікарських препаратів через шкіру – емульсії II типу, оскільки шкіра непроникна для води та розчинених у ній речовин.

Речовини, що досить добре розчиняються у воді і утворюють поряд з істинними розчинами ще й колоїдні розчини називаються **напівколоїдами**, тобто це розчини змішаного характеру, у яких речовина дисперсної фази в тому самому розчиннику може перебувати в динамічній рівновазі як у формі молекул та йонів, так і колоїдних частинок.

8.3. Розчини напівколоїдів

Напівколоїдними системами називаються розчини, в яких одна і та сама речовина може одночасно знаходитись як у вигляді молекул, йонів, так і у вигляді колоїдних частинок.

Тобто, напівколоїди це багатокомпонентні системи, у яких речовина дисперсної фази знаходиться у динамічній рівновазі:

молекулярний розчин ↔ колоїдна система

Залежно від умов (зміна концентрації, температури, введення електролітів) рівновага зміщується у той чи інший бік

Це такі системи, що при одних умовах є справжніми розчинами, а при інших (при зміні концентрації дисперсної фази) стають золями (у колоїдному стані). У цьому випадку речовина (дисперсна фаза) одночасно складається з молекул, йонів і різних агрегатів у вигляді міцел різної дисперсності. Міцели утворюються у результаті асоціації молекул розчиненої речовини. При цьому підвищується концентрація розчиненої речовини, що сприяє збільшенню колоїдної фракції. З підвищенням температури, навпаки, більш важким стає міцелоутворення, оскільки послабляються міжмолекулярні зв'язки, і підсилюється молекулярно-кінетичний рух. До таких розчинів, що застосовується в медичній практиці, відносяться розчини мил, детергентів (ПАР з високою поверхневою

активністю, які зазвичай використовуються як мийні засоби). танідів (дубильні речовини). Внаслідок різко вираженої поверхневої активності напівколоїди легко адсорбуються на неполярних поверхнях та гідролізують їх.

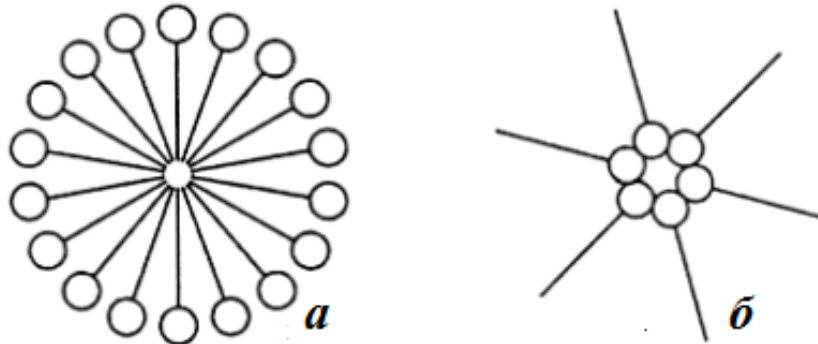


Рис. 55. Схематичне зображення міцели ПАР у воді (а) та у неполярному середовищі (б)

Мило – це солі вищих жирних кислот. Наприклад, в 1%-му розчині натрій стеарату ($C_{17}H_{35}COONa$) поряд з окремими молекулами вже є і міцели, зазвичай шароподібної форми. У водному середовищі молекули мила орієнтуються вуглеводневими радикалами всередину, тобто утворюється міцела.

Гідрофільна полярна група ($-COONa$), взаємодіє з водою, отже орієнтована до розчинника. При більш високих концентраціях утворюються пластинчасті міцели, які складаються з двох шарів молекул. Якщо розчин приблизно 7-8%-й, то утворюються суцільні міцелярні шари, розчин загусає.

Найважливішою характеристикою колоїдних ПАР є *критична концентрація міцелоутворення (ККМ)* – це мінімальна молярна концентрація ПАР, за якої можна експериментально виявити колоїдно-дисперсну фазу. Значення ККМ залежить від різних факторів: будови та довжини вуглеводневого ланцюга, характеру полярної групи, температури та наявності домішок (особливо електролітів). Встановлено, що із зростанням довжини вуглеводневого радикалу ККМ зменшується. Аналогічно впливає і зниження температури. Додавання електролітів призводить до зменшення ККМ йоногенного ПАР, але не істотно впливає на ККМ нейоногенного ПАР.

Міцели в розчинах мила можуть існувати довго. Але у напівколоїдах при розведенні їх відбувається розпад міцел на молекули, тоді як розведення агрегативно стійкого колоїду тільки зменшує кількість міцел в одиниці об'єму.

Тобто, водні розчини мила лужних металів – ліофільні, термодинамічно стійкі і є добрими стабілізаторами майже для всіх дисперсних систем.

Питання для самоконтролю:

1. Стійкість дисперсних систем. Які фактори стійкості Ви знаєте? Охарактеризуйте їх.
2. У чому суть коагулюючої дії електролітів? Правило Шульце-Гарді. Взаємна коагуляція. Колоїдний захист.
3. Аерозолі. Класифікація аерозолей, методи одержання та властивості. Застосування. Токсична дія деяких аерозолей. Порошки.
4. Суспензії – методи одержання, властивості. Пасты, медичне значення.
5. Емульсії, класифікація, одержання властивості. Застосування, біологічне значення емульгування.
6. Напівколоїдні мила, детергенти. Міцелоутворення у розчинах напівколоїдів.

Тема 9. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ БІОПОЛІМЕРІВ

Полімери або високомолекулярні сполуки (ВМС) – це великі молекули (макромолекули), що складаються з повторюваних структурних одиниць (мономерів). Мономери зазвичай з'єднані ковалентними хімічними зв'язками. Під терміном «полімер» розуміють великий клас сполук, який включає як природні, так і синтетичні матеріали з широким спектром властивостей.

Завдяки надзвичайному діапазону властивостей полімерних матеріалів вони відіграють важливу роль у повсякденному житті. Ця роль варіюється від знайомих синтетичних пластмас і еластомерів до природних біополімерів, таких як нуклеїнові кислоти (НК) та білки, які входять до складу живих організмів.

Природні полімерні матеріали, такі як шелак, бурштин і натуральний каучук, використовувалися протягом століть. Існує ряд інших природних полімерів, таких як целюлоза, що є основною складовою деревини та паперу. Список синтетичних полімерів включає синтетичний каучук, неопрен, нейлон, полістирол, поліетилен, поліпропілен, поліакрилонітрил, силікон та багато інших. Найчастіше полімер, що використовується для виготовлення пластмас, складається в основному з атомів Карбону. Простим прикладом є поліетилен, мономером якого є етилен. Кисень також зазвичай присутній в полімерах, таких як поліетиленгліколь, полісахариди (у глікозидних зв'язках) і НК (у фосфодіестерних зв'язках). Полімери вивчаються в галузях хімії полімерів, фізики полімерів і полімерології.

До утворення високомолекулярних сполук приводять два процеси: реакції полімеризації та реакції поліконденсації.

Полімеризація – це процес об'єднання багатьох мономерів ковалентним зв'язком у ланцюг або сітку. *Поліконденсація* – процес утворення полімерів, які містять одну або декілька функціональних груп, що супроводжується виділенням при взаємодії цих груп, низькомолекулярних речовин. У цьому випадку склад елементарного ланцюга полімеру відрізняється від складу реагентів.

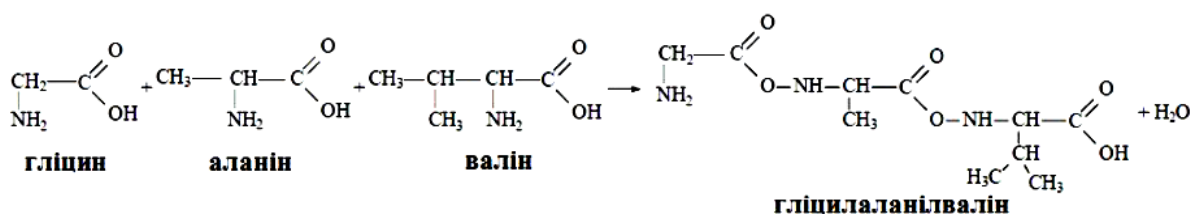
Надалі розглянемо характеристику основних біополімерів.

Біополімери – це полімери, які виробляються живими організмами. Існують три основні класи біополімерів на основі різних мономерних одиниць і структури біополімеру, що утворюється: *полінуклеотиди*, які являють собою довгі полімери, що складаються з 13 або більше нуклеотидних мономерів; *поліпептиди*, які є короткими полімерами амінокислот; *полісахариди*, які часто є зв'язаними лінійно полімерними вуглеводними структурами.

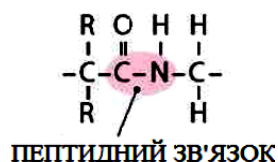
Біополімери часто мають чітко визначену структуру, хоча це не є визначальною характеристикою (приклад: лігноцелюлоза). Багато біополімерів спонтанно складаються в характерні компактні форми (наприклад, «згортання білків», а також вторинну структуру та третинну структуру), які визначають їх біологічні функції та головним чином залежать від їх первинної структури. На противагу біополімерам більшість **синтетичних полімерів** мають набагато простіші та більш випадкові структури.

Білки

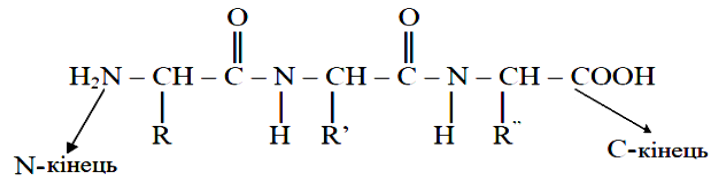
За хімічною будовою білки – це біополімери, які складаються із залишків α-амінокислот, з'єднаних між собою пептидними зв'язками. Структури, які складаються з великої кількості амінокислотних залишків, належать до поліпептидів. Схема утворення пептидного зв'язку:



Пептидний зв'язок – виникає внаслідок взаємодії α-карбокських та α-аміногруп амінокислот:



Пептидний зв'язок є міцним, піддається гідролізу тільки при тривалому кип'ятінні в кислому або лужному середовищі. Пептидний зв'язок має характеристики частково подвійного зв'язку, тому він коротший, ніж інші зв'язки пептидного каркасу, через що є менш рухливим. З одного кінця пептидного ланцюга, на якому знаходиться амінокислота з вільною аміногрупою -NH₂ називається N-кінець, з іншого, на якому знаходиться амінокислота, що має вільну карбоксільну групу -COOH називають C-кінцем. Пептидні та білкові молекули записують, починаючи з N-кінця. Пептидні зв'язки зазвичай знаходяться у трансконфігурації, тобто α-карбоніві атоми розташовуються по різні боки від пептидного зв'язку. У результаті бокові радикали амінокислот розміщуються на найвіддаленішій відстані один від одного у просторі:



Умовно прийнято, що пептиди, які містять від 2 до 20 амінокислотних залишків, належать до олігопептидів; ті, що мають в молекулі від 20 до 50 амінокислотних залишків – до поліпептидів. Пептидні ланцюги, які об'єднують понад 50 амінокислот і мають молекулярну масу більшу за 6000, належать до білків. На рис. 56 узагальнена схема структурної організації білків.

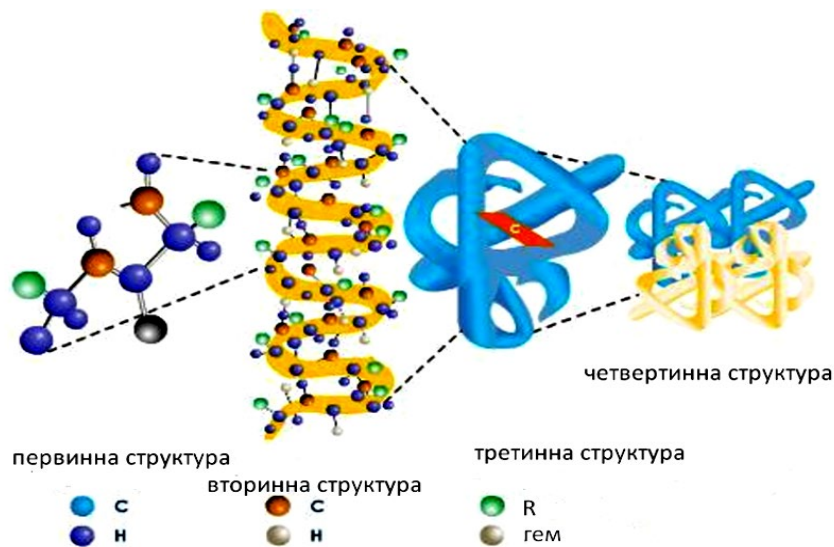


Рис. 56. Структурна організація білків

Існує два типи білків третинної структури: *глобулярні* і *фібрилярні* (волокнисті). Ці два типи відрізняються своєю формою і розчинністю.

Глобулярні білки також відомі як сферопротеїни і зазвичай мають приблизно круглу форму. Глобулярні білки виконують багато різних функцій, таких як ферменти, клітинні месенджери та молекулярні транспортери. Для виконання цих функцій потрібно, щоб білки були розчинні у водному клітинному середовищі. Вони також чутливі і до змін навколишнього середовища, таких як рН і температура. Гемоглобін, імуноглобулін і протеїнкіназа А є прикладами глобулярних білків.

Глобулярні білки, як правило, мають більш компактну і округлу форму. На відміну від фіброзних білків, які відіграють переважно структурну функцію, форму глобулярних білків мають ферменти, каталізатори біохімічних реакцій, що відбуваються в організмі в м'яких умовах і з великою специфічністю, цю роль виконують різні

естерази; білки, які приймають участь в регулювання біологічних процесів, таку функцію виконують гормони, наприклад інсулін тощо; білки, які транспортують інші молекули через мембрани та інші. Структурні білки, наприклад, актин і тубулін, які є глобулярними і розчинними як мономерами, але полімеризуються, утворюючи довгі жорсткі волокна. Глобулярні білки є сферичними білками і є одним із поширених типів білків. Глобулярні білки є водорозчинними (утворюючи колоїди у воді), на відміну від фібрилярних білків.

Отже, глобулярні білки зазвичай добре розчинні у водних розчинах. Різноманітність білкових структур відображає різноманітність функцій, які виконують глобулярні білки: зв'язування, каталіз, регуляція, транспорт, імунітет, клітинна передача сигналів тощо.

Фібрилярні білки є або довгими та вузькими білками, або збираються для утворення довгих і тонких структур. Вони можуть містити повторювані одиниці і зазвичай складаються з альфа-спіралей або бета-листів і, у рідкісних випадках, з поєднання обох. Амінокислоти в первинній структурі часто складаються з повторюваних амінокислотних послідовностей. Роль фібрилярних білків насамперед структурна. Багато з них розташовані в позаклітинному матриксі і присутні в сполучних тканинах, щоб надати міцність і рухливість суглобів. Зазвичай вони не розчиняються у воді; однак вони можуть бути розчинні в сильних кислотах або основах. Прикладами волокнистих білків є колаген, кератин, еластин, шовк і фібрин. Фібрилярні білки, як правило, складаються з довгих і вузьких ниток і виконують структурні функції.

Нуклеїнові кислоти

Нуклеїнові кислоти — це біополімери, макромолекули яких складаються з багаторазово повторюваних ланок — нуклеотидів, тому їх називають також полінуклеотидами. Нуклеїновими кислотами є дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) і рибонуклеїнова кислота (РНК). Ланцюжки нуклеїнових кислот складаються з постійно повторюваних ланок — нуклеотидів, специфічне повторення яких і зумовлює запис спадкової інформації. Нуклеотиди містять три складові: азотисту основу (піримідинову або пуринову); моносахариди (рибозу або 2-дезоксирибозу); залишок фосфатної кислоти. Азотисті основи включають пуринові основи аденін (А), гуанін (Г) і піримідинові основи цитозин (Ц), тимін (Т) і урацил (У). Пентозою в ДНК є дезоксирибоза, а в РНК — рибоза.

Вуглеводи

Біополімери, на основі вуглеводів, можуть бути лінійними або розгалуженими, як правило, з'єднані глікозидними зв'язками. Однак

точне розміщення зв'язку може змінюватися, і орієнтація зв'язуючих функціональних груп також важлива, що призводить до α - та β -глікозидних зв'язків з нумерацією, що визначає розташування зв'язуючих вуглеців у кільця. Крім того, багато вуглеводів можуть зазнавати різноманітних хімічних модифікацій, таких як амінування, і навіть можуть утворювати частини інших молекул, таких як глікопротеїни.

Полісахариди є важливим класом біологічних полімерів. Їх функції в живих організмах зазвичай пов'язані зі структурою або зберіганням. Крохмаль використовується як запасний полісахарид в рослинах, зустрічаючись у формі як амілози, так і розгалуженого амілопектину. У тварин замість цього використовується схожий за структурою, але більш щільно розгалужений глікоген. Властивості глікогену дозволяють йому швидше метаболізуватися, що підходить для активного життя тварин.

Целюлоза являє собою полімер β -D-глюкози, який, на відміну від крохмалю, орієнтований групами $-\text{CH}_2\text{OH}$, що чергуються над і під площиною молекули целюлози, утворюючи довгі нерозгалужені ланцюги. Відсутність бічних ланцюгів дозволяє молекулам целюлози лежати близько один до одного і утворювати жорсткі структури. Целюлоза є основним структурним матеріалом рослин. Деревина в основному складається з целюлози, а бавовна – майже чиста целюлоза. Целюлоза може бути гідролізована до складових одиниць глюкози мікроорганізмами, які населяють травний тракт термітів і жуйних тварин.

Розглянемо основні фізико-хімічні властивості біополімерів. До них відносяться: розчинність, ізоелектрична точка, осадження.

Однією із важливих властивостей полімерів – є розчинність. Здатність полімерів утворювати розчини. Розчини високомолекулярних сполук – це однорідні, термодинамічно стійкі системи, які утворюються самочинно без необхідності додавати третій компонент – стабілізатор. Високомолекулярні сполуки утворюють розчини з властивостями як колоїдних, так й істинних розчинів.

Властивості розчинів ВМС, характерні для колоїдних розчинів:

- різновид теплового руху, схожого на броунівський;
- розмір частинок (молекул ВМС) відповідає розміру колоїдних частинок ($10^{-7} - 10^{-9}$ м);
- характерне явище розсіювання світла (розмитий конус Тиндаля);
- здатність до згортання;
- здатність до повільної дифузії;

– макромолекули не проходять через оболонки тварин і рослин, тобто не проходять діаліз;

– малий осмотичний тиск; повільне протікання всіх видів фізико-хімічних процеси;

– підвищена властивість до утворення різноманітних молекулярних комплексів.

Властивості розчинів ВМС, подібні для істинних розчинів:

– однорідність;

– термодинамічна стабільність;

– самочинне утворення (розчиняються в певних рідинах, не потребуючи стабілізаторів);

– оборотність коагуляції.

Отже, розчини ВМС мають свої специфічні властивості. Через велику молекулярну масу розчини полімерів нелеткі і не піддаються перегонці. Їхні молекули під впливом різних факторів відносно легко розщеплюються, що призводить до зміни властивостей полімеру:

– вони утворюють розчини через стадію набрякання і формують справжні розчини, що дозволило віднести ліофільні колоїди до справжніх розчинів на даний момент;

– ВМС розчини мають високу в'язкість і здатні легко утворювати гелі;

– в розчинах полімерів здійснюються оборотні процеси зі зміною температури, тиску і концентрації;

– високий ступінь стійкості розчинів без введення стабілізатора.

Здатність більшості біополімерів розчинятися і стабільність розчинів пов'язані з наявністю в їх структурі великої кількості ліофільних груп (гідрофільність обумовлена їх спорідненістю до води). Наприклад, дисоціюючі йоногенні групи: -COOH, -COONa, -NH₃OH, -NH₃Cl або полярними групами:



Полярні групи притягують молекули води, які утворюють гідратну оболонку навколо макромолекули.

Слід розрізняти два основних процеси взаємодії полімеру з розчинником: набрякання і заповнення пор. *Набрякання* – процес проникнення молекул розчинника в полімерну структуру, що супроводжується збільшенням об'єму зразка полімера. Набрякання відбувається в дві стадії. *Обмежене набрякання* – це набрякання, при якому полімер поглинає певну кількість розчинника і не переходить у стадію розчинення (желатин, агар-агар і каучук).

Необмежене набрякання відбувається в дві стадії: спочатку полімер поглинає рідину, а потім утворює з нею гомогенну систему (характерне для альбумінів, пектинів, крохмалю, желатини в гарячій воді).

По-перше, набрякання відбувається, коли розчинник взаємодіє із заплутаними полімерними ланцюгами, спочатку в твердому стані, і поступово і поступово сольватує ланцюги. Якщо розчинник дуже сумісний з полімером, то буде мати місце значне розширення полімерних ланок, і з часом лінійні полімери повністю розчиняться та мігрують один від одного. Однак, якщо полімер зшитий, полімерна матриця розшириться до термодинамічної рівноваги, утворюючи ізотропно-сольватований полімерний гель. Цей процес є справжнім набряканням і може бути вимірний як збільшення об'єму відомої маси сухого полімеру, якщо збільшення об'єму є достатньо великим, наприклад, 10%. Зазвичай це можна зробити за допомогою невеликого мірного циліндра для реєстрації збільшення об'єму попередньо зваженого зразка. Другим явищем, яке може виникнути при контакті полімеру з розчинником, є заповнення пор, коли речовина має пористість у сухому стані. Це може відбуватися зі зміною об'єму або без нього в залежності від ступеня взаємодії між розчинником і речовиною і її природою, зокрема ступеня її зшивання. Сильно зшиті пористі полімери можуть практично не набрякати, але вбирати значні рівні розчинника в доступний об'єм. Одним із прикладів поглинання, який ми можемо знайти в природі, є поглинання води гідрофільними колоїдами. Прикладами рослинної сировини, яка демонструє цей процес, є сухе насіння до проростання. Різні види органічних речовин мають різну вбираючу здатність. Білки мають дуже високу цю здатність, менше крохмаль і найменше целюлоза.

Фактори, що впливають на набрякання:

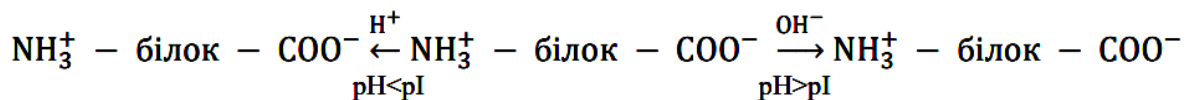
- рН середовища;
- температура;
- наявність електролітів.

З підвищенням температури набрякання збільшується, зростає дифузія, що посилює розрихлення структури. Найменше набрякання відбувається в ізоелектричній точці, що обумовлено мінімальною сольватацією йоногенних груп. Максимальне набрякання спостерігається у присутності аніонів SCN^- та I^- , які практично не підлягають гідратації. У присутності аніонів SO_4^{2-} та ClO_4^- , що сильно гідратуються, набрякання білків майже відсутнє. Роль набрякання в роботі організму достатньо важлива: різноматні тканини організму поглинають велику кількість води, від чого залежить їх тургор. Набрякання має важливе значення в процесах

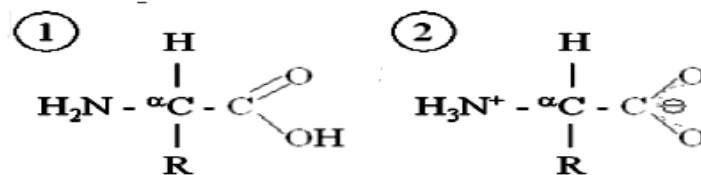
старіння. Зневоднення тканин призводить до їх ущільнення, що впливає на проникність мембран і метаболізм клітин. Зниження проникності клітинних оболонок може порушити обмін речовин між клітиною та оточуючим середовищем.

9.1. Ізоелектрична точка (pI) білків

Відомо, що білки складаються з залишків альфа-амінокислот. Амінокислоти є амфотерними електролітами (амфолітами), оскільки вони містять основну амінну функціональну групу та кислотну карбоксильну функціональну групу. Ізоелектрична точка (pI) – це значення рН, при якому молекула несе чистий електричний заряд, рівний нулю. Це значення рН відоме як ізоелектрична точка, або pI. pI іноді скорочують до IET:



При значеннях рН < IET у розчині переважає катіонна форма, вище IET – аніонна форма. Більшість природних білків, які знаходяться в *in vivo*, мають негативний заряд. Усі амінокислоти мають різні ізоелектричні точки.



Йони, що утворюються в ізоелектричній точці, мають як позитивні, так і негативні заряди і відомі як цвіттер-йон, що походить від німецького слова Zwitter, що означає «гермафродит». Цвіттер-йони мають мінімальну розчинність у своїй ізоелектричній точці, і амінокислоту можна виділити, осадивши її з води шляхом регулювання рН до її конкретної ізоелектричної точки. Заряд молекули залежить від рН навколишнього середовища і може стати більш позитивно або негативно зарядженим через втрату або збільшення протонів (H⁺). Значення pI може впливати на розчинність молекули при даному рН. Такі молекули мають мінімальну розчинність у воді або розчинах солей при рН, що відповідає їх pI, і часто випадають в осад із розчину. Амінокислоти, що входять до складу білків, можуть бути позитивними, негативними, нейтральними або полярними за своєю природою, і разом вони надають білку його загальний заряд. Амінокислоти мають різні ізоелектричні точки (табл. 9.1.1). Зауважимо, що жодна з амінокислот не має pI, що дорівнює нормальному рН плазми крові.

Значення рKa та pI протеїногенних амінокислот

Амінокислота	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pI
Гліцин	2,34	9,60	–	5,97
Аланін	2,34	9,69	–	6,00
Валін	2,32	9,62	–	5,96
Лейцин	2,36	9,60	–	5,98
Ізолейцин	2,36	9,60	–	6,02
Метіонін	2,28	9,21	–	5,74
Пролін	1,99	10,60	–	6,30
Фенілаланін	1,83	9,13	–	5,48
Триптофан	2,83	9,39	–	5,89
Аспарагін	2,02	8,80	–	5,41
глутамін	2,17	9,13	–	5,65
Серин	2,21	9,15	–	5,68
Треонін	2,09	9,10	–	5,60
Тирозин	2,20	9,11	–	5,66
Цистеїн	1,96	8,18	–	5,07
Аспарагінова кислота	1,88	9,60	3,65	2,77
Глутамінова кислота	2,19	9,67	4,25	3,22
Лізін	2,18	8,95	10,53	9,74
Аргінін	2,17	9,04	12,48	10,76
Гістидин	1,82	9,17	6,00	7,59

Якщо рН нижче свого значення pI, білки несуть позитивний заряд (катіонні види). Якщо рН вище їх pI, вони несуть негативний заряд (аніонні види). Значення pI білка інформує про його амінокислотний склад. Для білка з багатьма основними амінокислотами (лізін, аргінін, гістидин) pI буде високим. Наприклад, значення ізоелектричної точки для білків гістонів людини коливаються від 8,90 до 10,25, оскільки гістони містять багато позитивно заряджених амінокислотних залишків лізину та аргініну. Позитивні заряди дозволяють їм зв'язувати негативно заряджену ДНК за допомогою електростатичних взаємодій. Багато факторів білкової транскрипції також мають високі значення pI. Наприклад, білок-активатор катаболіту (він же білок рецептора цАМФ) має значення pI 9,2. Завдяки цьому він має чистий позитивний заряд при фізіологічному рН і, отже, здатний зв'язувати ДНК

Визначальним фактором розчинності білка є значення рН середовища. Ступінь розчинності білка в його розчині у воді є результатом електростатичної та гідрофобної взаємодії між білковими молекулами. Розчинність збільшується, якщо сили електростатичного відштовхування між молекулами сильніші за

гідрофобні взаємодії. Білок має мінімальну розчинність, максимальне осадження, мінімальне набрякання та відсутність рухливості при електрофорезі при його значенні pI .

Ви можете легко спостерігати зниження розчинності білка при його значенні pI в молоці, що скисає. Казеїн є переважаючим (до 80%) білком в молоці. Ізоелектрична точка казеїну дорівнює 4,6. У молоці, яке має pH приблизно 6,6, молекули казеїну мають негативний заряд і стабільні в розчині. Коли молоко ферментується до згустку, молочнокислі бактерії виробляють молочну кислоту як основний метаболічний кінцевий продукт катаболізму лактози. Виробництво молочної кислоти знижує pH молока. У певний момент значення pH стає рівним pI казеїну. При цьому pH молоко поділяється на сироватку і сир. Очищений казеїн нерозчинний у воді. Осадження казеїну кислотою під час виробництва сиру також є ізоелектричним осадженням. У ньому знежирене молоко підкислюють при перемішуванні хлоридною кислотою (переважно), молочною або сульфатною кислотою, поки не буде досягнуто pI казеїну (4.6).

Для його визначення ізоелектричної точки білка використовуються наступні методи:

1. За електрофоретичною рухливістю. Під час електрофорезу білок зі значенням pH , що дорівнює ізоелектричній точці, не рухається в електричному полі.

2. За ступенем коагуляції (висолювання). Найбільша каламутність розчину спостерігається в ізоелектричній точці і випадає білковий осад.

3. Швидкість гелеутворення. Гелеутворення відбувається найшвидше в ізоелектричній точці.

4. Величина набряку. Найменше набухання білка відбувається *in vitro*, де pH ближче до pI .

9.2. Висолювання біополімерів з розчинів. Коацервація та її роль у біологічних системах

Заряд білкових молекул і наявність гідратної оболонки надають молекулам полімерів фактор стійкості, можливість зберігати в розчині свою структуру. Але порушення цієї стійкості призводить до зміни структури і процесу осадження. Відомо два види осадження білків: оборотне і необоротне.

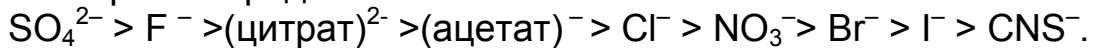
Необоротне осадження відбувається із глибокими змінами структури білків. Фактори, що спричиняють цей вид осадження: дія температури (відомий термін цього процесу «денатурація»), концентрованих розчинів органічних і неорганічних кислот, алкалоїдів та інших отрут.

Під час оборотного осадження білки випадають в осад, але після припинення дії факторів, що спричиняють осадження, знову переходять в розчинний стан.

Одним із методів оборотного осадження білка є висолювання. *Висолювання* – це процес осадження білків за допомогою концентрованих розчинів солей. Для висолювання найчастіше використовують солі Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, фосфати.

Висолювання білку найбільш ефективно в ізоелектричній точці, і використовується для його визначення. Механізм осадження полягає у видаленні гідратаційної оболонки і знімання заряду електролітом. Послідовність цих дії не має значення. Для осадження багатьох білків достатньо велика концентрації одного електроліту, особливо сульфатів, які забезпечують видалення як заряду, так і зневоднення частинки. Висолююча дія електролітів залежить від здатності їх йонів до гідратації. Вчений Гофмейстер встановив послідовність дії висолювання аніонів і катіонів і запропонував ліотропні ряди йонів.

Ліотропний ряд аніонів:



Ліотропний ряд катіонів:



Процес висолювання використовується для приготування деяких терапевтичних сироваток і протикорового α -глобуліну, а також для поділу білків на фракції в біологічних дослідженнях.

При зниженні розчинності в розчинах полімерів спостерігається коацервація – злиття гідратаційних оболонок кількох частинок без об'єднання самих частинок.

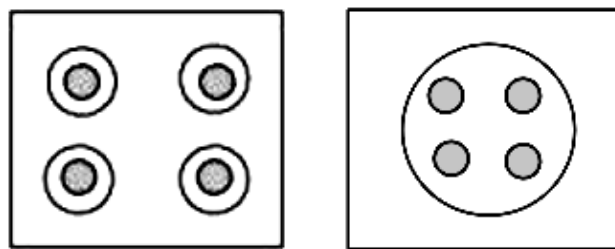


Рис. 57. Схема коацервації

Кульки, які утворюються у результаті коацервації, називаються коацервантами. У теорії походження життя на Землі, розробленій академіком А. І. Опаріна, велике значення надається виникненню білкових коацервантів з білкових молекул.

9.3. Аномальна в'язкість розчинів високомолекулярних сполук

Аномальна в'язкість або в'язкопружність – це властивість матеріалів, які демонструють як в'язкі, так і пружні характеристики під час деформації. В'язкі матеріали, такі як мед, протистоять зсуву течії та лінійно деформуються з часом, коли прикладена напруга. Еластичні матеріали миттєво напружуються при розтягуванні і так само швидко повертаються до свого початкового стану, коли напруга знімається.

Залежно від зміни швидкості деформації від напруги всередині матеріалу в'язкість може бути класифікована як лінійна, нелінійна або пластична. Коли матеріал проявляє лінійну реакцію, він класифікується як матеріал Ньютона. У цьому випадку напруга лінійно пропорційна швидкості деформації. Якщо матеріал демонструє нелінійну реакцію на швидкість деформації, його відносять до категорії неньютоновської рідини. Існує також цікавий випадок, коли в'язкість зменшується, оскільки швидкість зсуву/деформації залишається постійною. Матеріал, який проявляє таку поведінку, відомий як тиксотропний (здатний відновлювати зруйновану механічною дією початкову структуру). Крім того, коли напруження не залежить від цієї швидкості деформації, матеріал виявляє пластичну деформацію. Багато в'язкопружних матеріалів демонструють гумоподібну поведінку, що пояснюється термодинамічною теорією пружності полімеру. Насправді всі матеріали різними способами відхиляються від закону Гука, наприклад, демонструючи як в'язкі, так і пружні характеристики.

Однією з особливих властивостей розчинів ВМС є в'язкість. В'язкість (внутрішнє тертя) – це міра опору середовища руху. Розчини ВМС не підкоряються основним законам в'язкої течії – законам Ньютона і Пуазейля, що розкривають так звану аномальну в'язкість. В'язкість розчинів ВМС дуже висока в порівнянні з розчинами низькомолекулярних речовин. Висока в'язкість розчинів полімерів обумовлена їх високою гідрофільністю; макромолекули міцно зв'язані з молекулами розчинника. На в'язкість також впливає форма молекул. Якщо довгі макромолекули розташовані перпендикулярно потоку, то ефект опору найбільший, якщо вздовж потоку – найменший. Зі збільшенням тиску частинки орієнтуються вздовж потоку і в'язкість зменшується. В'язкість розчинів полімерів залежить від концентрації розчину. Для низькомолекулярних речовин ця залежність виражається рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha C),$$

де, η – в'язкість розчину, η_0 – в'язкість розчинника, α – коефіцієнт, що залежить від форми частинок, C – концентрація

розчину полімеру. Підвищення в'язкості, пов'язане зі зміною концентрації при розчиненні полімеру, характеризується специфічним в'язкість ($\eta_{\text{спец}}$):

$$\eta_{\text{спец}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

Штаудингер встановив наступну залежність питомої в'язкості від молекулярної маси полімеру:

$$\eta_{\text{спец}} = K \cdot M \cdot C$$

де, K – постійна характеристика полімерно-гомологічного ряду; M – молекулярна маса; C – концентрація речовини в розчині.

Для визначення молекулярної маси біополімерів використовується рівняння Штаудінгера. В'язкість білкових розчинів залежить від рН. Розчини білків мають найменшу в'язкість в області ІЕТ, оскільки макромолекули згорнуті в щільні клубки, що забезпечують найменший опір течії рідини.

В'язкість крові

В'язкість води при $t^\circ = 20^\circ\text{C}$ становить 1 мПа·с, а в'язкість крові в нормі – 4-5 мПа·с. При різних патологіях значення в'язкості крові можуть варіюватися від 1,7 до 22,9 мПа·с. Неоднорідність складу крові, специфічна структура і розгалуження кровоносних судин призводить до складного розподілу в'язкості крові, що рухається по судинній системі. В'язкість крові залежить від багатьох факторів: температура, наявність тромбоцитів і лейкоцитів (не тільки при патології). В'язкість збільшується зі згущенням крові, тобто з втратою води. У хворих з хронічними формами ішемічної хвороби серця в'язкість крові є підвищується, при фізичних навантаженнях зменшується. В останні роки в медичній практиці вимірювання в'язкості крові використовується для вивчення його реологічних властивостей (в'язкість, еластичність) при важких інтоксикаціях. Для вимірювання в'язкості використовуються спеціальні прилади – віскозиметри.

9.4. Драгливання розчинів ВМС. Механізм драгливання. Тиксотропія. Синерезис. Дифузія в драглях

Більшість розчинів ВМС, таких як агар-агар, желатина, а також колоїдні розчини, такі як гідроксид заліза (III) або кремнієва кислота, можуть за певних умов перейти в твердий стан без видимого фазового поділу. Цей процес називається драгливання. А продукти, що утворюються в результаті цих процесів, називаються драгли або гелі.

Драгли або **гелі** – це дисперсні системи, в яких частинки дисперсної фази не рухаються вільно, а пов'язані між собою, тобто

це золі, які втратили агрегатну стійкість, але зберегли кінетичну стійкість. Гелі можуть бути природного і штучного походження. До природних належать цитоплазма живих клітин, шкіра, кришталік ока та ін. Причиною процесу драглювання є виникнення зв'язків між молекулами ВМС. Зв'язки можуть бути гідрофобними, водневими, йонними. Вони залежать від характеру речовини та умови драглювання. Цей процес можна визначити як процес формування та зміцнення просторової сітки. Наявність просторової сітки в драгнях підтверджується результатами дослідження швидкості дифузії. У низьких концентраціях драглів дифузія низькомолекулярних речовин відбувається майже з такою ж швидкістю, як і в чистому розчиннику. Зі збільшенням концентрації швидкість дифузії зменшується. На цих властивостях ґрунтується приготування напівпроникних мембран для діалізу. Дифузія в гелях і драгнях лежить в основі поділу молекул за розміром - гель-фільтрації. Процес драглювання залежить від таких факторів: форми і характеру полімеру, концентрації, температури, наявності електролітів, рН середовища. Найкраще драглювання відбувається в ІЕТ. Драгли під механічним впливом здатні розріджуватися, переходити в золі, а потім знову переходити у початковий стан при зберіганні. Це явище називається *тиксотропією*. Тиксотропія є одним із доказів того, що структуроутворення в гелях відбувається за рахунок міжмолекулярних взаємодій. Драглювання системи, яке відбувається спонтанно, не завжди є завершальним етапом. Драгли з часом змінюють свої властивості, тобто старіють: розділяються на дві фази: ущільнений гель і розведений золь. Цей процес називається *синерезисом*. Гелева структура стягується і виділяється розчинник. У білках синерезис (самочинне зменшення розмірів гелю за рахунок виділення дисперсійного середовища, що втримується в структурі гелю) залежить від рН і найбільш активний в ІЕТ.

Приклади загальних видів використання драглів в сучасному житті:

- у даний час використання як каркаси в тканинній інженерії, гелі можуть містити людські клітини для відновлення тканин;
- екологічно чутливі гелі, які також відомі як «розумні гелі». Ці матеріали мають здатність відчувати зміни рН, температури або концентрації метаболіту і вивільняти навантаження в результаті такої зміни;
- як системи доставки ліків з пролонгованим вивільненням;
- забезпечення поглинання, звільнення та знешкодження некротичної та фіброзної тканини;
- гелі, які реагують на специфічні молекули, такі як глюкоза або антигени, можуть використовуватися як біосенсори;

- використання в одноразових підгузках, де вони вбирають сечу, або в гігієнічних прокладках;
- контактні лінзи (силікон-гідрогелі, поліакриламід);
- медичні електроди ЕЕГ та ЕКГ з використанням гідрогелів, що складаються із зшитих полімерів (поліетиленоксид, полівінілпіролідон);
- водногелеві вибухові речовини;
- ректальна доставка та діагностика ліків.

Біологічне значення процесів старіння гелів дуже важливо, оскільки це ущільнення їх впливає на проникність клітинних мембран і цитоплазми. Зниження проникності порушує обмін речовин між клітиною і навколишнім середовищем. Поява в тканинах зі збільшенням віку організму таких якостей, як більша жорсткість і менша еластичність, пояснюється процесами синерезису і зневоднення.

9.5. Осмотичний тиск розчинів біополімерів. Онкотичний тиск крові

Осмотичний тиск, як колігативна властивість, залежить від кількості частинок в одиниці об'єму системи. Власне осмотичний тиск у розчинах колоїдів дуже низький, оскільки низька концентрація частинок в розчині пояснюється їх великим розміром у порівнянні з молекулами. Так, осмотичний тиск 1 % розчину сахарози становить 79,46 кПа, а 1% розчину золю сульфиду миш'яку – 0,0034 кПа. Осмотичний тиск у розчинах білків та інших високомолекулярних сполук значно вищий, ніж у колоїдів. Отже, 1% розчин желатини має тиск 1,02 кПа. Для дуже розбавлених розчинів полімерів осмотичний тиск відповідає рівнянню Вант-Гоффа:

$$P = \frac{C}{M} RT$$

Зі збільшенням концентрації осмотичний тиск полімерів підпорядковується більш складному рівнянню:

$$P = \frac{C}{M} RT + KC^2$$

де, C – масова концентрація полімерів, M – молекулярна маса, K – константа, що залежить від властивостей розчинника. Це рівняння використовується для визначення молекулярної маси полімерів.

Осмотичний тиск у білкових розчинах має значний вплив на ряд процесів в організмі. Частина осмотичного тиску крові, що викликається білками, називається *онкотичним тиском*. Він невеликий і становить 0,5% (3,5-3,9 кПа) загального осмотичного

тиску крові. Переважна більшість випадків онкотичного тиску в капілярах спричиняється наявністю великої кількості альбуміну, який становить приблизно 80% загального онкотичного тиску, який чинить плазма крові на інтерстиціальну рідину. Загальний онкотичний тиск середнього капіляра становить приблизно 28 мм рт.ст., при цьому альбумін вносить приблизно 22 мм рт.ст. в цей онкотичний тиск. Оскільки білки крові не можуть вийти через ендотелій капілярів, онкотичний тиск капілярних судин має тенденцію втягувати воду в судини.

Онкотичний тиск відіграє роль у житті організму. При його відхиленні від норми виникає набряк. При зниженні білка в крові внаслідок голодування або втрати білка з сечею при захворюваннях нирок спостерігається різниця онкотичного тиску в крові і в сполучній тканині, вода з кровотоку потрапляє в сполучну тканину і утворюється набряк. Вивчення осмотичних властивостей організму показало, що осмотичний тиск всередині клітини завжди вище, ніж у позаклітинній рідині. Наявність в організмі білкових солей, відокремлених мембраною від розчинів електролітів, призводить до перерозподілу електролітів і, таким чином, впливає на осмотичний тиск по обидва боки мембрани. Перерозподіл електролітів підкоряється рівнянню мембранної рівноваги, яку отримав Доннан:

$$X = \frac{C_{ext}^2}{C_{cell} + 2C_{ext}}$$

де, X – кількість йонів, перенесених до клітини, C_{ext} – концентрація йонів у позаклітинній рідині, C_{cell} – концентрація йонів у клітині.

Мембранна рівновага Доннана – рівновага, що встановлюється в системі розчинів, розділених мембраною, непроникною хоча б для одного виду присутніх у системі йонів. Неможливість проникнення крізь таку мембрану йонів поліелектроліту (наприклад, білка) зумовлює нерівномірний розподіл йонів по обидва боки мембрани.

Аналіз рівняння показує:

1. Якщо до початку перерозподілу $C_{ext} \gg C_{cell}$, то в знаменнику рівняння доданок C_{cell} . Тоді отримуємо:

$$X = \frac{C_{ext}^2}{2C_{ext}} = \frac{C_{ext}}{2}$$

Це означає, що лише половина йонів із зовнішнього середовища переходить усередину клітини.

2. Якщо перед початком перерозподілу $C_{cell} \gg C_{ext}$, то чисельник буде малим, а x буде ще меншим. І в цьому випадку в клітину пройде певна кількість йонів, залежно від співвідношення $C_{cell} : C_{ext}$.

3. Якщо $C_{cell} = C_{ext}$, то рівняння має вигляд:

$$X = \frac{C_{ext}^2}{C_{cell} + 2C_{ext}} = \frac{C_{ext}}{3}$$

При цьому в клітину потрапить третина йонів із зовнішнього розчину. Таким чином, кількість йонів всередині клітини завжди більше, ніж зовні. Цим пояснюється підвищений осмотичний тиск клітини порівняно з тиском рідини, що оточує клітину. Цей фактор підтримує клітинний тургор. Ефект Доннана (тобто нерівномірний розподіл електролітів між клітини та рідиною, що омиває їх) має великий вплив на життєдіяльність клітин, на значення біопотенціалів, розподіл електролітів тощо, поряд з фізіологічними механізмами.

Питання для самоконтролю:

1. Високомолекулярні сполуки (ВМС), визначення, класифікація. Характеристика основних біополімерів.
2. Порівняльна характеристика розчинів ВМС, істинних та колоїдних розчинів.
3. Механізм набухання полімерів, і залежність від різних факторів. Роль набухання в фізіології організмів.
4. Йонний стан біополімерів у водних розчинах. Ізоелектричний стан білка.
5. Ізоелектрична точка білка, методи її визначення.
6. Висолування біополімерів з розчинів. Коацервація та її роль у біологічних системах.
7. Драглювання розчинів ВМС, властивості драглів.
8. Аномальна в'язкість розчинів ВМС. В'язкість крові.
9. Осмотичний тиск розчинів біополімерів. Онкотичний тиск крові.
10. Мембранна рівновага Доннана.

ДОДАТКИ

СТАНДАРТНІ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ, ЕНТРОПІЇ ТА ЕНЕРГІЇ ГІББСА УТВОРЕННЯ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН ПРИ 298 К (25°C)

Таблиця 1

Речовина	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG^0_{298} , кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
C (графіт)		5,7	
CCl ₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	229,5	-32,9
C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
C ₂ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF ₂ (к)	-1214,6	68,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂ (к)	-431,8	105,0	-368,6
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)		222,9	
Cl ₂ O (г)	76,6	266,2	122,3
ClO ₂ (г)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж)	251,0	-	-
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г)		130,5	
HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2

Продовження табл.1

HF _(г)	-270,7	178,7	-272,8
HI _(г)	26,6	206,5	1,8
HN _{3(ж)}	294,0	328,0	238,8
H ₂ O _(г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O _(ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S _(г)	-21,0	205,7	-33,8
KClO _{3(к)}	-391,2	143,0	-289,9
MgCl _{2(к)}	-641,1	89,9	-591,6
Mg ₃ N _{2(к)}	-461,1	87,9	-400,9
MgO _(к)	-601,8	26,9	-569,6
N _{2(г)}		191,5	
NH _{3(г)}	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO _{2(к)}	-256,0	-	-
NH ₄ NO _{3(к)}	-365,4	151,0	-183,8
N ₂ O _(г)	82,0	219,9	104,1
NO _(г)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O _{3(г)}	83,3	307,0	140,5
NO _{2(г)}	33,5	240,2	51,5
N ₂ O _{4(г)}	9,6	303,8	98,4
N ₂ O _{5(к)}	-42,7	178,0	114,1
NiO _(к)	-239,7	38,0	-211,6
O _{2(г)}		205,0	
OF _{2(г)}	25,1	247,0	42,5
P ₂ O _{3(к)}	-820,0	173,5	-
P ₂ O _{5(к)}	-1492,0	114,5	-1348,8
PbO _(к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO _{2(к)}	-216,3	74,9	-218,3
SO _{2(г)}	-296,9	248,1	-300,1
SO _{3(г)}	-395,8	256,7	-371,2
SiCl _{4(ж)}	-687,8	239,7	-
SiH _{4(г)}	34,7	204,6	57,2
SiO _{2(кварц)}	-910,9	41,8	-856,7
SnO _(к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO _{2(к)}	-580,8	52,3	-519,3
Ti _(к)		30,6	
TiCl _{4(ж)}	-804,2	252,4	-737,4
TiO _{2(к)}	-943,9	50,3	-888,6
WO _{3(к)}	-842,7	75,9	-763,9
ZnO _(к)	-350,6	43,6	-320,7

Свідоцтво державного комітету телебачення і радіомовлення України
Серія ДК №7733 від 08.02.2023 р.

Підписано до друку _____. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 10,35. Тираж 100 пр.
Зам. № _____.
Редакційно-видавничий відділ
закладу вищої освіти Полтавського державного медичного університету
36011, м. Полтава, вул. Шевченка, 23