

*Міністерство охорони здоров'я України  
Національний медичний університет  
імені О.О. Богомольця*

# **Медична хімія**

*Підручник  
для студентів вищих медичних  
закладів освіти III—IV рівнів акредитації*

Під загальною редакцією академіка АН Вищої школи,  
доктора хімічних наук, професора В.О. Калібачук

Київ  
"Інтермед"  
2006

УДК 54:61] (075.8)  
М-42  
ББК 24я73+5я73

М-42 Медична хімія: Підр. для вузів/В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська та ін.; Під ред. В.О. Калібабчук.— К.: Інтермед, 2006 — 460 с.

ISBN 966-96192-3-8

У підручнику викладено теоретичні основи біоенергетики та кінетики біохімічних реакцій; описано властивості розчинів та їх роль у перебігу біохімічних процесів; викладено сучасні уявлення про електродні процеси, поверхневі явища та їх роль у життєдіяльності організму; висвітлено властивості дисперсних систем та розчинів біополімерів. Особливу увагу приділено біогенним елементам та їх хімічним властивостям, розглянутим з позиції сучасних уявлень про будову атомів, хімічний зв'язок та будову молекул. Висвітлено сучасні екологічні проблеми.

Видання призначається для студентів медичних, біологічних та екологічних спеціальностей вузів.

**ББК 24я73+5я73**

*Рекомендовано Міністерством охорони здоров'я України як підручник для студентів вищих медичних закладів освіти III—IV рівнів акредитації (протокол № 1 від 12.04.2005 р.)*

#### Рецензенти:

**В.К. Яцимирський**, лауреат Державної премії України, академік АН Вищої школи України, доктор хімічних наук, професор (Київський національний університет імені Тараса Шевченка),

**В.В. Огурцов**, доцент, завідувач кафедри загальної, біоорганічної та фізколоїдної хімії (Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького)

- © В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко,  
В.І. Галинська, С.М. Гождзінський,  
Т.О. Овсяннікова, В.А. Самарський  
© Національний медичний університет  
імені О.О. Богомольця  
© Інтермед, 2006

ISBN 966-96192-3-8

## Зміст

ПЕРЕДМОВА.....	7
ВСТУП.....	9
<b>РОЗДІЛ 1. БУДОВА АТОМІВ, ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ.....</b>	<b>12</b>
1.1. Квантово-механічна модель атома.....	13
1.2. Будова електронних оболонок атомів.....	17
1.3. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. Структура періодичної системи елементів.....	18
1.4. Періодичність властивостей хімічних елементів.....	20
1.5. Хімічний зв'язок і його експериментальні характеристики.....	23
1.6. Ковалентний зв'язок.....	25
1.7. Іонний зв'язок.....	37
1.8. Металічний зв'язок.....	39
1.9. Водневий зв'язок.....	40
1.10. Комплексні сполуки.....	42
<i>Завдання для самостійного контролю.....</i>	<i>52</i>
<b>РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БІОЕНЕРГЕТИКИ.....</b>	<b>56</b>
2.1. Предмет термодинаміки.....	57
2.2. Термодинамічні системи. Термодинамічні функції.....	58
2.3. Перший закон термодинаміки.....	59
2.4. Природа теплового ефекту хімічних реакцій. Термохімічні рівняння.....	61
2.5. Закони термохімії.....	63
2.6. Використання термохімічних розрахунків для енергетичної характеристики біохімічних процесів.....	67
2.7. Другий закон термодинаміки.....	69
2.8. Рівняння Гіббса.....	72
<i>Завдання для самостійного контролю.....</i>	<i>76</i>
<b>РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КІНЕТИКИ БІОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....</b>	<b>78</b>
3.1. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.....	81
3.2. Молекулярність та порядок реакції.....	82
3.3. Прості та складні реакції.....	84

3.4.	Залежність швидкості реакції від температури .....	86
3.5.	Каталіз .....	89
3.6.	Хімічна рівновага. Константа рівноваги .....	94
	<i>Завдання для самостійного контролю</i> .....	99
<b>РОЗДІЛ 4. РОЗЧИНИ ТА ЇХ РОЛЬ У ПЕРЕБІГУ</b>		
	<b>БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ</b> .....	101
4.1.	Сучасні уявлення про розчини .....	102
4.2.	Величини, що характеризують кількісний склад розчинів .....	111
4.3.	Розчинність газів у рідинах .....	113
4.4.	Розчинність рідин та твердих речовин в рідинах .....	117
4.5.	Колігативні властивості розведених розчинів .....	119
4.6.	Розчини електролітів .....	134
4.7.	Дисоціація води .....	140
4.8.	Теорії кислот та основ .....	145
4.9.	Буферні розчини .....	156
4.10.	Реакції осадження та розчинення .....	169
	<i>Завдання для самостійного контролю</i> .....	179
<b>РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ</b>		
	<b>ДЛЯ ФІЗІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНИ</b> .....	185
5.1.	Електродні потенціали .....	185
5.2.	Класифікація електродів .....	188
5.3.	Дифузійні та мембранні потенціали .....	193
5.4.	Біоелектричні потенціали .....	194
5.5.	Окисно-відновні реакції .....	198
	<i>Завдання для самостійного контролю</i> .....	204
<b>РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ ТА ЇХ РОЛЬ</b>		
	<b>У ПРОЦЕСАХ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ В ОРГАНІЗМІ</b> .....	206
6.1.	Поверхневий натяг рідин. Поверхнева активність .....	207
6.2.	Адсорбція на межі рідина—газ та рідина—рідина .....	210
6.3.	Орієнтація молекул поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі .....	212
6.4.	Рівняння адсорбції Ленгмюра .....	213
6.5.	Будова біологічних мембран .....	215
6.6.	Полімолекулярна адсорбція .....	216
6.7.	Адсорбція з розчинів на твердій поверхні .....	217
6.8.	Закономірності адсорбції розчинених речовин на твердій поверхні .....	220

6.9.	Основи адсорбційної терапії .....	223
6.10.	Адсорбція електролітів .....	228
6.10.1.	Вибіркова адсорбція .....	228
6.10.2.	Іонообмінна адсорбція .....	230
6.11.	Хроматографічні методи аналізу .....	233
6.11.1.	Принципи класифікації хроматографічних методів .....	233
6.11.2.	Застосування хроматографії в біології та медицині .....	236
	<i>Завдання для самостійного контролю</i> .....	237
<b>РОЗДІЛ 7. ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ</b> .....		
	240	
7.1.	Класифікація дисперсних систем .....	242
7.2.	Методи одержання колоїдних систем .....	244
7.2.1.	Методи диспергації .....	245
7.2.2.	Методи конденсації .....	246
7.3.	Методи очищення колоїдних систем .....	247
7.4.	Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем .....	249
7.5.	Оптичні властивості колоїдних систем .....	252
7.6.	Подвійний електричний шар. Будова колоїдних частинок .....	254
7.6.1.	Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу. Явище перезарядки колоїдних частинок .....	259
7.6.2.	Електрокінетичні явища .....	263
7.7.	Стійкість та коагуляція дисперсних систем .....	271
7.7.1.	Фактори стійкості дисперсних систем .....	273
7.7.2.	Теорія коагуляції та стійкості дисперсних систем .....	274
7.7.3.	Механізм коагулюючої дії електролітів .....	278
7.7.4.	Кінетика коагуляції .....	280
7.7.5.	Особливі випадки коагуляції .....	281
7.7.6.	Коагуляція в біологічних системах .....	288
7.8.	Аерозолі .....	290
7.9.	Порошки .....	292
7.10.	Суспензії .....	292
7.11.	Пасти .....	293
7.12.	Емульсії .....	294
7.13.	Піни .....	295
7.14.	Колоїдні поверхнево-активні речовини .....	296
	<i>Завдання для самостійного контролю</i> .....	299
<b>РОЗДІЛ 8. ФІЗИКО-ХІМІЯ БІОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ РОЗЧИНІВ</b> .....		
	304	
8.1.	Біологічні макромолекули .....	306
8.2.	Структура біополімерів .....	307
8.3.	Ізоелектричний стан білків .....	309

8.4. Розчини ВМС та їх властивості .....	311
8.5. Термодинамічна стійкість розчинів ВМС і методи осадження білків .....	314
8.6. Осмос. Осмотичний тиск в розчинах ВМС .....	316
8.7. В'язкість рочинів ВМС.....	319
8.8. Драгли, утворення та властивості .....	322
Завдання для самостійного контролю .....	324

## РОЗДІЛ 9. ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....326

9.1. Загальні відомості про біогенні елементи .....	327
9.2. s-елементи. Біологічна роль, застосування в медицині .....	335
9.2.1. Гідроген.....	336
9.2.2. s-елементи I групи.....	339
9.2.3. s-елементи II групи .....	345
9.3. p-елементи. Біологічна роль, застосування в медицині .....	351
9.3.1. p-елементи III групи .....	353
9.3.2. p-елементи IV групи .....	359
9.3.3. p-елементи V групи.....	370
9.3.4. p-елементи VI групи .....	386
9.3.5. p-елементи VII групи.....	399
9.4. Загальна характеристика d-елементів.....	408
9.4.1. Елементи групи I B .....	411
9.4.2. Елементи групи II B.....	415
9.4.3. Елементи групи VI B .....	419
9.4.4. Елементи групи VII B.....	424
9.4.5. Елементи групи VIII B.....	427
9.4.5.1. Родина заліза.....	427
9.4.5.2. Платинові метали .....	434
Завдання для самостійного контролю .....	445

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК .....

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....

*У глибокому розумінні хімія і медицина нероздільні.*

*М.В. Ломоносов.*

*Не лише сам лікар має застосовувати у справі все, що необхідно, але і хворий, і всі, хто його оточує, і всі зовнішні обставини повинні сприяти лікареві у його діяльності.*

*Гіппократ (Афоризми.  
Розділ 1.1.)*

## Передмова

Основи викладання хімії для медиків були закладені в XIX столітті російським хіміком М.М. Зініним. Медицині в ті часи навчали, в основному, в університетах, і тому курс хімії для медиків являє собою адаптовану до потреб медицини модель університетського хімічного курсу: окремі розділи неорганічної, аналітичної, органічної, фізичної та колоїдної хімії.

З 2005—2006 навчального року в навчальний план вищих медичних закладів, розроблений у відповідності з умовами входження до Болонського процесу, введений курс медичної хімії, який має служити основою подальшого вивчення медиками фізіології, фармакології, анестезіології, санітарії та гігієни.

Метою даного підручника є наповнення змістом програми з курсу “Медична хімія”. В основу підручника покладений багаторічний досвід викладання біонерганічної, фізичної та колоїдної хімії на кафедрі загальної хімії Національного медичного університету імені О.О. Богомольця.

Підручник складається з дев'яти розділів.

В 1 розділі (Л.І. Грищенко, В.О. Калібабчук) викладені принципи, на основі яких хімічні властивості речовин можна прогнозувати, виходячи з будови атомів та молекул. Мета 2-го розділу (В.О. Калібабчук) — визначення меж застосування термодинаміки до живого організму на основі системних знань хімічної термодинаміки. В 3-ому розділі (В.О. Калібабчук) викладені методи прогнозування перебігу хімічних перетворень в часі в різних умовах, зокрема фізіологічних. Розділ 4 (С.М. Гождзінський) пов'язаний з теорією розчинів та широким застосуванням знань про них у практичній медицині. Розділ 5 (Л.І. Грищенко, В.О. Калібабчук) присвячений механізму виникнення електродних потенціалів та уявленням про біопотенціали. У розділі 6 (В.І. Галинська) викладені основні закономірності поверхневих явищ, їх біологічна роль та фізико-хімічні основи застосу-



вання адсорбентів у медичній практиці. У розділі 7 (В.А. Самарський, Т.О. Овсяннікова) розглянуті властивості дисперсних систем, до яких відносять багато рідин і тканин організму. Розділ 8 (В.А. Самарський) присвячений фізико-хімічним властивостям розчинів високомолекулярних сполук, зокрема біополімерів. У розділі 9 (Л.І. Грищенко) наведені основні хімічні властивості та біологічна роль біогенних елементів.

Кожний розділ починається з переліку питань, що визначають його проблематику, та формулювання вмінь, якими має оволодіти студент після засвоєння матеріалу розділу. В кінці розділів наведені завдання для самостійного контролю знань.

У підручнику використана номенклатура ІЮПАК, за правилами якої кожна речовина одержує систематичну назву, що повністю відображає її склад. Таких рівноцінних назв може бути декілька.

Правила ІЮПАК дозволяють використання невеликої кількості несистемних, спеціальних назв, таких як вода, аміак, амоній. На практиці застосовують і тривіальні назви, наприклад, соляна кислота, гашене вапно, сода тощо.

До 1991 р. українська номенклатура була максимально наближена до російської. У 1994 р. був опублікований державний стандарт України ДСТУ 2439—94 “Елементи хімічні та речовини прості”, згідно з яким для 19 елементів, чиї традиційні назви відрізнялися від латинських, затверджено нові назви, що відповідають латинським.

Для простих речовин відповідно до ДСТУ 2439—94 допускаються як латинізовані, так і традиційні назви. Деякі поширені сполуки поряд з систематичними зберігають традиційні назви, наприклад  $H_2SO_4$  — сірчана кислота, тетраоксосульфат (VI) гідрогену.

Система хімічних назв, запропонована у ДСТУ 2439—94, без сумніву, має багато переваг, вона дозволяє максимально наблизитися до вимог Державної Фармакопеї України (2001) та Європейської Фармакопеї. Однак ця робота ще не завершена і дотепер не стала загально визнаною.

На форзаці підручника вміщена періодична система Д.І. Менделєєва, в якій наведені назви хімічних елементів та назви простих речовин.

Щиру вдячність автори підручника висловлюють Т.А. Лисенко, Н.О. Симоньць, В.Л. Сліпчук, О.В. Власовій за технічну допомогу у підготовці видання.

Автори вдячні доценту В.В. Огурцову та доктору хімічних наук, професору В.К. Яцимирському за уважне рецензування.

Усі зауваження та побажання читачів і користувачів підручника будуть сприйняті з вдячністю.

Автори.

## Вступ

З давніх давен людина спостерігала в природі хімічні явища і намагалася використати їх для покращення умов свого існування.

До витоків хімії як науки відносять атомістичні уявлення про будову речовини, розроблені древньогрецькими філософами, які у своїй багатій спадщині залишили нам філософію природи, що згодом стала фундаментом сучасної науки.

Термін “хімія” прийшов до нас від арабів, які перетворили його в “алхімію”. Донауковий період розвитку хімії, який нині називають періодом алхімії, тривав з III до XV ст. Від алхіміків сучасна наука успадкувала виключно цінний метод роботи — експеримент.

Реформу алхімії почав в XV ст. Парацельс. В результаті виник новий напрямок — застосування хімії в медицині — ятрохімія (грецьке ятрос — лікар). Парацельс (1493—1541) вважав, що справжня мета хімії полягає не в добуванні золота, а у приготуванні ліків, оскільки здоровий організм містить чітко визначені кількості хімічних речовин, а хвороби виникають у разі їх зміни.

Перетворення хімії в науку сталося лише тоді, коли значних успіхів досягла математика, і з її допомогою фізики (Бойль, Маріотт, Кавендиш, Прістлі, Авогадро, Канніццаро) ґрунтовно вивчили гази. Сполучення результатів дослідження газів з величезним досвідом алхіміків та ятрохіміків стало найважливішим етапом у становленні хімії як окремої галузі природничих наук.

Великий внесок у розвиток хімії зробили медики. Крім згаданого Парацельса (справжнє ім'я — Пилип Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм), це і німецький лікар Г.Є. Шталь (1659—1734), який запропонував теорію флогістону, і французький фізіолог А.Ф. Фуркруа (1755—1809), що сприяв утвердженню антифлогістонної теорії. Його перу належать 11 томів “Системи хімічних знань”.

Шведський фармацевт К.В. Шеєле (1742—1786) відкрив способи добування азоту та кисню, багатьох мінеральних та органічних кислот, зокрема синтезував із  $CO_2$ , C та  $NH_3$  синільну кислоту, описав її запах та, навіть, смак!

Німецький судовий лікар Ю.Р. Майер (1814—1878) по праву вважається разом з Д. Джоулем (1818—1889) засновником термодинаміки. Лікуючи моряків, він звернув увагу на те, що венозна кров пацієнтів у тропіках має світліший колір, ніж у мешканців Німеччини. Майер пояснив цей факт тим, що у венах мешканців тропіків залишається більше кисню і,

відповідно, оксигемоглобіну, ніж у мешканців холодних країн. Зменшення витрати кисню є результатом уповільнення біоокиснення, тому що для підтримання сталої температури тіла в тропіках витрачається менша кількість їжі. Судовий лікар Майер робить висновок: теплота згоряння їжі витрачається на підтримання сталої температури тіла і на виконання м'язової роботи.

Із 109 наукових праць видатного російського лікаря-фізіолога І.М. Сеченова (1829—1905) 40 присвячені застосуванню в медицині хімічних методів досліджень. Він детально вивчив, як переноситься  $\text{CO}_2$  із тканини до крові та далі в легені. І.М. Сеченова можна вважати засновником сучасної медичної хімії.

XX століття відзначилося суттєвими змінами в галузі методів хімічних та фізико-хімічних досліджень. Насамперед, це стосується рентгеноструктурного аналізу, за допомогою якого почали вивчати будову кристалічних речовин та геометрію молекул. Метод рентгенівської спектроскопії знайшов застосування у визначенні енергії орбіталей та ефективних зарядів. Такі спектроскопічні методи, як ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, ядерний квадрупольний резонанс, гамма-резонансна спектроскопія, почали активно використовуватися для дослідження будови речовин, кінетики та механізмів реакцій. Розвиток оптичних методів дослідження, зокрема електронної та інфрачервоної спектроскопії, спектрополяриметрії, мас-спектроскопії, відкрив нові можливості в хімічному аналізі.

Внаслідок практичного застосування результатів хімічних досліджень виникла низка нових хімічних дисциплін, в тому числі і медична хімія.

Медична хімія вивчає хімічні основи процесів життєдіяльності живого організму, що підпорядковуються основним хімічним закономірностям.

Більшість процесів, що відбуваються у живому організмі, пояснюються теоретичними положеннями неорганічної, фізичної та колоїдної хімії. Наприклад, зміна структури та функцій клітин крові у розчинах кровозамінників трактується законами осмотичного тиску; розподіл іонів електролітів між клітинами та зовнішнім середовищем — законами мембранної рівноваги Доннана; механізм передачі нервових імпульсів — положеннями теорії електролітичної дисоціації; сталість концентрації іонів  $\text{H}^+$  в біологічних рідинах (крові, лімфі, лікворі) в значній мірі залежить від наявності у складі таких рідин буферних систем. Вчення про окисно-відновні потенціали дозволяє пояснити перебіг багатьох реакцій в організмі, зумовлених постачанням та витратами енергії. Особливості фізико-хімії поверхневих явищ допомагають трактувати механізм дії фармацевтичних препаратів, пояснювати явища фагоцитозу та імунітету. Не менш

важливу роль відіграють закони кінетики та каталізу, які дають можливість розуміти закономірності перебігу ферментативних та фармакокінетичних процесів. Закони колоїдної хімії описують роль факторів стійкості дисперсних систем організму в процесі його життєдіяльності.

Медична хімія вивчає будову та реакційну здатність найбільш важливих біологічно активних молекул, теорію хімічного зв'язку в комплексних сполуках біометалів з біолігандами та роль біогенних елементів у життєдіяльності організму. Вона вивчає ті процеси, які відбуваються на молекулярному та субмолекулярному рівні, а саме тут і слід шукати причини виникнення різних форм захворювань і специфічність спадкових ознак.

Знання законів хімії дозволяє медику ціленаправлено впливати на обмін речовин клінічно здорового та хворого організмів, що і є, врешті рещт, запорукою поліпшення якості життя.

Жодна з наук не відкрила перед людством такі широкі перспективи і не зробила для нього більше, ніж хімія. За останні десятиліття хімія забезпечила безліч найнеобхідніших речей і предметів комфорту, що покращили рівень життя людей, дозволили жити в чистоті та високопрофесійно лікуватися.

Прогрес сучасної медицини багато в чому зумовлений досягненнями в хімії. Корисний ефект лікарської діяльності на 70% визначається наявністю ліків, більшість з яких синтезовано хіміками.

Успіхи у впровадженні електронно-обчислювальної техніки дозволили розробити програми, що дають можливість передбачити, які з нових хімічних структур можуть бути особливо дієвими в їх фармакологічному застосуванні.

Натепер у практичній медицині (для діагностики та лікування) повсюдно використовуються методи, засновані на теоретичних розробках фізичної та колоїдної хімії. Сюди відносяться гемодіаліз, гемосорбція, гемодіфільтрація, препаративний електрофорез клітин тощо.

Медична хімія дає багатозмістовну інформацію дисциплінам медико-біологічного (біохімія, фізіологія, біоорганічна хімія, фармакологія, медична та біологічна фізика) та клінічного (патологічна фізіологія, клінічна біохімія, гігієна, токсикологія, терапія, анестезіологія, фізіотерапія, реаніматологія тощо) профілів.

З іншого боку, ці дисципліни як джерело первинної інформації мають впливати на розвиток медичної хімії.

Широке застосування хімії в медицині ще раз підкреслює мудрість думки колишнього студента Києво-Могилянської академії, великого російського вченого М.В. Ломоносова: "...медик без довольного познання хімії совершенен бытъ не может".

*Наука має свої храми, кожен з яких зведено зусиллями кількох архітекторів і великим числом робітників.*

Г. Льюїс

*Коли в музиці раптово замовкають баси, які до цього повновладно панували в світі, складається враження, що зник злий дух. Те, що раніш здавалося некерованим, тепер немов якимось чарами, впорядкувалося.*

Л. Больцман

## Розділ 1. Будова атомів, хімічний зв'язок і будова молекул

- 1.1. Квантово-механічна модель атома
- 1.2. Будова електронних оболонок атомів
- 1.3. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. Структура періодичної системи елементів
- 1.4. Періодичність властивостей хімічних елементів
- 1.5. Хімічний зв'язок і його експериментальні характеристики
- 1.6. Ковалентний зв'язок
- 1.7. Іонний зв'язок
- 1.8. Металічний зв'язок
- 1.9. Водневий зв'язок
- 1.10. Комплексні сполуки

*Завдання для самостійного контролю*

### Після вивчення розділу ви зможете:

- 1) трактувати основні положення квантово-механічної моделі атома;
- 2) давати інтерпретацію квантових чисел; описувати стан електрона в атомі за допомогою квантових чисел;
- 3) складати електронні формули атомів в основному та збудженому станах;
- 4) формулювати принцип мінімальної енергії, принцип Паулі, правила Хунда та Клечковського;
- 5) пояснити структуру періодичної системи елементів, місце знаходження s-, p-, d- та f-елементів;
- 6) передбачати властивості елемента в зв'язку з його положенням в періодичній системі елементів;

- 7) класифікувати хімічні зв'язки; користуватися експериментальними характеристиками хімічних зв'язків; пояснити способи утворення ковалентного зв'язку;
- 8) оцінити валентність, координаційне число, ступінь окиснення атомів в молекулах; відрізнати полярний і неполярний ковалентний зв'язки;
- 9) трактувати геометрію структур з ковалентним типом зв'язків із залученням концепції гібридизації атомних орбіталей;
- 10) пояснити на прикладах вплив водневого зв'язку на фізичні та хімічні властивості речовин;
- 11) відрізнати комплексні сполуки з поміж інших; розбирати склад та будову комплексних сполук;
- 12) навести приклади застосування комплексонів у медицині та пояснити механізм їх дії як антидотів.

### 1.1. Квантово-механічна модель атома

Основою сучасної теорії будови атома є закони та положення квантової (хвильової) механіки — розділу фізики, що вивчає рух мікрочастинок (електронів, протонів тощо).

Згідно з квантомеханічними уявленнями мікрооб'єктам, що рухаються, притаманна двоїста природа: вони є частинками, але мають хвильовий характер руху, тобто мікрооб'єкти мають **одночасно корпускулярні і хвильові властивості**. Математично це виражається рівнянням де Бройля, згідно з яким частинці з масою  $m$ , що рухається зі швидкістю  $v$ , відповідає хвиля довжиною  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v},$$

де:  $h$  — стала Планка.

Виходячи із хвильових властивостей частинок мікросвіту, Гейзенберг дійшов висновку, відомого під назвою принципу невизначеності Гейзенберга:

**мікрочастинка (так як і хвиля) не має одночасно точних значень координат та імпульсу.**

Чим точніше визначається положення частинки у просторі, тим менш визначеним є її імпульс (чи пов'язана з ним швидкість), і навпаки.

Внаслідок цього для характеристики руху мікрочастинок використовують **ймовірний підхід**, тобто визначають не їх точне положення, а ймовірність перебування у певному об'ємі простору. Замість терміна "**рух електрона**" застосовують термін "**стан електрона**".

Стан електрона в атомі описується за допомогою квантово-механічної хмари, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності знаходження там електрона. Оскільки така ймовірність існує навіть на відносно великій відстані від ядра, електронна хмара не має чітко визначеної межі. Отже, **під електронною хмарою** розуміють простір навколо ядра, де знаходження електрона, що характеризується хвильовою функцією  $\psi$ , найбільш ймовірне. Цю область простору називають також **орбіталю**.

Хвильова функція  $\psi$  є **амплітудою ймовірності** знаходження електрона в певному місці простору. Добуток  $\psi^2 \Delta V$  є ймовірністю знаходження електрона в елементарному об'ємі простору  $\Delta V$ , а  $\psi^2$  — густина ймовірності, або електронна густина.

Знаходять хвильову функцію  $\psi$  розв'язуючи **рівняння Шредінгера**, яке в найбільш компактній формі можна записати:

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi,$$

де:  $H$  — оператор Гамільтона, яким позначають всі ті математичні дії, що в лівій частині рівняння справляють з величиною  $\psi$ ;  $E$  — повна енергія електрона.

Розв'язок цього рівняння, тобто математичний опис орбіталі, можливий тільки при цілком визначених, дискретних значеннях характеристик, які називають **квантовими числами**. Їх позначають літерами  $n, l, m$ .

Отже, орбіталь цілком визначена, якщо для неї відомі значення квантових чисел  $n, l, m$ ; цей набір є "адресою" електронів в атомі.

**Головне квантове число  $n$**  визначає запас енергії електрона або, інакше кажучи, розмір електронної хмари (орбіталі). Воно набуває цілочисельних значень від 1 до  $\infty$ .

Стан електрона, що характеризується певним значенням  $n$ , називають **енергетичним рівнем електрона** в атомі. Електрони, що мають однакове значення  $n$ , утворюють електронні оболонки, які позначають цифрами 1, 2, 3, 4, 5... або відповідними літерами K, L, M, N, O....

Найменше значення енергії  $E$  відповідає  $n=1$ . Іншим квантовим станам відповідають більш високі значення енергії, і електрони, що знаходяться на цих енергетичних рівнях, слабкіше зв'язані з ядром.

Для атома гідрогену квантовий стан з  $n=1$  відповідає його найменшій енергії і називається **основним**. Стан з  $n=2, 3, 4...$  називають збудженим.

**Орбітальне (побічне або азимутальне) квантове число  $l$**  визначає форму електронної орбіталі (рис. 1.1) Орбітальне квантове число  $l$  пов'язане з головним квантовим числом  $n$ , набуває значень відповідно до номера енергетичного рівня і змінюється в межах рівня від 0 до  $n-1$ . Кожному  $n$  відповідає певна кількість значень  $l$ , тобто енергетичний рівень є сукупністю енергетичних підрівнів, які дещо різняться енергіями. Кількість підрівнів, на які розщеплюється енергетичний рівень, дорівнює номеру рівня. Цифровому значенню  $l$  відповідають позначення літерами:

орбітальне квантове число $l$	0	1	2	3
підрівень	s	p	d	f

Отже, **енергетичний підрівень** — це стан електрона в атомі, який характеризується певним набором квантових чисел  $n$  та  $l$ . Такий стан електрона, що відповідає певним значенням  $n$  та  $l$  (тип орбіталі), записують як сполучення цифрового позначення  $n$  та літерного  $l$ , наприклад  $3s$  ( $n=3; l=0$ );  $4d$  ( $n=4; l=2$ ).

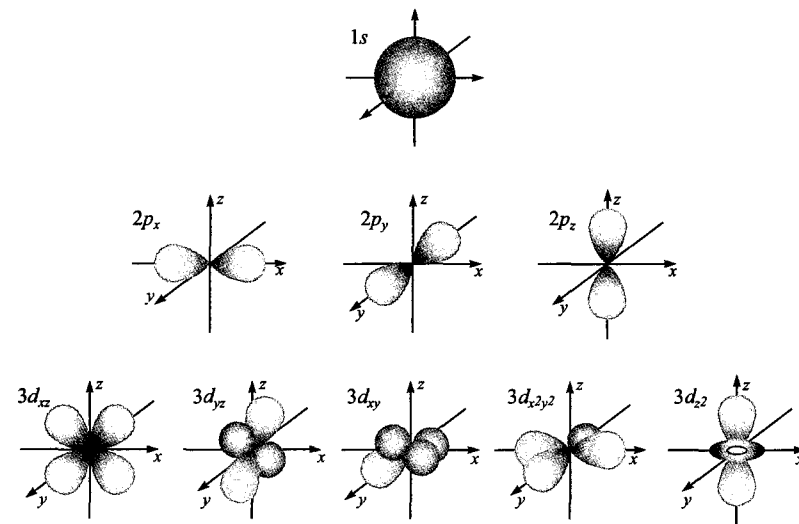


Рис. 1.1. Форма та просторова орієнтація s-, p- і d-орбіталей

**Магнітне квантове число  $m_l$**  пов'язане з просторовою орієнтацією електронних орбіталей атома (рис.1.1). Воно може набувати усі цілочисельні позитивні та негативні значення від  $-l$  до  $+l$ , у тому числі й 0. Наприклад, при  $l=0$   $m_l=0$ ;  $l=1$   $m_l=-1; 0; +1$ ;  $l=2$   $m_l=-2; -1; 0; +1; +2$ .

В загальному вигляді будь-якому значенню  $l$  відповідає  $(2l+1)$  значень магнітного квантового числа, тобто  $(2l+1)$  можливих просторових орієнтацій.

Закінчення таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
M	3	0 1 2	3s 3p 3d	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	1 3 5	9	2 6 10	18
N	4	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2 -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

ентації електронних орбіталей даного типу. Тобто  $s$ -стану відповідає одна орбіталь,  $p$ -стану — три,  $d$ -стану — п'ять тощо. Всі орбіталі, що відповідають певному стану, мають однакову енергію і називаються *виродженими*.

Загальна кількість орбіталей на будь-якому рівні  $n$  дорівнює  $n^2$ , а кількість орбіталей на підрівні —  $(2l+1)$ .

**Стан електрона в атомі, що характеризуються певними значеннями квантових чисел  $n$ ,  $l$  та  $m_l$ , тобто певними розмірами, формою та орієнтацією електронної хмари в просторі, називають "атомна електронна орбіталь".**

**Спінове квантове число  $m_s$  (або скорочено *спін*)** характеризує власний механічний момент електрона, пов'язаний з обертанням його навколо власної осі. Воно може мати тільки два значення —  $+1/2$  або  $-1/2$ .

Загальна характеристика стану електрона в багатоелектронному атомі описується принципом Паулі:

**в атомі не може бути двох електронів, у яких усі чотири квантових числа були б однакові.**

Отже, одну орбіталь можуть займати два електрони лише за умови, що вони мають протилежно спрямовані спіни, тобто максимальна ємність енергетичного підрівня —  $2(2l+1)$  електронів, а рівня —  $2n^2$  (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Розподіл електронів на енергетичних рівнях

Електронна оболонка	Енергетичний рівень $n$	Енергетичний підрівень $l$		Енергетичні стани на підрівнях		Сумарна кількість енергетичних станів (орбіталей на підрівні) $n^2$	Гранична кількість електронів на енергетичному підрівні $2(2l+1)$	Гранична кількість електронів на енергетичному рівні $2n^2$
		Значення $l$	Позначення	Значення $m_l$	Кількість орбіталей $2l+1$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
K	1	0	1s	0	1	1	2	2
L	2	0	2s	0	1	4	2	8
		1	2p	-1, 0, 1	3	6		

## 1.2. Будова електронних оболонок атомів

Розподіл електронів в атомі, що знаходиться в певному стані (*його електронна конфігурація*), визначається зарядом ядра. У багатоелектронних атомах електрони розміщуються в навколядерному просторі в послідовності поступового підвищення енергії. Енергія підрівнів зростає в міру збільшення головного квантового числа  $n$  та орбітального квантового числа  $l$ . Електрони розташовуються відповідно до принципу мінімальної енергії:

**найбільш стійкий стан електрона в атомі відповідає найбільш можливою мінімальному значенню його енергії.**

Конкретна реалізація цього принципу відбувається за допомогою принципу Паулі, *правила Хунда*:

**на підрівнях електрони розміщуються так, щоб сума їхніх спінових квантових чисел була максимальною,**

а також *правила Клечковського*:

**у міру збільшення заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей починається від орбіталей з меншим значенням суми головного та орбітального квантових чисел ( $n + l$ ) до орбіталей з більшим значенням цієї суми; у разі однакових значень суми ( $n + l$ ) заповнення орбіталей відбувається послідовно в міру збільшення значення головного квантового числа  $n$ .**

Послідовність заповнення енергетичних підрівнів загалом відповідає такому ряду: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p (рис. 1.2).

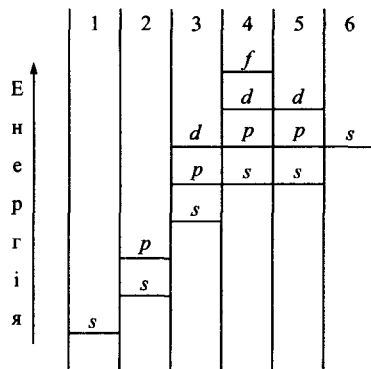
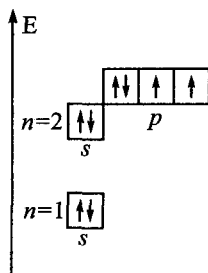


Рис. 1.2. Розташування енергетичних рівнів у багатоелектронних атомах (приблизна схема)

Існує два способи складання схем розміщення електронів у атомі: 1) у вигляді формул електронних конфігурацій, наприклад для  ${}_{24}\text{Cr}$  —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ , де показник степеню вказує на кількість електронів на даному підрівні, та 2) у вигляді квантових комірок (клітинка, кружок, риска) — для зображення електронної орбіталі та стрілок, напрям яких вказує на орієнтацію спінів електронів, — для зображення електронів, наприклад  ${}_8\text{O}$ :



### 1.3. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. Структура періодичної системи елементів

Періодичний закон був відкритий в 1869 році великим російським вченим Д.І. Менделєєвим і сформульований ним так:

**власності простих тіл, а також форми і власності сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг елементів.**

До появи відомостей про складну будову атома основною характеристикою елемента була атомна вага. Розвиток теорії будови атома привів до встановлення факту, що однією з найголовніших характеристик атому є позитивний заряд його ядра ( $Z$ ).

Сучасне формулювання періодичного закону:

**власності елементів, а також форми та власності сполук елементів перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер їхніх атомів.**

Елементом називають сукупність атомів з однаковим зарядом ядра.

Заряд ядра (число протонів) дорівнює атомному номеру елемента, визначає число електронів в атомі і будову його електронної оболонки в основному стані.

Графічним зображенням періодичного закону є періодична система елементів. Форми такого зображення різні, але найбільш поширені три варіанта: 1) проста, 8-клітиночна; 2) напівдовга, 18-клітиночна; 3) довгоперіодна, 32-клітиночна.

Принциповий підхід до побудови таблиці одиниць — елементи розташовуються в порядку збільшення заряду ядер їх атомів. Фізичною основою структури періодичної системи елементів є певна послідовність формування електронних конфігурацій у міру зростання порядкового номеру елемента.

В залежності від того, який енергетичний підрівень заповнюється електронами останнім, розрізняють чотири типи елементів:

- $s$ -елементи — останнім заповнюється  $s$ -підрівень зовнішнього енергетичного рівня;
- $p$ -елементи —  $p$ -підрівень зовнішнього енергетичного рівня;
- $d$ -елементи —  $d$ -підрівень передостаннього енергетичного рівня;
- $f$ -елементи —  $f$ -підрівень третього ззовні рівня;

Елементи з подібною електронною конфігурацією енергетичних рівнів мають і подібні хімічні властивості.

**Періодом у періодичній системі називають послідовну низку елементів, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня яких змінюється від  $ns^1$  до  $ns^2 np^6$  (для першого періоду  $ns^1$  і  $ns^2$ ).**

Номер періоду співпадає зі значенням головного квантового числа  $n$  зовнішнього енергетичного рівня.

У вертикальних стовпчиках, які називаються *групами*, об'єднані елементи, які мають подібну електронну будову. У короткоперіодному варіанті системи групи розділені на підгрупи: *головну і побічну*, або А і В, оскільки елементи, які їх утворюють, *мають дуже різні властивості*. Подібність властивостей деяких сполук елементів різних підгруп мало споріднює ці підгрупи.

Номер групи, як правило, вказує число електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків. У цьому полягає фізичний зміст номера групи.

*Елементи-аналоги* — розташовані в одній підгрупі, мають однаково електронну конфігурацію одноіменних квантових оболонок при різних значеннях головного квантового числа  $n$  і проявляють подібні хімічні властивості.

Отже, при послідовному збільшенні зарядів атомних ядер періодично повторюється конфігурація електронних оболонок, і як наслідок, періодично повторюються хімічні властивості елементів.

В цьому полягає фізичний зміст періодичного закону.

#### 1.4. Періодичність властивостей хімічних елементів

Оскільки електронна конфігурація атомів хімічних елементів змінюється періодично зі збільшенням зарядів їх ядер, всі властивості, які визначаються електронною будовою, закономірно змінюються в періодах і групах періодичної системи. До таких властивостей відносять різні хімічні і фізичні характеристики елементів: атомні радіуси, енергії іонізації, спорідненість до електрону, атомний об'єм тощо.

З точки зору квантової механіки атом не має чітко визначених меж, і тому визначити його абсолютні розміри неможливо.

Радіус атома  $r_{ат}$  визначається радіусом зовнішніх  $s$ -чи  $p$ -орбіталей,  $r_{оп}$ . Приблизний орбітальний радіус розраховують за формулою:

$$r_{ат} = r_{оп} = r_6 n^2,$$

де:  $r_6$  — коефіцієнт пропорційності,  $n$  — головне квантове число.

У відповідності із законом Кулона зі збільшенням заряду ядра притягання електронів до ядра зростає і електронні оболонки стискаються,

тобто зі збільшенням ядерного заряду коефіцієнт  $r_6$  зменшується. Збільшення числа  $n$  діє в зворотному напрямку: енергія електрона зростає, електрон віддаляється від ядра,  $r_{ат}$  збільшується. На рис. 1.3 представлена залежність  $r_{оп}$  атомів від заряду  $Z$ .

- 1) в періодах відповідно до росту зарядів ядер радіуси атомів зменшуються;
- 2) в групах з ростом зарядів ядер радіуси атомів збільшуються, і в групах А це відбувається у більшій мірі, ніж у групах В.

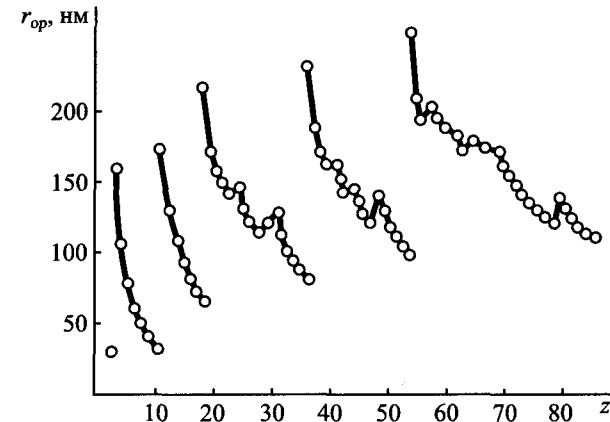


Рис. 1.3. Графік теоретичної залежності орбітальних атомних радіусів  $r_{оп}$  атомів від відносного заряду ядра  $Z$

Хімічна активність елемента визначається його здатністю втрачати або приєднувати електрони. Кількісно це оцінюється енергією іонізації атома чи його спорідненістю до електрона.

*Енергія, яку потрібно затратити, щоб від ізольованого (такого, що перебуває в газоподібному стані) атома чи іона відірвати електрон, називають енергією іонізації.*

Її обчислюють за спектральними даними для послідовного відщеплення електронів і виражають в кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в електрон-вольтах (eV).

Енергія іонізації залежить від низки чинників: 1) радіусів атомів — зростає з їх зменшенням; 2) заряду ядра атома — збільшується з його збільшенням; 3) характеру підрівня — чим міцніше електрон на підрівні зв'язаний, тим важче його відщепити; 4) ефекту екранування — зменшу-

ється в міру збільшення числа екрануючих електронів; 5) характеру будови електронами підрівнів тощо.

Згідно з рис. 1.4 енергія іонізації у межах періоду має тенденцію до збільшення, але змінюється немонотонно.

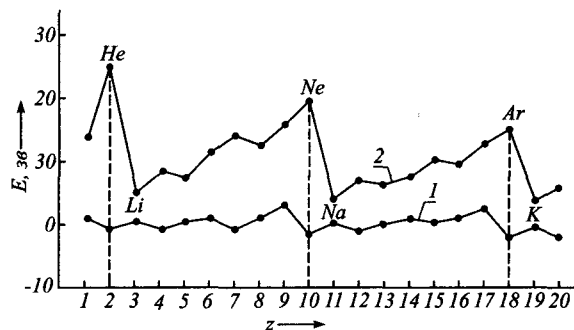


Рис. 1.4. Залежність спорідненості до електрону (1) та енергії іонізації (2) атомів від порядкового номеру елемента.

Значення спорідненості до електрону взяті зі зворотним значенням.

**Спорідненістю до електрона називають енергію, яка виділяється чи поглинається внаслідок приєднання електрона до ізолюваного атома (такого, який перебуває у газоподібному стані).**

Спорідненість до електрона також виражають у кДж/моль або еВ. Вона залежить від тих самих чинників, що й енергія іонізації. Процес приєднання електрона можна розглядати як протилежний процесу іонізації атома. Загалом, як і енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона змінюється періодично. (рис. 1.4).

Енергії іонізації та спорідненості до електрона певною мірою характеризують здатність елементів взаємодіяти між собою — **прогнозувати властивості елементів**. Коли один елемент має низьку енергію іонізації, а інший — велику спорідненість до електрона, то вони легко взаємодіють з утворенням стійких сполук.

Для передбачення реакційної здатності елементів введено спеціальну умовну величину названу електронегативністю (Л. Полінг, 1932 р.)

**Електронегативність розуміють як відносну здатність атомів елемента притягувати до себе електрони у будь-якому оточенні.**

У періоді зі зростанням заряду ядра відносна електронегативність збільшується, відповідно підсилюються неметалічні властивості. В групі збільшення заряду ядра супроводжується зменшенням електронегативності і підсиленням металічних властивостей (табл. 1.2).

За значенням електронегативностей можна умовно розділити елементи на метали, неметали та амфотерні.

Найяскравіше металічні властивості проявляють лужні метали 1 А групи, електронегативність літійу 1. Типовими неметалами вважають елементи VII А групи — галогени, найбільш електронегативним з усіх елементів є фтор, його електронегативність 4.

Елементи, електронегативність яких близька до 2, відносять до амфотерних.

Електронегативності одного і того ж атома різняться в залежності від партнера і будови молекул, цим і пояснюється наявність кількох шкал електронегативностей.

### 1.5. Хімічний зв'язок і його експериментальні характеристики

**Хімічним зв'язком називають сукупність взаємодій, що зв'язує окремі атоми в молекули, іони, радикали, кристали.**

Основною умовою утворення хімічного зв'язку є зменшення повної енергії Е багатоатомної системи порівняно з енергією ізолюваних атомів.

Природа хімічного зв'язку, відповідно до сучасних уявлень, пояснюється взаємодією електричних полів, утворених електронами та ядрами атомів, що беруть участь в утворенні хімічної сполуки.

В залежності від характеру розподілу електронної густини між атомами, що взаємодіють, розрізняють ковалентний, іонний та металічний зв'язки.

Основними параметрами, які визначають фізичними методами, є довжина, міцність та валентні кути хімічних зв'язків.

**Довжина зв'язку — це відстань між ядрами атомів, які утворюють хімічний зв'язок.**

Одиницею виміру довжини хімічного зв'язку є пікометр (1 пм —  $10^{-12}$  м) або ангстрем ( $1\text{Å} = 10^{-10}$  м). Щоб зв'язок розірвати, треба затратити енергію.

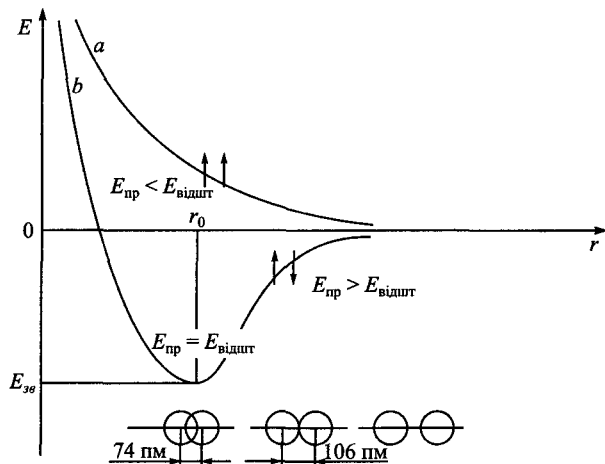


Таблиця 1.2

Таблиця електронегативностей

<b>H</b> 1 2,1																	<b>He</b> 2 —																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
<b>Li</b> 3 0,97	<b>Be</b> 4 1,47	<b>B</b> 5 2,01	<b>C</b> 6 2,50	<b>N</b> 7 3,07	<b>O</b> 8 3,50	<b>F</b> 9 4,10	<b>Ne</b> 10 —	<b>Na</b> 11 1,01	<b>Mg</b> 12 1,23	<b>Al</b> 13 1,47	<b>Si</b> 14 1,74	<b>P</b> 15 2,06	<b>S</b> 16 2,6	<b>Cl</b> 17 2,9	<b>Ar</b> 18 —	<b>K</b> 19 0,91	<b>Ca</b> 20 1,04	<b>Sc</b> 21 1,20	<b>Ti</b> 22 1,32	<b>V</b> 23 1,45	<b>Cr</b> 24 1,53	<b>Mn</b> 25 1,60	<b>Fe</b> 26 1,64	<b>Co</b> 27 1,70	<b>Ni</b> 28 1,75																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
<b>29 Cu</b> 1,75	<b>30 Zn</b> 1,66	<b>31 Ga</b> 1,82	<b>32 Ge</b> 2,02	<b>33 As</b> 2,20	<b>34 Se</b> 2,78	<b>35 Br</b> 2,74	<b>Kr</b> —	<b>Rb</b> 37 0,89	<b>Sr</b> 38 0,99	<b>39 Y</b> 1,11	<b>40 Zr</b> 1,22	<b>41 Nb</b> 1,23	<b>42 Mo</b> 1,30	<b>43 Tc</b> 1,36	<b>44 Ru</b> 1,42	<b>45 Rh</b> 1,45	<b>46 Pd</b> 1,35	<b>47 Ag</b> 1,42	<b>48 Cd</b> 1,46	<b>49 In</b> 1,49	<b>50 Sn</b> 1,72	<b>51 Sb</b> 1,82	<b>52 Te</b> 2,01	<b>53 I</b> 2,21	<b>54 Xe</b> —	<b>55 Cs</b> 0,86	<b>56 Ba</b> 0,97	<b>57 La</b> 1,08	<b>58 Ce</b> 1,05	<b>59 Pr</b> 1,05	<b>60 Nd</b> 1,05	<b>61 Pm</b> —	<b>62 Sm</b> 1,05	<b>63 Eu</b> 1,05	<b>64 Gd</b> 1,05	<b>65 Tb</b> 1,05	<b>66 Dy</b> 1,05	<b>67 Ho</b> 1,05	<b>68 Er</b> 1,05	<b>69 Tm</b> 1,05	<b>70 Yb</b> 1,05	<b>71 Lu</b> 1,05	<b>72 Hf</b> 1,23	<b>73 Ta</b> 1,33	<b>74 W</b> 1,40	<b>75 Re</b> 1,46	<b>76 Os</b> 1,52	<b>77 Ir</b> 1,55	<b>78 Pt</b> 1,44																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
<b>79 Au</b> 1,42	<b>80 Hg</b> 1,44	<b>81 Tl</b> 1,44	<b>82 Pb</b> 1,55	<b>83 Bi</b> 1,67	<b>84 Po</b> 1,76	<b>85 At</b> 1,90	<b>Rn</b> —	<b>86 Rn</b> —	<b>87 Fr</b> 0,86	<b>88 Ra</b> 0,97	<b>89 Ac</b> 1,00	<b>90 Th</b> 1,05	<b>91 Pa</b> 1,05	<b>92 U</b> 1,05	<b>93 Np</b> 1,05	<b>94 Pu</b> 1,05	<b>95 Am</b> 1,05	<b>96 Cm</b> 1,05	<b>97 Bk</b> 1,05	<b>98 Cf</b> 1,05	<b>99 Es</b> 1,05	<b>100 Fm</b> 1,05	<b>101 Md</b> 1,05	<b>102 No</b> 1,05	<b>103 Lr</b> 1,05	<b>104 Rf</b> 1,05	<b>105 Db</b> 1,05	<b>106 Sg</b> 1,05	<b>107 Bh</b> 1,05	<b>108 Hs</b> 1,05	<b>109 Mt</b> 1,05	<b>110 Ds</b> 1,05	<b>111 Rg</b> 1,05	<b>112 Cn</b> 1,05	<b>113 Nh</b> 1,05	<b>114 Fl</b> 1,05	<b>115 Mc</b> 1,05	<b>116 Lv</b> 1,05	<b>117 Ts</b> 1,05	<b>118 Og</b> 1,05	<b>119 Uue</b> 1,05	<b>120 Uub</b> 1,05	<b>121 Uut</b> 1,05	<b>122 Uuq</b> 1,05	<b>123 Uuq</b> 1,05	<b>124 Uuq</b> 1,05	<b>125 Uuq</b> 1,05	<b>126 Uuq</b> 1,05	<b>127 Uuq</b> 1,05	<b>128 Uuq</b> 1,05	<b>129 Uuq</b> 1,05	<b>130 Uuq</b> 1,05	<b>131 Uuq</b> 1,05	<b>132 Uuq</b> 1,05	<b>133 Uuq</b> 1,05	<b>134 Uuq</b> 1,05	<b>135 Uuq</b> 1,05	<b>136 Uuq</b> 1,05	<b>137 Uuq</b> 1,05	<b>138 Uuq</b> 1,05	<b>139 Uuq</b> 1,05	<b>140 Uuq</b> 1,05	<b>141 Uuq</b> 1,05	<b>142 Uuq</b> 1,05	<b>143 Uuq</b> 1,05	<b>144 Uuq</b> 1,05	<b>145 Uuq</b> 1,05	<b>146 Uuq</b> 1,05	<b>147 Uuq</b> 1,05	<b>148 Uuq</b> 1,05	<b>149 Uuq</b> 1,05	<b>150 Uuq</b> 1,05	<b>151 Uuq</b> 1,05	<b>152 Uuq</b> 1,05	<b>153 Uuq</b> 1,05	<b>154 Uuq</b> 1,05	<b>155 Uuq</b> 1,05	<b>156 Uuq</b> 1,05	<b>157 Uuq</b> 1,05	<b>158 Uuq</b> 1,05	<b>159 Uuq</b> 1,05	<b>160 Uuq</b> 1,05	<b>161 Uuq</b> 1,05	<b>162 Uuq</b> 1,05	<b>163 Uuq</b> 1,05	<b>164 Uuq</b> 1,05	<b>165 Uuq</b> 1,05	<b>166 Uuq</b> 1,05	<b>167 Uuq</b> 1,05	<b>168 Uuq</b> 1,05	<b>169 Uuq</b> 1,05	<b>170 Uuq</b> 1,05	<b>171 Uuq</b> 1,05	<b>172 Uuq</b> 1,05	<b>173 Uuq</b> 1,05	<b>174 Uuq</b> 1,05	<b>175 Uuq</b> 1,05	<b>176 Uuq</b> 1,05	<b>177 Uuq</b> 1,05	<b>178 Uuq</b> 1,05	<b>179 Uuq</b> 1,05	<b>180 Uuq</b> 1,05	<b>181 Uuq</b> 1,05	<b>182 Uuq</b> 1,05	<b>183 Uuq</b> 1,05	<b>184 Uuq</b> 1,05	<b>185 Uuq</b> 1,05	<b>186 Uuq</b> 1,05	<b>187 Uuq</b> 1,05	<b>188 Uuq</b> 1,05	<b>189 Uuq</b> 1,05	<b>190 Uuq</b> 1,05	<b>191 Uuq</b> 1,05	<b>192 Uuq</b> 1,05	<b>193 Uuq</b> 1,05	<b>194 Uuq</b> 1,05	<b>195 Uuq</b> 1,05	<b>196 Uuq</b> 1,05	<b>197 Uuq</b> 1,05	<b>198 Uuq</b> 1,05	<b>199 Uuq</b> 1,05	<b>200 Uuq</b> 1,05	<b>201 Uuq</b> 1,05	<b>202 Uuq</b> 1,05	<b>203 Uuq</b> 1,05	<b>204 Uuq</b> 1,05	<b>205 Uuq</b> 1,05	<b>206 Uuq</b> 1,05	<b>207 Uuq</b> 1,05	<b>208 Uuq</b> 1,05	<b>209 Uuq</b> 1,05	<b>210 Uuq</b> 1,05	<b>211 Uuq</b> 1,05	<b>212 Uuq</b> 1,05	<b>213 Uuq</b> 1,05	<b>214 Uuq</b> 1,05	<b>215 Uuq</b> 1,05	<b>216 Uuq</b> 1,05	<b>217 Uuq</b> 1,05	<b>218 Uuq</b> 1,05	<b>219 Uuq</b> 1,05	<b>220 Uuq</b> 1,05	<b>221 Uuq</b> 1,05	<b>222 Uuq</b> 1,05	<b>223 Uuq</b> 1,05	<b>224 Uuq</b> 1,05	<b>225 Uuq</b> 1,05	<b>226 Uuq</b> 1,05	<b>227 Uuq</b> 1,05	<b>228 Uuq</b> 1,05	<b>229 Uuq</b> 1,05	<b>230 Uuq</b> 1,05	<b>231 Uuq</b> 1,05	<b>232 Uuq</b> 1,05	<b>233 Uuq</b> 1,05	<b>234 Uuq</b> 1,05	<b>235 Uuq</b> 1,05	<b>236 Uuq</b> 1,05	<b>237 Uuq</b> 1,05	<b>238 Uuq</b> 1,05	<b>239 Uuq</b> 1,05	<b>240 Uuq</b> 1,05	<b>241 Uuq</b> 1,05	<b>242 Uuq</b> 1,05	<b>243 Uuq</b> 1,05	<b>244 Uuq</b> 1,05	<b>245 Uuq</b> 1,05	<b>246 Uuq</b> 1,05	<b>247 Uuq</b> 1,05	<b>248 Uuq</b> 1,05	<b>249 Uuq</b> 1,05	<b>250 Uuq</b> 1,05	<b>251 Uuq</b> 1,05	<b>252 Uuq</b> 1,05	<b>253 Uuq</b> 1,05	<b>254 Uuq</b> 1,05	<b>255 Uuq</b> 1,05	<b>256 Uuq</b> 1,05	<b>257 Uuq</b> 1,05	<b>258 Uuq</b> 1,05	<b>259 Uuq</b> 1,05	<b>260 Uuq</b> 1,05	<b>261 Uuq</b> 1,05	<b>262 Uuq</b> 1,05	<b>263 Uuq</b> 1,05	<b>264 Uuq</b> 1,05	<b>265 Uuq</b> 1,05	<b>266 Uuq</b> 1,05	<b>267 Uuq</b> 1,05	<b>268 Uuq</b> 1,05	<b>269 Uuq</b> 1,05	<b>270 Uuq</b> 1,05	<b>271 Uuq</b> 1,05	<b>272 Uuq</b> 1,05	<b>273 Uuq</b> 1,05	<b>274 Uuq</b> 1,05	<b>275 Uuq</b> 1,05	<b>276 Uuq</b> 1,05	<b>277 Uuq</b> 1,05	<b>278 Uuq</b> 1,05	<b>279 Uuq</b> 1,05	<b>280 Uuq</b> 1,05	<b>281 Uuq</b> 1,05	<b>282 Uuq</b> 1,05	<b>283 Uuq</b> 1,05	<b>284 Uuq</b> 1,05	<b>285 Uuq</b> 1,05	<b>286 Uuq</b> 1,05	<b>287 Uuq</b> 1,05	<b>288 Uuq</b> 1,05	<b>289 Uuq</b> 1,05	<b>290 Uuq</b> 1,05	<b>291 Uuq</b> 1,05	<b>292 Uuq</b> 1,05	<b>293 Uuq</b> 1,05	<b>294 Uuq</b> 1,05	<b>295 Uuq</b> 1,05	<b>296 Uuq</b> 1,05	<b>297 Uuq</b> 1,05	<b>298 Uuq</b> 1,05	<b>299 Uuq</b> 1,05	<b>300 Uuq</b> 1,05	<b>301 Uuq</b> 1,05	<b>302 Uuq</b> 1,05	<b>303 Uuq</b> 1,05	<b>304 Uuq</b> 1,05	<b>305 Uuq</b> 1,05	<b>306 Uuq</b> 1,05	<b>307 Uuq</b> 1,05	<b>308 Uuq</b> 1,05	<b>309 Uuq</b> 1,05	<b>310 Uuq</b> 1,05	<b>311 Uuq</b> 1,05	<b>312 Uuq</b> 1,05	<b>313 Uuq</b> 1,05	<b>314 Uuq</b> 1,05	<b>315 Uuq</b> 1,05	<b>316 Uuq</b> 1,05	<b>317 Uuq</b> 1,05	<b>318 Uuq</b> 1,05	<b>319 Uuq</b> 1,05	<b>320 Uuq</b> 1,05	<b>321 Uuq</b> 1,05	<b>322 Uuq</b> 1,05	<b>323 Uuq</b> 1,05	<b>324 Uuq</b> 1,05	<b>325 Uuq</b> 1,05	<b>326 Uuq</b> 1,05	<b>327 Uuq</b> 1,05	<b>328 Uuq</b> 1,05	<b>329 Uuq</b> 1,05	<b>330 Uuq</b> 1,05	<b>331 Uuq</b> 1,05	<b>332 Uuq</b> 1,05	<b>333 Uuq</b> 1,05	<b>334 Uuq</b> 1,05	<b>335 Uuq</b> 1,05	<b>336 Uuq</b> 1,05	<b>337 Uuq</b> 1,05	<b>338 Uuq</b> 1,05	<b>339 Uuq</b> 1,05	<b>340 Uuq</b> 1,05	<b>341 Uuq</b> 1,05	<b>342 Uuq</b> 1,05	<b>343 Uuq</b> 1,05	<b>344 Uuq</b> 1,05	<b>345 Uuq</b> 1,05	<b>346 Uuq</b> 1,05	<b>347 Uuq</b> 1,05	<b>348 Uuq</b> 1,05	<b>349 Uuq</b> 1,05	<b>350 Uuq</b> 1,05	<b>351 Uuq</b> 1,05	<b>352 Uuq</b> 1,05	<b>353 Uuq</b> 1,05	<b>354 Uuq</b> 1,05	<b>355 Uuq</b> 1,05	<b>356 Uuq</b> 1,05	<b>357 Uuq</b> 1,05	<b>358 Uuq</b> 1,05	<b>359 Uuq</b> 1,05	<b>360 Uuq</b> 1,05	<b>361 Uuq</b> 1,05	<b>362 Uuq</b> 1,05	<b>363 Uuq</b> 1,05	<b>364 Uuq</b> 1,05	<b>365 Uuq</b> 1,05	<b>366 Uuq</b> 1,05	<b>367 Uuq</b> 1,05	<b>368 Uuq</b> 1,05	<b>369 Uuq</b> 1,05	<b>370 Uuq</b> 1,05	<b>371 Uuq</b> 1,05	<b>372 Uuq</b> 1,05	<b>373 Uuq</b> 1,05	<b>374 Uuq</b> 1,05	<b>375 Uuq</b> 1,05	<b>376 Uuq</b> 1,05	<b>377 Uuq</b> 1,05	<b>378 Uuq</b> 1,05	<b>379 Uuq</b> 1,05	<b>380 Uuq</b> 1,05	<b>381 Uuq</b> 1,05	<b>382 Uuq</b> 1,05	<b>383 Uuq</b> 1,05	<b>384 Uuq</b> 1,05	<b>385 Uuq</b> 1,05	<b>386 Uuq</b> 1,05	<b>387 Uuq</b> 1,05	<b>388 Uuq</b> 1,05	<b>389 Uuq</b> 1,05	<b>390 Uuq</b> 1,05	<b>391 Uuq</b> 1,05	<b>392 Uuq</b> 1,05	<b>393 Uuq</b> 1,05	<b>394 Uuq</b> 1,05	<b>395 Uuq</b> 1,05	<b>396 Uuq</b> 1,05	<b>397 Uuq</b> 1,05	<b>398 Uuq</b> 1,05	<b>399 Uuq</b> 1,05	<b>400 Uuq</b> 1,05	<b>401 Uuq</b> 1,05	<b>402 Uuq</b> 1,05	<b>403 Uuq</b> 1,05	<b>404 Uuq</b> 1,05	<b>405 Uuq</b> 1,05	<b>406 Uuq</b> 1,05	<b>407 Uuq</b> 1,05	<b>408 Uuq</b> 1,05	<b>409 Uuq</b> 1,05	<b>410 Uuq</b> 1,05	<b>411 Uuq</b> 1,05	<b>412 Uuq</b> 1,05	<b>413 Uuq</b> 1,05	<b>414 Uuq</b> 1,05	<b>415 Uuq</b> 1,05	<b>416 Uuq</b> 1,05	<b>417 Uuq</b> 1,05	<b>418 Uuq</b> 1,05	<b>419 Uuq</b> 1,05	<b>420 Uuq</b> 1,05	<b>421 Uuq</b> 1,05	<b>422 Uuq</b> 1,05	<b>423 Uuq</b> 1,05	<b>424 Uuq</b> 1,05	<b>425 Uuq</b> 1,05	<b>426 Uuq</b> 1,05	<b>427 Uuq</b> 1,05	<b>428 Uuq</b> 1,05	<b>429 Uuq</b> 1,05	<b>430 Uuq</b> 1,05	<b>431 Uuq</b> 1,05	<b>432 Uuq</b> 1,05	<b>433 Uuq</b> 1,05	<b>434 Uuq</b> 1,05	<b>435 Uuq</b> 1,05	<b>436 Uuq</b> 1,05	<b>437 Uuq</b> 1,05	<b>438 Uuq</b> 1,05	<b>439 Uuq</b> 1,05	<b>440 Uuq</b> 1,05	<b>441 Uuq</b> 1,05	<b>442 Uuq</b> 1,05	<b>443 Uuq</b> 1,05	<b>444 Uuq</b> 1,05	<b>445 Uuq</b> 1,05	<b>446 Uuq</b> 1,05	<b>447 Uuq</b> 1,05	<b>448 Uuq</b> 1,05	<b>449 Uuq</b> 1,05	<b>450 Uuq</b> 1,05	<b>451 Uuq</b> 1,05	<b>452 Uuq</b> 1,05	<b>453 Uuq</b> 1,05	<b>454 Uuq</b> 1,05	<b>455 Uuq</b> 1,05	<b>456 Uuq</b> 1,05	<b>457 Uuq</b> 1,05	<b>458 Uuq</b> 1,05	<b>459 Uuq</b> 1,05	<b>460 Uuq</b> 1,05	<b>461 Uuq</b> 1,05	<b>462 Uuq</b> 1,05	<b>463 Uuq</b> 1,05	<b>464 Uuq</b> 1,05	<b>465 Uuq</b> 1,05	<b>466 Uuq</b> 1,05	<b>467 Uuq</b> 1,05	<b>468 Uuq</b> 1,05	<b>469 Uuq</b> 1,05	<b>470 Uuq</b> 1,05	<b>471 Uuq</b> 1,05	<b>472 Uuq</b> 1,05	<b>473 Uuq</b> 1,05	<b>474 Uuq</b> 1,05	<b>475 Uuq</b> 1,05	<b>476 Uuq</b> 1,05	<b>477 Uuq</b> 1,05	<b>478 Uuq</b> 1,05	<b>479 Uuq</b> 1,05	<b>480 Uuq</b> 1,05	<b>481 Uuq</b> 1,05	<b>482 Uuq</b> 1,05	<b>483 Uuq</b> 1,05	<b>484 Uuq</b> 1,05	<b>485 Uuq</b> 1,05	<b>486 Uuq</b> 1,05	<b>487 Uuq</b> 1,05	<b>488 Uuq</b> 1,05	<b>489 Uuq</b> 1,05	<b>490 Uuq</b> 1,05	<b>491 Uuq</b> 1,05	<b>492 Uuq</b> 1,05	<b>493 Uuq</b> 1,05	<b>494 Uuq</b> 1,05	<b>495 Uuq</b> 1,05	<b>496 Uuq</b> 1,05	<b>497 Uuq</b> 1,05	<b>498 Uuq</b> 1,05	<b>499 Uuq</b> 1,05	<b>500 Uuq</b> 1,05	<b>501 Uuq</b> 1,05	<b>502 Uuq</b> 1,05	<b>503 Uuq</b> 1,05	<b>504 Uuq</b> 1,05	<b>505 Uuq</b> 1,05	<b>506 Uuq</b> 1,05	<b>507 Uuq</b> 1,05	<b>508 Uuq</b> 1,05	<b>509 Uuq</b> 1,05	<b>510 Uuq</b> 1,05	<b>511 Uuq</b> 1,05	<b>512 Uuq</b> 1,05	<b>513 Uuq</b> 1,05	<b>514 Uuq</b> 1,05	<b>515 Uuq</b> 1,05	<b>516 Uuq</b> 1,05	<b>517 Uuq</b> 1,05	<b>518 Uuq</b> 1,05	<b>519 Uuq</b> 1,05	<b>520 Uuq</b> 1,05	<b>521 Uuq</b> 1,05	<b>522 Uuq</b> 1,05	<b>523 Uuq</b> 1,05	<b>524 Uuq</b> 1,05	<b>525 Uuq</b> 1,05	<b>526 Uuq</b> 1,05	<b>527 Uuq</b> 1,05	<b>528 Uuq</b> 1,05	<b>529 Uuq</b> 1,05	<b>530 Uuq</b> 1,05	<b>531 Uuq</b> 1,05	<b>532 Uuq</b> 1,05	<b>533 Uuq</b> 1,05	<b>534 Uuq</b> 1,05	<b>535 Uuq</b> 1,05	<b>536 Uuq</b> 1,05	<b>537 Uuq</b> 1,05	<b>538 Uuq</b> 1,05	<b>539 Uuq</b> 1,05	<b>540 Uuq</b> 1,05	<b>541 Uuq</b> 1,05	<b>542 Uuq</b> 1,05	<b>543 Uuq</b> <

(атомні орбіталі — АО) перекриваються з утворенням спільної молекулярної хмари (молекулярні орбіталі — МО), максимальна густина якої розташована у між'ядерному просторі:

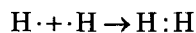


**Рис. 1.5.** Характер зміни енергії системи з двох атомів гідрогену  
 $r_0$  — між'ядерна відстань у молекулі водню,  $E_{зв.}$  — енергія зв'язку в молекулі водню,  
 $E_{пр.}$  і  $E_{відшт.}$  — відповідно енергії притягання та відштовхування

Ядра атомів притягуються до області підвищеної електронної густини доти, доки не наступить рівновага між силами притягання та між'ядерного відштовхування. (рис. 1.5). Мінімум на кривій b відповідає енергії зв'язку в молекулі  $H_2$  і мінімально можливій відстані між ядрами, коли сили відштовхування урівноважені силами притягання (довжина зв'язку).

Якщо спіни електронів паралельні, тобто напрямки орієнтації спінів збігаються, зближення атомів супроводжується безперервним зростанням енергії — хімічний зв'язок не виникає.

Схематично утворення молекули водню можна зобразити так:



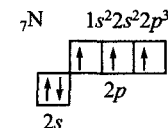
Точками на схемах біля хімічного знаку елемента позначають зовнішні електрони. Узагальнену пару електронів замінюють рискою:  $H—H$ .

Точний розв'язок рівняння Шредінгера для багатеелектронних систем, якими є молекули, складніші, ніж  $H_2$ , неможливий. Тому на практиці користуються наближеними методами квантово-механічного розрахунку інших систем. Найбільш широко відомі два методи: метод валентних зв'язків (МВЗ) та метод молекулярних орбіталей (ММО).

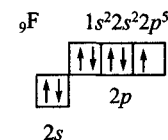
**Метод валентних зв'язків.** Основу МВЗ складають такі положення:

- 1) ковалентний зв'язок утворюється двома атомами за рахунок двох електронів з антипаралельними спінами, тобто хімічний зв'язок локалізований між двома атомами;
- 2) зв'язок розташовується у тому напрямі, в якому можливість перекривання електронних хмар найбільша;
- 3) ковалентний зв'язок тим міцніший, чим повніше перекриваються електронні хмари.

**Способи утворення ковалентного зв'язку.** Знаходження двох електронів в полі дії двох ядер енергетично більш вигідне, ніж перебування кожного електрону в полі свого ядра, тому в утворенні ковалентного зв'язку беруть участь всі одноелектронні орбіталі зовнішнього енергетичного рівня. Наприклад, атом нітрогену має три неспарених електронів на зовнішньому рівні:

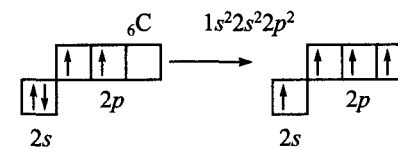


а атом фтору — один:



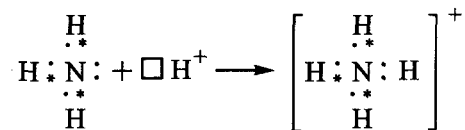
Тому ці атоми можуть утворювати за рахунок таких електронів відповідно три та один зв'язки:  $N \equiv N$ ;  $F—F$ .

Число неспарених електронів може збільшуватися при переході атома в збуджений стан за рахунок "розпарювання":



У цьому випадку атом здатний утворювати більшу кількість зв'язків. "Розпарювання" електронів потребує затрати енергії, що виділяється при утворенні зв'язків, але, як правило, відбувається тільки в межах даного енергетичного рівня. Перехід електронів на вільні орбіталі іншого рівня енергетично невигідний.

Утворення ковалентного зв'язку можливе також при взаємодії атомів, один з яких має пару електронів, яку часто називають *неподіленою*, а інший вільну орбіталь. Неподілена електронна пара стає спільною для обох атомів. Атом, який надає електронну пару для утворення зв'язку називається *донором*, атом, що надає вільну орбіталь, — *акцептором*. Такий механізм утворення ковалентного зв'язку одержав назву *донорно-акцепторного*. Класичний приклад його — утворення іона амонію  $\text{NH}_4^+$  (точками позначені електрони атома нітрогену, зірочками — атома гідрогену):



Зв'язок, утворений за таким механізмом, не відрізняється за своїми характеристиками від інших ковалентних зв'язків нітрогену з гідрогеном, утворених за звичайним механізмом.

Донорно-акцепторний механізм зв'язку відіграє важливу роль у разі утворення комплексних сполук.

Отже, атоми здатні утворювати ковалентний зв'язок різними способами. В методі валентних зв'язків ця здатність оцінюється за допомогою *валентності*. Кількісною мірою валентності є кількість ковалентних зв'язків, утворених даним атомом, або кількість орбіталей, що використовує атом для утворення зв'язків.

**Властивості ковалентного зв'язку.** До основних властивостей ковалентного зв'язку відносять його насиченість, напрямленість та поляризованість.

Загальна кількість ковалентних зв'язків, які здатний утворювати той чи інший атом, обмежена. Вона визначається кількістю орбіталей атома, використання яких для утворення хімічних зв'язків енергетично вигідне. Так, елементи другого періоду, у атомів яких зовнішній енергетичний рівень складається тільки з чотирьох орбіталей (одна *s*- і три *p*-), можуть утворювати не більше чотирьох ковалентних зв'язків. У атомів наступних періодів в утворенні ковалентних зв'язків можуть брати участь і *d*-орбіталі як зовнішнього, так і підзовнішнього енергетичного рівня.

Здатність атома утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків і обумовлює властивість, яку називають *насиченістю*. Завдяки цьому ковалентні сполуки мають чітко виражений склад.

**Ковалентний зв'язок між двома атомами розташовується так, щоб забезпечити максимальне перекривання електронних хмар, тобто мова йде про напрямленість, як властивість даного хімічного зв'язку.**

Електронні хмари мають різні форму та орієнтацію, тому їх взаємне перекривання реалізується різними способами.

При перекриванні електронних хмар вздовж лінії, що сполучає ядра атомів (її часто називають лінією або віссю зв'язку), формується  $\sigma$ -зв'язок (рис. 1.6).

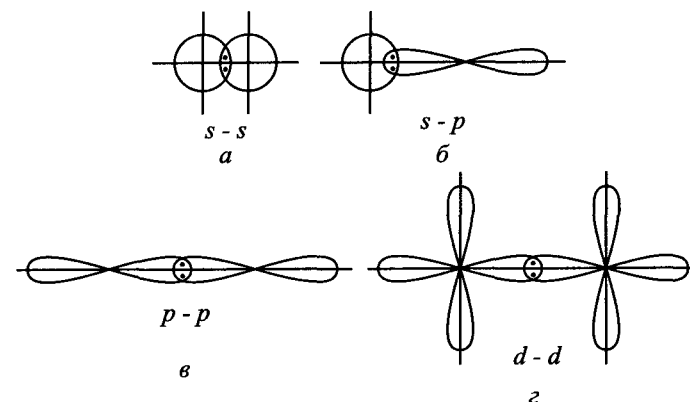


Рис. 1.6. Схема перекривання електронних орбіталей у разі утворення  $\sigma$ -зв'язків

$\pi$ -зв'язок утворюється при перекриванні електронних хмар у двох областях простору, по обидва боки від лінії зв'язку (рис. 1.7).

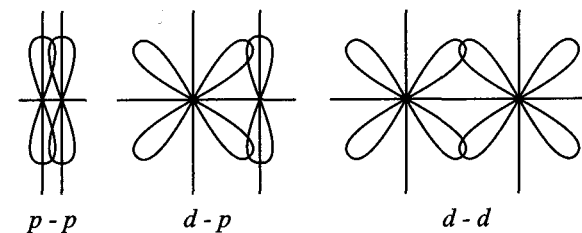


Рис. 1.7. Схема перекривання орбіталей у разі утворення  $\pi$ -зв'язків

$\delta$ -зв'язок утворюється при перекриванні *d*-електронних орбіталей у чотирьох областях простору, розташованих симетрично відносно лінії зв'язку (рис. 1.8).

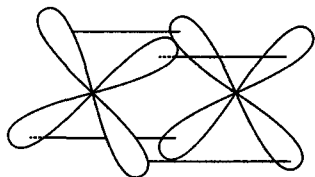


Рис. 1.8. Схема перекривання  $d$ -орбіталей у разі утворення  $\delta$ -зв'язків

Виникнення  $\pi$ - та  $\delta$ -зв'язків відбувається між двома атомами тільки тоді, коли вони вже зв'язані  $\sigma$ -зв'язком. В подібних випадках мова йде про **кратність зв'язку**.

**Кратність зв'язку** — це кількість електронних пар, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку.

$$N = \frac{\pi}{\sigma} N$$

Наприклад, молекула азоту утворена двома атомами, які зв'язані, трьома ковалентними зв'язками — одним  $\sigma$ - та двома  $\pi$ -зв'язками:

Збільшення кратності зв'язку призводить до зменшення між'ядерної відстані та зміцнення зв'язку між атомами (табл.1.3).

В молекулі, що утворена з атомів одного і того ж елемента, спільна електронна хмара розташована симетрично у просторі між ядрами. Такий ковалентний зв'язок називається **неполярним**.

Якщо ж сполучаються атоми з різними електронегативностями (табл. 1.2), спільна електронна хмара зміщується у бік атома більш електронегативного елемента. Виникає асиметрія у розподілі позитивних та негативних зарядів між атомами, і вся молекула являє собою **електричний диполь**. Так, в молекулі HCl спільна електронна пара зміщена у бік більш електронегативного хлору, що зумовлює виникнення на ньому **ефективного негативного** ( $-0,18$  заряду електрона), а на атомі гідрогену — **ефективного позитивного заряду** ( $+0,18$  заряду електрона).

Відстань між центрами тяжіння ефективних зарядів ( $q^+$  та  $q^-$ ) називають **довжиною диполя**.

Центри тяжіння ефективних зарядів не співпадають з центрами ядер взаємодіючих атомів, тому довжина диполя для окремого зв'язку завжди менша довжини зв'язку.

Мірою полярності зв'язку є **електричний момент диполя** (ЕМД),  $\mu$ , що є добутком довжини диполя  $l$  на ефективний заряд  $q$ :

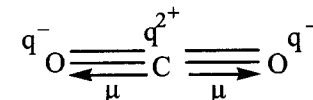
$$\mu = q \cdot l$$

Електричний момент диполя виражають в дебаях ( $D$ ):

$$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м.}$$

ЕМД зв'язку є векторною величиною, напрямленою від позитивного полюса диполя до негативного.

В багатоатомних молекулах сумарний ЕМД молекули дорівнює векторній сумі ЕМД окремих зв'язків. Тому полярність чи неполярність молекули залежить від симетричності розподілу зарядів, яка зумовлена, в свою чергу, геометрією молекули. Так, молекула  $\text{CO}_2$  є неполярною завдяки лінійній будові, не дивлячись на полярність окремих зв'язків:



Багато властивостей речовин, такі як розчинність, здатність до дисоціації тощо, у великій мірі залежить від полярностей зв'язків у речовині.

Полярність зв'язків і всієї молекули в цілому може змінюватися під дією зовнішнього електричного поля або під дією іншої молекули чи іона. Здатність до такої зміни характеризує **поляризація**. В результаті поляризації неполярні молекули можуть стати полярними, а полярні перетворюватися в ще більш полярні аж до повного розриву окремих зв'язків з утворенням позитивних та негативних іонів:



Такого типу розрив називають **гетеролітичним** на відміну від **гомолітичного**, який відбувається при розпаді молекул на атоми чи радикали:



У живих системах зустрічаються обидва типи розриву зв'язків, причому близько двох третин метаболічних перетворень, що відбуваються в організмі, відноситься до гетеролітичних процесів.

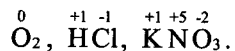
### Ступінь окиснення

Це поняття належить до найважливіших понять хімії. Воно введене для характеристики стану атома в сполуці.

**Ступінь окиснення** — це умовний заряд атома в сполуці, обчислений за припущення, що речовина складається тільки з іонів.

**Ступінь окиснення** — це такий умовний цілочислений електричний заряд, що виник би на атомі, якби електронні пари, якими він сполучений з іншими атомами в речовині, повністю перейшли до більш електронегативних атомів.

Числове значення ступеню окиснення виражається в одиницях заряду електрона і може мати додатне, від'ємне чи нульове значення, яке вказують над символом елемента:



Кількісно ступінь окиснення визначають кількістю електронних пар, які повністю або частково зміщені від атома даного елемента в хімічній сполуці (позитивний ступінь окиснення) чи до нього (негативний ступінь окиснення). Алгебраїчно сума ступеней окиснення атомів у сполуці дорівнює нулю, а в складному іоні — заряду іона. Розраховуючи ступені окиснення атомів, спираються на положення, що ступінь окиснення:

- атомів у простих речовинах дорівнює нулю;
- простих іонів — заряду іона;
- фтору у всіх сполуках дорівнює — 1;
- кисню у більшості сполук дорівнює — 2, крім  $\overset{+2}{\text{O}}\text{F}_2$  та пероксидів  $\overset{-1}{\text{O}}-\overset{-1}{\text{O}}-$ ;
- водню у більшості сполук — +1, крім сполук з лужними та лужноземельними металами (гідридів) — -1;
- лужних металів у всіх сполуках дорівнює +1; лужноземельних металів та Be, Mg, Zn, Cd — +2; алюмінію — +3.

### Геометрія структур з ковалентним типом зв'язків

Розділ хімії, що вивчає просторову будову молекул, називається **стереохімією**.

У загальному випадку геометрія структури визначається кутами зв'язків. Оскільки  $\pi$ - і  $\delta$ -зв'язки, розташовані в тих самих областях між'ядерного простору, що і  $\sigma$ -зв'язки і впливають тільки на довжину та міцність зв'язку між двома атомами, геометрична конфігурація молекул визначається, в основному, просторовою напрямленістю  $\sigma$ -зв'язків.

**Стійкому стану молекули відповідає геометрична структура з мінімально можливим значенням потенціальної енергії.**

У молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  атом кисню утворює два  $\sigma$ -зв'язки з атомами гідрогену за рахунок  $p$ -орбіталей зовнішнього енергетичного рівня, орієнтованих в атомі взаємно перпендикулярно. Отже, кут зв'язку НОН можна чекати близьким до  $90^\circ$ . Аналогічно в молекулі  $\text{NH}_3$  кути між зв'язками теж повинні були б бути  $90^\circ$ , а вся молекула — мати форму трикутної піраміди з атомом нітрогену у вершині. Однак експериментально знайдені валентні кути ( $104,5^\circ$  в молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  та  $107,3^\circ$  в молекулі  $\text{NH}_3$ ) відрізняються від розрахованих.

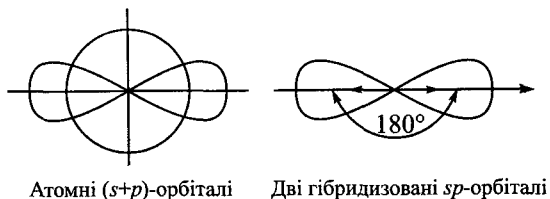
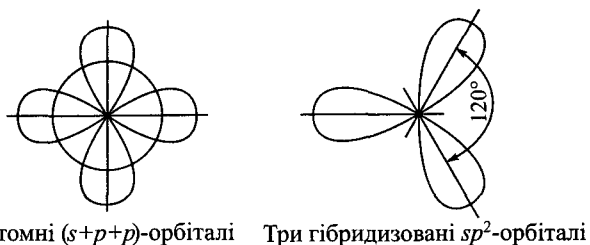
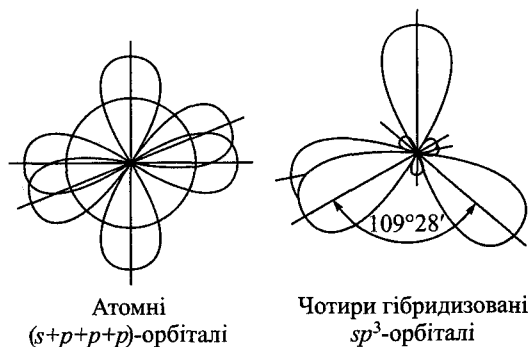
За участю в утворенні  $\sigma$ -зв'язків орбіталей різних типів, наприклад у молекулах  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , слід було б чекати формування зв'язків, різних за довжиною та міцністю. Однак всі зв'язки Be—Cl, B—F, C—H рівноцінні і розташовані симетрично один до одного.

У рамках МВЗ ці факти пояснюються на основі концепції атомних валентних орбіталей. Відповідно даної концепції в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь не “чисті”, а так звані гібридні, усереднені за формою та розмірами (а, отже, і за енергією) орбіталі. Кількість таких орбіталей дорівнює кількості вихідних орбіталей. Гібридні орбіталі більш витягнуті у просторі, що забезпечує більш повне їх перекривання з орбіталами сусідніх атомів.

Умови стійкої **гібридизації** такі:

- в гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими значеннями енергій, тобто  $s$ - та  $p$ -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня та  $d$ -орбіталі зовнішнього чи підзовнішнього рівня;
- гібридна атомна орбіталь повинна більш повно перекриватися з орбіталами іншого атома при утворенні зв'язків;
- в гібридизації беруть участь орбіталі з достатньо високою електронною густиною, якими в більшості випадків є орбіталі елементів перших періодів;
- гібридні орбіталі повинні бути орієнтовані у просторі таким чином, щоб забезпечити максимальне взаємне віддалення одна від одної. У цьому випадку енергія їх відштовхування (відтак енергія всієї системи) мінімальна.

Напрямок гібридних орбіталей визначає геометричну структуру молекули (рис. 1.9 — 1.11).

Рис.1.9. Схема утворення двох  $sp$ -гібридизованих орбіталей в разі  $sp$ -гібридизації.Рис.1.10. Схема утворення трьох  $sp$ -гібридизованих орбіталей у разі  $sp^2$ -гібридизації.Рис. 1.11. Схема утворення чотирьох гібридизованих  $sp$ -орбіталей у разі  $sp^3$ -гібридизації

Однак часто реальні кути зв'язку відрізняються від кутів, що відповідають типу гібридизації. Основними причинами відхилень є:

- 1) не всі гібридні орбіталі беруть участь в утворенні зв'язку, частина з них — *незв'язуючі*. Електронні пари, що знаходяться на цих орбіталах теж називаються *незв'язуючими (неподіленими)*. Наприклад в атомі нітрогену в молекулі  $\text{NH}_3$  одна пара електронів незв'язуюча. Зв'язуюча електронна пара локалізована між двома

атомами і тому займає менше простору, ніж електронна хмара незв'язуючої пари. Відштовхуюча дія незв'язуючої пари проявляється у більшій мірі, ніж зв'язуючої;

- 2) чим більша електронегативність атомів-партнерів центрального атома, тим менше простору поблизу центрального атома потрібно для електронної пари і тим в меншій мірі проявляється ефект відштовхування. Так в однотипних молекулах  $\text{NF}_3$  та  $\text{NH}_3$  кут зв'язку  $\text{FNF}(102^\circ)$  менший, ніж кут зв'язку  $\text{HNN}(107,3^\circ)$ ;
- 3) електронна хмара кратного зв'язку (подвійного чи потрійного) займає більший простір, ніж одинарного, і проявляє більшу відштовхуючу дію.

У таблиці 1.4 та на рис. 1.12 наведені типи геометричних конфігурацій, що відповідають деяким типам гібридизації центрального атома.

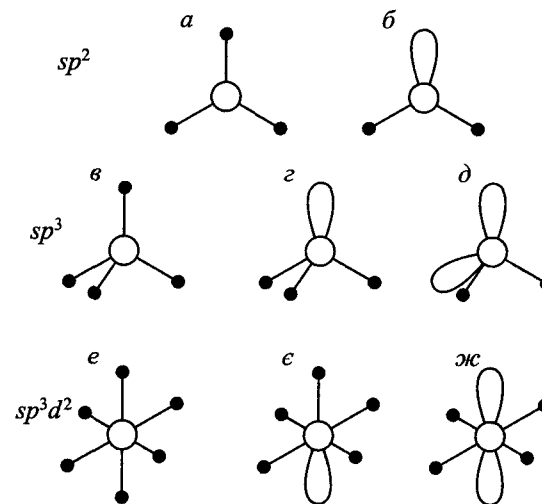









Рис. 1.12. Вплив незв'язуючих електронних пар на геометричну конфігурацію молекул при різних типах гібридизації центрального атома:

- а — трикутна (плоский трикутник) б — кутова; в — тетраедрична; г — пірамідальна (тригональна піраміда); д — кутова; е — октаедрична; жс — пірамідальна (тетрагональна піраміда); жс — квадратна



Число атомів або груп атомів, що безпосередньо зв'язані з центральним атомом називають його координаційним числом. У сполуках з ковалентним типом зв'язків координаційне число атома дорівнює числу  $\sigma$ -зв'язків, яке сполучає його з іншими атомами.

Таблиця 1.4

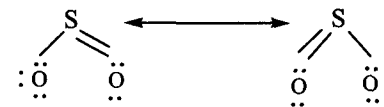
## Типи молекулярних структур

Кількість просторово-активних пар на гібридизованих орбіталах	Розміщення електронних пар у просторі та тип гібридизації	Кількість зв'язуючих електронних пар	Кількість неподієних електронних пар	Структура молекули	Приклади сполук або іонів	Кут між зв'язками
1	2	3	4	5	6	7
2	Лінійне $sp$ -	2	0	Лінійна $=x =$ $=x -$	$CO_2, N_2O,$ $HCN$	$180^\circ$
3	Трикутне рівностороннє $sp^2$	3	0	Плоска трикутна 	$SO_3, BF_3,$ $CH_2O,$ $CO_3^{2-}, NO_3^-$	$120^\circ$
		2	1	Зігнута 	$SO_2, NO_2$	$120^\circ$
4	Тетраедричне $sp^3$ -	4	0	Тетраедрична 	$CH_4, NH_4^+,$ $SO_4^{2-}, BF_4^-$	$109^\circ 28'$
		3	1	Тригональна пірамідальна 	$NH_3, ClO_3^-,$ $SO_3^{2-}, PCl_3,$ $H_3O^+$	$\sim 109^\circ 28'$
		2	2	Зігнута 	$H_2O, ClO_2^-$	$< 109^\circ 28'$
5	Тригональне біпірамідальне $dsp^3$ -	5	0	Тригональна біпірамідальна 	$PCl_5, SbCl_5$	$120^\circ$ і $90^\circ$
		2	3	Лінійна 	$XeF_2, I_3^-$	$180^\circ$

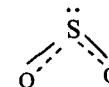
Закінчення таблиці 1.4

1	2	3	4	5	6	7
6	Октаедричне $sp^3d^2$ -	6	0	Октаедрична 	$SF_6, SiF_6^{2-},$ $PF_6^-$	$90^\circ$
		4	2	Плоска квадратна 	$BF_4^-, XeF_4$	$90^\circ$

**Багатоцентрові зв'язки.** Будову багатьох молекул з точки зору МВЗ не можна зобразити тільки однією валентною схемою з точною локалізацією кратного зв'язку, оскільки істинні властивості молекули виявляються проміжними між тими, які відображені в кожній окремій схемі. Наприклад, будову молекули  $SO_2$  можна зобразити двома рівнозначними (їх часто називають *резонансними*) валентними схемами:



Оскільки в цій молекулі обидва атоми оксигену рівноцінні (отже рівноцінні обидва зв'язки S—O), властивості молекули краще передає графічна формула з *делокалізованим*  $\pi$ -зв'язком:



де пунктирні лінії означають, що одна зі спільних електронних пар в однаковій мірі розподілена між обома зв'язками S—O. Іншими словами, ця електронна пара належить не двом, а трьом атомам, і, отже, утворений нею зв'язок є трицентровий.

Прикладами структур із багатоцентровими (делокалізованими)  $\pi$ -зв'язками є  $HNO_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $CO_3^{2-}$ .

Гібридні орбіталі внаслідок особливої симетрії в утворенні  $\pi$ -зв'язків участі не беруть.

## 1.7. Іонний зв'язок

**Іонний зв'язок** — це тип хімічного зв'язку, енергія якого в основному визначається електростатичними силами притягання протилежно заряджених іонів.

Такий зв'язок можна вважати граничним випадком ковалентного полярного зв'язку, утвореного атомами, що дуже різняться електронегативностями.

Іонний зв'язок, як правило, виникає між атомами елементів груп ІА та ІІА, з одного боку, і елементів групи VIIA, — з іншого. Вірніше вести мову про ступінь іонності зв'язку.

В іонних сполуках іони постають як електричні заряди сферичної симетрії силового поля. Такі заряди можуть притягувати до себе незалежно від напрямку необмежене число зарядів (іонів) протилежного знаку. В *ненапрямленості* та *ненасиченості* і проявляється, перш за все, відміна іонного зв'язку від ковалентного.

Однак практично навколо кожного іона розташовано (*координовано*) обмежене число протііонів. Координаційне число іона не залежить від його заряду, а насамперед визначається співвідношенням радіусів іонів (рис. 1.13).

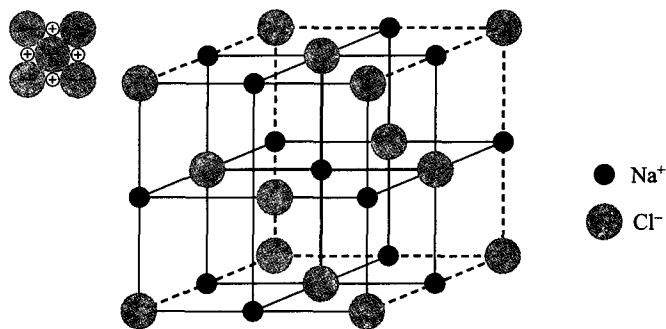


Рис. 1.13. Кристалічна гратка хлориду натрію

В цілому іонна сполука являє собою гігантську асоціацію іонів протилежних знаків.

Іон-іонні взаємодії досить широко представлені в біоструктурах. Водні розчини біосередовищ містять багато різних катіонів і аніонів. На рис. 1.14 наведено іонний склад плазми крові та внутрішньоклітинної рідини.

Для розуміння проблем медицини необхідні знання властивостей іонів натрію, калію, магнію, кальцію, хлориду, гідрофосфату, гідрокарбонату, сульфату.

Іон-іонна взаємодія між катіоном амонію та аніоном карбоксильної групи відіграє значну роль в білкових структурах, має місце в молекулах-передавачах нервових імпульсів тощо.

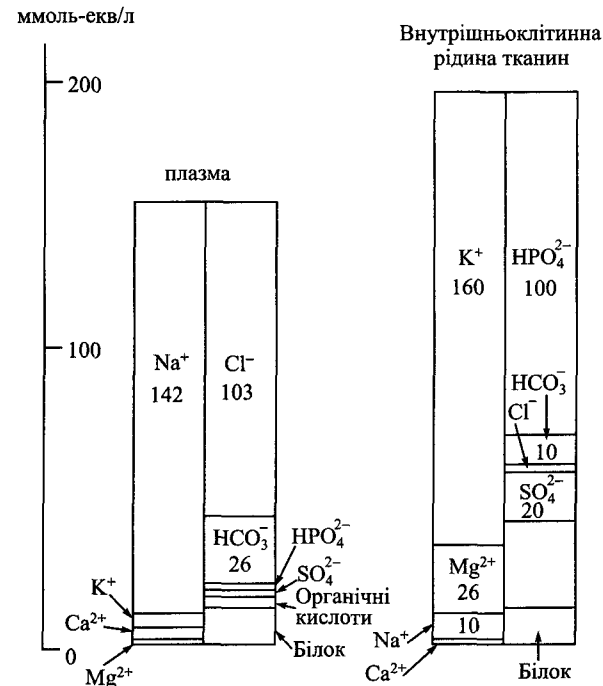


Рис. 1.14. Іонний склад плазми та внутрішньоклітинної рідини (в ммоль-екв/л)

## 1.8. Металічний зв'язок

За звичайних умов метали, за виключенням ртуті, існують у вигляді кристалів. Характерною особливістю цих кристалів є велике координаційне число.

**Взаємодія, що утримує атоми металів в єдиному кристалі, називається металічним зв'язком.**

Природа металічного зв'язку подібна ковалентному: обидва типи зв'язків ґрунтовані на узагальненні валентних електронів. Але в атомах металів кількість таких електронів значно менша за кількість валентних орбіталей, і тому вони можуть переходити з однієї орбіталі на іншу.

Невисокі енергії іонізації металів обумовлюють легкість відриву валентних електронів від атомів і переміщення їх по всьому кристалу.



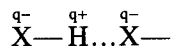
Зв'язок такого типу, на відміну від ковалентного, є *нелокалізованим і ненапрямленим*.

Спрощено метал можна вважати гігантською молекулою, збудованою із катіонів, зв'язаних між собою вільними валентними електронами (*електронний газ*).

Металічний зв'язок зовсім не характерний для біоструктур.

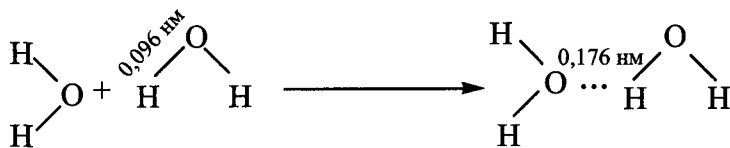
### 1.9. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок є різновидом міжмолекулярного зв'язку. Він відбувається між позитивно поляризованим атомом гідрогену однієї молекули та негативно поляризованим атомом іншої молекули:



де X — атом одного з найбільш електронегативних елементів — F, O, N, рідко Cl чи S.

Виникнення водневого зв'язку (на схемі зображений трьома точками) обумовлене, перш за все, тим, що в атомі гідрогену є тільки один електрон, який за утворення полярного ковалентного зв'язку з сильноелектронегативним елементом зміщується у бік цього елемента. На атомі гідрогену виникає високий ефективний позитивний заряд, що, зважаючи на відсутність електронних шарів, дозволяє іншому атому наближатися до відстаней, близьких до довжини атомних зв'язків:



Механізм виникнення водневого зв'язку в значній мірі зумовлений донорно-акцепторною взаємодією, де донором є атом електронегативного елемента однієї молекули, а акцептором — атом гідрогену іншої. Тому водневий зв'язок має властивість напрямленості та насичуваності, багато в чому визначаючи структуру речовини в конденсованому стані, наприклад кристалічну структуру льоду, де кожен атом оксигену в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  тетраедрично зв'язаний з чотирма атомами гідрогену — двома ковалентними та двома водневими зв'язками (рис. 1.15).

Енергія водневого зв'язку становить 8—40 Кдж/моль, що значно менше, ніж у ковалентного.

Наявність водневого зв'язку суттєво впливає на фізичні та хімічні властивості речовин. Зокрема, аномально високі температури кипіння  $\text{H}_2\text{O}$ , HF,  $\text{NH}_3$  пояснюються утворенням асоціатів за рахунок водневого зв'язку.

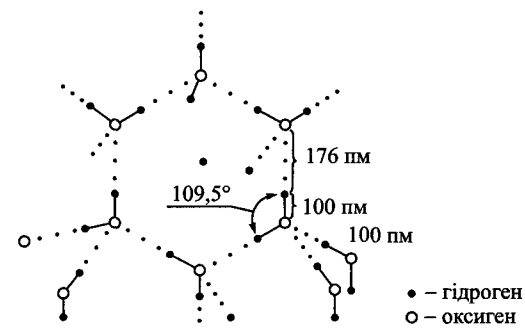
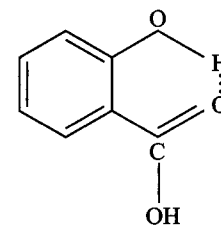


Рис. 1.15. Схема розміщення водневих зв'язків між молекулами води в кристалічній ґратці льоду

Поруч з міжмолекулярним водневим зв'язком існує також і внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, який виникає між функціональними групами у складних молекулах, як, наприклад, у молекулі саліцилової кислоти:



У молекулі поліпептиду, що містить пептидні фрагменти  $-\text{NH}-\text{CO}-$ , утворення водневого зв'язку амінокислотними ланками в положеннях 1 та 5 зумовлює відому  $\alpha$ -спіральну структуру. Міжмолекулярні водневі зв'язки в подвійній спіральній структурі є і в дезоксирибонуклеїновій кислоті (ДНК) — носії генетичної інформації.

Не дивлячись на те, що енергія одного водневого зв'язку невелика, безліч таких зв'язків в макромолекулі можуть зумовити стійкість її просторової структури.

### 1.10. Комплексні сполуки

За своїм складом хімічні сполуки поділяються на прості та складні. Наприклад,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $Na$ ,  $K$  — прості сполуки;  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$  — складні сполуки.

В кінці XIX століття були одержані ще більш складні за своєю структурою і складом молекулярні сполуки, так звані **комплексні**, або **координаційні**:  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ .

До координаційних сполук належать також ферменти, більшість гормонів, хлорофіл, гемоглобін, деякі лікарські препарати та інші біологічно активні речовини. Є такі визначення комплексних сполук:

1. **Комплексні сполуки** — це хімічні сполуки, кристалічні решітки яких складаються з комплексних груп, утворених внаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самостійно.

2. **Комплексні сполуки** — молекулярні сполуки, утворення яких з більш простих сполук не пов'язане з виникненням нових електронних пар.

У 1863 році швейцарський хімік Альфред Вернер створив теорію, яка дозволила пояснити особливості будови комплексних (координаційних) сполук. На честь автора теорію назвали **координаційною теорією А. Вернера**.

Згідно з цією теорією в кожній комплексній сполуці є **центральний атом** (іон), або **комплексоутворювач** (центральний атом або центральний іон). Навколо центрального атому, центрального іону розташовані (координовані) в певному порядку інші іони, атоми або молекули, що називаються **лігандами** (адендами).

Центральний атом (центральний іон), або комплексоутворювач, зв'язаний з лігандами полярним ковалентним зв'язком за донорно-акцепторним механізмом і утворює **внутрішню сферу комплексу**. При цьому центральний атом — акцептор електронної пари, ліганди — донори електронної пари. Внутрішня сфера в формулах комплексних сполук записується в квадратних дужках. Внутрішня сфера комплексу може бути нейтральною або нести позитивний чи негативний заряд. У більшості випадків навколо внутрішньої сфери утворюється ще і зовнішня — із іонів, що не зв'язані безпосередньо з центральним атомом чи центральним іоном. Між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу існує, як правило, іонний зв'язок.

Число лігандів, що координуються навколо центрального атома, або комплексоутворювача, визначає **його координаційне число** (к.ч.).

**Число зв'язків, за допомогою яких ліганди безпосередньо сполучені з центральним атомом, називається координаційним числом центрального атома.**

Виходячи з цього, будову комплексних сполук можна відобразити так:  $K_4[Fe(CN)_6]$ . За Вернером:  $Fe^{2+}$  — центральний іон, або комплексоутворювач;  $CN^-$  — ліганди,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  — внутрішня сфера, її заряд —  $-4$ ;  $K^+$  — зовнішня сфера; координаційне число  $Fe^{2+}$  — 6.

Заряд комплексного іону (внутрішньої сфери) визначається двома шляхами. Він дорівнює:

а) алгебраїчній сумі зарядів частинок, що його утворюють:  
 $+2 + (-6) = -4$ ;

б) заряду зовнішньої сфери з протилежним знаком ( $-4$ ).

Центральними атомами можуть бути практично всі елементи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Найбільш активними комплексоутворювачами є платинові метали (Pt, Pd), елементи родини феруму (Fe, Co, Ni), підгруп купруму (Cu, Ag, Au), цинку (Zn, Cd, Hg), тобто елементи з незавершеним або 18-ти електронним зовнішнім енергетичним рівнем. Найменшу здатність до комплексоутворення виявляють лужні та лужноземельні метали.

Центральними атомами в комплексних сполуках можуть бути також і неметали, наприклад бор ( $K[BFe_4]$ ), силіцій ( $K_2[SiF_6]$ ), фосфор ( $K[PF_6]$ ) тощо.

Координаційне число центрального атома (іона) — найважливіша характеристика координаційних сполук. Координаційне число — величина змінна і визначається природою центрального іона, лігандів, зовнішньою сферою сполуки, природою розчинника та зовнішніми умовами, в яких утворюються сполуки.

Координаційне число в різних комплексних сполуках змінюється періодично від 2 до 12 (див. табл. 1.5).

Найбільш поширені координаційні сполуки з координаційними числами 2, 4 та 6. Дуже рідко трапляються сполуки з великими координаційними числами 8 і більше.

Координаційні числа показують не лише кількість лігандів, розміщених навколо центрального атома, а й як вони розміщені. Тобто, координаційне число має просторову інтерпретацію.

Таблиця 1.5

Період	Координаційне число
I	2
II	2, 3, 4
III	2, 3, 4, 5, 6
IV	2, 3, 4, 5, 6, 7
V	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
VI	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
VII	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Найважливішим висновком координаційної теорії А. Вернера є положення про просторовий характер координації лігандів центральним атомом.

У координаційних сполуках з координаційним числом 4 може бути реалізовано три геометричні фігури: квадрат, тетраедр і тетрагональна піраміда.

Сполукам з координаційним числом 6 відповідає геометрична конфігурація октаедр.

Значно менше сполук з іншими координаційними числами. Для сполук з координаційним числом 2 можливі дві геометричні конфігурації: лінійна і кутова. Для сполук з к. ч. 3 найбільш характерною є конфігурація трикутника і тригональної піраміди; для сполук з координаційним числом 5 — тетрагонально-пірамідална та тетрагонально-біпірамідална; для сполук з к. ч. 7 — тригональна призма та октаедр; для сполук з координаційним числом 8 — куб, квадратна антипризма, додекаедр; для сполук з координаційним числом 9 — тригональна призма.

На рис. 1.16 та в табл. 1.6 представлена залежність геометричної будови комплексів від координаційного числа центрального атома.

Важливою характеристикою лігандів є їх координаційна ємність, або дентатність.

**Дентатність визначається числом місць, які ліганди займають у внутрішній координаційній сфері комплексу.**

Ліганди можуть займати одне, два, три і більше місць, тобто сполучатися з центральним атомом за допомогою одного або декількох атомів. Розрізняють моно — ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ), бі — ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , етилендіамін:  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ ), три-, полідентатні ліганди.

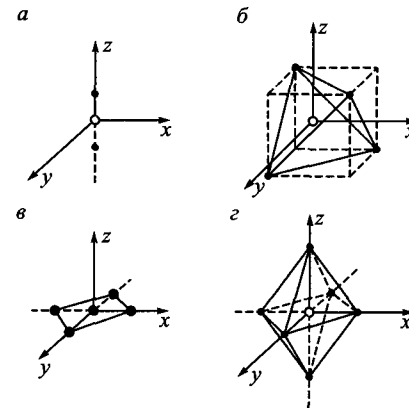


Рис. 1.16. Залежність геометричної будови комплексів від координаційного числа центрального атома:

$a$  — 2,  $b$ ,  $c$  — 4,  $d$  — 6, чорними точками виділені ліганди, координовані навколо центрального атома

Біоорганічні молекули є полідентатними лігандами. Це, в першу чергу, білки, зокрема ферментні, та нуклеїнові кислоти.

Таблиця 1.6

Приклади залежності геометричної будови комплексів від координаційного числа та типу гібридизації атомних орбіталей

Комплексоутворювач	Електронна конфігурація		К.ч.	Геометрична будова	Розподіл електронів та тип гібридизації атомних орбіталей
	атома	іона			
1	2	3	4	5	6
$Co^{+3}$	$3d^7 4s^2$	$3d^6$	6	октаедр	$\begin{array}{ccc} 3d & 4s & 4p \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ d^2sp^3\text{-гібридизація} \end{array}$
$Mn^{+2}$	$3d^5 4s^2$	$3d^5$	6	октаедр	$\begin{array}{ccc} 3d & 4s & 4p \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ d^2sp^3\text{-гібридизація} \end{array}$
$Ni^{+2}$	$3d^8 4s^2$	$3d^8$	4	плоский квадрат	$\begin{array}{ccc} 3d & 4s & 4p \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ dsp^2\text{-гібридизація} \end{array}$
$Cu^{+2}$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^9$	4	плоский квадрат	$\begin{array}{ccc} 3d & 4s & 4p \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow & \uparrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ dsp^2\text{-гібридизація} \end{array}$

Закінчення таблиці 1.6

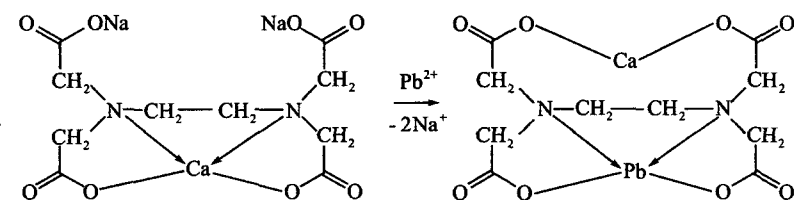
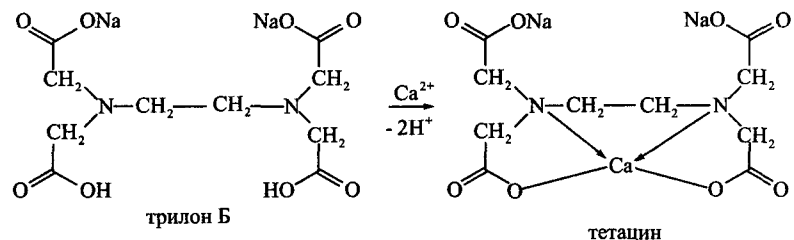
1	2	3	4	5	6
Ni <sup>+2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup>	4	тетраedr	$\begin{array}{c} 3d \quad 4s \quad 4p \\ \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \\ sp^3\text{-гибридизація} \end{array}$
Ni <sup>+3</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup>	5	квадратна піраміда	$\begin{array}{c} 3d \quad 4s \quad 4p \\ \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \\ dsp^3\text{-гибридизація} \end{array}$

Першорядну роль у життєдіяльності рослин та тварин відіграють біонеорганічні сполуки з *макроциклічними* лігандами. Найбільш поширені у живій природі тетрадентатні макроцикли — порфірини та близькі їм за структурою кориноїди. Вони утворюють міцні координаційні сполуки з катіонами різних елементів. Так, центральним атомом можуть бути Mg<sup>2+</sup> (хлорофіл), Fe<sup>2+</sup> (гемоглобін).

Порфіринові комплекси феруму та кобальту входять до складу гемоглобіну, каталази, цитохромів, вітаміну B<sub>12</sub>. Всі вони мають октаедричну будову.

Підвищена міцність комплексних сполук з полідентатними лігандами називається *хелатним ефектом*. Вона зумовила велике поширення полідентатних лігандів (*комплексонів*) для підтримки метало-лігандного гомеостазу та виведення із організму іонів токсичних металів.

У медичній практиці як *антидоти* широко використовують солі етилендіамінотетраоцтової кислоти (ЕДТА), серед яких найбільш доступною є натрієва сіль, відома як *трилон Б*. Схематично дію трилону Б при отруєнні можна представити:



Комплекс CaРБЕДТА, розчинний у воді, видаляється із організму нирками. Тетацин є досить універсальним антидотом.

Поряд з трилоном Б як антидоти застосовують і інші комплексони (див. табл. 1.7).

Таблиця 1.7

Комплекси в медицині

Хвороба	Метал	Комплекси, які застосовують
Гемохроматоз, гемосидероз, Інтоксикація залізом	Fe	Дефероксамін, Пеніциламін
Катаракта, Атеросклероз	Ca	Трилон Б, Пеніциламін
Хвороба Вільсона	Cu	Суміш пеніциламін + тетацин
Хвороба "ітай-ітай-біо"	Cd	Криптанд, тетацин, БАЛ
Хвороба Мінімата	Hg	Тетацин, пеніциламін
Інтоксикація плутонієм	Pu	Пентацин
Свинцева інтоксикація	Pb	БАЛ, тетацин
Бериліоз, берилієвий рахіт	Be	Алюмінон

За знаком електричного заряду внутрішньої сфери всі відомі координаційні сполуки можна поділити на три класи:

1. Катіонні комплекси (внутрішня сфера має позитивний заряд). Наприклад,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — дихлоридтетраамін цинку.
2. Аніонні комплекси (внутрішня сфера має негативний заряд). Наприклад,  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  — гексагідроксоалюмінат калію.
3. Нейтральні комплекси. Наприклад,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлордиамінплатина (II).

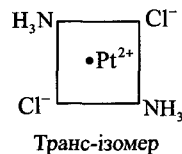
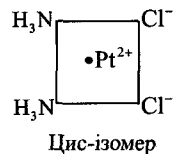
Кожна координаційна сполука має сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома.

*Зміна розміщення лігандів призводить до змін властивостей сполуки, тобто, до ізомерії.*

Для комплексних сполук відомі такі види ізомерії: геометрична (цис-, транс-ізомерія), координаційна, іонізаційна, сольватна (гідратна), оптична, ізомерія зв'язку тощо.

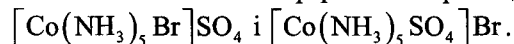
*Геометрична ізомерія* в комплексних сполуках спостерігається тоді, коли ліганди у внутрішній сфері розміщуються по-різному відносно один одного. Наприклад, у сполуці  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлордиамінплатина (II) — яка має плоску структуру квадратної форми і характеризується

координаційним числом 4, два однакових ліганди можуть розміщуватися по ребру, тобто, з одного боку (цис-ізомер), або по діагоналі (транс-ізомер):

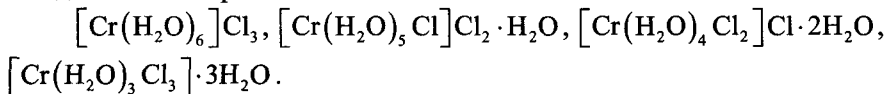


Якщо координаційна сполука складається з двох або більше комплексів, то різні центральні атоми можуть обмінюватися своїми лігандами без зміни загального складу. У цьому і полягає **координаційна ізомерія**. Наприклад,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  і  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

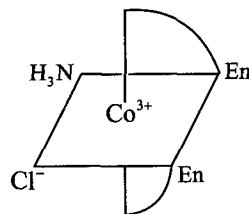
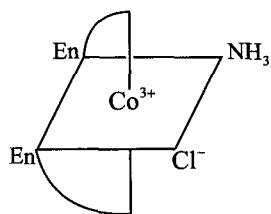
**Іонізаційна ізомерія** зумовлена різним розподілом кислотних залишків між внутрішньою та зовнішньою сферами. Наприклад:



Причиною **сольватної ізомерії** є неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою та зовнішньою сферами координаційної сполуки. Для кристалогідратів таку ізомерію називають **гідратною**. Наприклад, кристалам гідрату хлориду хрому (III) складу  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  відповідають 4 ізомери:



**Оптичні ізомери** відносяться один до одного як предмет і його дзеркальне відображення. Два оптичні ізомери обертають площину поляризації світла на однаковий кут, але один — вправо, а другий — вліво. Наприклад, цис-ізомер катіона сполуки  $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (En-етилендіамін) може бути у вигляді двох оптичних ізомерів:



За фізичними і хімічними властивостями оптичні ізомери практично не відрізняються один від одного.

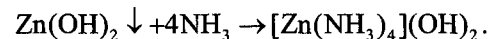
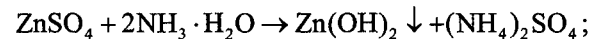
**Ізомерія зв'язку** може виявлятися тоді, коли ліганди містять два різних атоми, що здатні координуватися навколо центрального атома. Наприклад, у солях  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$  і  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$  група ONO зв'язана з Co (III) через кисень, а група  $\text{NO}_2$  — через нітроген.

Координаційні сполуки можуть утворюватися в результаті трьох типів взаємодій:

1. Іон — молекула; наприклад, утворення сполуки  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})$ ;
2. Іон — іон; наприклад, утворення сполуки  $\text{K}_3[\text{CoCl}_6]$ ;
3. Молекула — молекула; наприклад, утворення сполуки  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ .

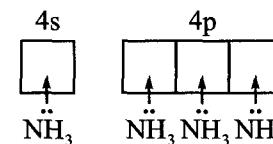
У всіх випадках механізм утворення ковалентного зв'язку між центральними атомами і лігандами — **донорно-акцепторний**, тобто, ковалентні зв'язки утворюються не внаслідок спарювання електронів різних атомів і виникнення спільних (однієї чи більше) електронних пар, а за рахунок електронної пари, яка переходить від одного атома до іншого. При цьому атом, який віддає свою неподілену електронну пару, називається **донором**; атом, який має вільну вакантну орбіталь і приймає електронну пару, називається **акцептором**. Акцептором електронів найчастіше виступають іони металів ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  тощо) з вакантними орбіталями, а також неметали (бор в сполуці  $\text{H}[\text{BF}_4]$  або силіцій в сполуці  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ). Донорами електронів можуть бути нейтральні молекули ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , етилендіамін) або негативно заряджені іони ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  тощо).

Розглянемо, наприклад, утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом в іоні  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :

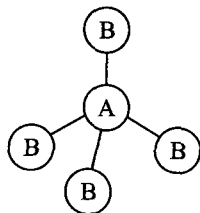


Електронні формули: атома цинку (№ 30):  $1s^2 2s^2 2p^6 3d^{10} 4s^2$ ; іона цинку:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0 4p^0$ .

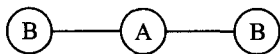
Іон цинку має чотири вакантні орбіталі (одну  $4s$  і три  $4p$ ), на які переходять чотири неподілені пари електронів нітрогену:



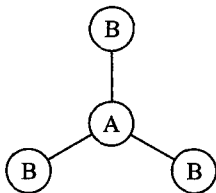
Комбінація з чотирьох орбіталей — однієї  $s$  і трьох  $p$ -орбіталей — призводить до  $sp^3$ -гібридації. Чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом  $109^\circ 28'$ ; тетраедрична конфігурація:



Із  $s$ - та  $p$ -орбіталей можливі ще такі типи гібридації як  $sp$  та  $sp^2$ :  
 **$sp$ -гібридація.** Одна  $s$ - і одна  $p$ -орбіталь утворюють дві  $sp$ -гібридні орбіталі, розміщені симетрично під кутом  $180^\circ$ ; лінійна конфігурація:



**$sp^2$ -гібридація.** Комбінація однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей призводить до утворення  $sp^2$ -гібридних зв'язків, розташованих під кутом  $120^\circ$ ; плоска трикутна конфігурація:



Крім розглянутих вище, можливі й інші типи гібридації за участю  $d$ - і  $f$ -орбіталей:  $sp^3d$ -,  $sp^3d^2$ -,  $sp^3d^3$ -,  $sp^3d^3f$ - тощо (див. табл. 1.6).

В живому організмі  $d$ -елементи в біохімічних процесах беруть участь у вигляді біокомплексів металів (див. табл. 1.8).

Лігандами в цих біокомплексах, як видно з таблиці, можуть виступати кислотні залишки, пептиди, білки, гормони, нуклеїнові кислоти та деякі інші біологічно активні речовини. Біокомплекси  $d$ -металів з білковими молекулами називаються **біокластерами**. Всередині біокластера знаходиться порожнина. До неї входить атом металу, який взаємодіє з донорними атомами груп: гідроксильних —  $\text{OH}^-$ , сульфгідрильних —  $\text{SH}^-$ , карбоксильних —  $\text{COO}^-$ , аміногруп —  $\text{NH}_3^+$  білків, амінокислот. В залежно-

сті від розмірів порожнини, а також від природи електронодонорних атомів, що її утворюють, від їх розташування в просторі до порожнини можуть потрапити тільки “вибрані” метали. Для цього необхідно, щоб діаметр іонів металів відповідав діаметру порожнини.

Таблиця 1.8

## Характеристика деяких металоферментів біокомплексів

Металофермент	Центральний атом	Лігандне оточення	Об'єкт концентрації	Дія ферменту
Карбоангідраза	Zn (II)	Амінокислотні залишки	Еритроцити	Каталізує зворотну гідратацію вуглекислого газу: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
Карбоксипептитаза	Zn (II)	Амінокислотні залишки	Підшлункова залоза, кишечник	Каталізує розщеплення білків шляхом гідролізу кінцевих пептидних зв'язків. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{R}_1-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}-\text{R}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Каталаза	Fe (III)	Амінокислотні залишки, гістидин, тірозин	Кров	Каталізує реакцію розкладу пероксиду водню: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
Пероксидаза	Fe (III)	Білки	Тканини, кров	Каталізує окиснення субстратів ( $\text{RH}_2$ ) пероксидом водню: $\text{RH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{R} + 2\text{H}_2\text{O}$
Цитохром-оксидаза	Cu (II)	Амінокислотні залишки	Серце, печінка, нирки	Каталізує відновлення кисню в дихальному ланцюзі мітохондрій: $2\bar{e} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$
Піруваткарбоксилаза	Mn (II)	Білки тканин	Печінка, щитовидна залоза	Каталізує процес карбоксилювання піривиноградної кислоти
Альдегідоксидаза	Mo(VI)	Білки тканин	Печінка	Бере участь в окисненні альдегідів
Рибонуклеотидредуктаза	Co (II)	Білки тканин	Печінка	Бере участь в біосинтезі рибонуклеїнових кислот

Найбільш відомі металоферменти: карбоангідраза, ксантинооксидаза, цитохроми — є біокластерами; порожнини утворюють центри ферментів, що містять цинк, молібден та ферум відповідно.

В залежності від біологічної функції розрізняють такі групи біокомплексів металів: транспортні, акумулятори (накопичувачі), біокатализатори, активатори інертних процесів. Транспортні біокомплекси відіграють в організмі роль постачальників кисню та біометалів. Важливими транспортними формами можуть бути комплекси металів з аніонами амінокислот. Зазвичай, координація металу з амінокислотними залишками відбувається через нітроген аміногрупи або кисень карбоксильної групи. В ролі координуючого металу можуть виступати кобальт, нікель, цинк, ферум тощо. До числа біокомплексів *d*-металів, які виконують транспортні функції, належить, наприклад, ферумвмісний фермент трансферин. Роль акумуляторів виконують біокомплекси — міоглобін та феритин, що містять ферум.

### Завдання для самостійного контролю

- Обчислити довжину хвилі де Бройля для  $\alpha$ -частинки, маса якої  $6,6 \cdot 10^{-27}$  кг, а швидкість  $7 \cdot 10^4$  м/с.
- Чому одночасно неможливо точно визначити положення електрона і його швидкість? У чому причина цього явища? Чому таке явище не спостерігається у макросвіті?
- Охарактеризувати за допомогою чотирьох квантових чисел стан: а) двох електронів, що знаходяться на  $3s$ -підрівні; б) п'яти електронів, що знаходяться на  $3d$ -підрівні.
- Який набір квантових чисел потрібний для того, щоб описати стан електрона в атомі? Їх найпростіша інтерпретація.
- Дати визначення понять: електронна орбіталь та електронна хмара. В чому полягає різниця?
- Що характеризує магнітне квантове число? Які значення воно приймає для  $p$ - та  $d$ -орбіталей?
- Що характеризує орбітальне квантове число? Які значення воно приймає для  $M$ - та  $N$ -енергетичних рівнів?
- У чому різниця електронної будови атома в нормальному та збудженому станах? Проілюструвати на прикладах атомів карбону, сульфуру та бром.
- Що треба знати, щоб написати електронно-структурну формулу атома? Сформулювати принцип Паулі, принцип мінімуму енергії, правило Клечковського та правило Хунда.
- Які елементи називають  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -елементами? Які елементи називають "перехідними"?
- У якого елемента вперше починає заповнюватися  $d$ -, а у якого  $f$ -підрівень? Назвати елементи, у яких закінчує заповнюватися  $3d$ -,  $4d$ - та  $5d$ -підрівні. Написати електронні конфігурації цих атомів.
- Написати електронно-структурні формули атомів калію, скандію, галію. Пояснити, до якого електронного сімейства належать ці елементи.
- Які атомні орбіталі  $4d$  чи  $5s$ ;  $6s$  чи  $5p$  заповнюються електронами раніше? Чому? Написати електронно-структурні формули атома хрому та іона  $Cr^{3+}$ . Розрахувати їх сумарні спіни.

- Написати електронно-структурні формули атома феруму, іонів  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$ . До якого електронного сімейства належить ферум? Чим можна пояснити більш стійку електронну конфігурацію  $Fe^{3+}$ ?
- Пояснити, на якій підставі хром та сульфур розташовані в одній групі, але в різних підгрупах періодичної системи. До якого електронного сімейства належать ці елементи? Відповідь підтвердити електронно-структурними формулами.
- Скільки неспарених електронів мають незбуджені атоми: B, S, As, Cr, Hg, Eu? Відповідь підтвердити електронно-структурними формулами.
- Сучасне формулювання Періодичного закону. Який фізичний зміст згідно з теорією електронної будови атома мають: 1) порядковий номер елемента; 2) номер періоду; 3) номер групи? Чим пояснити, що хімічні властивості елементів періодично змінюються?
- Дати визначення понять: енергія іонізації, спорідненість до електрона. В яких одиницях вони виражаються? Як змінюється відновна та окисна активність неметалів у періодах та в групах періодичної системи зі збільшенням порядкового номера?
- Що таке електронегативність? Як змінюється електронегативність  $p$ -елементів у періодах та групах періодичної системи зі збільшенням порядкового номера? Як змінюються металічні та неметалічні властивості елементів у межах одного періоду зі збільшенням порядкового номера?
- Написати формули оксидів та гідроксидів елементів третього періоду періодичної системи, що відповідають їх вищій валентності. Назвати їх. Як змінюється хімічний характер цих сполук при переході від натрію до хлору?
- Дати визначення понять: атомний, іонний радіуси. Як вони змінюються у періодах та групах періодичної системи зі збільшенням порядкового номера елементів? У чому проявляється подібність елементів, розміщених у періодичній системі вертикально, горизонтально і по діагоналі?
- Дати порівняльну характеристику властивостей простих речовин елементів, атомам яких відповідають такі електронні формули:
 

$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^1$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

 Назвати ці елементи.
- Дати визначення поняття ковалентний зв'язок. Охарактеризувати властивості ковалентного зв'язку: насиченість, напрямленість, поляризованість. Відповідь підтвердити прикладами.
- Описати обмінний та донорно-акцепторний механізми утворення ковалентного зв'язку. Назвати донор та акцептор при утворенні іонів  $BF_4^-$ ,  $NH_4^+$ .
- Який ковалентний зв'язок називається  $\sigma$ -зв'язком, а який  $\pi$ -зв'язком? Розібрати на прикладах будови молекул кисню та азоту. Скільки  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків у молекулах  $CO$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2H_2$ ?
- Що таке іонний зв'язок? Пояснити механізм його утворення на прикладі хлориду натрію та сульфіді калію. Які властивості іонного зв'язку та його відміна від ковалентного?
- Який хімічний зв'язок називається водневим? Навести приклади міжмолекулярного та внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Між молекулами яких ре-

- човин може утворитися водневий зв'язок: HF, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>Te, CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, HCOOH, PH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH?
- Сформулювати основні положення методу гібридизації. Які типи гібридних орбіталей можливі для атомів, що мають електрони на *s*- і *p*-валентних орбіталах? Навести приклади.
  - Пояснити чому в молекулах H<sub>2</sub>O та NH<sub>3</sub> валентні кути H–E–H дорівнюють відповідно 104,5 та 107,3°? Як і чому змінюється геометрія частинок при переході від NH<sub>3</sub> до NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?
  - Як метод ВЗ пояснює симетричну плоску геометрію молекули BF<sub>3</sub>? Як і чому змінюється геометрія частинок при переході від BF<sub>3</sub> до BF<sub>4</sub><sup>-</sup>?
  - Які типи гібридизації атомних орбіталей карбону відповідають утворенню молекул CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Що таке делокалізований ковалентний зв'язок?
  - Як метод валентних зв'язків пояснює лінійну будову молекули BeCl<sub>2</sub> та тетраедричну CCl<sub>4</sub>?
  - В яких молекулах є гібридні атомні орбіталі: H<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub>, HCl, BeF<sub>2</sub>? Вказати тип гібридизації та геометрію молекул.
  - В яких молекулах є гібридні атомні орбіталі: CO, CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, HI, BCl<sub>3</sub>? Вказати тип гібридизації та геометрію молекул.
  - При взаємодії SiF<sub>4</sub> з HF утворюється кислота H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, яка містить іон SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Який тип гібридизації атомних орбіталей силіцію у цьому іоні? Чи може відбуватися взаємодія CF<sub>4</sub> та HF? Відповідь мотивувати.
  - Чим відрізняється ковалентний полярний зв'язок від ковалентного неполярного? Навести приклади. Як пояснити наявність диполя в молекулі SO<sub>2</sub> та його відсутність у молекулі CO<sub>2</sub>?
  - У якої з молекул BF<sub>3</sub> чи NF<sub>3</sub> нульовий дипольний момент? Чому?
  - Чим відрізняється поняття “ступінь окиснення” та “ковалентність”? Як визначають ці величини? Знайти ступінь окиснення і ковалентність атомів у сполуках NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, HNO<sub>3</sub>.
  - В яких молекулах дипольний момент більший за нуль: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, HCl? Чому?
  - Визначити ковалентність, координаційне число та ступінь окиснення атомів в молекулах: CO<sub>2</sub>, HCOOH, HNO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.
  - В яких молекулах зв'язки більш полярні, а в яких більш здатні до поляризації: а) HCl чи HF; б) H<sub>2</sub>O чи H<sub>2</sub>S; в) HCl чи HI?
  - Обчислити різницю відносних електронегативностей атомів для зв'язків H—O та O—Г (де Г — Cl, Br, I) у сполуках НОГ та визначити, який із зв'язків у кожній молекулі характеризується більшим ступенем іонності.
  - Що характеризує дипольний момент? Розрахувати довжину зв'язку HCl при дипольному моменті 3,44 · 10<sup>-30</sup> Кл·м.
  - Які хімічні сполуки називаються комплексними? Для яких елементів періодичної системи типове утворення комплексних сполук? Скласти координаційні формули

- комплексних сполук аргентуму (I), якщо відомий хімічний склад цих сполук: а) AgCN·KCN; б) AgCl·2NH<sub>3</sub> (к. ч. Ag<sup>+</sup> = 2).
- Написати координаційні формули комплексних сполук, якщо відомий їх склад: а) CuSO<sub>4</sub>·4NH<sub>3</sub>; б) 2KOH·Zn(OH)<sub>2</sub>; в) HgI<sub>2</sub>·2KI. Координаційне число комплексоутворювачів дорівнює 4. Класифікувати їх за зарядом комплексного іона.
  - Скласти формули ацидокомплексних сполук ванадію (III) з іонами: F<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, що виступають як ліганди. Координаційне число ванадію дорівнює 6.
  - Визначити заряд комплексного іону, ступінь окиснення та координаційне число (к. ч.) комплексоутворювача у сполуках: K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]; [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>].
  - Визначити заряд комплексного іону, ступінь окиснення та координаційне число (к. ч.) комплексоутворювача у сполуках: K[Ag(CN)<sub>2</sub>]; Cu[PtCl(OH)<sub>5</sub>]; [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl]NO<sub>3</sub>.
  - Написати рівняння реакцій (не менше двох) утворення катіонних та аніонних комплексів. Назвати складові частини комплексних сполук.
  - Знайти заряди комплексних іонів і вказати серед них катіони, аніони і неелектроліти:
 
$$[Co(NH_3)_5Cl], [Cr(NH_3)_4(PO_4)_2], [Ag(NH_3)_2],$$

$$[Cr(OH)_6], [Co(NH_3)_3(NO_2)_3], [Cu(H_2O)_4].$$
  - Дописати зовнішні сфери.
  - Написати рівняння утворення комплексних сполук:
 
$$AgCl + NH_3_{(налл)} \rightarrow$$

$$AlCl_3 + NaOH_{(налл)} \rightarrow$$

$$Zn + NaOH + H_2O \rightarrow$$
 Назвати їх складові частини.
  - Написати рівняння реакцій комплексоутворення:
 
$$Cr_2(SO_4)_3 + NaOH_{(налл)} \rightarrow$$

$$AgCl + KCN_{(налл)} \rightarrow$$

$$Fe(CN)_3 + KCN_{(налл)} \rightarrow$$
 Класифікувати утворені комплексні сполуки за природою ліганду та за зарядом комплексного іона.



Енергія світу не змінюється. Ентропія світу прагне до максимуму.

Клаузіус.

Усе наше життя — це боротьба з ентропією.  
А. Шредингер.

## Розділ 2. Теоретичні основи біоенергетики

- 2.1. Предмет термодинаміки
- 2.2. Термодинамічні системи. Термодинамічні функції
- 2.3. Перший закон термодинаміки
- 2.4. Природа теплового ефекту хімічних реакцій. Термохімічні рівняння
- 2.5. Закони термохімії
- 2.6. Використання термохімічних розрахунків для енергетичної характеристики біохімічних процесів
- 2.7. Другий закон термодинаміки
- 2.8. Рівняння Гіббса

Завдання для самостійного контролю

### Після вивчення розділу ви зможете:

- 1) пояснити зміст термінів: *термодинамічна система, функція стану, теплота, робота, внутрішня енергія, ентальпія*
- 2) сформулювати *перший закон термодинаміки*
- 3) пояснити *різницю між стехіометричним і термодинамічним рівняннями, записати та виконати алгебраїчні дії з термохімічними рівняннями*
- 4) сформулювати *закон Г.Л. Гесса та наслідки з нього і застосувати їх у простих розрахунках*
- 5) *використати термохімічні розрахунки для енергетичної характеристики біохімічних процесів*
- 6) сформулювати *другий закон термодинаміки*
- 7) *пояснити, які процеси є самодовільними, і визначити самодовільність процесів у ізольованих системах*
- 8) *пояснити зміст термінів: ентропія, вільна енергія Дж. Гіббса*
- 9) *записати рівняння Дж. Гіббса та застосувати його для визначення самодовільності процесів.*

## 2.1. Предмет термодинаміки

Всі хімічні реакції супроводжуються перетворенням хімічної енергії в інші форми енергії: теплову (згоряння сірки, вуглецю — виділення теплоти; розкладання оксидів, солей — поглинання теплоти); електричну (робота гальванічного елемента) і, навпаки, електричної — в хімічну (електроліз); механічну (вибух артилерійського снаряду) тощо.

**Теплова енергія** — сума кінетичної енергії хаотичного теплового руху всіх атомів молекул речовини; **електрична енергія** — енергія взаємодії електрично заряджених частинок; **механічна енергія** — характеризує рух макротіл і здатність виконувати роботу з переміщення макротіл.

**Термодинаміка** — наука, що вивчає зв'язок між тепловою та іншими формами енергії. Вона виникла на початку XIX століття. Термін “термодинаміка” походить від двох грецьких слів: *thermos* — тепловий і *dynamics* — силовий. У більш широкому розумінні термодинаміка вивчає всі форми енергії та їх взаємні перетворення, і тому іноді її називають енергетикою. **Біоенергетика** — розділ термодинаміки, що вивчає біосистеми.

Класична термодинаміка базується на положеннях, що підтверджуються досвідом, і не використовує відомості про молекулярну будову речовин. Такий підхід у науці називають **методом принципів**. Відомий фізик С.І. Вавілов вважав: “...принципи можуть узагальнюватися, змінюватися, доповнюватися, але руйнуватися повністю вони не можуть, оскільки є вираженням прямого досвіду”. Змінюються погляди на будову речовини, природу хімічного зв'язку, кінетичну поведінку системи, але термохімічний підхід вивчення системи залишається незмінним.

Енергетичні ефекти реакції вивчає розділ хімії, що має назву **термохімії**.

У термохімії розрізняють два типи хімічних реакцій: **екзотермічні** (супроводжуються виділенням теплоти) та **ендотермічні** (супроводжуються поглинанням теплоти). Є реакції (їх дуже мало), що не супроводжуються енергетичними ефектами. Наприклад, реакція етерифікації.

Хімічні реакції можуть відбуватися при сталому тиску (наприклад, у відкритій колбі) — **ізобарні** процеси, при сталому об'ємі (у закритій колбі або автоклаві) — **ізохорні** процеси або при сталій температурі — **ізотермічні** процеси (назви походять від грецьких слів: *ізос* — однаковий, *барос* — тиск, *хора* — простір, *термос* — теплота).

## 2.2. Термодинамічні системи. Термодинамічні функції

Термодинаміка вивчає властивості різних термодинамічних систем і процеси, що відбуваються в них.

**Термодинамічна система** — це будь-яке тіло або сукупність тіл, що знаходяться у взаємодії, і яку можна (уявно чи фактично) виділити з оточуючого середовища для вивчення термодинамічними методами.

Відомі різні типи **термодинамічних систем**:

1. **Гомогенна система** — однорідна у всіх своїх частинах. Наприклад, істинний розчин спирту (спирт — вода), газ у балоні.

2. **Гетерогенна система** — неоднорідна, має дві чи більше фаз, що відділені поверхнею поділу. Наприклад, вода — бензол.

3. **Фізична система** — система, в якій мають місце процеси, що супроводжуються енергетичними ефектами, але без зміни хімічної природи речовини. Наприклад, зміна агрегатного стану речовини при температурі її плавлення (або кристалізації); конденсація парів рідини при температурі її кипіння (при 100 °C вода — пар).

4. **Хімічна система** — система, в якій мають місце і енергетичні ефекти, і зміна хімічної природи компонентів системи. Наприклад, взаємодія цинку з сірчаною кислотою та інші хімічні реакції.

5. **Відкрита (незамкнена) система** — система, в якій має місце обмін енергією та речовиною з іншими системами і навколишнім середовищем. Наприклад, біосистема — живий організм.

6. **Закрита (замкнена) система** — система, в якій має місце обмін з іншими системами тільки енергією, а не речовиною. Наприклад, електроплита.

7. **Ізольована система** — система, в якій не проходить обмін з іншими системами ні енергією, ні речовиною. Абсолютно ізольовану систему реалізувати дуже важко. До таких систем наближаються реактори з доброю термоізоляцією (термос — ємність Дьюара), вибухові процеси.

Термодинамічні системи характеризуються такими **параметрами**, як: температура  $T$ , тиск  $P$ , об'єм  $V$ , енергія  $E$ , маса  $m$ , внутрішня енергія  $U$ , ентальпія  $H$ , ентропія  $S$ , енергія Гіббса  $G$ , енергія Гельмгольца  $F$  та інші термодинамічні параметри (**функції**).

Термодинаміка відіграє значну роль у медицині. За її допомогою можна:

1. Створити наукове уявлення про енергетичний баланс живого організму.

2. Встановити зв'язок між калорійністю їжі та енергетичними затратами людини.

3. Одержати об'єктивні критерії оцінки, за допомогою яких можна розмірковувати про можливість здійснення окремих процесів у людському організмі, не проводячи їх експериментально.

## 2.3. Перший закон термодинаміки

Є декілька формулювань першого закону термодинаміки, в основі яких лежать такі поняття як “теплота та робота” — з одного боку, “внутрішня енергія та ентальпія” — з іншого.

**Теплота і робота** є різними формами передачі енергії. У термодинаміці теплота і робота — алгебраїчні величини, що можуть **бути позитивними та негативними**. Робота вимірюється в Дж, кДж. Вона має позитивне значення, якщо зовнішня сила здійснює роботу над системою, і негативне — коли система здійснює роботу над навколишнім середовищем. Теплота вимірюється в Дж, кДж, калоріях (кал), кілокалоріях (ккал). Вона має позитивне значення, якщо система поглинає теплоту з навколишнього середовища, і негативне — коли система віддає теплоту навколишньому середовищу.

Між Дж і кал існує співвідношення: 1,00 кал = 4,184 Дж.

З позиції “теплота—робота” перший закон термодинаміки можна сформулювати так:

**Енергія не виникає і не зникає, а тільки може переходити з однієї форми в іншу (в тому числі, теплоту і роботу), кількісно не змінюючись.**

Фактично це є закон збереження енергії, який був сформульований М.В. Ломоносовим ще в 1748 р.

Інше формулювання першого закону:

**Неможливо створити перпетуум-мобіле, або двигун першого роду, тобто здійснити роботу, не витративши енергії.**

Визначення першого закону термодинаміки можна дати з інших позицій, якщо ввести поняття “**внутрішня енергія та ентальпія**”.

**Внутрішня енергія** — це повна енергія системи (за винятком потенціальної та кінетичної енергії системи в цілому), яка складається з енергії

руху молекул, енергії міжмолекулярного зв'язку, енергії руху атомів у молекулах тощо.

Згідно закону збереження енергії теплота, яку поглинає система, витрачається на зміну внутрішньої енергії та на здійснення роботи:

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

Для хімічних процесів робота проти зовнішніх сил — це робота проти зовнішнього тиску, вона дорівнює:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (2)$$

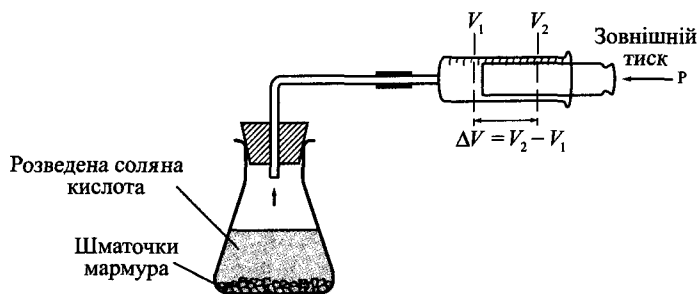


Рис. 2.1. Робота, яку виконує хімічна система, дорівнює  $p\Delta V$ .

Під час *ізохорного процесу* ( $V = \text{const}$ )

$$A = 0 \text{ і } Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (3)$$

тобто система не виконує зовнішньої роботи, пов'язаної зі зміною об'єму, і вся теплота, що виділяється або поглинається, витрачається на зміну внутрішньої енергії.

Під час *ізобарного процесу* ( $p = \text{const}$ ), крім зміни внутрішньої енергії, в системі за рахунок зміни об'єму виконується певна робота, яка дорівнює добутку тиску ( $p$ ) на зміну об'єму системи  $\Delta V$ :

$$\Delta V = \sum V_{\text{прод.}} - \sum V_{\text{вихідн.}}; \quad (4)$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad (5)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1), \quad (6)$$

або: 
$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (7)$$

Прийнявши, що 
$$U + pV = H, \quad (8)$$

матимемо для ізобаро-ізотермічного, найбільш поширеного серед хімічних, процесу:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (9)$$

де:  $H$  — *ентальпія*, або теплоємність системи.

Позитивна величина зміни ентальпії,  $\Delta H$ , відповідає збільшенню ентальпії, або поглинанню теплоти системою (ендотермічний процес). Негативна величина зміни ентальпії,  $-\Delta H$ , відповідає зменшенню ентальпії, або виділенню теплоти системою (екзотермічний процес).

Отже, при *ізохорному процесі* тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії  $\Delta U$ :

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{\text{прод.}} - \sum U_{\text{вихідн.}}, \quad (10)$$

а при *ізобарному* — зміні ентальпії системи  $\Delta H$ :

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{прод.}} - \sum H_{\text{вихідн.}} \quad (11)$$

При цьому  $Q_p > Q_V$  на  $p\Delta V$  — роботу розширення.

Отже, як і внутрішня енергія системи  $U$ , ентальпія  $H$  — це функція стану системи.  $U$  і  $H$  є мірою переносу теплоти за певних умов:  $U$  — при  $V = \text{const}$ ,  $H$  — при  $p = \text{const}$ .

Між внутрішньою енергією та ентальпією системи існує зв'язок:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

З рівняння (5) можна одержати:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \quad (12)$$

Рівняння (12) є математичним виразом першого закону термодинаміки.

**Збільшення внутрішньої енергії системи дорівнює теплоті, яку одержує система ззовні, за виятком роботи, що виконала система проти зовнішніх сил.**

#### 2.4. Природа теплового ефекту хімічних реакцій. Термохімічні рівняння

Під час *екзотермічних процесів* внутрішня енергія та ентальпія зменшуються, тобто величини  $\Delta U$  і  $\Delta H$  негативні:

$$\Delta U < 0, \Delta H < 0$$

Під час *ендотермічних процесів*, навпаки, внутрішня енергія та ентальпія зростають, тобто величини  $\Delta U$  і  $\Delta H$  — позитивні:

$$\Delta U > 0, \Delta H > 0$$

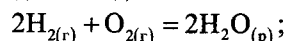
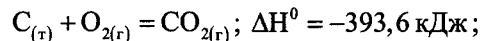
**Тепловий ефект хімічної реакції** — кількість теплоти, що поглинається або виділяється при здійсненні даної реакції, віднесена до взаємодії такого числа молей речовин, яке зазначене в рівнянні реакції.

Теплота, що виділяється або поглинається в ізобаро-ізотермічному процесі, дорівнює зміні ентальпії, якщо єдиним видом роботи є робота з розширення системи.

Для порівняння теплових ефектів різних процесів користуються **стандартними тепловими ефектами**, тобто тепловими ефектами процесів, які відбуваються за **стандартних умов**:  $p = 101,3 \text{ кПа}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ,  $n(x) = 1 \text{ моль}$ . Стандартні теплові ефекти позначають:  $\Delta H_{298}^0$ , або  $\Delta H^0$ .

Експериментально доведено, що теплові ефекти більшості реакцій зі зміною температури та тиску змінюються несуттєво, тому для не дуже точних розрахунків нехтують зміною теплових ефектів з температурою та тиском і користуються стандартними тепловими ефектами.

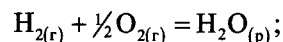
**Термохімічні рівняння** — це хімічні рівняння, в яких зазначено тепловий ефект реакції. В термохімічних рівняннях позначають агрегатний стан речовин: г — газ, р — рідина, т — тверде тіло, к — кристал тощо.



$$\Delta H^0 = -572 \text{ кДж}.$$

Числа перед формулами сполук позначають кількість молів речовини.

**Теплота (ентальпія) утворення речовини** — тепловий ефект реакції утворення одного моля складної речовини з простих, стійких за даних умов.

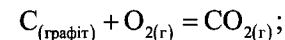


$$\Delta H_{\text{утв.}}^0 = -286 \text{ кДж/моль}.$$

$\Delta H_{\text{утв.}}^0$  простих речовин, стійких за стандартних умов, прийняті рівними нулю (табл. 2.1).

Теплоти утворення відомі приблизно для 8000 сполук, і це дозволяє розрахунковим шляхом визначити теплові ефекти найрізноманітніших реакцій.

**Теплота (ентальпія) згоряння** — тепловий ефект реакції взаємодії моля речовини з киснем із утворенням вищих стабільних оксидів.



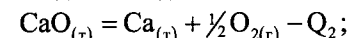
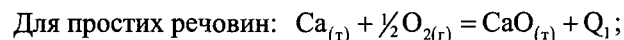
$$\Delta H_{\text{згор.}}^0 = -393 \text{ кДж/моль}.$$

## 2.5. Закони термохімії

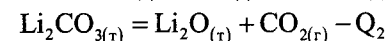
Всі термохімічні розрахунки базуються на законах Лавуаз'є—Лапласа та Г.Л. Гесса.

Закон Лавуаз'є—Лапласа (1780 р.):

**Тепловий ефект розкладу хімічної сполуки на прості речовини чисельно дорівнює тепловому ефекту утворення цієї сполуки з простих речовин із протилежним знаком.**



$$Q_1 = -Q_2 = 635 \text{ кДж/моль}.$$



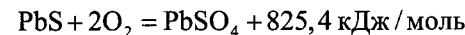
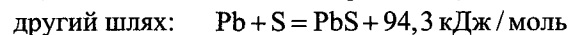
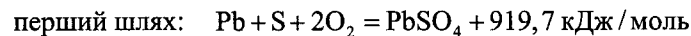
$$Q_1 = -Q_2 = 226,8 \text{ кДж/моль}$$

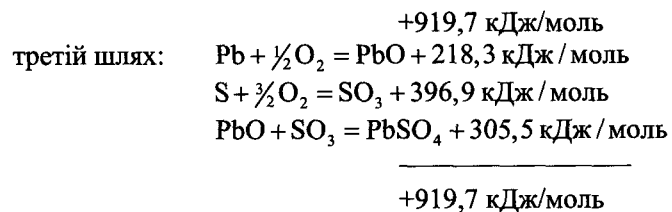
Закон Г.Л. Гесса (1840 р.) є законом сталості сум тепла, або адитивності теплоти реакції:

**Тепловий ефект реакції не залежить від шляху перебігу реакції, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи.**

Розглянемо закон Гесса на конкретному прикладі:

**Одержання  $PbSO_4$ .** Його можна отримати декількома шляхами:





Таблиця 2.1

## Стандартні термодинамічні функції деяких речовин

Речовина	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
1	2	3	4
C (графіт)	0	5,7	0
C (алмаз)	1,90	2,44	2,87
CO (r)	-110,5	197,5	-137,1
CO <sub>2</sub> (r)	393,5	213,7	394,4
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,6	76,1	-896,8
Fe (к)	0	27,2	0
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
H <sub>2</sub> (r)	0	130,5	0
HBr (r)	-36,3	198,6	-53,3
HNO <sub>3</sub> (р)	-173,2	155,6	-79,9
HCl (r)	-92,3	186,8	-95,2
H <sub>2</sub> O (r)	-241,8	188,7	-228,6
H <sub>2</sub> O (р)	-285,8	70,1	-237,3
MgCl <sub>2</sub> (к)	-641,1	89,9	-591,6
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1112,9	65,7	-1029,3
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N <sub>2</sub> (r)	0	191,5	0
NH <sub>3</sub> (r)	-46,2	192,6	-16,7
NO (r)	90,3	210,6	86,6

Закінчення таблиці 2.1

1	2	3	4
NO <sub>2</sub> (r)	33,5	240,2	51,5
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (r)	9,6	303,8	98,4
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (р)	-42,7	178,0	114,1
NaOH (к)	-425,8	64,4	-380
O <sub>3</sub> (r)	142,3	237,7	163,4
O <sub>2</sub> (r)	0	205,0	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO <sub>2</sub> (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (к)	0	31,9	0
SO <sub>2</sub> (r)	-296,9	248,1	-300,2
SO <sub>3</sub> (r)	-395,8	256,7	-371,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (р)	-811,3	156,8	-689,7
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (к)	-1274,5	212,13	-910,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (р)	-277	161,0	-174,2
CH <sub>3</sub> COOH (р)	-484,2	159,8	-389,5

Багато задач термохімії можна розв'язувати графічним шляхом (рис. 2.2):

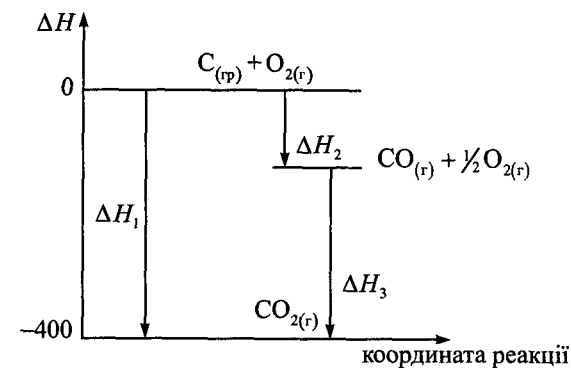
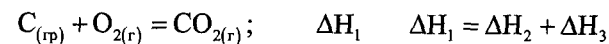
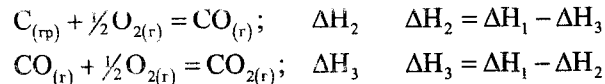


Рис. 2.2. Енергетична схема процесів добування оксиду вуглецю (IV)





У термодімічних розрахунках важливого значення набувають наслідки із закону Гесса.

**Наслідки** із закону Гесса:

**1. Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком.**

$$\Delta H_{пр.} = -\Delta H_{звор.}$$

**2. Тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот утворення ( $\Delta H_{утв.}$ ) продуктів реакції з відрахуванням суми теплот утворення вихідних речовин:**

$$\Delta H_{утв.} = \sum H_{утв.прод.} - \sum H_{утв.вихідн.реч.}$$

**3. Тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот згоряння ( $\Delta H_{згор.}$ ) вихідних речовин з відрахуванням суми теплот згоряння продуктів реакції:**

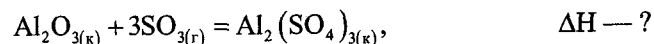
$$\Delta H_{згор.} = \sum H_{згор.вихідн.реч.} - \sum H_{згор.прод.}$$

Для реакції  $nA + mB = qC + pD$

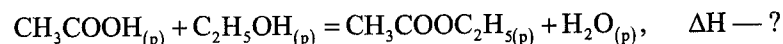
$$\Delta H = (q\Delta H_{утв.} C + p\Delta H_{утв.} D) - (n\Delta H_{утв.} A + m\Delta H_{утв.} B);$$

$$\Delta H = (n\Delta H_{згор.} A + m\Delta H_{згор.} B) - (q\Delta H_{згор.} C + p\Delta H_{згор.} D).$$

Приклади:



$$\Delta H = \Delta H_{утв.} Al_2(SO_4)_3 - (\Delta H_{утв.} Al_2O_3 + 3\Delta H_{утв.} SO_3)$$



$$\begin{aligned} \Delta H &= (\Delta H_{згор.} CH_3COOH_{(p)} + \Delta H_{згор.} C_2H_5OH_{(p)}) - \\ & - (\Delta H_{згор.} CH_3COOC_2H_5_{(p)} + \Delta H_{згор.} H_2O_{(p)}) \end{aligned}$$

Дані про енергетичні ефекти реакцій використовують для розрахунку теплових балансів технологічних процесів, визначення енергії міжатомих і міжмолекулярних зв'язків, з'ясування будови та реакційної здатності, встановлення напрямку протікання хімічних процесів, характеристики енергетичного балансу організму.

## 2.6. Використання термодімічних розрахунків для енергетичної характеристики біохімічних процесів

Енергія, необхідна для життєдіяльності організму, поступає з їжею у вигляді енергії хімічних зв'язків високомолекулярних харчових речовин. В організмі ці речовини окиснюються до більш простих. Енергія, яка при цьому вивільнюється, перетворюється в інші види енергії, головним чином, у теплоту, необхідну для підтримання температури тіла, а також роботу при різних рухах, включаючи й процеси трудової діяльності. Разом з тим в організмі людини відбувається також і утворення нових складних сполук із частковим поглинанням енергії, що звільнилася. Це має місце, наприклад, у м'язах, які є основним джерелом теплопродукції в організмі.

В організмі відбуваються коливання внутрішньої енергії, що містяться в різних його частинах. Однак за досить тривалий період, наприклад, за добу, всі ці коливання взаємно врівноважуються, чим і підтримується сталий стан організму. Тому, складаючи, наприклад, добовий енергетичний баланс організму, можна вважати, що його внутрішня енергія залишається в середньому незмінною. У застосуванні до живого організму закон збереження енергії (або перший закон термодинаміки) можна сформулювати:

**Кількість теплоти  $Q$ , що вивільняється в організмі при засвоєнні їжі, використовується на компенсацію втрати теплоти  $q$  у навколишнє середовище та на виконану організмом роботу  $A$ , тобто  $Q = q + A$ .**

Це є рівняння енергетичного балансу для організму людини, на підставі якого визначається необхідна калорійність харчового раціону. Їжа витрачається також на відновлення та ріст (у молодому віці) тканин організму, утворення запасів (відкладення жиру) тощо.

Загалом, вважається, що тепловтрата організму людини за умов помірного клімату в середньому становить 7100 кДж на добу. Якщо до цього додати  $A = 2500 - 3340$  кДж, еквівалентних виконаній організмом механічній роботі (для осіб, що не мають особливого фізичного навантаження), то отримуємо добову витрату енергії порядку 9600—10450 кДж. При виконанні фізичної роботи витрати збільшуються до 25000 кДж на добу. Ці витрати енергії повинні поповнюватися за рахунок їжі.

Їжа включає, головним чином, жири, білки, вуглеводи, мінеральні солі, вітаміни, воду. Енергію дають, в основному, три перші групи речовин. Вони поповнюють енергію живого організму. Жири, з погляду енергетики, найцінніші — 39 кДж/г. Вуглеводи менш цінні — 18 кДж/г, білки дають 18—22 кДж/г.

Ці величини визначено калориметричним методом (при спалюванні продуктів у калориметричній бомбі). Незважаючи на різний механізм термічних і біохімічних реакцій, утворюються однакові кінцеві продукти —  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , і тому, на підставі закону Гесса, теплові ефекти цих реакцій повинні бути однаковими (рис. 2.3).

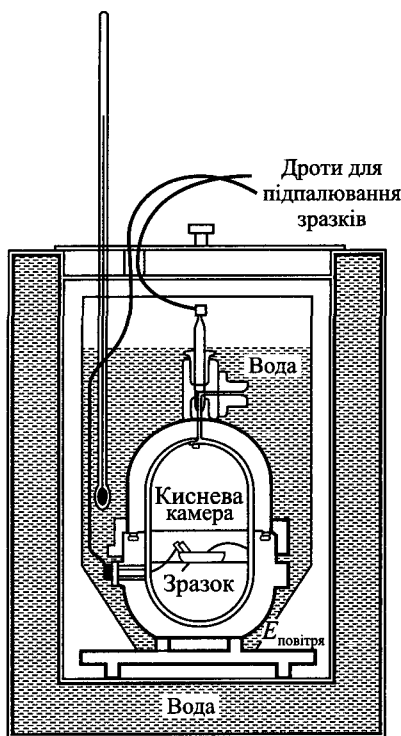


Рис. 2.3. Калориметрична бомба

Інша справа з білками: у бомбі вони окиснюються до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{N}_2$ , а в організмі нітроген виділяється у вигляді сечовини  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Тому для білків вводиться відповідне виправлення. Користуючись цими даними, можна розрахувати раціон харчування (рис.2.4).

	кДж/г	ккал/г
Масло вершкове	30,41	7,40
Горіхи (арахіс)	23,64	5,70
Сир (чеддер)	16,82	4,06
Цукор	16,80	3,94
Рис	15,36	3,61
М'ясо яловиче (свіже)	11,07	2,66
Білий хліб	9,91	2,33
М'ясо курки (свіже)	9,54	2,30
Морозиво	6,98	1,66
Яйця	6,12	1,47
Картопля (свіжа)	3,69	0,86
Риба біла	3,22	0,76
Яблука	1,96	0,46
Апельсини	1,50	0,36
Пиво	1,29	0,31
Кабачки зелені (свіжі)	0,92	0,22

Рис. 2.4. Калорійність деяких розповсюджених харчових продуктів.

## 2.7. Другий закон термодинаміки

Всі процеси, пов'язані з переходом енергії з одного виду в інший, підпорядковуються першому закону термодинаміки, закону збереження енергії. Однак важливо знати не тільки енергетику процесів (наприклад, теплоту утворення або розкладання речовини), але й те, які фактори впливають на напрямок і глибину перебігу хімічних реакцій. Не менш важливим є питання, чи буде дана реакція відбуватися самодовільно без будь-якого зовнішнього втручання, чи ні. Відповідь на ці питання дає другий закон термодинаміки.

Є декілька формулювань другого закону:

**1. Неможливо побудувати вічний двигун другого роду, тобто неможливо теплоту повністю перетворити на роботу (Вільям Томсон).**

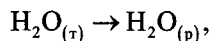
Кожна електростанція призводить до теплового забруднення навколишнього середовища — частина енергії втрачається.

**2. Неможливо здійснити перенесення тепла від більш холодного тіла до більш гарячого, не витрачаючи для цього роботу (Е. Рудольф Клаузіус).**

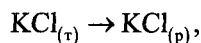
Щоб температура холодильника підтримувалася більш низькою, ніж у приміщенні, де він знаходиться, треба витрати електричну енергію.

**Самодовільними** називають процеси, для преребігу яких не потрібне стороннє джерело енергії.

Наприклад: падіння каміння з рук на підлогу, розширення ідеального газу, плавлення льоду:



розчинення солей:



випаровування рідин тощо.

У наведених прикладах рушійною силою процесів є перехід термодинамічної системи з більш упорядкованим станом у менш упорядкований. Зворотний перехід системи менш ймовірний.

Для кількісної оцінки відносної ймовірності двох станів системи, або для оцінки ступеня неупорядкованості, введено термодинамічну функцію — ентропію,  $S$ . Отже, **ентропія** — це міра неупорядкованості системи.

У замкнених (адіабатичних) системах самодовільно можуть відбуватися такі процеси, які зменшують упорядкованість в них, ентропія при цьому збільшується. Якби не Сонце, Земля була б замкненою (адіабатичною) системою, тобто на ній не могли б відбуватися будь-які процеси. Відомий афоризм батька квантової механіки А. Шредингера: “Життя — це боротьба з ентропією”.

Ентропія зв’язана з термодинамічною ймовірністю реалізації даного стану системи рівнянням Л. Больцмана:

$$S = K \cdot \ln W,$$

де:  $K$  — константа Больцмана,  $W$  — термодинамічна ймовірність, або число можливих мікростанів, які можуть реалізуватися для даного макростану системи.

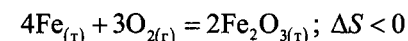
Ентропія вимірюється в Дж/моль·К, або в е.о. — ентропійних одиницях, 1 е.о. = 1 Дж/моль·К.

Із закону Больцмана витікає, що при абсолютному нулі ентропія чистого ідеального кристалу дорівнює нулю. (Для нього  $W=1$ , тоді  $S = K \ln 1 = 0$ ). Це найбільш впорядкована система. В будь-яких інших системах  $W$  дуже велике, і  $S > 0$ . Чим більша неупорядкованість системи, тим більша її ентропія.

Поняття ентропії лежить в основі другого закону термодинаміки, або закону ентропії:

**В ізольованих системах самодовільно перебігають такі процеси, при яких ентропія зростає.**

У реальному світі рідко зустрічаються ізольовані системи. У реальних системах процес може супроводжуватися і збільшенням, і зменшенням ентропії. Це не заперечує другому закону термодинаміки, тому що для будь-якого самодовільного процесу сума змін ентропії системи і навколишнього середовища, відповідно другому закону термодинаміки, повинна бути позитивною (ця сума є  $\Delta S$  Всесвіту в результаті даного процесу). Наприклад:



$$\Delta S \text{ Всесвіту} = (\Delta S \text{ системи} + \Delta S \text{ навкол. серед.}) > 0$$

З другого закону термодинаміки випливає важливий висновок:

**Сумарна зміна ентропії, необхідна для формування людського організму і підтримування його життя або життя будь-якої іншої живої системи, завжди позитивна.**

Людський організм — це досить складна високоорганізована і дуже упорядкована система. Його ентропія набагато менша, ніж ентропія такої ж кількості  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і деяких інших простих речовин, на які організм можна розкласти. Але багато тисяч хімічних реакцій, що необхідні для відтворення однієї дорослої людини, призводять до великого підвищення ентропії в іншій частині Всесвіту.

Вся людська діяльність, що веде до упорядкування оточуючого нас світу, потребує великих затрат енергії, що в решті решт призводить до збільшення неупорядкованості.

В останні роки ряд соціологів, виводячи економічні закони, які повинні визначати діяльність людства, почали враховувати термодинамічні міркування.

Ентропія залежить від ряду факторів:

1. Агрегатного стану:  $S_r > S_p > S_t$ .
2. Маси частинок речовини (більша маса — більша  $S$ ).
3. Твердості:  $S_{\text{аморф.}} < S_{\text{граф.}}$ .
4. Ступеня дисперсності (більший ступінь дисперсності — більша  $S$ ).
5. Густини (більша густина — менша  $S$ ).
6. Характеру зв’язку:  $S_{\text{ков.}} < S_{\text{метал.}}$ .



7. Хімічного складу (складніший хімічний склад — більша  $S$ ).
8. Температури (при збільшенні температури відбувається зростання  $S$ ).
9. Тиску (збільшення тиску призводить до зменшення  $S$ ) тощо.

При перетвореннях різного типу важливо знати не абсолютне значення ентропії, а її зміну  $\Delta S$ . Як і зміну  $\Delta H$ , зміну ентропії  $\Delta S$  легко розрахувати за законом Гесса:

$$\Delta S = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{вихідн. реч.}} = K \cdot \ln W_{\text{прод.}} / W_{\text{вихідн. реч.}}$$

Щоб ентропії різних речовин можна було порівнювати, їх, як і ентальпії утворення, відносять до стандартних умов ( $S^0$ ):

$$T = 298K, p = 101,3 \text{ кПа}, n(x) = 1 \text{ моль}$$

Ентропія дає змогу:

- 1) передбачити, які процеси можуть здійснюватися самодовільно, а які не можуть;
- 2) робити висновок про напрямок можливих перетворень і контролювати їх.

Залежність ентропії від температури передає **третій закон термодинаміки**, або **теплова теорема Нерста**, або **постулат Планка**:

**Ентропія чистого ідеального кристалу при абсолютному нулі дорівнює нулю.**

## 2.8. Рівняння Гіббса

Отже, на перебіг хімічного процесу можуть впливати два фактори: ентальпійний та ентропійний. Вони мають протилежний характер, тому перебіг реакції залежить від того, який з них переважає в даному випадку.

Сумарний ефект дії ентальпійного та ентропійного факторів можна передати за допомогою **енергії Гіббса**, або вільної енергії Гіббса, або ізобарного потенціалу, або ізобаро-ізотермічного потенціалу,  $\Delta G$ :

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

(знак мінус перед  $T\Delta S$  свідчить, що ентропія протидіє ентальпії). Це **рівняння Гіббса**.

$\Delta G$  вимірюється в Дж/моль або кДж/моль.

$G$  є функцією стану, оскільки вона дорівнює різниці двох функцій стану.  $\Delta H$  — максимальна енергія, що виділяється або поглинається при

хімічній реакції;  $T\Delta S$  — зв'язана енергія, яка не може бути використана для здійснення роботи.  $\Delta G$  залежить від природи і фізичного стану вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від шляху процесу (від проміжних стадій реакції).

Рівняння Гіббса — одне з найважливіших у хімічній термодинаміці. Характер зміни енергії Гіббса дає змогу зробити висновки про принципову можливість або неможливість перебігу реакції:

$\Delta G < 0$  — процес можливий, відбувається самодовільно;

$\Delta G > 0$  — процес неможливий; зворотний процес відбувається самодовільно;

$\Delta G = 0$  — система знаходиться в стані хімічної рівноваги.

Графічно зміну  $\Delta G$  хімічної реакції можна зобразити (рис. 2.5):

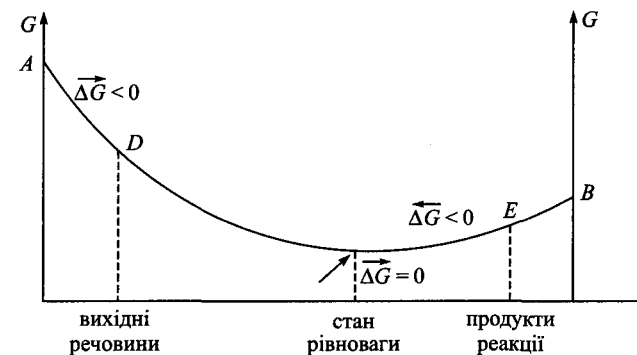


Рис. 2.5. Зміна енергії Гіббса в хімічному процесі

Для порівняння  $\Delta G$  різних речовин їх, як і  $\Delta H^0$  і  $S^0$ , відносять до стандартних умов і позначають  $\Delta G^0$ .

Зміни  $\Delta G$ , як і  $\Delta H$ , та  $S$ , можна обчислити за законом Гесса:

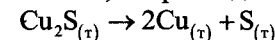
$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta G_{\text{вихідн. реч.}}^0$$

Умови **самодовільного** процесу:

$$\Delta H < 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$$

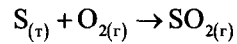
Якщо  $\Delta H < 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$ , — процес **несамодовільний**.

Розглянемо, як змінюється знак  $\Delta G$  при зміні знаків  $\Delta H$  та  $\Delta S$  (табл. 2.2). Несамодовільні процеси можна перетворити в самодовільні, сполучаючи їх з іншими, наприклад:



$$\Delta G^0 = +86,2 \text{ кДж/моль}; \Delta H^0 = +79,5 \text{ кДж/моль}$$

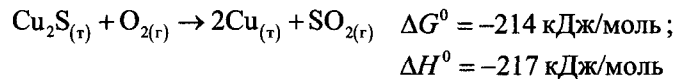
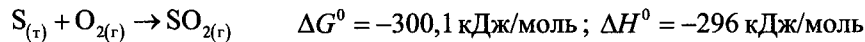
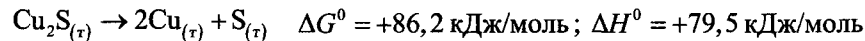
Це ендотермічна, несамодовільна реакція. Із сульфїду міді неможна одержати метал мідь. Але це можна зробити іншим шляхом:



$$\Delta G^0 = -300,1 \text{ кДж/моль}; \Delta H^0 = -296 \text{ кДж/моль}$$

Це екзотермічна самодовільна реакція.

Підсумовуючи обидві реакції, одержимо:



$\Delta G^0$  і  $\Delta H^0$  сумарної реакції від'ємні, реакція стала самодовільною.

Таблиця 2.2

Зміна знаку  $\Delta G$  при зміні знаків  $\Delta H$  та  $\Delta S$ 

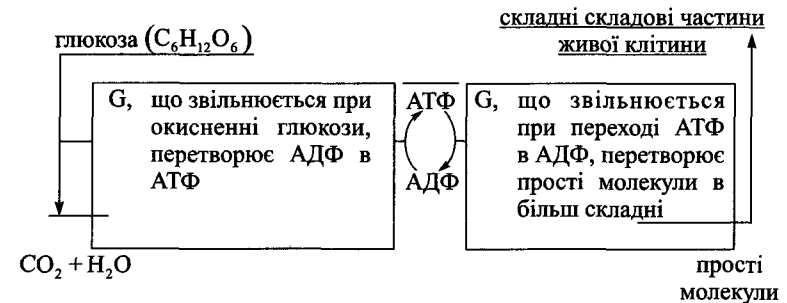
Знак			Висновок	Приклади
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$		
-	+	-	Процес самодовільний	Горіння складних органічних речовин
+	-	+	Процес несамодовільний	Фотосинтез
-	-	-	Процес самодовільний при низькій температурі	Конденсація пар—рідина; рідина—кристал
-	-	+	Процес несамодовільний при високій температурі	$2H \rightarrow H_2$
+	+	-	Процес самодовільний при високій температурі	$H_2 \rightarrow 2H$
+	+	+	Процес несамодовільний при низькій температурі	плавління (к—р); випаровування (р—г)

Такі об'єднання двох або більшого числа реакцій для того, щоб зробити можливим перебіг несамодовільного хімічного процесу, відіграють важливу роль у біохімічних системах.

У процесі окиснення глюкози виділяється величезна кількість вільної енергії, що йде на здійснення реакцій, які вимагають її витрат (наприклад: на перетворення АДФ в більш енергоємну речовину АТФ). Молекули АТФ далі використовуються як джерело енергії для перетворення простих молекул у більш складні складові частини живої клітини. Молекула АТФ, виділяючи вільну енергію, перетворюється в молекулу АДФ. Такі взаємні перетворення АТФ ↔ АДФ використовуються в організмі як засіб

запасання енергії та її вивільнення для проведення необхідних реакцій (всі розглянуті процеси проходять у присутності катализаторів — ферментів).

На рис. 2.6 наведена схематична діаграма деяких перетворень енергії Гіббса у процесі метаболізму живої клітини:



АТФ — аденозинтрифосфат

АДФ — аденозиндифосфат

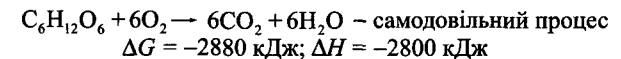


Рис. 2.6. Діаграма перетворень енергії Гіббса у процесі метаболізму живої клітини

У біоенергетиці при вивченні біохімічної реакції прийнято користуватися значеннями  $\Delta G^0$  при  $pH = 7$ .

За знаком  $\Delta G$  процеси в людському організмі поділяють на:

1. **Екзоергонічні:**  $\Delta G < 0$  (процеси дихання, засвоєння їжі, тобто окиснення).
2. **Ендоергонічні:**  $\Delta G > 0$  (енергія останніх забезпечується за рахунок екзоергонічних процесів).

Таким чином:

1. “Рушійною силою” хімічної реакції в **ізобаро-ізоермічних** термодинамічних системах є енергія Гіббса.
2. Умовою перебігу самодовільної реакції в ізобаро-ізоермічних системах є від'ємне значення  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

3. Ймовірність прямої реакції тим більша, чим більше зменшення  $\Delta G$ .
4. Якщо  $\Delta H < 0$  і  $\Delta S > 0$ , то реакція можлива без обмеження. Якщо  $\Delta H > 0$  і  $\Delta S < 0$ , то реакція зовсім неможлива.

Для **ізохоро-ізоермічних** процесів ( $T, V = \text{const}$ ) використовують енергію Гельмгольца  $F$ :

$$F = U - TS; \Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

де:  $F$  — енергія Гельмгольца, ізохоро-ізотермічний потенціал, або ізохорний потенціал;

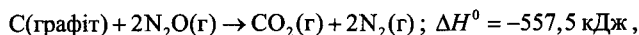
$U$  — внутрішня енергія;

$S$  — ентропія.

Ізохоро — ізотермічні процеси зустрічаються дуже рідко.

### Завдання для самостійного контролю

- Що означають вирази: а) “зміна внутрішньої енергії в хімічній реакції ( $\Delta U$ )”? б) “зміна ентальпії в хімічній реакції ( $\Delta H$ )”?
- Чим пояснити різницю між  $\Delta U$  і  $\Delta H$ ?
- Обчислити ентальпію утворення метану  $\text{CH}_4$ , якщо відомі ентальпії згоряння метану, гідрогену та карбону (графіт), які дорівнюють:  $-890$ ,  $-286$  та  $-394$  кДж/моль відповідно.
- Дати визначення стандартної ентальпії утворення пропану ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) та стандартної ентальпії згоряння етану ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ).
- Виходячи із теплоти утворення газоподібного оксиду карбону (IV) ( $\Delta H^0 = -393,5$  кДж) і термохімічного рівняння:



розрахувати теплоту утворення  $2\text{N}_2\text{O(г)}$ .

- Користуючись даними таблиці 2.1, розрахувати  $\Delta H^0$  реакції:
 
$$2\text{Mg(к)} + \text{CO}_2\text{(г)} \rightarrow 2\text{MgO(к)} + \text{C(графіт)}.$$
- Не виконуючи розрахунків, вказати, для яких із наведених процесів зміна ентропії позитивна:
  - $\text{MgO(к)} + \text{H}_2\text{(г)} \rightarrow \text{Mg(к)} + \text{H}_2\text{O(г)}$ ;
  - $\text{C(графіт)} + \text{CO}_2\text{(г)} \rightarrow 2\text{CO(г)}$ ;
  - $4\text{HCl} + \text{O}_2\text{(г)} \rightarrow 2\text{Cl}_2\text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$ ;
  - $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(к)} \rightarrow \text{N}_2\text{O(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$ .
- Пояснити різницю між такими поняттями, як ентальпія хімічної реакції та вільна енергія хімічної реакції.
- В якому із випадків реакція відбувається самодовільно за будь-якої температури: а)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ; б)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ; в)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ?
- Виходячи зі знаку  $\Delta G^0$  наступних реакцій:
 
$$\text{PbO}_2\text{(к)} + \text{Pb(к)} = 2\text{PbO(к)} \quad \Delta G^0 < 0$$

$$\text{SnO}_2\text{(к)} + \text{Sn(к)} = 2\text{SnO(к)} \quad \Delta G^0 > 0,$$
 зробити висновок, які ступені окиснення більш характерні для свинцю та стануму.
- Виразити значення  $\Delta H^0$  для реакцій перетворення глюкози, які відбуваються в організмі:
  - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{(к)} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(р)} + 2\text{CO}_2\text{(г)}$ ;
  - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{(к)} + 6\text{O}_2\text{(г)} \rightarrow 6\text{CO}_2\text{(г)} + 6\text{H}_2\text{O(р)}$ .

Яка з цих реакцій постачає організму більше енергії?

- В одному кілограмі тріски міститься 116 г білків та 3 г жирів. Розрахувати калорійність порції тріски масою 200 г.
- Теплота згоряння жирів в організмі складає 39 кДж/г. Яка маса жиру поповнить втрату теплоти в результаті випаровування 800 г води, якщо
 
$$\Delta H_{\text{вип}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ кДж/моль}?$$
- Добова потреба в білках, жирах і вуглеводах для людини розумової праці складає відповідно 113 г, 106 г і 451 г. Яка добова потреба людини в енергії?

*Живі організми можуть існувати лише завдяки їх чудовій здатності кінетично контролювати хімічні реакції.*

*І.В. Березін.*

*Ключ до пізнання ферментів лежить у вивченні швидкостей реакцій.*

*Дж. Б.С. Холдейн.*

## Розділ 3. Фізико-хімічні основи кінетики біохімічних реакцій

- 3.1 Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас
  - 3.2 Молекулярність та порядок реакції
  - 3.3 Прості та складні реакції
  - 3.4 Залежність швидкості реакції від температури
  - 3.5 Каталіз
  - 3.6 Хімічна рівновага. Константа рівноваги
- Завдання для самостійного контролю*

### *Після вивчення розділу ви зможете:*

- 1) *пояснити зміст терміну хімічна кінетика і навести конкретні приклади, що ілюструють її важливу роль для живих систем;*
- 2) *пояснити зміст термінів швидкість реакції, константа швидкості, порядок і молекулярність реакції;*
- 3) *назвати найважливіші фактори, що впливають на швидкість реакції. Описати причини впливу кожного з цих факторів на швидкість реакцій та навести відповідні приклади;*
- 4) *пояснити зміст термінів температурний коефіцієнт, енергія активації, активований комплекс, частота зіткнень;*
- 5) *проаналізувати рівняння Арреніуса; застосувати теорію зіткнення та теорію перехідного стану для пояснення зміни швидкості реакції;*
- 6) *навести енергетичну діаграму реакції з необхідними позначками та пояснити вплив на неї каталізаторів;*
- 7) *пояснити різницю між гомогенним та гетерогенним каталізом і навести приклади для кожного з них;*
- 8) *пояснити, яким чином каталізатори відкривають нові шляхи перебігу реакцій;*

- 9) *навести приклади ферментів та вказати, яку роль вони відіграють у живих системах;*
- 10) *проаналізувати рівняння Міхаеліса-Ментен;*
- 11) *навести приклади оборотних та необоротних реакцій;*
- 12) *записати вирази для констант рівноваги оборотних хімічних процесів;*
- 13) *використати константу рівноваги для кількісної характеристики оборотних хімічних процесів;*
- 14) *користуватися принципом Ле Шательє для прогнозування зсуву рівноваги при зміні зовнішніх умов.*

**Хімічна кінетика** вивчає швидкість та механізм хімічних процесів.

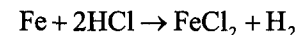
Хімічні реакції відбуваються з різними швидкостями. Деякі з них повністю закінчуються за малі частки секунди, інші тривають хвилини, години, дні, а то навіть десятиріччя та ще більші відрізки часу. Крім того, та ж сама реакція може в одних умовах, наприклад, при підвищених температурах відбуватися швидко, а в інших, наприклад, під час охолодження — повільно.

Деякі біопроцеси здійснюються за тисячні частки секунди, наприклад, передача нервового імпульсу. З іншого боку, більшість біопроцесів відноситься до уповільнених хімічних процесів. Це — біосинтез, у тому числі фотосинтез, зброджування тощо. Так, білки обновлюються наповину за 70 діб, а неорганічна основа кісткових тканин повністю обновлюється за 4—7 років.

Розрізняють гомогенні та гетерогенні реакції.

**Гомогенна реакція** відбувається в гомогенній системі та проходить у всьому об'ємі цієї системи.

**Гетерогенна реакція** відбувається між речовинами, що утворюють гетерогенну систему. Вона проходить тільки на поверхні поділу фаз, що утворюють систему. Наприклад:

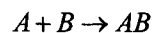


Розчинення металу в кислоті може відбуватися тільки на поверхні металу, тому що тільки тут стикаються одна з одною обидві реагуючі речовини.

**Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації (с) будь-якої з речовин, що вступає в реакцію або утворюється під час реакції, за одиницю часу (τ).**

При цьому концентрацію виражають у моль/л, а час — в секундах, хвилинах, годинах, роках тощо.

Концентрація вихідних речовин зменшується, а продуктів реакції — збільшується. Тоді для гіпотетичної реакції:



значення середньої швидкості реакції:

$$v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau}$$

(зменшення концентрації речовини А, рис. 3.1, крива 1);

$$v = +\frac{\Delta c_{AB}}{\Delta \tau}$$

(збільшення концентрації речовини АВ, рис. 3.1, крива 2)

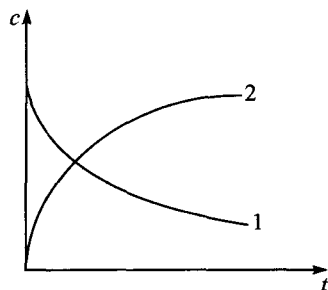


Рис. 3.1. Зміна концентрацій вихідної речовини А (1) та продукту АВ (2) з часом для реакції  $A + B \rightarrow AB$

У загальному вигляді:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}; \Delta c = c_1 - c_0; \Delta \tau = \tau_1 - \tau_0$$

Для характеристики хімічного процесу достатньо знати зміну концентрації однієї з реагуючих речовин. Спостерігати за реакцією можна по зміні кольору, або тиску (для газів), або зміні інших показників.

Під час реакції концентрації речовин А чи АВ весь час змінюються, тому коректніше говорити про миттєву (істинну) швидкість процесу:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

У випадку гетерогенної реакції швидкість реакції відносять до одиниці поверхні фази.

До найважливіших факторів, що впливають на швидкість гомогенних реакцій, належать: природа реагуючих речовин, їх концентрація, тем-

пература, наявність у системі каталізаторів. Швидкість гетерогенних реакцій залежить, крім того, від поверхні поділу фаз.

### 3.1 Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас

Необхідною умовою, щоб між частинками (молекулами, іонами) вихідних речовин відбулася хімічна взаємодія, є їх зіткнення одна з одною. Кількість зіткнень тим більша, чим вища концентрація кожної з вихідних речовин, або чим більший добуток концентрацій реагуючих речовин. Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин описується **законом діючих мас**, який відкрили М.М. Бекетов, К.М. Гульдберг та П. Вааге в 1865—1867 рр.:

*при сталій температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин.*

Для простої (елементарної) 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 реакції;  $[A]$ ,  $[B]$  — молярні концентрації реагуючих речовин;  $x$ ,  $y$  — їх стехіометричні коефіцієнти.

$$k = v,$$

якщо  $[A] = [B] = 1$  моль/л.

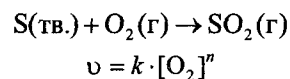
**Константа швидкості реакції  $k$  — це швидкість хімічної реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л.**

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

Закон діючих мас безпосередньо справедливий для простих одностадійних реакцій. Якщо реакції складні тобто являють собою сукупність процесів, що відбуваються паралельно або послідовно, закон може бути застосований до будь-якого з них окремо.

У випадку гетерогенних реакцій у рівняння закону діючих мас входять концентрації тільки тих речовин, що перебувають у газовій фазі або у розчині.

Наприклад:



Рівняння закону діючих мас називають **кінетичним рівнянням реакції**.

### 3.2. Молекулярність та порядок реакції

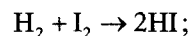
Усі хімічні реакції можна класифікувати за ознаками молекулярності та порядку реакції.

**Молекулярність** реакції визначається числом частинок, що беруть участь в елементарному акті реакції. Реакції бувають **мономолекулярні, бі- та тримолекулярні**. Ймовірність зіткнення трьох частинок одразу дуже мала, чотиримолекулярні реакції взагалі невідомі.

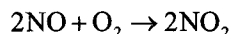
Прикладом мономолекулярної реакції є:



бімолекулярної:



тримолекулярної:



**Порядок реакції** визначається як сума показників степенів концентрацій в кінетичному рівнянні реакції.

$$v = k[A]^n[B]^m,$$

де:  $n$  — порядок реакції за речовиною  $A$ ;

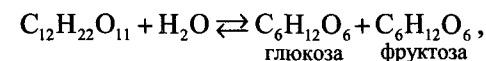
$m$  — порядок реакції за речовиною  $B$ ;

$n + m$  — загальний порядок реакції.

Порядок реакції знаходять дослідним шляхом. Він може бути **нульовим, цілочисельним чи дробовим**.

Якщо одна з реагуючих речовин знаходиться в суттєво великому надлишку, тобто її концентрація практично не змінюється, то порядок реакції за цією речовиною дорівнює нулю (нульовий порядок,  $v = kc^0 = k$ ).

Прикладом такої реакції є інверсія водного розчину сахарози:

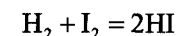


в якій концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  дуже велика і в ході реакції практично не змінюється,  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ . Порядок реакції за водою є нульовим ( $n = 0$ ), а за сахарозою, як встановили дослідним шляхом, першим. Загальний порядок реакції дорівнює  $n + m = 0 + 1 = 1$  ( $v = kc$ ).

Кінетичне рівняння має вигляд:

$$v = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

Прикладом реакції другого порядку ( $v = kc^2$ ) є:



$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$n + m = 1 + 1 = 2$$

Прикладом біохімічних реакцій **нульового порядку** є ферментативні процеси, при яких субстрат перебуває в надлишку, а кількість ферменту обмежена.

Реакціями **першого порядку** серед біохімічних є кінцеві стадії ферментативних процесів, реакції антигенів з антитілами, ізомерного перетворення, гідролізу тощо.

Реакції, що мають порядок вищий, ніж два (другий), серед біохімічних процесів не зустрічаються.

Порядок реакції не завжди збігається з її молекулярністю. Для простих (елементарних) реакцій молекулярність і порядок співпадають.

Порядок реакції (експериментальна величина) визначає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин, а молекулярність (теоретична величина) дає молекулярно-кінетичну характеристику процесу.

В кінетиці часто користуються поняттям період напівперетворення ( $\tau_{1/2}$ ).

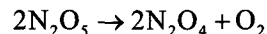
**Періодом напівперетворення називають час, необхідний для того, щоб прореагувала половина вихідної кількості речовини.**

$\tau_{1/2}$  використовують також для характеристики процесів радіоактивного розпаду. І хоч цей процес не є хімічним (не залежить від температури), він відбувається за кінетичною реакцією першого порядку.

### 3.3. Прості та складні реакції

За механізмом перебігу всі хімічні реакції можна класифікувати на прості та складні.

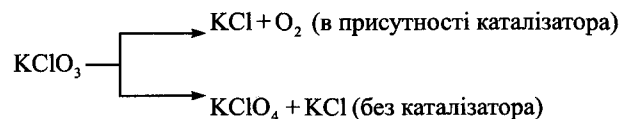
**Прості реакції** характеризуються тим, що процес відбувається в одну стадію і відповідає стехіометричному рівнянню. Наприклад:



Простих реакцій дуже мало.

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

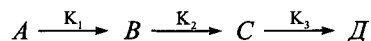
**Паралельні реакції** — це зв'язана система складних реакцій, коли з однієї вихідної речовини в залежності від умов утворюються різні продукти, наприклад, при розкладі бертолетової солі одночасно проходять два перетворення:



Паралельно біологічному окисненню глюкози може перебігати її молочнокисле або спиртове бродіння.

У біосистемах таких випадків багато. Організм повинен вибрати та знайти оптимальні частки кожного з напрямків.

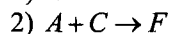
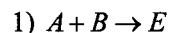
**Послідовні (консекутивні) реакції** — процес являє собою декілька стадій. Продукти, що утворились в першій стадії, є вихідними речовинами для другої тощо:



Прикладами послідовних реакцій можуть бути фотосинтез, біологічне окиснення глюкози.

Швидкість процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії, яку називають *лімітуючою*.

**Супряжені реакції** — це паралельні реакції, але одна з них індукує хід другої, наприклад:



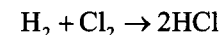
Реакція (1) не відбувається доти, доки не введена в систему речовина C. Супряжені реакції можна вважати окремим випадком паралельних реакцій.

Виключно важлива роль супряжених реакцій у біологічних процесах. Наприклад, клітинне окиснення вуглеводів або ліпідів призводить до синтезу аденозинфосфорної кислоти, що, у свою чергу, індукує різні перетворення, зокрема, біосинтез білків та нуклеїнових кислот.

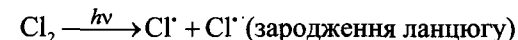
Явище хімічної індукції вперше досліджено у 1905 р. російським вченим М.О. Шиловим.

**Ланцюгові** реакції відбуваються за участю вільних радикалів (залишків молекул, що мають неспарені електрони та виявляють внаслідок цього дуже високу реакційну активність).

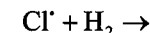
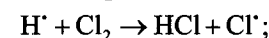
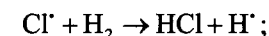
Прикладом ланцюгової реакції може бути реакція синтезу хлороводню:



Під дією кванта променистої енергії молекула  $\text{Cl}_2$  утворює два радикала:

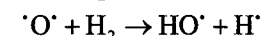
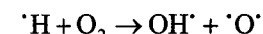
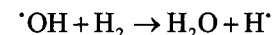
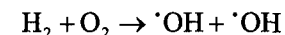
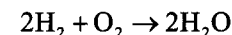


Далі відбувається розвиток ланцюгу:



Це приклад нерозгалуженої ланцюгової реакції.

Приклад розгалуженої ланцюгової реакції:



Взаємодія вільного радикалу з молекулою вихідної речовини зумовлює утворення не одного, а двох або більшого числа нових радикалів.

Обрив ланцюга може відбуватися при рекомбінації вільних радикалів, а також при взаємодії їх зі сторонніми речовинами.

Токсичні речовини часто діють за ланцюговим механізмом, зумовлюють в організмі необоротні зміни. **Антиоксиданти** — це речовини, що здатні обривати розгалужене ланцюгове окиснення і у такий спосіб запобігати окисним процесам.

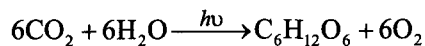
Прикладом антиоксидантів, які запобігають в організмі окисненню ненасичених ліпідів та оберігають біологічні мембрани від руйнування, є

вітамін Е. Його біологічна активність основана на здатності утворювати стійкі вільні радикали в результаті відщеплення атома гідрогену від гідроксильної групи. Ці радикали вступають у взаємодію з іншими вільними радикалами, які сприяють утворенню органічних пероксидів.

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

До ланцюгових процесів належать ядерні реакції, вибухи, реакції полімеризації тощо. Теорію ланцюгових реакцій розробили лауреати Нобелівської премії М.М. Семенов та С. Хіншельвуд.

**Фотохімічні реакції** — це окремих випадок ланцюгових реакцій. Вони відбуваються за ланцюговим механізмом. Енергію для процесу отримують у вигляді електромагнітних коливань:



Ця реакція лежить в основі фотосинтезу.

Захворювання новонароджених дітей на жовтуху зумовлене накопиченням у крові білірубину, який розкладається в печінці. Через те, що у новонароджених дітей печінка недорозвинута, у них може з'явитися жовтуха. Виліковують її, опромінюючи дітей сонячним світлом.

**Коливальні реакції** — це комбіновані реакції. Прикладом може бути періодична автокаталітична окисно-відновна реакція Белоусова—Жаботинського.

### 3.4. Залежність швидкості реакції від температури

З підвищенням температури швидкість хімічного процесу, як правило, збільшується. У 1879 р. голландським вченим Я. Вант-Гоффом сформульовано емпіричне правило:

*з підвищенням температури на 10К швидкість більшості хімічних реакцій зростає у 2—4 рази.*

Математичний запис правила Я. Вант-Гоффа:

$$\gamma_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T},$$

де:  $k$  — константа швидкості реакції при температурі  $T$ ;  
 $k_{T+10}$  — константа швидкості реакції при вищій температурі  $T + 10$ ;  
 $\gamma_{10}$  — температурний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Його величина лежить у межах 2÷4. Для біохімічних процесів  $\gamma_{10}$  змінюється у межах 7÷10. Всі біопроееси проходять у певному інтервалі температур, 45—50°C. Оптимальна температура дорівнює 36—40°C. У випадку теплокровних організмів ця температура підтримується сталою в результаті терморегуляції відповідної біосистеми. Тут користуються температурними коефіцієнтами  $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_5$ . Для порівняння їх зводять до  $\gamma_{10}$ .

### Енергія активації. Рівняння Арреніуса

Значне збільшення швидкості реакції при підвищенні температури не можна пояснити тільки збільшенням кількості зіткнень між частинками реагуючих речовин, тому що згідно з кінетичною теорією газів зі зростанням температури кількість зіткнень збільшується порівняно у незначній мірі. Це удаване протиріччя можна пояснити тим, що хімічна реакція перебігає за умов далеко не будь-якого зіткнення частинок реагуючих речовин, а тільки при зустрічі **активних частинок**, які мають великий запас енергії.

**Активні частинки** — це:

- 1) швидкі молекули, кінетична енергія яких  $E_k \geq 3,70$  кДж/моль;
- 2) збуджені молекули, у яких деякі параметри під час зіткнення відрізняються від стійкого стану.

Неактивні молекули можна перетворити на активні, надавши їм достатню додаткову енергію. Це **процес активації**.

**Шляхи активації:**

1. Підвищення температури системи (збільшується кінетична енергія частинок).
2. Збудження (поглинання кванту світла: УФ, ІЧ-випромінювання тощо).

**Енергія, необхідна для перетворення неактивних частинок в активні, зветься енергією активації ( $E_a$ ).**

Її вимірюють у кДж/моль або Дж/моль.

На рис. 3.2 представлена енергетична діаграма: а) екзотермічної та б) ендотермічної реакції, де вздовж вісі ординат відкладено енергію, а вздовж вісі абсцис — шлях реакції. Для будь-якого хімічного процесу можна виділити початковий, проміжний та кінцевий стани. На вершині енергетичного бар'єру реагенти знаходяться у проміжному стані, який зветься активованим комплексом або перехідним станом. Різниця між енергією активованого комплексу та початковою енергією реагентів дорівнює  $E_a$ , а різниця в енергіях продуктів реакції та вихідних речовин (реагентів) —  $\Delta H$ .



Енергія активації, на відміну від  $\Delta H$ , — завжди величина позитивна. Для **екзотермічної реакції** (рис. 3.2, а) продукти розташовані на більш низькому енергетичному рівні, ніж реагенти ( $E_a < \Delta H$ ).

У випадку **ендотермічної реакції** (рис. 3.2, б) потенціальна енергія продуктів вища, ніж реагентів ( $E_a > \Delta H$ ).

Енергія активації не залежить від температури, але залежить від природи реагуючих речовин, присутності каталізаторів.

$E_a$  являється основним фактором, що визначає швидкість реакції: якщо  $E_a > 120$  кДж/моль (вище енергетичний бар'єр, менше активних частинок у системі), реакція йде повільно; і навпаки, якщо  $E_a < 40$  кДж/моль — реакція відбувається з високою швидкістю.

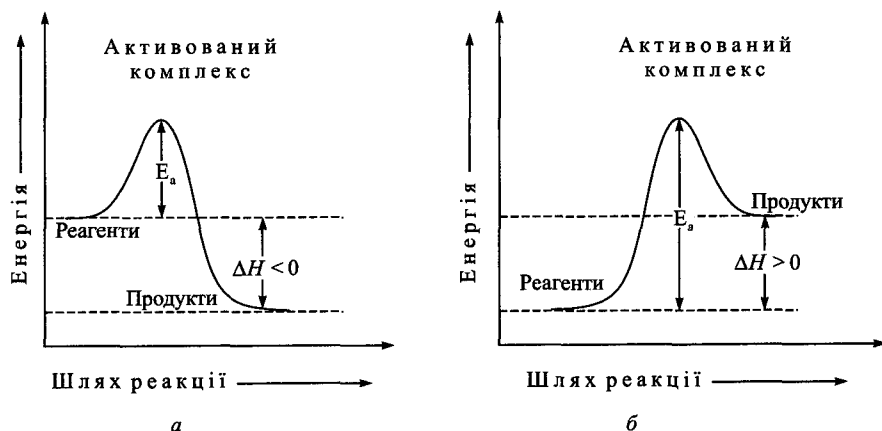


Рис. 3.2. Енергетичні діаграми для: а) екзотермічної; б) ендотермічної реакції.

Температурна поведінка швидкості різних реакцій визначається **рівнянням Арреніуса**:

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

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.

Рівняння Арреніуса зв'язує константу швидкості реакції з температурою:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Чим більша температура, тим більша константа швидкості реакції.

Не кожне зіткнення може бути ефективним. Вірогідність ефективних зіткнень можна охарактеризувати за допомогою ентропії активації  $\Delta S_a$ . Тоді рівняння Арреніуса матиме вигляд:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$$

ентальпійний фактор      ентропійний фактор

Таким чином, факторами, які обумовлюють можливість перебігу реакції, є: 1)  $\Delta G < 0$ ; 2)  $E_a$ ; 3)  $\Delta S_a$ .

### Особливості перебігу біохімічних процесів:

1. Біохімічні процеси є ферментативними, тобто, це процеси, які відбуваються в присутності біокаталізаторів — ферментів.

2. В біохімічних процесах енергія активації в 2—3 рази менша, ніж в неорганічних. Разом з тим  $E_a$  за участю чужерідних речовин, ксенобіотиків, значно перевищує  $E_a$  звичайних біохімічних процесів. Цей факт є природним біозахистом системи від впливу чужерідних речовин, тобто природні для організму реакції відбуваються за сприятливих умов, з низькою  $E_a$ , а для чужерідних реакцій  $E_a$  висока. Це генний бар'єр, що характеризує одну з основних особливостей перебігу біохімічних процесів.

3. В біохімічних системах температурний коефіцієнт — коефіцієнт Вант-Гоффа дорівнює не 2÷4, а лежить у межах 7÷10.

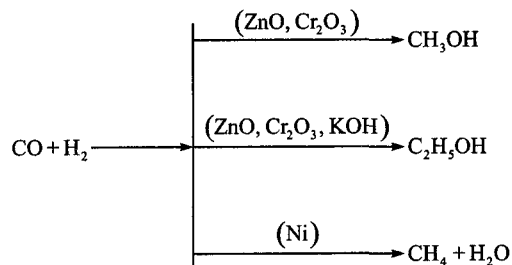
Температура помітно впливає на перебіг складних біологічних та хімічних процесів у рослинах, в організмах тварин, людей. Достатньо вказати на вплив температури на швидкість дихання. Під час деяких хірургічних операцій тіло пацієнта охолоджують, щоб уповільнити перебіг метаболічних процесів, знизити швидкість циркуляції крові та частоту дихання.

### 3.5. Каталізі

**Каталізі** — це явище збільшення швидкості хімічного процесу за допомогою каталізаторів.

**Каталізатори** — це речовини, що збільшують швидкість хімічних процесів, самі при цьому не змінюються ні за хімічним складом, ні за кількістю.

Каталізатор може не тільки змінювати швидкість хімічного процесу, а і його напрямок:



В залежності від природи каталізатора з одних і тих же речовин утворюються різні продукти. Іноді зустрічається явище **автокаталізу**, коли каталізатором є один з продуктів реакції.

**Каталітичні реакції** — це процеси, в яких беруть участь каталізатори.

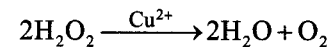
**Біохімічні процеси** — це каталітичні процеси, в яких беруть участь, як каталізатори, специфічні речовини — **ферменти, або ензими**, і тому часто ці процеси називаються **ферментативними**.

Дослідження ферментативних процесів як у нормі, так і при патології необхідні для більш глибокого розуміння особливостей специфіки обмінних процесів в організмі з метою навчитися керувати ними. Досягнення **ензімології** — вчення про ферменти — знайшли практичне застосування в різних галузях народного господарства — харчовій, легкій промисловості, сільському господарстві та, особливо, у медицині.

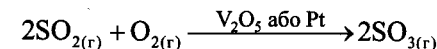
Натепер виникла нова галузь медицини — **медична ензімологія**, яка включає наступні розділи: **ензімодіагностику** (дослідження ферментів у біологічних рідинах та тканинах з діагностичною та прогностичною метою); **ензімопатологію** (використання ферментів для вивчення патогенезу низки захворювань); **ензімотерапію** (лікувальне застосування ферментів, їх активаторів та інгібіторів). Окремим напрямом ензімотерапії є **системна ензімотерапія** — пероральне застосування комбінованих ферментів тваринного та рослинного походження з лікувальною метою.

В залежності від того, в якій фазі знаходиться каталізатор, розрізняють **гетерогенний** та **гомогенний каталіз**. У разі **гомогенного ката-**

**лізу** каталізатор та речовини, що беруть участь у реакції, утворюють одну фазу. Наприклад, розклад пероксиду гідрогену у розчині:



У разі гетерогенного каталізу каталізатор перебуває в системі у вигляді самостійної фази:



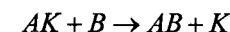
Ферменти відносять до мікрогетерогенних каталізаторів. **Мікрогетерогенний** каталіз — це такий тип каталізу, коли каталізатор і реагенти знаходяться в колоїдно-дисперсному стані. Розміри частинок ферментів близькі до розмірів міцел колоїдних розчинів — 1—100 нм. По відношенню до субстратів, частинки яких часто-густо набагато менші, каталізатори є гетерогенними.

Дія каталізатора пов'язана з тим, що він знижує енергію активації реакції. За наявності каталізатора реакція проходить через інші проміжні стадії, ніж без нього, причому ці стадії енергетично більш доступні. За наявності каталізатора виникають інші активовані комплекси, причому для їх утворення потрібно менше енергії, ніж для утворення активованих комплексів, що виникають без каталізатора.

Механізми дії каталізаторів виключно складні, майже кожному каталізаторові відповідає свій механізм, але є і спільні риси:



Додамо в цю систему каталізатор  $K$ :



Присутність каталізатора в оборотному процесі не зміщує рівноваги. У цьому випадку каталізатор в однаковій мірі підвищує швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

На відміну від каталізаторів **інгібітори** уповільнюють або взагалі припиняють перебіг хімічних реакцій, підвищуючи при цьому енергію активації.

До інгібіторів можна віднести: речовини, що виділяються організмом та уповільнюють розвиток особин того ж чи іншого видів; природні або синтетичні сполуки, які пригнічують активність ферментів або повністю припиняють їх діяльність; будь-який агент, що гальмує усякий біологічний процес. Наприклад, просторово екрановані феноли інгібують розвиток злоякісних пухлин, уротропін — корозію металів.

Існують речовини, які можуть активізувати дію каталізаторів. Вони зуться **активаторами**. Існують такі речовини, що можуть відновити дію каталізаторів — це **реактиватори каталізаторів**. Є також речовини, що уповільнюють або зовсім унеможливають дію каталізаторів — це **інгібітори каталізаторів**.

Активация та інгібування відбуваються і в ферментативних процесах. Так, наявність у реакційному середовищі домішок NaCl сприяє більш швидкому гідролізу крохмалю до глюкози ферментами слини — амілазою та мальтазою. Наявність у такому середовищі, наприклад  $\text{CuSO}_4$ , інгібує каталітичний процес розщеплення ферментами слини крохмалю, тому що їх молекули денатурують, і гідроліз не відбувається. Натепер відомо багато ліків які є інгібіторами ферментів.

Каталізатори, що діють у біосистемах, дуже специфічні. Роль біокаталізаторів (ферментів) часто-густо виконують білки, що мають в активних центрах іони металів (металоферменти). Наприклад, до складу інсуліна входить іон цинку, а вітаміна  $\text{B}_{12}$  — іон кобальту (III).

Характерною особливістю ферментативного каталізу є збільшення швидкості реакції до певної сталої величини ( $v_{\max}$ ).

Типова крива залежності швидкості ферментативної реакції  $v$  від концентрації субстрату  $C_s$  наведена на рис. 3.3.

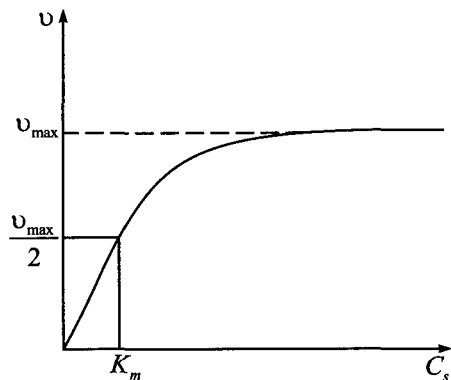
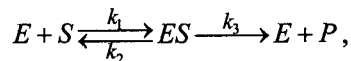


Рис. 3.3. Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату

У 1913 р. Міхаеліс і Ментен запропонували теорію, що пояснює цю залежність. Для ферментативного процесу



де:  $E$  — фермент;  $S$  — субстрат;  $ES$  — проміжний фермент — субстратний комплекс;  $P$  — продукт реакції;  $k_{1-3}$  — константи швидкостей відповідних реакцій. Початкова швидкість утворення продукту:

$$v_0 = \frac{dc_p}{dt} = k_3[ES]$$

При цьому:

$$v_1 = k_1[E] \cdot [S]; \quad v_2 = k_2[ES]; \quad v_3 = k_3[ES]$$

Через певний проміжок часу концентрація ферменту дорівнює:

$$[E] = [E]_0 - [ES].$$

Швидкість утворення  $ES$   $v_1$  у стані рівноваги дорівнює швидкості його розкладу  $v_2 + v_3$ :

$$v_1 - (v_2 + v_3) = 0 = k_1[E] \cdot [S] - k_2[ES] - k_3[ES] = k_1\{[E]_0 - [ES]\} - k_2[ES] - k_3[ES]$$

Знаходимо  $[ES]$ :

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0 \cdot [S]}{k_1[S] + k_2 + k_3}$$

Тоді:

$$v_0 = \frac{k_3 \cdot k_1[E]_0 \cdot S}{k_1[S] + k_2 + k_3} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_m + [S]},$$

де:  $K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$  — константа Міхаеліса.

На практиці користуються  $v_{\max}$ , тобто швидкістю, з якою реагує фермент, що повністю знаходиться у вигляді комплексу  $ES$ .

Тоді:

$$[E]_0 = [ES], \quad v_{\max} = k_3[ES] = k_3[E]_0,$$

$$\text{а } v_0 = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

Якщо  $v_0 = \frac{v_{\max}}{2}$ , то  $K_m = [S]$ , тобто:

**величина константи Міхаеліса чисельно дорівнює концентрації субстрату, при якій швидкість реакції складає половину максимальної.**

Кінетична константа  $k_3$  в рівнянні  $v_{\max} = k_3[E]_0$  називається **числом обертів ферменту**; вона показує число молекул субстрату, що перетворюється у продукт реакції за умов, коли весь фермент знаходиться у складі фермент-субстратного комплексу.

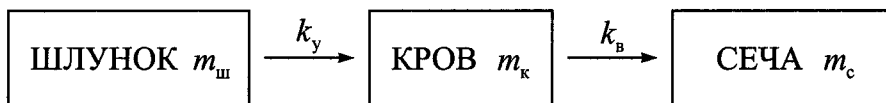
Наприклад, для фермента карбоангідрази  $k_3 = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , тобто розчин карбоангідрази з концентрацією  $10^{-6}$  моль/л здатний каталізувати утворення 0,6 моль/л  $\text{H}_2\text{CO}_3$  з  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  за секунду:

$$v_{\max} = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = 0,6 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Величина константи Міхаеліса залежить від рН, температури, природи субстрата тощо. Її значення, що наводиться поруч з  $v_{\max}$  та числом обертів ферменту, є кількісним параметром ферментативної реакції за певних умов.

Закономірності хімічної кінетики використовують у фармакокінетиці та токсикокінетиці, що вивчають швидкості дії та виведення з організму лікарських засобів і отрут відповідно.

Звичайний шлях дії лікарського засобу в організмі можна розглядати як послідовність двох процесів: усмоктування із шлунку в кров (характеризується константою усмоктування  $k_y$ ) та виведення (елімінація) із крові в сечу (характеризується константою виведення  $k_b$ ):



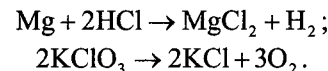
Кінетика зміни маси ліків у шлунку  $m_{\text{ш}}$ , крові  $m_{\text{к}}$  та в сечі  $m_{\text{с}}$  описується системою трьох диференціальних рівнянь, що мають графічний розв'язок, на основі якого прогнозують лікувальну дозу ліків  $m_0$  та час прийняття чергової дози.

### 3.6. Хімічна рівновага. Константа рівноваги

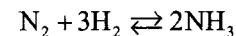
Один із типів складних реакцій — це оборотні реакції. Процеси, які перебігають до кінця — до повного витрачання однієї з речовин, що беруть участь у реакції, називають **необоротними**. Вони відбуваються тіль-

ки в одному напрямі. Реакції, що відбуваються у взаємопротилежних напрямках, називаються **оборотними**. Приклади:

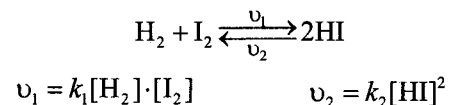
1. Необоротні реакції:



2. Оборотна реакція. Синтез аміаку:



В оборотних реакціях виділяють **пряму реакцію**, що відбувається зі швидкістю  $v_1$  (їй відповідає константа швидкості  $k_1$ ), і **зворотну**, яка перебігає зі швидкістю  $v_2$  (константа швидкості  $k_2$ ). Прямі і зворотні реакції характеризують **стан хімічної рівноваги**. Кінетичною умовою хімічної рівноваги є рівність швидкостей прямої і зворотної реакцій. Хімічна рівновага має динамічний характер.



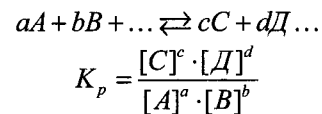
У разі рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій дорівнюють одна одній, звідки:

$$k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2, \text{ або } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Відношення констант швидкості прямої і зворотної реакцій також є константою. Вона називається **константою рівноваги** даної реакції ( $K_p$ ):

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p, \quad K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

У цьому рівнянні концентрації речовин — це ті, що встановлюються у разі рівноваги, тобто рівноважні концентрації. У загальному випадку для оборотної реакції:



Наведене співвідношення є математичним виразом закону діючих мас для оборотних реакцій:

У стані хімічної рівноваги при даній температурі добуток концентрацій продуктів реакції в степенях, показники яких дорівнюють коефіцієнтам у стехіометричному рівнянні реакції, поділений на добуток концентрацій реагентів у відповідних степенях, є величиною сталою.

Права частина рівняння не включає концентрації твердих речовин, розчинників, тому що вони є величинами сталими.

Для реакції за участю газів константу рівноваги виражають через парціальні тиски газів, а не через концентрації.

У тому випадку, коли добуток концентрацій вихідних речовин прямує до нуля,  $K_p \rightarrow \infty$ . Такий процес буде необоротний.  $K_p \rightarrow 0$ , коли концентрації продуктів реакції прямують до нуля, тобто процес не відбувається.

На практиці для рівноважних процесів

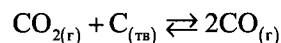
$$0 < K_p < \infty$$

Рівноважні концентрації — зв'язані між собою величини. Якщо змінюється  $[A]$ , то  $[B]$ ,  $[C]$  і  $[D]$  будуть змінюватися таким чином, що їх співвідношення залишається сталим.

Константа рівноваги не залежить від концентрації речовин, але залежить від їх природи та температури процесу. Каталізатор не впливає на величину константи рівноваги, оскільки він в однаковій мірі підвищує швидкість як прямої, так і зворотної реакцій.

### Приклади використання константи рівноваги:

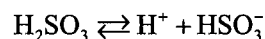
1. У гетерогенних системах константа рівноваги враховує концентрації речовин, що перебувають тільки у газовій або рідкій фазі.



Константа рівноваги має вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{(\text{CO}_2)} \text{ або } K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}};$$

2. Для процесу дисоціації слабких електролітів:

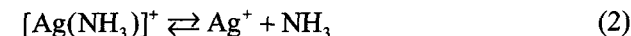
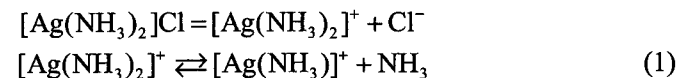


константа рівноваги зветься константою дисоціації:

$$K_d = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

Чим більша константа дисоціації, тим сильніший електроліт. Часто замість  $K_d$  користуються  $pK$  — кислотним показником.  $pK = -\lg K_d$ .

3. Дисоціація комплексної сполуки:



сумарне рівняння:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

Кожній стадії відповідає своя константа рівноваги, наприклад:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+};$$

$K_1$  — це константа нестійкості комплексної сполуки для стадії (1).

Для стадії (2):

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+};$$

Загальна константа нестійкості:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Для характеристики стійкості комплексних сполук поряд з константою нестійкості ( $K_{\text{нест.}}$ ) користуються константою стійкості ( $K_{\text{ст.}}$ ), що є величиною, оберненою константі нестійкості:

$$K_{\text{ст.}} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$$

### Зміщення хімічної рівноваги

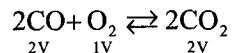
Якщо система перебуває в стані хімічної рівноваги, то вона знаходиться в цьому стані доти, доки зовнішні умови зберігаються сталими. Якщо ці умови змінюються, то система виходить з рівноваги. Зміщення рівноваги відбувається за **принципом Ле Шательє**:

Якщо змінити одну з умов, за яких система перебуває у стані хімічної рівноваги, то відбувається зміщення рівноваги, що зменшує (послаблює) цю зміну.

Змістити рівновагу можна, змінюючи концентрацію, тиск, температуру.

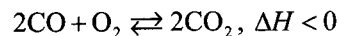
1. У разі збільшення концентрації будь-якої з речовин, що беруть участь у процесі, рівновага зміщується у бік витрати цієї речовини і навпаки.

2. Вплив тиску.



При збільшення тиску рівновага зміщується у бік зменшення числа молекул газу, тобто у бік зниження тиску і навпаки:

3. Вплив температури.



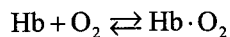
Термодинамічною умовою рівноваги є  $\Delta G = 0$ , а  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , тобто при рівновазі  $\Delta H = T \cdot \Delta S$ ; ентропійний і ентальпійний фактори дорівнюють один одному.

Якщо підвищувати температуру у такій системі, то, щоб компенсувати цю дію, треба збільшувати ентальпійний фактор. Це можливо тоді, коли теплота поглинається, тобто  $\Delta H > 0$ . Система повинна бути ендотермічною. І навпаки, зменшення температури система компенсує збільшенням тепла, тобто екзотермічною реакцією. В наведеній системі зі зниженням температури рівновага зміщується вправо, а зі збільшенням — вліво.

Принцип Ле Шательє поширюється не тільки на хімічні, а і на фізичні та біохімічні рівноваги.

Порушення рівноваги при зміні умов перебігу таких процесів як кипіння, кристалізація, розчинення, відбувається згідно з принципом Ле Шательє.

Зв'язування гемоглобіном (Hb) кисню ( $\text{O}_2$ ) з утворенням оксигемоглобіну ( $\text{Hb} \cdot \text{O}_2$ ) відбувається за рівнянням:

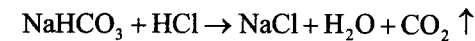


$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Hb} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2]} = 1300$$

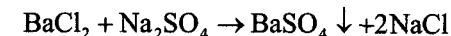
Збільшення концентрації  $\text{O}_2$  призводить до зв'язування  $\text{O}_2$  з Hb і зміщення рівноваги вправо — у бік утворення оксигемоглобіну.

Навпаки, якщо чадний газ CO зв'язується з гемоглобіном, утворюючи більш стійкий комплекс, ніж з  $\text{O}_2$ , концентрація гемоглобіну при цьому зменшується, і рівновага зміщується вліво — у бік розкладу, руйнування оксигемоглобіну.

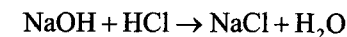
Рівновага буде зміщуватися вправо, якщо якийсь з продуктів покидає сферу реакції, тобто його концентрація зменшується. Це відбувається у разі утворення газу, осаду або мало дисоціюючої речовини. Наприклад:



(реакція у шлунку, що знижує кислотність його вмісту).



(використовується у медицині при приготуванні рентгеноконтрастного препарату, яким є  $\text{BaSO}_4$ ).



(кислотно-основний баланс організму).

Для виведення з організму надлишку стронцію треба методами замісної антидотної терапії вводити в організм багато кальцію, щоб змістити рівновагу та замінити стронцій.

Вміння користуватися принципом Ле Шательє дозволяє прогнозувати багато змін в організмі, що спричиняються зовнішніми діями.

### Завдання для самостійного контролю

- Пояснити, як може вплинути на швидкість реакції:
  - зміна концентрації реагента;
  - зміна температури реакції;
  - наявність каталізатора.
- Який фізичний зміст мають терміни *порядок реакції*, *константа швидкості*, *лімітуюча стадія*? Чому не можна вивести кінетичне рівняння реакції із стехіометричного рівняння реакції?
- Для реакції  $T + U \rightarrow V$  встановлено, що швидкість реакції прямо пропорційна концентрації реагента T та квадрату концентрації реагента U. Записати кінетичне рівняння цієї реакції, визначити її загальний порядок та вивести розмірність для константи швидкості.
- Пояснити зміст терміна *енергія активації*. Як це поняття дозволяє якісно пояснити залежність швидкості хімічної реакції від температури?
- У побуті користуються пральними порошками, що містять ферменти (ензими):
  - що являють собою ферменти?
  - чому ферменти, які використовують в пральних порошках, відносять до травних ферментів?
  - чому при використанні прального порошку, що містить ферменти, білизну слід намочити в мильному розчині на кілька годин, а не кип'ятити в ньому?
- Кінетичне рівняння реакції між оксидом нітрогену (II) та хлором має вигляд:  $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$ . У скільки разів збільшиться швидкість реакції при зростанні тиску в 3 рази?

7. Чи можуть реакції, що мають різні значення енергії активації, за умов однакової температури відбуватися з однаковою швидкістю?
8. Як треба змінити тиск у системі, щоб збільшити швидкість простої реакції:  

$$\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightarrow 2\text{HI}_{(r)}$$
 у 9 разів?
9. У якому випадку швидкість хімічної реакції дійсно пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степені їх стехіометричних коефіцієнтів?
10. Реакція має нульовий порядок. Як змінюється в часі концентрація продукту реакції?
11. Як зміниться швидкість хімічної реакції при зменшенні енергії активації? Яка швидкість реакції, якщо енергія активації дорівнює нулю?
12. Написати кінетичне рівняння реакції  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , якщо відомо, що вона має перший порядок за концентраціями обох реагуючих речовин. Знайти початкову швидкість реакції, якщо змішали рівні об'єми 0,02 моль/л розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  та 0,05 моль/л розчину HI. Константа швидкості 0,05 л/моль·с.
13. Температурний коефіцієнт швидкості  $\gamma_{10}$  дорівнює 2. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при нагріванні реагуючої суміші від 285 до 325 K?
14. Для реакції:  $\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(r)}$ ,  $\Delta H = 52$  кДж записати вираз для константи рівноваги. Як вплине на рівновагу підвищення: а) тиску, б) температури?
15. Для реакції  $\text{PCl}_{5(r)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$  записати вираз для константи рівноваги. Як вплине на рівновагу: а) зменшення тиску, б) внесення каталізатора, в) збільшення концентрації хлору?
16. Для реакції:  $\text{C}_{(тв)} + 2\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(r)}$  записати вираз для константи рівноваги. Як вплине на рівновагу підвищення парціального тиску метану при сталому об'ємі?
17. Для оборотного процесу  $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(r)}$ ,  $\Delta H^0 = -98$  кДж/моль. Вказати, який вплив матиме: а) підвищення тиску, б) збільшення температури?
18. Константи дисоціації мурашиної та оцтової кислот  $1,8 \cdot 10^{-4}$  та  $1,8 \cdot 10^{-5}$  відповідно. Яка з кислот сильніша?
19.  $pK$  хлорноватистої кислоти 7,52, а бромноватистої 8,7. Яка з кислот сильніша?
20. Константа нестійкості  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  дорівнює  $5,1 \cdot 10^{-31}$ , а  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  —  $9,3 \cdot 10^{-13}$ . Який з комплексних іонів стійкіший?

*Тепер уже очевидно, що для розуміння властивостей білкових розчинів і характерних для них реакцій слід звертатися до теорій, які описують поведінку істинних розчинів.*

*С. Сьоренсен.*

## Розділ 4. Розчини та їх роль у перебігу біохімічних процесів

- 4.1. Сучасні уявлення про розчини
- 4.2. Величини, що характеризують кількісний склад розчинів
- 4.3. Розчинність газів у рідинах
- 4.4. Розчинність рідин та твердих речовин у рідинах
- 4.5. Колігативні властивості розведених розчинів
- 4.6. Розчини електролітів
- 4.7. Дисоціація води
- 4.8. Теорії кислот та основ
- 4.9. Буферні розчини
- 4.10. Реакції осадження та розчинення

*Завдання для самостійного контролю*

### **Після вивчення розділу ви зможете:**

- 1) з позиції сучасних уявлень про розчини розглядати розчинність рідин та твердих речовин у рідинах, а також розчинність газів у рідинах;
- 2) зрозуміти залежність розчинності газів від тиску, природи газу та розчинника, від температури; вплив електролітів на розчинність газів, розчинність газів у крові;
- 3) засвоїти закономірності розподілу речовини між двома рідинами, що не змішуються;
- 4) ознайомившись з колігативними властивостями розчинів, зрозуміти механізми осмотичних процесів і значення осмосу для організму людини, роль осмосу та осмотичного тиску в біологічних системах;
- 5) зрозуміти значення водно-електролітного балансу для людського організму як необхідної умови гомеостазу;
- 6) знати  $pH$  для різних рідин організму в нормі та патології, а також буферні системи, що забезпечують стабільність  $pH$  крові;
- 7) мати теоретично обґрунтовані поняття про кислотно-лужний стан крові, що зумовлений бікарбонатною і фосфатною буферними системами, а також білковими буферними системами;

- 8) розуміти роль гетерогенної рівноваги за участю важко розчинних солей у загальному гомеостазі організму, умови випадання та розчинення осадів.

#### 4.1. Сучасні уявлення про розчини

Розчини відіграють важливу роль як у живій так і в неживій природі. Складні фізико-хімічні процеси, що відбуваються в організмі людини й інших живих організмах, також протікають у розчинах. У людському організмі міститься багато різних біологічних рідин, від простих розчинів солей і кислот до таких складних дисперсних системи, як кров. Існує думка, що утворення білкових сполук з неорганічних речовин, тобто виникнення життя на Землі, також проходило у водних розчинах. Усі реакції обміну речовин у живому організмі відбуваються у водних розчинах. Активність ферментів, чутливість рецепторів і електрофізіологічні явища на мембранах клітин залежать від електролітного оточення. Значна кількість ліків вводиться в організм хворих у вигляді розчинів.

Вода у складі різноманітних розчинів (біологічних рідин), що входять до складу організму людини, є основною речовиною. У тілі новонародженої дитини до 80% води, у дорослих чоловіків — 60%, організм жінки містить 55% води. Коливання цього вмісту в нормі укладаються в 15% коридор.

Вода виконує в організмі багато функцій. Велике значення має здатність води до дисоціації, що визначає кислотно-основні властивості водних розчинів. Здатність води до радіолізу і фотолізу визначає наявність у клітинах вільних кисневих радикалів, а значить — прооксидантних і антиоксидантних систем. Нарешті, структурований характер води дозволяє деяким авторам у гіпотетичному порядку порушувати питання про інформаційну роль води у живих системах та наявність у водних розчинів структурної пам'яті.

Усі біологічні рідини організму розділені на басейни або сектори. Два головних басейни:

- *позаклітинна* рідина (відносний об'єм якої з віком зростає);
- *внутрішньоклітинна* рідина (відносний об'єм з віком зменшується).

Позаклітинна рідина і внутрішньоклітинна рідина розділені плазматичними мембранами клітин.

У свою чергу, басейн позаклітинної рідини поділяється на три відсіки:

1. *Інтерстиціальна* рідина, що оточує клітини. Цей відсік містить і лімфу. Іноді лімфу відносять до внутрішньосудинної рідини через її уні-

кальну транспортну роль стосовно білків і ліпопротеїдів, а також функції переносу лімфоцитів. Відносний об'єм інтерстиціальної рідини значно більший у ранньому дитинстві.

2. *Внутрішньосудинна* рідина — плазма крові. Відносний об'єм плазми мало змінюється з віком.

3. *Трансцелюлярна* рідина знаходиться в серозній та інших спеціалізованих порожнинах тіла, а також у порожнистих органах шлунково-кишкового тракту.

Гістогематичний міжтканинний бар'єр відокремлює внутрішньосудинну рідину від інтерстиціальної, а трансцелюлярна рідина відокремлюється епітеліальними мембранами. Розділення рідин у секторах забезпечує різний їх склад, що у свою чергу формує градієнти іонів і тисків, важливі для реалізації фізіологічних функцій організму. Табл. 4.1 ілюструє розмаїтість складу біологічних рідин в організмі людини.

У здорового дорослого індивіда існує нульовий *водний баланс*. Добовий баланс води в організмі характеризується числами, що наведені в табл. 4.2:

Таблиця 4.1

Кількість і склад біологічних рідин у різних відсіках організму

	Об'єм, л (на 70 кг маси тіла)	Na <sup>+</sup> , ммоль/л	K <sup>+</sup> , ммоль/л	Cl <sup>-</sup> , ммоль/л	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ммоль/л	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ммоль- екв/л
Внутрішньосудинний	3	142	4,5	104	24	2
Інтерстиціальний	11—12	145	4,4	117	27	2,3
Внутрішньоклітинний	27	12	150	4	12	40
Трансцелюлярні: шлунковий сік	2—2,5 за добу	60	7	100	0	—
панкреатичний сік	1,5—2 за добу	130	7	60	100	—
піт	0,2 за добу	45	5	58	0	

Негативний водний баланс призводить до дегідратації. Вона спричиняє зменшення загального об'єму крові (гіповолемію), циркуляторну недостатність і тканинну гіпоксію. Смерть при повному позбавленні води настає в дорослої людини за 6—8 днів, тому що добовий дефіцит водного балансу (негативний водний баланс) складає при цьому 0,7 л за рахунок неминучих втрат води (табл. 4.3).



Таблиця 4.2

## Добовий водний баланс дорослої людини

Надходження води в організм	Виділення води з організму
1,1—1,4 л (з рідкою їжею, питвом)	1,2—1,5 л (через нирки)
0,8—1,0 л (із твердою їжею)	0,1—0,3 л (з випорожненнями)
0,3 л (ендогенна метаболічна вода)	0,4 л (через легені)
	0,5—0,6 (через шкіру)
<b>РАЗОМ:</b> 2,2—2,7 л	<b>РАЗОМ:</b> 2,2—2,7 л

Позитивний водний баланс призводить до *гіпергідратації*. Її кінцевим результатом є:

- набряки, тобто нагромадження води в міжклітинному секторі;
- водянки, тобто нагромадження трансцелюлярної води, в основному у серозних порожнинах;
- набрякання клітин — внутрішньоклітинна гіпергідратація.

Вода, що зустрічається в природі, містить розчинені речовини і тому завжди є розчином. Вода океанів і морів — це водний розчин багатьох речовин, серед яких є навіть золото. Переважають у морській воді іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  тощо.

Таблиця 4.3

## Різно негативний водний баланс при повному сухому голодуванні

Мінімальна втрата рідини	Максимальна мобілізація ендогенної води
Мінімальна втрата з сечею — 0,5 л	Метаболічна вода — 0,2 л
Мінімальна втрата води легенями і шкірою — 0,9 л	Вода з депо — 0,5 л
<b>РАЗОМ:</b> 1,4 л	<b>РАЗОМ:</b> 0,7 л

Одним із творців сучасної теорії розчинів є Д.І. Менделєєв. Він писав: "...у землі та воді, у рослинах і тваринах, у технічній практиці і на заводах постійно утворюються розчини, і вони відіграють важливу роль у хімічних перетвореннях, що усюди відбуваються. Речовини, що перейшли в розчин, представляють найкращі умови для хімічних перетворень, а саме: рухливість і можливе роз'єднання частин. Тверде тіло в розчині здобуває рухливість частин, газ утрачає пружність, і тому в розчинах нерідко відбуваються такі реакції, які в твердому вигляді не проходять".

*Розчином називається гомогенна система, що складається з двох або більше компонентів і продуктів їхньої*

*можливої взаємодії між собою, співвідношення між якими можуть змінюватися.*

Один з компонентів розчину вважається розчинником, інші компоненти є розчиненими речовинами. Розчинником вважають ту речовину, кількість якої переважає в даній системі. З цього погляду, повітря — це розчин кисню, вуглекислого газу й інертних газів в азоті, тому що вміст азоту в повітрі складає 78 об'ємних %. Етиловий спирт необмежено змішується з водою. Тому в залежності від співвідношення спирту і води ця система може розглядатися як розчин спирту у воді або як розчин води у спирті. Електроліти в розчинах, наприклад сульфатна кислота у воді, завжди розглядаються як розчинені речовини незалежно від їхньої кількості. Тому навіть розчин, що містить 96% сульфатної кислоти і лише 4% води, називають концентрованим розчином сульфатної кислоти у воді.

Розчини можна *класифікувати за різними ознаками*, наприклад:

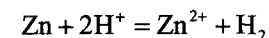
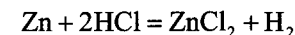
1. За агрегатним станом (рідкі, тверді, газоподібні).
2. За типом розчинника (водні розчини і неводні розчини).
3. За типом речовини у розчині (розчини електролітів, розчини неелектролітів).
4. За концентрацією розчиненої речовини (розведені і концентровані розчини).
5. За насиченістю розчину розчиненою речовиною (насичені, ненасичені та пересичені розчини).

Найбільше значення для медицини мають розчини, в яких розчинником є вода. Тому в даному розділі головним чином розглядаються водні розчини.

*Механізми процесів розчинення в рідких розчинах*

Процес розчинення однієї речовини в іншій може базуватися на одному або декількох механізмах.

Процес розчинення металу в кислоті, по суті, являє собою *хімічне розчинення*, здійснюване в результаті певної хімічної реакції. Наприклад, цинк розчиняється в хлоридній кислоті за рахунок своєї здатності відновлювати іони  $\text{H}^+$  до елементарного водню, і тому цинк переходить у розчин у вигляді іонів  $\text{Zn}^{2+}$ :

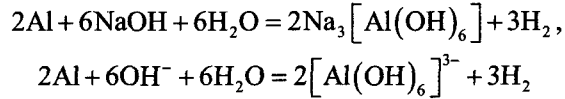


У випадках хімічного розчинення речовини перетворюються в продукти реакції, що здатні розчинитися. Подібний процес нелегко здійснити

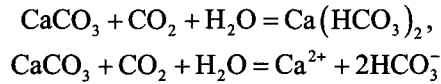
в протилежному напрямку і досить часто він є необоротним, наприклад, розчинення у лужному розчині металічного алюмінію.

Наведемо ще кілька прикладів розчинення твердих речовин у водних розчинах відповідних реагентів:

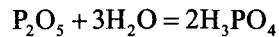
а) розчинення металічного алюмінію в розчині лугу:



б) розчинення карбонату кальцію у природних джерелах води, яка містить розчинений  $\text{CO}_2$ :



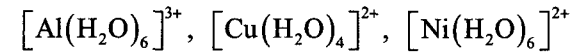
в) розчинення оксиду фосфору(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  у воді:



Крім випадків, коли розчинення речовини супроводжується явно вираженою хімічною реакцією, частіше відбуваються процеси розчинення, що супроводжуються приєднанням молекул розчинника до молекул або іонів речовини, що розчиняється. Такий процес називають *сольватацією*. Розчинення кристалічної речовини відбувається в такий спосіб. Коли вносять кристал у рідину, в якій він може розчинитися, від поверхні кристалу відриваються окремі молекули. Завдяки дифузії вони рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчинника. Цей процес мав би продовжуватися до повного розчинення будь-якої кількості кристалів, якби одночасно не відбувався зворотний процес — процес кристалізації. Молекули, що перейшли в розчин, контактуючи з поверхнею кристалу, який ще не розчинився, знову притягуються до нього. Зрозуміло, що швидкість повернення молекул з розчину до кристалу буде зростати із підвищенням концентрації молекул у розчині. За рахунок розчинення речовини концентрація молекул у розчині збільшується, настає такий момент, коли швидкість розчинення стає рівною швидкості кристалізації, встановлюється динамічна рівновага. Розчин, що знаходиться в рівновазі з речовиною, що розчиняється, називається *насиченим* розчином.

Здатність води розчиняти багато речовин з іонним чи полярним зв'язком пояснюється будовою її молекул. У молекулі води атом оксигену має ефективний негативний заряд, атоми водню мають ефективні позитивні заряди (хоча атоми повністю не іонізовані). Молекула води є полярною молекулою, що має позитивно і негативно заряджені по-

люси. Вода має велику діелектричну проникність, яка служить мірою здатності речовини орієнтувати свої молекули в електричному полі і залежить від дипольного моменту окремих молекул. Полярні молекули води за рахунок сил електростатичної взаємодії досить міцно приєднуються до іонів чи полярних молекул речовини, що розчиняється. Процес приєднання молекул води називають *гідратацією*, а продукти такої взаємодії називають *гідратами*. Кількість молекул води, приєднаних до якого-небудь іона розчиненої речовини, залежить від радіуса цього іона, а також від його атомної будови. Маленький іон, наприклад, іон  $\text{H}^+$  чи  $\text{Li}^+$ , може бути оточений лише невеликою кількістю впритул розмішених навколо нього молекул розчинника. Великі іони ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  тощо) можуть приєднати до себе значне число молекул розчинника. Кількість приєднаних молекул води змінюється в залежності від концентрації розчину. Як приклад можна навести формули деяких гідратів дво-валентних і тривалентних катіонів:



Процес розчинення у воді речовин, що мають міцну іонну кристалічну решітку, можна пояснити наступним чином. При розчиненні у воді солі, наприклад  $\text{NaCl}$ , процес гідратації починається з орієнтації диполів молекул води навколо всіх граней і виступів кристалу солі (рис. 4.1). Іони на поверхні кристала поступово гідратуються. Гідратовані іони на поверхні звільняються від безпосереднього оточення в кристалі солі і переходять у розчин, тоді процесу гідратації піддається наступний шар аніонів і катіонів.

Ефективність процесу розчинення залежить від здатності молекул води гідратувати іони на поверхні кристалів солі, а також від здатності іонів і молекул дифундувати в об'єм розчину. В утворенні деяких розчинів важливе значення має дисперсійна міжмолекулярна взаємодія. Молекули газів, а також деяких рідких і навіть твердих речовин зв'язані настільки слабкими силами міжмолекулярної взаємодії, що вони здатні перемішуватися з молекулами подібних собі речовин, дуже мало змінюючи при цьому свою енергію. Наприклад, парафін розчиняється в бензолі зовсім не тому, що між молекулами цих двох речовин виникає скільки-небудь значне притягання, а тому, що сили міжмолекулярної взаємодії в парафіні дуже слабкі, і молекули бензолу, зі свого боку, не перешкоджають молекулам парафіну розподілятися між ними, бо сили міжмолекулярної взаємодії в бензолі теж невеликі. Разом з тим парафін практично не розчиняється у воді, бо між молекулами води діють дуже значні сили міжмолекулярної взаємодії.

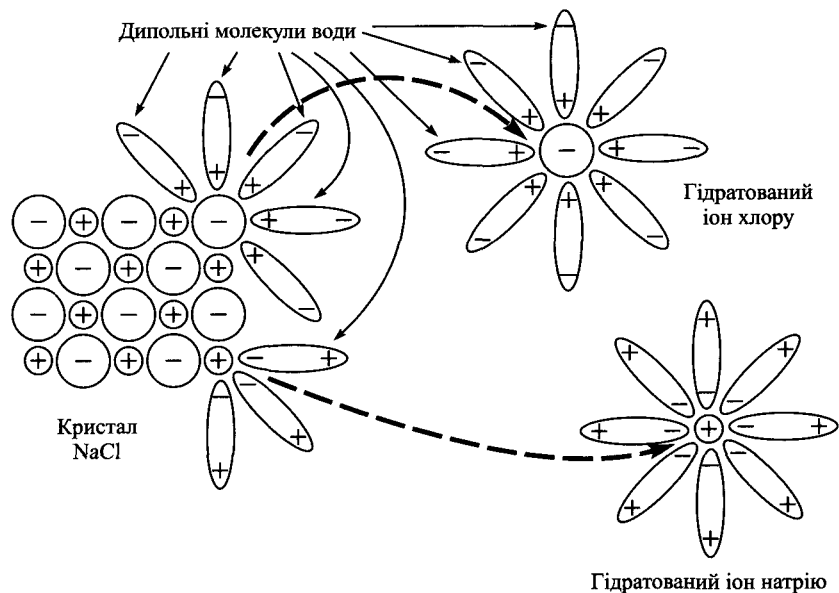


Рис. 4.1. Розчинення кристалу NaCl у воді

Розчинення багатьох неелектролітів, наприклад цукру, сечовини, спирту або гліцерину, у воді також пояснюється гідратацією. Речовини подібного типу складаються з полярних молекул і тому вступають у диполь-дипольну взаємодію з молекулами води.

Можна сформулювати загальне правило: **“Подібне розчиняється у подібному”**. Речовини з іонною структурою чи з полярними молекулами розчиняються у полярних розчинниках, а неполярні речовини розчиняються в неполярних розчинниках. Оскільки ступінь полярності різних речовин і розчинників досить різноманітна, одні розчини утворюються в основному в результаті диполь-дипольної взаємодії, в інших розчинах переважають дисперсійні сили, а багато розчинів відносяться до проміжного типу.

Наслідком сформульованого вище загального правила взаємної розчинності полярних і неполярних речовин є висновок, що відноситься до іонних і молекулярних речовин: при розчиненні іонного кристала в розчині містяться його іони, а розчин, що утворюється при розчиненні молекулярної речовини, містить його молекули. Наприклад, у розчині ацетату натрію (іонна речовина) розчиненою речовиною переважно є його іони, а при розчиненні етилового спирту (молекулярної речовини) розчинена речовина залишається в молекулярній формі. З цього правила існують і де-

які винятки для речовин, які досить сильно взаємодіють з розчинником. Так, розчинення хлороводню (молекулярної речовини) у воді призводить до утворення іонного розчину, бо сильна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником викликає розпад (дисоціацію) молекул HCl з утворенням іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{Cl}^-$ .

### Термодинамічний підхід до процесу розчинення

Термодинаміка для визначення напрямку перебігу процесів використовує ізобарно-ізотермічний потенціал (вільну енергію Гіббса). Зв'язок між ентальпією ( $H$ ), ентропією ( $S$ ) та ізобарно-ізотермічним потенціалом ( $G$ ) дається рівнянням Гіббса (див. розділ 2.8).

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

Для самодовільних процесів виконується умова:  $\Delta G < 0$ . Оскільки утворення розчинів є самодовільним процесом, то при розчиненні речовини змінюються ентальпія ( $\Delta H$ ) та ентропія ( $\Delta S$ ) у межах, при яких виконується нерівність:  $\Delta G < 0$ . Розглянемо можливі з точки зору термодинаміки зміни ентальпії та ентропії у процесі розчинення різних речовин за умови  $\Delta G < 0$ .

Розчинення твердих речовин у рідинах призводить до зростання неупорядкованості системи, тобто ентропія при розчиненні збільшується, ( $\Delta S > 0$ ). Тоді ентропійна складова рівняння Гіббса:  $T \cdot \Delta S > 0$ , а  $\Delta H < T \cdot \Delta S$ . Отже, якщо у рідинах розчиняються тверді речовини, то термодинамічно можливими варіантами теплових ефектів можуть бути як поглинання, так і виділення тепла. Процес розчинення кристалічної речовини можна поділити на дві частини:

- 1) руйнування кристалічної ґратки (ендотермічний процес);
- 2) сольватація молекул та іонів, що утворилися при руйнуванні кристалічної ґратки (екзотермічний процес).

Згідно із законом Гесса тепловий ефект процесу розчинення дорівнює алгебраїчній сумі енергії руйнування кристалічної ґратки та енергії сольватації молекул та іонів. Якщо енергія, що необхідна для руйнування кристалічної ґратки, більша, за енергію, що виділяється при сольватації, то при розчиненні енергія поглинається, і температура розчину зменшується.

Теплота розчинення для різних речовин змінюється в широких межах. Процес розчинення одних речовин може бути екзотермічним (розчинення  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у воді), а інших — ендотермічним (розчинення  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у воді). У цьому неважко перекоонатися при виконанні дослідів

з розчинення кристалічного КОН у воді. Розчин нагрівається до високої температури і може навіть закипіти. А при розчиненні у воді нітрату амонію енергія поглинається, і розчин охолоджується навіть нижче температури замерзання чистої води. Теплота розчинення в деяких випадках використовується в практичних цілях. Так, якщо в пластмасовому мішечку в одному з відділень якого знаходиться вода, а в другому — сіль, що поглинає при розчиненні дуже велику кількість тепла, зруйнувати перегородку між відділеннями, сіль розчиниться у воді, температура знизиться настільки, що мішечок перетвориться у засіб першої допомоги, здатний замінити пузир з льодом.

**Енергія, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моля речовини, називається молярною теплотою розчинення.**

Розчинення *рідин* у воді також може супроводжуватися виділенням або поглинанням теплоти, тобто зміною ентальпії системи. Разом зі зміною ентальпії змінюється й ентропія системи аналогічно процесу розчинення твердих речовин.

При розчиненні *газів* у воді неупорядкованість системи (ентропія) з переходом газу в рідку фазу зменшується ( $\Delta S < 0$ ). У цьому випадку ентропійна складова ізобарного потенціалу  $-T\Delta S > 0$ . При нагріванні її значення зростають і  $\Delta G$  теж набуває позитивних значень. Це означає, що рівновага зміщується в бік вихідних речовин, тобто розчинність газів при нагріванні зменшується.

### **Розчинність речовин**

Розчинністю називається здатність речовини розчинятися в тому чи іншому розчиннику. **Мірою розчинності речовини за даних умов є вміст її в насиченому розчині.** Чисельно розчинність може бути виражена відношенням маси розчиненої речовини до маси насиченого розчину у відсотках або кількістю розчиненої речовини, що міститься в 1 л насиченого розчину. Часто розчинність виражають також масою речовини в грамах, що насичує за даних умов 100 г розчинника. Виражену цим способом розчинність називають **“коефіцієнтом розчинності”**.

Розчинність різних речовин у воді різна. За розчинністю у воді речовини поділяють на:

- розчинні,
- мало розчинні,
- практично нерозчинні.

Якщо в 100 г води розчиняється більше, ніж 10 г речовини, то таку речовину називають розчинною у воді; якщо розчиняється менше, ніж 1 г речовини, то це — малорозчинна речовина. Практично нерозчинними називають речовини, якщо в 100 г води переходить менше 0,01 г речовини.

### **4.2. Величини, що характеризують кількісний склад розчинів**

Склад розчину може виражатися різними способами. У хімічній практиці найбільш уживані наступні величини, що виражають вміст розчиненої речовини в розчині:

- масова частка розчинної речовини  $\omega(X)$ ;
- об’ємна частка розчиненої речовини  $\varphi(X)$ ;
- молярна частка розчиненої речовини  $x(X)$ ;
- молярна концентрація розчиненої речовини  $c(X)$ ;
- молярна концентрація еквівалента розчинної речовини

$$c\left(\frac{1}{Z}X\right);$$

- молярність  $b(X)$ ;
- масова концентрація розчинної речовини  $\rho(X)$ .

**Масова частка розчинної речовини  $\omega(X)$**  — відношення маси компонента  $m(X)$  до маси розчину  $m(\text{р-ну})$ :

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-ну})}$$

Масова частка не має розмірності. Масова частка може бути виражена також у відсотках, тоді:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-ну})} \cdot 100\%$$

**Об’ємна частка розчиненої речовини  $\varphi(X)$**  — відношення об’єму компонента  $V(X)$  до об’єму розчину  $V(\text{р-ну})$ :

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(\text{р-ну})}$$

**Молярна частка розчиненої речовини**  $\chi(X)$  — відношення кількості речовини компонента  $n(X)$  до загальної кількості всіх речовин у розчині  $n(\text{р-ну})$ :

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(\text{р-ну})}$$

**Молярна концентрація розчиненої речовини**  $c(X)$  — відношення кількості речовини компонента  $n(X)$  до об'єму розчину  $V(\text{р-ну})$ :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{р-ну})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(\text{р-ну})}$$

У системі СІ молярну концентрацію слід вимірювати в моль/м<sup>3</sup>, проте у лабораторній практиці молярну концентрацію вимірюють у моль/л.

**Молярна концентрація еквівалента розчинної речовини**  $c\left(\frac{1}{Z}X\right)$

— відношення кількості речовини еквівалента компонента  $n\left(\frac{1}{Z}X\right)$  до об'єму розчину  $V(\text{р-ну})$ :

$$c\left(\frac{1}{Z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{Z}X\right)}{V(\text{р-ну})} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{Z}X\right) \cdot V(\text{р-ну})}$$

Молярну концентрацію еквівалента речовини вимірюють у моль/л.

**Моляльність**  $b(X)$  — відношення кількості речовини компонента  $n(X)$  до маси розчинника  $m(\text{р-ка})$ :

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{р-ка})}$$

Моляльність вимірюють у моль/кг.

**Масова концентрація розчинної речовини**  $\rho(X)$  — відношення маси компонента  $m(X)$  до об'єму розчину  $V(\text{р-ну})$ :

$$\rho(X) = \frac{m(X)}{V(\text{р-ну})}$$

Масову концентрацію вимірюють у кг/м<sup>3</sup>. Допускається також г/м<sup>3</sup>; г/л; г/см<sup>3</sup>; мг/л; мг/см<sup>3</sup> тощо.

### 4.3. Розчинність газів у рідинах

Гази можуть розчинятись у рідині, а також виділятися з розчину. Для цих протилежних процесів встановлюється динамічна рівновага. У стані рівноваги за певний відрізок часу з рідини виходить стільки ж молекул газу, скільки їх переходить з газоподібної фази у розчин.

Для характеристики розчинності газів у рідинах Бунзен у 1855 році запропонував використовувати коефіцієнт абсорбції, що показує, скільки мілілітрів газу (приведеного до нормальних умов) розчиняється в одному мілілітрі рідини при певній температурі за умови, що тиск газу над рідиною становить 1 атмосферу ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

Розчинність газів також виражають числом грамів газу, що розчиняється при певній температурі в 100 г рідини, якщо тиск газу над рідиною становить 1 атмосферу ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

У таблиці 4.4 наведено розчинності деяких газів за вказаними вище системами.

Таблиця 4.4

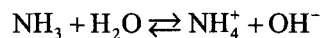
Розчинність деяких газів у воді

Назва газу	Формула	Температура, °С	Коефіцієнт абсорбції, $a$	Маса газу в 100 г води, г
Кисень	O <sub>2</sub>	20	0,0310	0,00434
		0	0,0491	0,00695
Водень	H <sub>2</sub>	18	0,0185	0,00163
		0	0,0215	0,00192
Аміак	NH <sub>3</sub>	20	702	51,8
		0	1176	89,9
Оксид карбону (IV)	CO <sub>2</sub>	20	0,878	0,1689
		0	1,713	0,3347

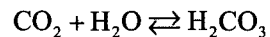
Розчинність газів у рідинах залежить від природи речовин, від тиску та температури. На розчинність газів також впливає наявність у розчині інших речовин.

Вплив природи речовин на розчинність газів аналогічний розчинності твердих речовин чи рідин, а саме: у полярних розчинниках краще розчиняються гази з полярними молекулами. Розчинення газу в рідині може відбуватися або за рахунок взаємодії між молекулами газу та рідини, що зумовлена силами Ван дер Ваальса, або бути наслідком відповідної хімічної реакції. Так, наприклад, кисень розчиняється у воді виключно за рахунок фізичних дисперсійних сил Ван дер Ваальса, а молекули аміаку при розчиненні у воді значною мірою сольватуються моле-

кулами води. Крім того відбувається хімічна реакція з водою частини молекул розчиненого аміаку:



Оксид карбону(IV)  $\text{CO}_2$ , розчиняючись у воді, частково просто змішується з водою, а частково реагує з нею з утворенням кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



Істотно збільшує розчинність можливість хімічної взаємодії газу з розчинником, наприклад, значна розчинність газу  $\text{NH}_3$  у воді пояснюється хімічною реакцією з водою молекул розчиненого аміаку.

Розчинність газів залежить від тиску. Закон Генрі—Дальтона описує залежність розчинності газів від тиску:

*Розчинність газу в рідині прямо пропорційна парціальному тискові цього газу над рідиною.*

Математично цей закон описується таким рівнянням:

$$m = k \cdot p,$$

де:  $m$  — маса газу, що припадає на одиницю маси розчинника;  
 $p$  — тиск газу (у разі суміші газів — парціальний тиск газу);  
 $k$  — коефіцієнт пропорційності.

Якщо газоподібна фаза складається із суміші декількох газів, то розчинність кожного з газів прямо пропорційна парціальному тискові відповідного газу. Наприклад, якщо наситити у пляшці воду чистим вуглекислим газом ( $\text{CO}_2$ ) під тиском, що дорівнює одній атмосфері, то при відкритті пляшки на повітрі при атмосферному тискові з розчину буде виділятися  $\text{CO}_2$ , тому що в повітрі парціальний тиск  $\text{CO}_2$  складає близько 0,03 атмосфери. Збільшення розчинності газів при підвищенні тиску широко використовується, зокрема, для виготовлення шипучих напоїв, насичених  $\text{CO}_2$  під тиском.

Якщо розчинність газу виражати в об'ємних одиницях, то об'єм розчинюваного газу не залежить при незмінній температурі від тиску газу. Цей висновок випливає із закону Генрі—Дальтона. Дійсно, при збільшенні тиску газу в  $n$  разів маса розчиненого газу також збільшиться в  $n$  разів, але об'єм цієї маси (при новому тискові) буде таким самим, як і за початкового тиску.

Закон Генрі—Дальтона можна застосовувати лише для тих газів, молекули яких не змінюються при розчиненні, газ не гідратується, не дисо-

ціює в розчині на іони тощо. Для добре розчинних газів, для газів, що гідратуються (сольватуються) та дисоціюють (наприклад, для водних розчинів  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ , тощо) закон Генрі—Дальтона непридатний.

Залежність розчинності газів від парціального тиску має велике значення у фізіологічних процесах переносу кисню і  $\text{CO}_2$  кров'ю. У повітрі, що надходить у легені, парціальний тиск кисню більший, ніж відповідна йому концентрація кисню у крові, а парціальний тиск  $\text{CO}_2$  менший, ніж концентрація  $\text{CO}_2$  у крові. Тому в легенях кисень розчиняється у крові, а  $\text{CO}_2$  видаляється із крові. Для поліпшення постачання організму киснем при деяких видах анемії хворих розміщують у приміщеннях з підвищеним парціальним тиском кисню в повітрі. Цей метод лікування дає гарні результати при лікуванні газової гангрени, яку викликають анаеробні мікроби, що розмножуються у глибині рани, куди не доходить насичена киснем кров.

У водолазів, що працюють на великих глибинах, виникає так звана кесонна хвороба у випадках, коли порушують режим поступового їх піднімання з глибини на поверхню. Виникнення кесонної хвороби пояснюється збільшенням тиску під час занурення на значну глибину. При цьому розчинність газів у крові зростає. Розчинений у крові кисень споживається організмом, а азот залишається у значній кількості розчиненим у крові. Занадто швидке піднімання водолаза з глибини на поверхню призводить до зниження тиску в скафандрі. За законом Генрі—Дальтона розчинність газів зменшується, і надлишкова частина розчинених у крові газів виділяється у вигляді бульбашок, на яких утворюється плівка з поверхнево-активних речовин, що знаходяться в крові. Утворені бульбашки газів у крові можуть закупорити дрібні кровоносні судини у різних тканинах і органах, що призведе до важкого захворювання (кесонна хвороба) або навіть до загибелі людини, якщо закупорились судини, що забезпечують кров'ю життєво важливі органи (наприклад, мозок). Подібна ж патологія може виникнути у пасажирів та екіпажу літака під час висотних польотів, якщо відбудеться різке зниження атмосферного тиску в результаті аварійної розгерметизації кабіни.

Для лікування кесонної хвороби пацієнта розміщують у барокамері, де створюють підвищений тиск, достатній для швидкого розчинення у крові газових бульбашок. Потім повільно (протягом декількох діб) знижують тиск у барокамері. Надлишок газів поступово видаляється з крові через легені без утворення бульбашок газу в крові.

Розчинність газів у рідинах зі збільшенням температури знижується. Кожному приходилося спостерігати, як на стінках склянки з холодною

питною водою при нагріванні до кімнатної температури відбувається виділення бульбашок газу. У таблиці 4.5 наведено дані про концентрацію газів у насичених розчинах при різних температурах.

Розчинність газів у воді зменшується також при розчиненні в ній полярних або іонних речовин. Це явище пояснюється сольватацією розчинених у воді речовин зазначеного типу. В результаті сольватації частина молекул розчинника зв'язується, тому його здатність до розчинення молекул газу знижується, бо розчинник набагато міцніше зв'язується з іонними речовинами, ніж з молекулами газу. І. М. Сеченов, вивчаючи розчинність газів, встановив, що присутність електролітів у розчині знижує розчинність газів:

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot c},$$

де:  $C$  — розчинність газу в розчині електроліту;  
 $C_0$  — розчинність газу в чистому розчиннику;  
 $e$  — основа натурального логарифму;  
 $k$  — константа, що залежить від природи газу, природи електроліту та температури;  
 $c$  — концентрація електроліту.

Крім електролітів на розчинність газів у крові впливають також інші розчинені речовини (білки, ліпіди). Концентрація цих речовин може змінюватись у певних межах і відповідним чином впливати на розчинність у крові  $O_2$  і  $CO_2$ .

Таблиця 4.5

Концентрація газів у насичених розчинах під тиском 1 атм

Газ	Одиниці концентрації	Температура, °C				
		0	10	20	30	40
Ar	$c(\text{Ar})$ , моль/л	0,0025	0,002	0,0015	0,00129	0,00113
$\text{CH}_4$	$c(\text{CH}_4)$ , моль/л	0,00248	0,00187	0,00148	0,00123	0,00106
$\text{CO}_2$	$c(\text{CO}_2)$ , моль/л	0,0765	0,0533	0,0392	0,0297	0,0237
$\text{O}_2$	$c(\text{O}_2)$ , моль/л	0,00218	0,00170	0,00138	0,00117	0,00103
$\text{H}_2$	$c(\text{H}_2)$ , моль/л	0,000955	0,000862	0,000795	0,000728	0,000683
$\text{H}_2\text{S}$	$c(\text{H}_2\text{S})$ , моль/л	0,195	0,160	0,130	0,104	0,0830
$\text{N}_2$	$c(\text{N}_2)$ , моль/л	0,00104	0,000817	0,000674	0,000571	0,000491
$\text{NH}_3$	$\omega(\text{NH}_3)$ , %	46,66	40,44	34,47	28,72	23,49
HCl	$\omega(\text{HCl})$ , %	45,15	43,55	41,54 (23°)	40,25	38,68

#### 4.4. Розчинність рідин та твердих речовин в рідинах

Математичні формули, що дозволяють прогнозувати та розраховувати розчинність рідин і твердих речовини у воді та інших рідинах, поки не відомі. Розчинність рідин та твердих речовин в рідинах залежить:

- від природи розчинника та природи речовини, що розчиняється;
- від температури;
- від наявності в розчині інших речовин.

Для якісної оцінки розчинності електролітів у воді використовують наступні емпіричні закономірності.

##### У воді розчиняються:

- всі ацетати, нітрати, нітрити і хлорати;
- усі хлориди, броміди і йодиди, за винятком солей аргентуму, п्लумбуму й одновалентної ртуті, а також йодиду двовалентної ртуті;
- усі сульфати, за винятком сульфатів  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- усі солі амонію, натрію, калію, рубідію і цезію зі звичайними аніонами.

##### У воді не розчиняються:

- усі гідроксиди, крім гідроксидів лужних металів, амонію і лужноземельних металів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ;
- усі карбонати, фосфати, арсенати, борати та силікати, за винятком солей лужних металів і амонію;
- усі сульфідні, за винятком сульфідів лужних і лужноземельних металів, а також амонію.

Розчинність більшості твердих речовин зростає з нагріванням. Проте, є такі речовини, розчинність яких зі збільшенням температури зростає мало (кухонна сіль NaCl) або навіть зменшується (гідроксид кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Речовину можна виділити з розчину випарюванням води, зниженням температури насиченого розчину та іншими способами. У процесі випарювання розчину у певний момент досягається стан насичення. При подальшому випарюванні розчинника починається виділення розчиненої речовини з розчину.

Один із способів очистки кристалічних речовин заснований на різній їх розчинності за різних температур. Послідовними розчиненнями і кристалізацією суміші твердих речовин можна їх розділити та очистити. Якщо

дві тверді речовини мають різні температурні коефіцієнти розчинності, то можна підібрати оптимальний інтервал температур розчинення й кристалізації, для якого досягається їх розділення. Як приклад можна навести розділення суміші  $\text{KNO}_3$  і  $\text{NaCl}$ . З довідника беруться значення розчинності цих солей. При температурі  $90^\circ$  розчинність  $\text{KNO}_3$  дорівнює 202 г, а розчинність  $\text{NaCl}$  — 39 г. Отже у 100 г води розчиняється 202 г  $\text{KNO}_3$  і лише 39 г  $\text{NaCl}$ . Якщо до 100 г нагрітої до  $90^\circ$  води додати 400 г суміші, що містить 200 г  $\text{KNO}_3$  і 200 г  $\text{NaCl}$ , то вся кількість  $\text{KNO}_3$  розчиниться, а  $\text{NaCl}$  розчиниться лише частково. Залишаться кристали  $\text{NaCl}$ . Гарячий розчин відділяють від кристалів хлориду натрію. Охолоджують розчин обох солей до температури  $20^\circ\text{C}$ , при якій їхні розчинності стають рівними 31,6 г для  $\text{KNO}_3$  і 36 г для  $\text{NaCl}$ . При цьому в осад випаде наступна кількість солей:

$$200 - 31,6 = 168,4 \text{ г } \text{KNO}_3 \text{ і } 39 - 36 = 3 \text{ г } \text{NaCl}.$$

Отриманий осад містить 168,4 г  $\text{KNO}_3$  і лише 3 г  $\text{NaCl}$ . Збагачену нітратом калію суміш можна знову розчинити в достатній кількості води, щоб одержати при  $90^\circ\text{C}$  насичений розчин, а потім знову охолодити його до  $20^\circ\text{C}$ . В результаті утворюються кристали, що переважно складаються з  $\text{KNO}_3$ . Наступне повторення розчинення при високій температурі й осадження дасть практично чистий зразок  $\text{KNO}_3$ . Такий спосіб розділення компонентів суміші можна використовувати навіть для випадків, коли зміна розчинностей двох речовин для різних температур може виявитися не настільки значною. У такому випадку збільшують число послідовних стадій розчинення та кристалізації.

#### ***Розподіл розчиненої речовини між двома рідинами, що не змішуються***

Якщо до системи, яка складається з двох рідин, що не змішуються, додати третю речовину, здатну розчинятися в кожній з цих рідин, то розчинена речовина буде певним чином розподілятися між обома рідинами. На основі відповідних експериментальних досліджень було відкрито **закон розподілу Нернста**:

***При постійній температурі співвідношення концентрацій речовини, яка розподілилася між двома рідинами, що не змішуються (фазами), є постійною величиною.***

Постійна величина  $K$  називається коефіцієнтом розподілу:

$$K = \frac{c_1(X)}{c_2(X)},$$

де:  $c_1(X)$  і  $c_2(X)$  — концентрації розчиненої речовини в першому і другому розчинниках. Закон розподілу виконується лише за певних умов, а саме:

- при постійній температурі;
- при достатньому розведенні обох розчинів;
- за умови, що розчинена речовина не реагує з розчинниками, не утворює асоціатів, не дисоціює в обох розчинниках.

Наприклад, коефіцієнт розподілу йоду між хлороформом і водою (хлороформ і вода практично не змішуються) дорівнює 130. Якщо до води, що містить розчинений йод, додати хлороформ, який не змішується з водою, і збовтати цю систему, то після встановлення рівноваги концентрація йоду в хлороформі виявиться в 130 разів більш високою, ніж у воді. Відповідно до закону розподілу Нернста у хлороформі концентрація йоду завжди у 130 разів більша, ніж у воді, незалежно від загальної кількості розчиненого йоду. За допомогою хлороформу можна вилучити з води переважну частину розчиненого в ній йоду. Такий процес називається **екстракцією** і широко застосовується як у лабораторній практиці, так і в хімічній промисловості.

У розподілі речовин в організмі величезну роль відіграє їхня здатність дифундувати крізь біологічні мембрани. Крізь біологічні мембрани легко проникають лише неіонізовані молекули жиророзчинних речовин. Здатність таких речовин транспортуватися крізь мембрани з певним наближенням пропорційна знайденим *in vitro* (у колбі) значенням коефіцієнтів розподілу цих речовин у системах “олія—вода”, “хлороформ—вода” тощо. Ці закономірності використовують фармацевти для створення нових ефективних лікарських засобів, які повинні транспортуватися через мембрани. Для цього замість досить складних і тривалих досліджень *in vivo* (в організмі) проводять визначення *in vitro* коефіцієнтів розподілу для лікарських препаратів у системах типу “олія—вода”. За одержаними експериментально коефіцієнтами розподілу прогнозують можливість проникнення цих лікарських препаратів крізь біологічні мембрани в організмі хворих.

#### ***4.5. Колігативні властивості розведених розчинів***

Деякі властивості розведених розчинів залежать від кількості частинок розчинених речовин і не залежать від хімічного складу цих частинок.



Оскільки такі властивості зумовлені колективним впливом розчинених частинок, то їх називають **колігативними** (від латинського colligatus). Отже, колігативними називаються властивості розчинів, що залежать від числа кінетичних одиниць системи (молекул чи іонів). До них відносять зниження пружності (тиску) насиченої пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання розчинів, дифузю, осмос та деякі інші властивості.

Розглянемо закономірності зміни тиску насиченої пари над чистим розчинником і над розчином. Тиск насиченої пари над чистим розчинником залежить тільки від температури. Підвищення температури призводить до зростання тиску насиченої пари. Коли тиск насиченої пари досягає величини зовнішнього атмосферного тиску, рідина закипає.

Якщо при певній температурі в рідині розчинити нелетку речовину, наприклад, глюкозу, то тиск насиченої пари зменшиться. У 1886 р. французький вчений Ф. Рауль встановив, що зниження тиску насиченої пари над розчином залежить від вмісту розчиненої речовини у розчині. Якщо через  $P_0$  позначити тиск насиченої пари над розчинником, а через  $P$  — тиск насиченої пари над розчином, то різницю між тиском насиченої пари над чистим розчинником ( $P_0$ ) і тиском насиченої пари розчинника над розчином ( $P$ ) позначають  $\Delta P$  і називають **зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином**.

$$\Delta P = P_0 - P$$

А відношення  $\frac{\Delta P}{P_0}$  називається **відносним зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином**.

**Закон Рауля** можна сформулювати так:

**Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини:**

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi(X) \text{ або } \Delta P = P_0 \cdot \chi(X),$$

де:  $\Delta P$  — зниження тиску (пружності) насиченої пари розчинника над розчином;

$P_0$  — тиск насиченої пари над розчинником;

$\chi(X)$  — молярна частка розчиненої речовини  $X$ .

З даного формулювання випливає, що зниження тиску насиченої пари над розчином залежить від кількості частинок (молекул) розчине-

ної речовини і не залежить від природи розчиненої речовини та температури.

Закон Рауля можна використовувати лише для так званих ідеальних розчинів або дуже розведених реальних розчинів, які за властивостями наближаються до ідеальних.

Поняття “ідеальний розчин” аналогічне відомому з курсу фізики поняттю “ідеальний газ”. Ідеальний розчин може утворитися в результаті простого “фізичного” змішування компонентів без виділення чи поглинання тепла ( $\Delta H_{\text{розчинення}} = 0$ ), без зміни об’єму ( $\Delta V_{\text{розчинення}} = 0$ ). У випадку утворення ідеального розчину не повинно відбуватися ніякої хімічної взаємодії між розчинником і речовиною, що розчиняється. Хоча реальні розчини відрізняються від ідеальних, властивості багатьох реальних розчинів достатньо задовільно наближаються до ідеальних.

Температура замерзання розчину нелеткої речовини завжди нижча, за температуру замерзання розчинника, а температура кипіння розчину нелеткої речовини завжди вища, ніж температура кипіння розчинника

На рис. 4.2 крива  $OA$  показує залежність тиску насиченої пари від температури для чистої води, а крива  $BC$  показує залежність тиску насиченої пари від температури для розчину. Точці  $O$  на рис. 4.2 відповідає температура замерзання чистої води  $T_{\text{з,води}}$ , а точці  $B$  — температура замерзання розчину  $T_{\text{з,р-ну}}$ .

Коли охолоджувати розведений розчин, то при певній температурі починається кристалізація розчинника (при охолодженні розведеного водного розчину утворюються кристали льоду). Рівновага в системі:

рідкий розчин  $\rightleftharpoons$  лід

настане, коли тиск насиченої пари над цими фазами стане однаковим. Оскільки тиск насиченої пари над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, криві тиску пари над розчином ( $BC$ ) і над твердим розчинником ( $OB$ ) перетинаються при більш низькій температурі  $T_{\text{з,р-ну}}$ . Різниця температур кристалізації розчинника ( $T_{\text{з,води}}$ ) і розчину ( $T_{\text{з,р-ну}}$ ) називається **зниженням температури замерзання розчину:**

$$\Delta T_{\text{з}} = T_{\text{з,води}} - T_{\text{з,р-ну}}$$

Чим більша концентрація розчину, тим нижчою стає температура кристалізації розчину. Отже, зниження температури замерзання розчину пропорційне числу молів розчиненої речовини в одиниці маси розчинника:

$$\Delta T_{\text{з}} = K_{\text{к}} \cdot b(X),$$

де:  $K_{\text{к}}$  — криоскопічна константа розчинника;

$b(X)$  — моляльність розчину.

Кріоскопічна константа  $K_k$  чисельно дорівнює  $\Delta T_z$  для випадку, коли  $b(X) = 1$  моль/кг. Кріоскопічна константа залежить тільки від природи розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини. Для кожного розчинника кріоскопічна константа має певну величину, наприклад, для води вона дорівнює  $1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ , для бензолу —  $5,12 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ , для оцтової кислоти —  $3,90 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ .

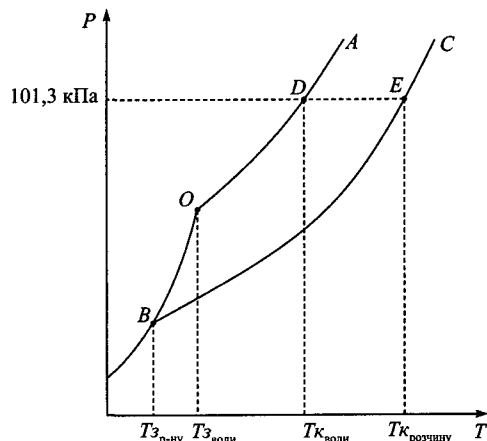


Рис. 4.2. Залежність тиску насиченої пари від температури для чистої води (крива OA) і для розчину (крива BC).

Рідина кипить при такій температурі, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому атмосферному тиску ( $P = 101,3$  кПа). На кривій OA (рис. 4.2) це точка D, а на кривій BC — точка E. Якщо з точок D та E опустити перпендикуляри на вісь абсцис, то точка  $T_{k_{\text{води}}}$  відповідає температурі кипіння чистого розчинника (води), а точка  $T_{k_{\text{розчину}}}$  — температурі кипіння розчину. З діаграми видно, що температура кипіння розчину вища, за температуру кипіння розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається **підвищенням температури кипіння розчину**:

$$\Delta T_k = T_{k_{\text{розчину}}} - T_{k_{\text{води}}}$$

Оскільки  $\Delta P$ , за законом Рауля, пропорційне числу молів розчиненої речовини, то й  $\Delta T_k$  перебуватиме в такій самій залежності від цієї величини. Тому:

$$\Delta T_k = K_e \cdot b(X),$$

де:  $K_e$  — ебуліоскопічна константа розчинника;

$b(X)$  — моляльність розчину.

Ебуліоскопічна константа  $K_e$  чисельно дорівнює  $\Delta T_k$  для випадку, коли  $b(X) = 1$  моль/кг. Ебуліоскопічна константа залежить тільки від природи розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини. Для кожного розчинника ебуліоскопічна константа має певну величину, наприклад, для води вона дорівнює  $0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ , для бензолу —  $2,57 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ , для оцтової кислоти —  $3,07 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ .

Наведені вище залежності  $\Delta T_z$  і  $\Delta T_k$  від концентрації розчинів у деяких підручниках називають другим законом Рауля.

### Осмо́с та осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа

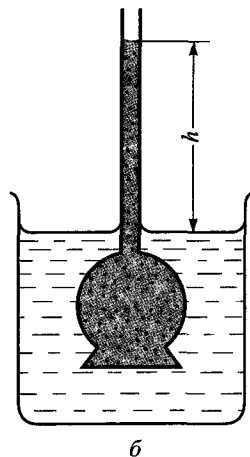
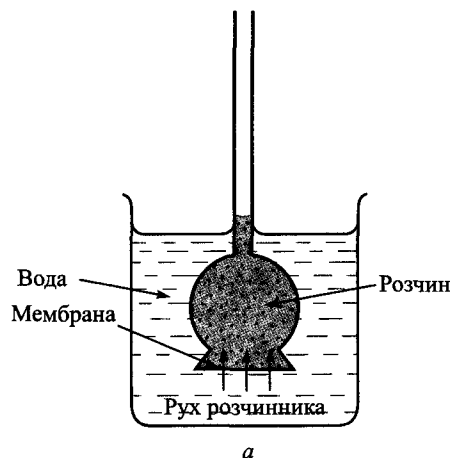
Для біології та медицини важливою колігативною властивістю розчинів є **осмос** (від грецького *osmós* — поштовх, тиск). Крізь напівпроникну (проникну лише для розчинника) мембрану, яка розділяє два розчини з різними концентраціями або чистий розчинник і розчин відбувається самодовільний перехід розчинника. **Одностороння дифузія розчинника через напівпроникну мембрану у бік більш концентрованого розчину** називається осмосом. Властивість напівпроникності мають тваринні та рослинні мембрани, а також штучні пористі полімерні плівки, наприклад, плівки з колодію, целофану. Посудина з розчином, відділена напівпроникною мембраною від розчинника, називається осмометричною коміркою (рис. 4.3).

Для виникнення осмосу необхідно розчини різних концентрацій привести в контакт через напівпроникну мембрану. У цьому випадку розчинена речовина не може дифундувати крізь мембрану. Щодо розчинника, то він може переміщуватися в обох напрямках, але все ж у бік розчину буде переходити більше молекул розчинника, ніж у зворотному напрямку. Сумарним результатом буде перехід розчинника в розчин з більшою концентрацією.

У результаті осмосу збільшується об'єм розчину, і його концентрація поступово знижується. Збільшення об'єму розчину призводить до збільшення стовпа рідини  $h$  (див. рис. 4.3). Отже, підвищується гідростатичний тиск в осмометрі. Збільшення тиску викличе зростання кількості молекул води, що переміщуються крізь мембрану з розчину в розчинник.

Поступово гідростатичний тиск і розведення розчину досягнуть величин, при яких кількість молекул розчинника, що переміщуються в обох напрямках, зрівняється, і наступить осмотична рівновага. Надлишковий гідростатичний тиск, що виникає в результаті осмосу і припиняє односторонню дифузію, дорівнює осмотичному тискові. Отже,

**осмотичний тиск** — зовнішній тиск на розчин, при якому встановлюється осмотична рівновага (крізь напівпроникну мембрану) між розчином і чистим розчинником.



**Рис. 4.3.** Лабораторна демонстраційна осмометрична комірка, *a* — початок досліду, *б* — кінець досліду, стан рівноваги, коли гідростатичний тиск стовпа розчину  $h$  урівноважує осмотичний тиск.

Для вимірювання осмотичного тиску застосовують різні типи осмометрів. Один з найпростіших осмометрів статичного типу складається з пористого циліндра, стінки якого вкриті напівпроникною плівкою. Внутрішню порожнину циліндра заповнюють досліджуванним розчином і приєднують до манометра. При зануренні циліндра в розчинник молекули останнього проникають крізь напівпроникну плівку в розчин, у результаті чого розвивається надлишковий тиск, який реєструють манометром. Тиск, вимірний у момент досягнення осмотичної рівноваги, і буде відповідати осмотичному тискові даного розчину.

Осмотичний тиск розчинів вимірюють (або розраховують) відносно чистого розчинника. Якщо ж осмотичну комірку помістити в розчин, то осмотичний тиск, що розвивається в комірці, дорівнюватиме різниці ос-

мотичних тисків розчинів усередині та поза коміркою, розрахованих стосовно чистого розчинника.

Для пояснення напівпроникності мембран було запропоновано кілька теорій, з яких найбільш визнаною є теорія “сита”, відповідно до якої в мембрані є пори певного розміру, що пропускають лише молекули розчинника, оскільки вони мають менші розміри, ніж молекули розчиненої речовини. Існує також теорія вибіркової розчинності, відповідно до якої крізь мембрану проникають лише ті речовини, які вибірково розчиняються у цій мембрані. Так, наприклад, у гумовій мембрані, що розділяє розчин цукру в піридині і чистий піридин, будуть розчинятися і проходити крізь мембрану тільки молекули піридину.

Вивчення закономірностей осмотичного тиску виявило їхню повну аналогію з газовими законами. Для розведених розчинів неелектролітів їх можна сформулювати так:

– при постійній температурі осмотичний тиск прямо пропорційний молярній концентрації розчиненої речовини (аналогія із законом Бойля-Маріотта):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1(X)}{c_2(X)};$$

– при постійній молярній концентрації осмотичний тиск прямо пропорційний абсолютній температурі (аналогія із законом Гей-Люссака):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

З цих двох закономірностей випливає, що розчини різних неелектролітів з однаковими молярними концентраціями при однаковій температурі створюють однаковий осмотичний тиск, тобто еквімолярні розчини неелектролітів ізотонічні (аналогія з законом Авогадро).

**Вант-Гоффа** запропонував об’єднаний закон для осмотичного тиску в розчинах:

**Осмотичний тиск розчину дорівнює тому тискові, який мала б розчинена речовина, якби вона при даній температурі знаходилася б у газоподібному стані і займала б такий самий об’єм, що займає розчин.**

Математичний вираз цього закону:

$$\pi = c(X) \cdot R \cdot T,$$

де:  $\pi$  — осмотичний тиск;

$c(X)$  — молярна концентрація розчиненої речовини  $X$ ;

$R$  — універсальна газова стала  $\left( R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{л} \cdot \text{Па}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$ ;

$T$  — температура.

Закон для осмотичного тиску в розведених розчинах неелектролітів має також таке формулювання:

**Осмотичний тиск розведених розчинів неелектролітів прямо пропорційний молярній концентрації й абсолютній температурі.**

Точні вимірювання осмотичного тиску розчинів показали, що рівняння Вант-Гоффа можна застосовувати лише для дуже розведених розчинів неелектролітів.

#### Колігативні властивості розведених розчинів електролітів. Ізотонічний коефіцієнт

Як уже згадувалось, для таких колігативних властивостей розведених розчинів, як  $\Delta T_z$ ,  $\Delta T_k$  та осмотичний тиск, існує прямо пропорційна залежність їх від молярності (для  $\Delta T_z$ ,  $\Delta T_k$ ) та молярної концентрації (для  $\pi$ ) неелектролітів. Що стосується розчинів електролітів (солей, кислот, основ), то тут спостерігаються відхилення від цих закономірностей: одержані експериментально значення  $\Delta T_z$ ,  $\Delta T_k$  та осмотичного тиску значно більші, ніж розраховані за формулами. Вант-Гофф запропонував для кількісного врахування цих відхилень ввести поправочний множник, названий **ізотонічним коефіцієнтом**  $i$ , який дає змогу застосовувати закони Рауля та Вант-Гоффа до розведених розчинів електролітів:

$$\Delta T_z(\text{факт.}) = i \cdot \Delta T_z(\text{теорет.});$$

$$\Delta T_k(\text{факт.}) = i \cdot \Delta T_k(\text{теорет.});$$

$$\pi(\text{факт.}) = i \cdot \pi(\text{теорет.}).$$

Числові значення ізотонічного коефіцієнта залежать від природи електроліту та його концентрації в розчині. Для прикладу можна навести значення ізотонічного коефіцієнта для розчинів деяких електролітів однакової молярності, що дорівнює 0,1 моль/кг:

$$i(\text{KCl}) = 1,85; i(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2,54; i(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,2; i(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,01.$$

З розведенням розчину значення ізотонічного коефіцієнта  $i$  зростають, поступово наближаючись до цілих чисел:

– для бінарних електролітів, наприклад,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $i \rightarrow 2$ ,

– для тринарних електролітів, наприклад,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $i \rightarrow 3$ .

Такі особливості колігативних властивостей для розчинів електролітів були використані першими дослідниками цього явища, зокрема Аррєніусом для створення теорії електролітичної дисоціації. Аррєніус дійшов висновку, що кількість частинок у розчині електроліту більша, ніж число молекул, тому, що електроліти у процесі розчинення розпадаються на дрібніші заряджені частинки, які були названі іонами.

Оскільки солі, кислоти й основи розпадаються у розчині на іони, які поводять себе як незалежні частинки, то їх здатність знижувати температуру замерзання розчинів має проявлятися сильніше, ніж у молекулярних речовин. Однак, розглядаючи більш уважно дані таблиці 4.6, можна помітити, що вплив  $\text{NaCl}$  на температуру замерзання розчину, особливо при високих концентраціях, виявляється таким, начебто сіль у розчині не цілком іонізована.

Таблиця 4.6

Температура замерзання водних розчинів  $\text{NaCl}$ 

Молярність розчину, моль/кг	Температура замерзання (плавлення), °C	Температура замерзання, обчислена з припущенням 100% -вої іонізації, °C	Удаваний ступінь іонізації, %
0	0,00	0,00	–
0,1	–0,36	–0,372	93
0,2	–0,71	–0,744	91
0,3	–1,05	–1,118	88
0,4	–1,39	–1,49	87
0,6	–2,05	–2,23	84
0,8	–2,69	–2,98	82
1,0	–3,38	–3,72	81

Так, у водному розчині  $\text{NaCl}$ , з  $b(\text{NaCl}) = 1$  моль/кг теоретично має спостерігатися температура замерзання —  $3,72^\circ\text{C}$ , якщо вважати, що всі іони діють незалежно один від одного. Насправді ж температура замерзання такого розчину  $\text{NaCl}$  виявляється рівною лише  $-3,38^\circ\text{C}$ . Можна припустити, що хлорид натрію іонізований у розчині тільки на 80%. Подальше вивчення інших солей, наприклад,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , призвело до висновку, що всі ці солі у водному розчині насправді іонізовані на 100%, а відхилення властивостей їхніх розчинів від ідеальних пояснюються зовсім іншими факторами. Зазначені відхилення від теоретичних розрахунків пояснюються притяганням між іонами. Тому на температуру замерзання одномолярного розчину  $\text{NaCl}$  впливають не  $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  іонів, бо притягання між сусідніми іонами  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  перешкоджає їхньому

цілком незалежному руху. Такий вплив іонних речовин на колігативні властивості розчинів стає більш вираженим для електролітів з великими іонними зарядами, а також для високих концентрацій розчиненої речовини в розчині. Існує кілька способів пояснення цих відхилень від ідеальної 100%-вої іонізації. Одним з них є використання ізотонічного коефіцієнта  $i$ , який відповідає удаваній дисоціації розчиненої речовини, що знаходиться в розчині певної концентрації.

У табл. 4.7 наведені значення ізотонічного коефіцієнта ( $i$ ) для деяких розчинів. Для ідеального, цілком іонізованого бінарного електроліту (MX) його значення має дорівнювати 2. Експериментально визначений ізотонічний коефіцієнт Вант—Гоффа фактично вказує, у скільки разів ефективне число частинок, що утворюються в розчині з молекул електроліту, є більшим, ніж число молекул, які були введені до розчину. Це ефективне число розчинених частинок визначає колігативні властивості розчину. Оцтова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  й інші слабкі електроліти у розчині дуже мало дисоційовані на іони. Тому коефіцієнт Вант—Гоффа для них трохи більший за одиницю.

Таблиця 4.7

Значення ізотонічного коефіцієнта ( $i$ ) для деяких розчинів

Розчин	Ізотонічний коефіцієнт $i$ Вант-Гоффа
(ідеальний електроліт MX)	2,00
$b(\text{KCl}) = 0,5$ моль/кг	1,80
$b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,00$ моль/кг	2,47
$b(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ моль/кг	1,004

Для характеристики ефективної концентрації іонів у розчині використовується також поняття **активності**. Відношення активності іона до його концентрації називається **коефіцієнтом активності**. Активність та коефіцієнт активності більш детально розглядаються у наступному параграфі 4.6. Коефіцієнт активності зростає при зменшенні концентрації. Для дуже розведених розчинів коефіцієнт активності наближається до одиниці. Наприклад, для  $\text{NaCl}$  коефіцієнт активності в 1,0 моляльному розчині дорівнює 0,657, а для 0,1 моляльного розчину збільшується до 0,778. Значення коефіцієнта активності дозволяють робити певні висновки про природу речовини у розчині. Знаючи, наприклад, що коефіцієнт активності для одномоляльного розчину  $\text{LiI}$  дорівнює 0,910, а для одномоляльного розчину  $\text{CsI}$  — лише 0,533, можна зробити висновок, що в розчині  $\text{LiI}$  іони більш незалежні, ніж у розчині  $\text{CsI}$  такої ж концентрації.

### Ізотонічний, гіпертонічний та гіпотонічний розчини

Розчини з однаковим значенням осмотичного тиску називаються **ізотонічними** (від грецького  $\text{ίσος}$  (ісос) — рівний, однаковий). Розчини з осмотичним тиском, більш високим, ніж у стандартного, називаються **гіпертонічними**, а розчини з меншим осмотичним тиском — **гіпотонічними**. У медицині за такий стандарт беруть осмотичний тиск крові людини при  $37^\circ\text{C}$ , що дорівнює 0,78 МПа (7,7 атм).

У біологічних рідинах (плазма, лімфа, слина, сеча тощо) осмотичний тиск створюють розчинені неорганічні й органічні речовини у вигляді іонів, молекул і колоїдних частинок. Їх сумарна концентрація, що може створити певний осмотичний тиск, називається **осмотичною концентрацією** (осмолярністю або осмоляльністю). У фізіології використовують одиницю кількості осмотично активних у розчині речовин — **“осмоль”**. Один осмоль містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  частинок (іонів та молекул). Таким чином, аналогом молярної концентрації (молярності) є осмолярність, а моляльності — осмоляльність. На практиці використовують тисячну частину осмоля, що називається міліосмоль, а осмолярність рідин організму виражають в мОсм/л. Осмоляльність рідин тіла становить  $292 \pm 12$  мОсм/кг. Розчини з такою ж осмоляльністю називають ізотонічними. Прикладом може бути 0,9%-вий (0,15 молярний) розчин  $\text{NaCl}$  (ізотонічний розчин). Його називають частіше фізіологічним розчином, хоча цей термін не досить вдалий. Це пояснюється тим, що до складу крові входять не тільки  $\text{NaCl}$ , але і ряд інших солей, білків тощо, які є також осмотично активними речовинами. Тому більш фізіологічними будуть розчини, що містять солі, білки й інші речовини в пропорціях, що відповідають їхньому вмістові в крові людини. Такі розчини знаходять застосування в хірургії як замітники крові, а також для культивування клітин і тканин.

Відомо, що для різних живих організмів різні типи клітин можуть мати різний осмотичний тиск. Так, наприклад, у тканинах рослин осмотичний тиск складає 0,5—2 МПа (рослини у пустелях мають осмотичний тиск навіть більший, ніж 10 МПа). Тому певний розчин для одного типу клітин може бути гіпертонічним, для другого — ізотонічним, а для третього — гіпотонічним.

### Роль осмосу та осмотичного тиску в біологічних системах

Осмос має велике значення для рослинних і тваринних організмів, сприяючи достатньому обводнюванню клітин і міжклітинних структур. Виникаючий при цьому осмотичний тиск зумовлює тургор клітин. Тургор (лат. *turgor*, від *turgeo* — набрякаю, наповнююся) — стан напруження клі-

тинної оболонки, зумовлений тиском вмісту клітини (залежить від насиченості клітин водою). Тургор сприяє підтримці еластичності та пружності тканин, збереженню певної форми органами тощо. Якщо клітина відмирає, оболонка втрачає властивість напівпроникності, тургор зникає (рослина в'яне).

Достатня кількість води у клітинах і тканинах необхідна для нормального перебігу різноманітних фізичних і хімічних процесів: гідратації і дисоціації речовин, реакцій гідролізу, окислення тощо.

Осмотичний тиск біологічних рідин у різних організмах неоднаковий; так, осмотичний тиск крові у жаб трохи нижчий, ніж у людини, а деякі морські тварини, що живуть у воді зі значним вмістом солей, мають вищий осмотичний тиск. Відомо, що в тканинах рослин, що всмоктують воду з ґрунту, осмотичний тиск значно вищий і в деяких рослин пустель і солончаків, як вже згадувалося, досягає навіть 170 атм. У рослин, а також у багатьох морських тварин і акулорих риб осмотичний тиск тканинних рідин деякою мірою змінюється в залежності від осмотичного тиску зовнішнього середовища.

Більш високоорганізовані тварини мають постійний осмотичний тиск крові, що не залежить від зовнішнього середовища. Людський організм характеризується великою сталістю ряду фізико-хімічних показників внутрішнього середовища, у тому числі й осмотичного тиску. У крові людини у нормі  $\pi = 0,78$  МПа (7,7 атм) при 37°C. Навіть невеликі зміни осмотичного тиску викликають почуття дискомфорту. Так, почуття спраги зумовлене потребою організму відновити нормальний осмотичний тиск введенням води, після уживання солоної їжі. Сталість цього показника називають *ізоосмією*. Порушення ізоосмії виявляється згубним для організму набагато раніш, ніж настає плазмоліз або лізис клітин. Зниження осмотичного тиску введенням великого надлишку води або в результаті інтенсивної втрати солей викликає блювоту, судороги, затемнення свідомості та інші порушення, аж до загибелі організму. Підвищення ж осмотичного тиску шляхом додавання великих кількостей солей призводить до перерозподілу води. Вода накопичується в тих тканинах, які мають надлишкові кількості солей, що призводить до їхнього набрякання (у першу чергу підшкірної клітковини), при цьому відбувається зневоднення слизових оболонок, виникає почуття спраги, порушується нормальна діяльність нервової системи й інших життєво важливих органів.

Отже збереження постійного осмотичного тиску (ізоосмії) є важливою властивістю організму. До механізмів, що беруть участь у збереженні ізоосмії, потрібно віднести властивість деяких тканин (тканини печінки, підшкірної клітковини) затримувати в собі, надлишкові кількості во-

ди і солей, а також здатність організму швидко їх виводити із сечею і потом. Особливо важлива роль у підтримці ізоосмії належить ниркам. Значені процеси в організмі регулюються насамперед нервовою системою і залозами внутрішньої секреції. Коливання осмотичного тиску крові в цілому організмі досить незначні (у межах десятих часток атмосфери), навіть в умовах важкої патології. Проте зміни осмотичного тиску в обмежених ділянках тканин можуть бути досить великими. Так, при локальних запаленнях білкові молекули розпадаються на багато дрібних фрагментів, що збільшує концентрацію частинок в області запалення. Вода з оточуючих тканин і судин спрямовується в цю область, що призводить до набряків. Загальновідоме відчуття тиску в місці гнійного запалення. При проколі або розрізі гнійна рідина витікає звідтіля струменем під значним тиском.

В організм людини і тварин можна вводити у великих кількостях лише ізотонічні розчини. Такі розчини вводять іноді хворим по кілька літрів на добу, наприклад, після важких операцій для компенсації втрат рідини. При хірургічних операціях витягнуті з черевної порожнини петлі кишок та інші внутрішні органи захищають від висихання, обкладаючи їх марлевими серветками, змоченими фізіологічним розчином.

У клінічній практиці застосовуються і гіпертонічні розчини. Невеликі кількості їх вводять внутрішньовенно, наприклад при глаукомі, яка характеризується підвищеним внутрішньоочним тиском, щоб "відтягнути" надлишкову кількість вологи з передньої камери ока.

У хірургії широко застосовують гіпертонічні пов'язки у вигляді марлевих смужок, змочених у гіпертонічному розчині NaCl і введених у гнійні рани. Відповідно до законів осмосу рідина з рани направляється до марлі, що сприяє постійному очищенню рани від гною, мікроорганізмів, продуктів розпаду тощо.

Гіпертонічні розчини солей  $MgSO_4$  і  $Na_2SO_4$ , які погано всмоктуються в шлунково-кишковому тракті, використовують як проносні засоби. Це викликає перехід значної кількості рідини зі слизової оболонки в кишечник. Калові маси, що знаходяться в кишечнику, розріджуються і легко виходять з організму.

Створення ізоосмічного (ізотонічного) середовища є необхідним при експериментальних дослідженнях на виділених з організму органах і тканинах.

### *Плазмоліз та гемоліз*

Кожна жива клітина має оболонку або поверхневий шар протоплазми, що характеризується властивістю напівпроникності. Поміщаючи тва-

ринні або рослинні клітини в дистильовану воду, можна спостерігати перехід води всередину клітин, що веде до їх набрякання, а потім до розриву оболонки і витіканню клітинного вмісту. Якщо в такому досліді використовувати еритроцити, то вода забарвлюється гемоглобіном у червоний колір. Подібне руйнування клітин шляхом розриву їхніх оболонки (або поверхневих шарів протоплазми) називають *лізисом*, а у випадку еритроцитів — *гемолізом*.

У концентрованих (гіпертонічних) розчинах солей відбувається, навпаки, зморщування клітин (*плазмоліз*), зумовлене втратою води, яка переходить з клітин у більш концентрований зовнішній розчин.

Процеси гемолізу і плазмолізу залежать від функціонального стану речовини клітин, зокрема від зміни проникності їхніх оболонки. Виявилось, що концентровані розчини солей і цукру викликають стійкий плазмоліз, плазмоліз у розчинах сечовини і гліцерину носить тимчасовий характер, а розчини спирту його не викликають, бо спирт легко проникає крізь клітинні мембрани.

Явище плазмолізу використовують, наприклад, при консервуванні харчових продуктів шляхом додавання великих кількостей солі або цукру: шкідливі мікроорганізми піддаються плазмолізу і гинуть.

### *Кріометрія, ебуліометрія, їх застосування в медико-біологічних дослідженнях*

**Кріометрія** (кріос — холод, мороз) — метод дослідження рідких розчинів нелетких речовин, заснований на вимірюванні зниження температури замерзання розчину в порівнянні з температурою замерзання чистого розчинника ( $\Delta T_z$ ).

**Ебуліометрія** (ебуліо — кипіння) — метод вимірювання підвищення температури кипіння розчинів ( $\Delta T_k$ ).

Для розведених розчинів зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння незначні. Тому для їх вимірювання використовують високочутливі термометри або чутливі електронні пристрої. Ці вимірювання, особливо кріометрія, мають велике практичне значення, оскільки за зниженням температури замерзання ( $\Delta T_z$ ) або підвищенням температури кипіння розчинів ( $\Delta T_k$ ) можна розраховувати молярну масу розчиненої речовини, ступінь дисоціації слабких електролітів, проводити дослідження комплексоутворення в розчинах, визначати чистоту органічних речовин тощо. За величиною  $\Delta T_z$  розчину можна розрахувати осмотичний тиск біологічних рідин. Розрахунки проводять, використовуючи відомі формули:

$$\Delta T_z = K_K \cdot b(X),$$

де:  $K_K$  — кріоскопічна константа розчинника;

$$\Delta T_k = K_e \cdot b(X),$$

де:  $K_e$  — ебуліоскопічна константа розчинника;  
 $b(X)$  — моляльність розчину.

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{р-ка})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(\text{р-ка})},$$

де:  $b(X)$  — моляльність розчину речовини  $X$ ;  
 $n(X)$  — кількість речовини  $X$ ;  
 $m(X)$  — маса розчиненої речовини  $X$ ;  
 $M(X)$  — молярна маса розчиненої речовини  $X$ ;  
 $m(\text{р-ка})$  — маса розчинника.

$$\pi = c(X) \cdot R \cdot T,$$

де:  $\pi$  — осмотичний тиск;

$c(X)$  — молярна концентрація розчиненої речовини  $X$ ;

$R$  — універсальна газова стала  $\left( R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{л} \cdot \text{Па}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$ ;

$T$  — температура.

За експериментально визначеною величиною  $\Delta T_z$  можна розрахувати молярну масу розчиненої речовини. Для цього у певній масі розчинника  $m(\text{р-ка})$  розчиняють точно зважену порцію досліджуваної речовини  $m(X)$ , визначають експериментально температуру замерзання розчину  $T_{z_{\text{р-ну}}}$ , а також температуру замерзання чистого розчинника  $T_{z_{\text{р-ка}}}$ . З довідника беруть числове значення кріоскопічної константи для розчинника  $K_K$ . Виходячи з того, що

$$\Delta T_z = K_K \cdot b(X) = K_K \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(\text{р-ка})},$$

розраховують  $M(X)$  за формулою:

$$M(X) = \frac{K_K \cdot m(X)}{\Delta T_z \cdot m(\text{р-ка})}$$

У медико-біологічних дослідженнях частіше використовують кріометрію, бо більшість біологічних об'єктів дослідження при температурі кипіння води руйнуються. За допомогою кріометрії розраховують осмотичний тиск біологічних рідин, молярні маси розчинених білкових речовин, для яких цей метод є найбільш зручним і простим.

#### 4.6. Розчини електролітів

При розчиненні у воді, яка є дуже полярним розчинником, з речовинами відбуваються значні зміни: молекули речовини, що розчиняється, можуть взаємодіяти з водою, утворювати гідрати, проявляти електропровідні властивості тощо. С. Арреніус (1887) уперше висловив гіпотезу про існування в розчинах деяких речовин заряджених частинок — **іонів** (іон від грецького *ίόν* — той, що йде, рухається).

Речовини, що в розчиненому або в розплавленому стані завдяки дисоціації здатні проводити електричний струм, називають **електролітами**. Електрична провідність електролітів, що зумовлена рухливістю іонів, принципово відрізняється від провідності металів. Електроліти належать до провідників другого роду. До електролітів належать кислоти, основи і солі. Електроліти, які повністю дисоціюють на іони у розчині, називають сильними електролітами. Слабкі електроліти, на відміну від сильних, дисоціюють на іони частково.

##### Ступінь та константа дисоціації слабких електролітів

Для кількісної характеристики, що показує, яка частина від загальної кількості введених у розчин молекул розклалася на іони, використовують **ступінь дисоціації  $\alpha$** . Ступінь електролітичної дисоціації  $\alpha$  — відношення кількості електроліту, що розклався на іони  $n(X)_{\text{розк.}}$  до загальної кількості електроліту в розчині  $n(X)_{\text{заг.}}$ .

$$\alpha = \frac{n(X)_{\text{розк.}}}{n(X)_{\text{заг.}}}$$

Для розрахунку ступеня дисоціації можна брати відношення молярної концентрації електроліту, що дисоціював на іони,  $c(X)_{\text{дис.}}$ , до загальної молярної концентрації електроліту, який було введено в розчин  $c(X)_{\text{заг.}}$ :

$$\alpha = \frac{c(X)_{\text{дис.}}}{c(X)_{\text{заг.}}}$$

Ступінь дисоціації — відносна величина, може бути виражена у відсотках.

Ступінь дисоціації залежить від природи електроліту:

а) речовини з іонним зв'язком у водних розчинах дисоціюють повністю;

б) речовини з ковалентним зв'язком дисоціюють по місцю найбільш полярного зв'язку в молекулі.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчинника. Чим більша полярність розчинника, тим більший ступінь дисоціації розчиненого електроліту.

Ступінь дисоціації зростає при збільшенні полярності зв'язку і здатності цього зв'язку поляризуватися.

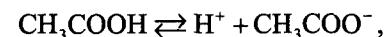
При підвищенні концентрації електроліту в розчині ступінь його дисоціації зменшується.

Дисоціація — ендотермічний процес. За принципом Ле Шательє при підвищенні температури рівновага процесу дисоціації зміщується в бік утворення іонів, і ступінь дисоціації зростає.

Для слабого електроліту процес дисоціації є оборотним процесом. Як відомо, для оборотного процесу встановлюється стан динамічної рівноваги. Отже, у розчині слабого електроліту встановлюється динамічна рівновага, стан якої характеризується константою рівноваги. Для процесів дисоціації константа рівноваги називається константою дисоціації і найчастіше позначається  $K_D$ .

**Константа дисоціації  $K_D$  — відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів дисоціації до рівноважної молярної концентрації вихідного компонента**

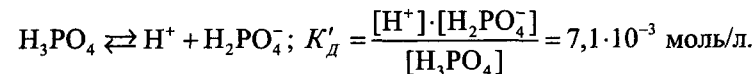
Наприклад, для оцтової кислоти, що дисоціює за таким рівнянням:



константа дисоціації має такий вигляд:

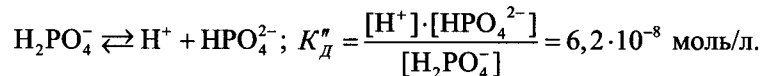
$$K_D = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Багатоосновні слабкі кислоти та основи дисоціюють ступінчасто. Наприклад, для  $\text{H}_3\text{PO}_4$  процес проходить у три стадії. Кожна стадія характеризується своєю константою дисоціації. Для першої стадії:

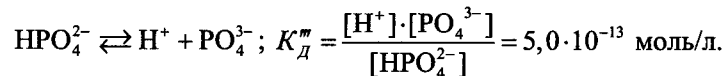


Для другої стадії:



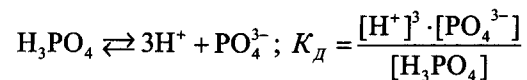


Для третьої стадії:



Наведені значення констант дисоціації показують, що дисоціація за другою та третьою стадіями істотно зменшується.

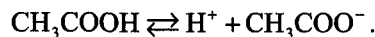
Можна також записати сумарне рівняння дисоціації та відповідну константу дисоціації:



Часто  $K_D$  кислоти позначають  $K_A$ , а  $K_D$  основи —  $K_B$ .

Константа дисоціації є величиною постійною при постійній температурі. Вона залежить від природи електроліту, природи розчинника і не залежить від концентрації. Константа дисоціації характеризує кількісний склад рівноважної системи. Чим сильніший електроліт, тим більшою є константа його дисоціації. Тому за значеннями констант дисоціації можна порівняти силу слабких електролітів.

Значення константи дисоціації можна пов'язати з величиною ступеня дисоціації  $\alpha$  на прикладі оцтової (ацетатної) кислоти:



Константа дисоціації має такий вигляд:

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

а ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{дис.}}}{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{заг.}}}$$

Якщо позначити загальну молярну концентрацію ацетатної кислоти  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ , а ступінь її дисоціації —  $\alpha$ , то рівноважні молярні концентрації катіонів гідрогену й ацетат-іонів однакові і дорівнюють:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Рівноважна концентрація недисоційованих молекул оцтової кислоти  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  — це різниця між загальною концентрацією оцтової кислоти  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  і рівноважною молярною концентрацією ацетат-іонів  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ , що дорівнює  $\alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$ :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) - \alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}) = (1 - \alpha) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Отже, для константи рівноваги оцтової кислоти рівноважні молярні концентрації  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  і  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  можна виразити через  $\alpha$  і загальну молярну концентрацію оцтової кислоти так:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}); [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Підставимо ці дані у формулу для константи дисоціації:

$$K_D = \frac{\alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \alpha \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{(1 - \alpha) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{1 - \alpha}$$

Ступінь дисоціації слабких електролітів у розчинах середньої концентрації досить малий. Тому в першому наближенні можна прийняти, що

$$1 - \alpha = 1.$$

Тоді формула для  $K_D$  спрощується до такого вигляду:

$$K_D = \alpha^2 \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

У загальному випадку для слабого електроліту з молярною концентрацією  $c(X)$

$$K_D = \alpha^2 \cdot c(X)$$

З цієї формули можна вивести залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від молярної концентрації:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c(X)}}$$

Враховуючи те, що величина, обернена концентрації, називається розведенням:

$$V = \frac{1}{c(X)},$$

одержуємо таку формулу:

$$\alpha = \sqrt{K_D \cdot V}$$

Наведені формули є математичним виразом **закону розведення Оствальда**, який можна сформулювати так:

*ступінь дисоціації слабого бінарного електроліту обернено пропорційний кореню квадратному з молярної концентрації або прямо пропорційний кореню квадратному з розведення.*

Закон розведення Оствальда можна використати для розрахунків ступеня дисоціації слабких електролітів різної концентрації.

### **Властивості розчинів сильних електролітів.**

#### **Активність та коефіцієнт активності. Іонна сила розчину**

Сильні електроліти у розчині повністю розпадаються на іони. У розчині іони взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил. Різноманітні заряджені іони притягуються. Електростатична взаємодія посилюється зі збільшенням концентрації розчину. У результаті такої взаємодії іони виявляються не цілком вільними у своєму русі, і концентрація іонів у розчинах сильних електролітів, виміряна деякими фізико-хімічними методами, дещо менша за реальну концентрацію. Іони можуть утворювати так звані іонні пари, які поводять себе як одна частинка, електроліт дисоціює наче неповністю. Тому замість реальної концентрації іонів використовують **активність  $a(X)$** . Зв'язок між реальною молярною концентрацією іонів і їхньою активністю виражається таким співвідношенням:

$$a(X) = f \cdot c(X),$$

де:  $a(X)$  — активність іонів  $X$ ;

$f$  — коефіцієнт активності;

$c(X)$  — молярна концентрація іонів  $X$ .

**Коефіцієнт активності іонів  $f$**  характеризує електростатичну зв'язаність іонів і показує, наскільки активність  $a(X)$  відрізняється від істинної молярної концентрації іонів  $c(X)$ . Чим більша концентрація електроліту, тим менший коефіцієнт активності, тим сильніша електростатична взаємодія між іонами. При зменшенні концентрації  $c(X)$  коефіцієнт активності прямує до одиниці  $c(X) \rightarrow 0$ , ( $f \rightarrow 1$ ). Для дуже розведених розчинів сильних електролітів  $f = 1$ , тоді  $a(X) = c(X)$ . Кількісною характеристикою електростатичної взаємодії іонів, що впливає на коефіцієнт активності, є іонна сила розчину  $\mu$ . Вона дорівнює напівсумі добутків молярності кожного з іонів ( $b(X)$ ) на квадрат його елементарного заряду ( $Z^2$ ):

$$\mu = \frac{1}{2}(b(X_1) \cdot Z_1^2 + b(X_2) \cdot Z_2^2 + b(X_3) \cdot Z_3^2 + \dots + b(X_n) \cdot Z_n^2)$$

або:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum b(X_i) \cdot Z_i^2.$$

Іонна сила розчину враховує електричні сили всіх іонів, що знаходяться в розчині. Від іонної сили розчину залежить коефіцієнт активності: при збільшенні іонної сили коефіцієнт активності зменшується. Зв'язок між коефіцієнтом активності  $f$  та іонною силою  $\mu$  дає рівняння Дебая—Гюккеля:

$$\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu},$$

де:  $Z$  — елементарний заряд відповідного іона;

$\mu$  — іонна сила розчину.

Біологічні рідини та тканини організму містять такі іони:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  тощо. Іонна сила більшості біологічних рідин людини і тварин дорівнює 0,15 моль/кг. Іонна сила ізотонічного розчину  $\text{NaCl}$  ( $\omega(\text{NaCl}) = 0,9\%$ ) також дорівнює 0,15 моль/кг. Тому під час виконання біохімічних досліджень та експериментів на ізольованих органах і тканинах потрібно враховувати іонну силу рідин, а також уміти розраховувати та готувати розчини електролітів з необхідною іонною силою.

Іонна сила біологічних рідин суттєво впливає на різноманітні біохімічні та фізіологічні процеси. Оптимальні параметри цих процесів досягаються лише при сталому і цілком певному значенні іонної сили.

Звідси неважко зробити висновок, що сталість концентрацій електролітів у біологічних рідинах (водно-електролітний баланс) забезпечує гомеостаз фізіологічних і біохімічних процесів, що відбуваються в організмі.

Порушення водного-електролітного балансу пов'язані з комплексом причин, що призводять до надлишку або нестачі води і (або) електролітів. Потрібно розрізняти порушення балансу (невідповідність між надходженням і виведенням) і порушення розподілу між позаклітинним і внутрішньоклітинним простором.

Електроліти виконують в організмі важливу роль:

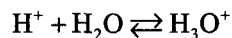
- відповідають за осмолярність і величину іонної сили біологічних середовищ;
- утворюють біоелектричні потенціали;
- каталізують процеси обміну речовин;
- стабілізують певні тканини;

– беруть участь у системі згортання крові.

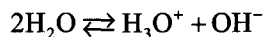
Для практики корисно запам'ятати, що фізіологічними розчинами є розчини солей, молекули яких повністю дисоціюють на 2 іони, з молярною концентрацією  $\approx 1/6$  моль/л і розчини неелектролітів з молярною концентрацією  $\approx 1/3$  моль/л, наприклад розчин глюкози.

#### 4.7. Дисоціація води

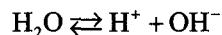
Хімічно чиста вода має дуже незначну електропровідність, яка у  $10^7$  раз менша, ніж електрична провідність одномолярного розчину HCl. Визначений за даними електричної провідності ступінь дисоціації води дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-9}$ . Кількість молекул води, які розпадаються на іони, надзвичайно мала. Процес електролітичної дисоціації води можливий завдяки досить високій полярності зв'язків O—H та наявності між молекулами води водневих зв'язків. У воді та водних розчинах іони гідрогену  $H^+$  приєднуються до молекул води і утворюють катіони гідроксонію  $H_3O^+$ :



Тому дисоціацію води можна зобразити так:



Для зручності рівняння дисоціації води записують спрощено:



Застосувавши до оборотного процесу дисоціації води закон діючих мас, можна записати таку математичну формулу для константи дисоціації води:

$$K_{д\ H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]},$$

де:  $K_{д\ H_2O}$  — константа дисоціації води, яка при кімнатній температурі дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-16}$  моль/л;

$[H^+]$  — рівноважна молярна концентрація іонів  $H^+$ ;

$[OH^-]$  — рівноважна молярна концентрація іонів  $OH^-$ ;

$[H_2O]$  — рівноважна молярна концентрація недисоційованих молекул води.

Дисоційованих молекул води надзвичайно мало, ними можна знехтувати. Враховуючи надзвичайно малий ступінь дисоціації води, вважають

рівноважну молярну концентрацію води практично сталою величиною, що дорівнює загальній молярній концентрації води. Для розрахунку молярної концентрації води масу 1 л води треба поділити на її молярну масу:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Якщо у формулу константи дисоціації води підставити числове значення константи дисоціації води ( $1,8 \cdot 10^{-16}$  моль/л) та рівноважної молярної концентрації води (55,56 моль/л), можна одержати таку формулу:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л} \cdot 55,56 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2 / \text{л}^2.$$

**Добуток рівноважних молярних концентрацій іонів  $H^+$  і  $OH^-$  є сталою величиною і називається "іонним добутком води"  $K(H_2O)$ .**

$$K(H_2O) = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2 / \text{л}^2$$

Іонний добуток води залежить лише від температури і не залежить від присутності в ній кислоти, лугу або солі. Слід звернути увагу на те, що сталість іонного добутку води  $K(H_2O)$  справедлива лише для розведених розчинів. Для більш концентрованих розчинів замість концентрації іонів  $H^+$  та  $OH^-$  слід брати їх активності.

При кімнатній температурі  $K(H_2O) = 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. У чистій воді (нейтральне середовище) молярні концентрації іонів  $H^+$  та  $OH^-$  однакові:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Якщо до чистої води додати кислоту, то молярна концентрація іонів  $H^+$  збільшиться. Збільшення концентрації іонів  $H^+$  призведе до відповідного зменшення концентрації іонів  $OH^-$ , а добуток концентрацій цих іонів залишиться сталою величиною. Так, наприклад, у розчині HCl з молярною концентрацією  $c(HCl) = 0,001$  моль/л концентрація іонів  $H^+$  дорівнює загальній концентрації кислоти ( $\alpha \rightarrow 1$ ), тобто  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л. Концентрацію іонів  $OH^-$  можна обчислити за рівнянням:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2 / \text{л}^2:$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14} \text{ моль}^2 / \text{л}^2}{10^{-3} \text{ моль} / \text{л}} = 10^{-11} \text{ моль} / \text{л}.$$

Отже, для розчинів кислоти (кисле середовище)  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л, а  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л (наприклад,  $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$  моль/л). Для лужних розчинів легко розрахувати, що

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль} / \text{л}, \text{ а } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль} / \text{л}.$$

У сучасних наукових дослідженнях замість абсолютних значень молярної концентрації іонів  $\text{H}^+$  використовують від'ємний десятковий логарифм  $[\text{H}^+]$ , який називають водневим показником і позначають рН:

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

Якщо використовувати рН, то:

- для нейтрального середовища  $\text{pH} = 7$ ,
- для кислого середовища  $\text{pH} < 7$ ,
- для лужного середовища  $\text{pH} > 7$ .

Подібно рН, замість молярної концентрації іонів  $\text{OH}^-$  використовують від'ємний десятковий логарифм концентрації гідроксид-іонів, який розначають рОН:

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

Іонний добуток води  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> після логарифмування приймає такий вигляд:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

За цією формулою можна розрахувати рОН, якщо відоме числове значення рН або навпаки:

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

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

Для визначення реакції середовища (кислого, лужного чи нейтрального) з давніх часів використовували індикатори, наприклад, лакмус, фенолфталеїн, метиловий червоний, метиловий оранжевий тощо. У сучасних лабораторіях використовують папірці “універсального індикатора”. Точність вимірювання рН за допомогою індикаторів незначна. Найбільш точними є потенціометричні методи визначення рН. За допомогою відповідних приладів, що називаються іономірами або рН-метрами, вимірюють у досліджуваному розчині різницю потенціалів між індикаторним електродом, потенціал якого залежить від рН (водневий електрод, хінгідронний електрод, скляний електрод), та електродом порівняння (хлоросрібний електрод, каломельний електрод).

Оскільки дисоціація води є ендотермічним процесом, то при зростанні температури рівновага її дисоціації зміщується в бік утворення іонів. Іонний добуток води при підвищенні температури збільшується, наприклад, при 30°C  $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,48 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>, а при 100°C

$$K(\text{H}_2\text{O}) = 55 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2 / \text{л}^2.$$

У таблиці 4.8 наведені значення іонного добутку води  $K(\text{H}_2\text{O})$  для різних температур, а також рН для нейтрального середовища, коли

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Надзвичайно важливою властивістю живих організмів є кислотно-основний гомеостаз — сталість рН біологічних рідин у тканинах та органах, причому кожна біологічна рідина має свій певний оптимальний інтервал значень рН. Так, наприклад, у нормі для сироватки крові  $\text{pH} = 7,4 \pm 0,05$ , а для шлункового соку — рідини, що продукується клітинами слизуватої стінки шлунка,  $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$ . Оптимальні значення рН для біологічних рідин, наведені різними авторами, дещо відрізняються, що можна пояснити як їх розбіжністю для різних регіонів, так і різними методами визначення рН.

Таблиця 4.8

Залежність іонного добутку води від температури

Температура, °C	Іонний добуток води $K(\text{H}_2\text{O})$	рН нейтрального середовища, коли $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	7,48
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	7,27
15	$0,46 \cdot 10^{-14}$	7,17
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	7,00
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	6,92
35	$2,09 \cdot 10^{-14}$	6,84
40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	6,77
50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	6,63
60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	6,51
70	$15,8 \cdot 10^{-14}$	6,40
80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	6,30
90	$38,0 \cdot 10^{-14}$	6,21

Таблиця 4.9

## Значення рН різних біологічних рідин і тканин організму

Біологічна рідина	рН (у нормі)
Сироватка крові	7,40±0,05
Слина	6,35—6,85
Чистий шлунковий сік	0,9—1,1
Сеча	4,8—7,5
Спинномозкова рідина	7,40±0,05
Сік підшлункової залози	7,5—8,0
Вміст тонкого кишечника	7,0—8,0
Жовч у протоках	7,4—8,5
Жовч у міхурі	5,4—6,9
Молоко	6,6—6,9
Водяниста волога ока (слізна рідина)	7,4±0,1
Шкіра (внутрішньооклітинна рідина, різні шари)	6,2—7,5
Печінка (внутрішньооклітинна рідина) купферовські клітини	6,4—6,5
клітини по периферії часточок	7,1—7,4
клітини в центрі часточок	6,7—6,9

З даних табл. 4.9 видно, що значення рН різних біологічних рідин в організмі людини можуть істотно відрізнятися. Значення рН крові, спинномозкової рідини, слізної рідини, шлункового соку практично сталі. Ця сталість підтримується їхніми буферними системами (властивості буферних систем будуть розглянуті нижче). Вона необхідна, щоб забезпечити нормальну діяльність ферментів, регулювати осмотичний тиск та інші показники організму. Так, активність ферментів, а в деяких випадках і специфіка біохімічних реакцій, що відбуваються у тканинах, пов'язані з вузьким інтервалом допустимих значень рН. Наприклад, оптимальна активність пепсину — ферменту шлункового соку, що розщеплює пептидні зв'язки в білках, спостерігається при рН = 1,5. Фермент слини — амілаза, що розщеплює крохмаль і глікоген, має оптимальну активність при рН = 6,7, що відповідає рН слини.

Зміщення значення рН крові в кислу область від нормальної величини рН = 7,4 називається **ацидозом**, а в лужну область — **алкалозом**.

При деяких захворюваннях в організмі утворюються кислоти. Ці кислоти витісняють  $\text{CO}_2$  із присутніх у крові гідрокарбонат-іонів  $\text{HCO}_3^-$ .  $\text{CO}_2$  виводиться через легені. При цьому концентрація іонів  $\text{HCO}_3^-$  у крові зменшується, але зміни рН практично не відбувається, тому що кислоти, що утворюються, нейтралізуються, а  $\text{CO}_2$  виділяється.

Поки концентрація гідрокарбонат-іонів у крові достатня, утворення кислот не призводить до істотної зміни рН. Має місце компенсований ацидоз (спостерігається, наприклад, при діабеті). Але коли концентрація  $\text{HCO}_3^-$  сильно знизиться, ацидоз уже не компенсований, і в цьому випадку рН крові згодом зменшується. Якщо рН крові стане нижче 7,0, з'являються важкі симптоми захворювання. Зміщення рН в лужну область (алкалоз) зустрічаються рідко.

#### 4.8. Теорії кислот та основ

З давніх часів людина зустрічалася з деякими продуктами, що мали кислий смак. Деякі пізніше алхіміки виділили багато кислот, а також відкрили та синтезували речовини, які були антиподами кислот. Ці речовини назвали основами, а розчинні у воді основи — лугами. Англійський хімік Г. Деві у 1810 році встановив, що речовини, які проявляють кислотні властивості, обов'язково містять у своєму складі водень. Пізніше, у 1838 році, німецький хімік Ю. Лібіх уточнив уявлення про кислоти, як речовини, що містять у своєму складі атоми водню, що здатні заміщуватися на метал.

Перша спроба створення теорії кислот та основ належить Арреніусу, який визначав кислоти як сполуки, що дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів водню  $\text{H}^+$ , а основи — як сполуки, що містять гідроксид-іони  $\text{OH}^-$  і відщеплюють їх у водному розчині. Речовини, які дисоціюють з утворенням іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ , є **амфотерними**.

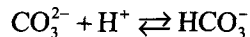
Теорію кислот та основ Арреніуса використовують і в наш час, але вона обмежена лише водними розчинами і стосується основ, що містять гідроксид-іони. Основні властивості таких сполук, як аміак, алкіламіни, анілін, піридин, не можна пояснити, користуючись теорією Арреніуса. На основі цієї теорії неможливо також пояснити властивості деяких сполук у неводних розчинах. Так, хлорид амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у водному розчині дисоціює з утворенням іонів  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{Cl}^-$ , тобто поводить себе як сіль. Однак у рідкому аміаку хлорид амонію виявляє властивості кислоти, розчиняє метали та виділяє водень. Нітратна кислота, розчинена у безводній сульфатній кислоті, виявляє властивості основи.

Для пояснення фактів, які не може пояснити теорія Арреніуса, використовують більш загальну **протонну (протолітичну) теорію кислот і основ**, запропоновану у 1923 році незалежно один від одного Бренстедом і Лоурі. Відповідно до цієї теорії

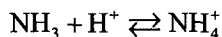
– кислотою називають будь-яку речовину, частинки якої здатні віддавати протони, тобто бути донором протонів;

– основою називають будь-яку речовину, частинки якої здатні приєднувати протони, тобто бути акцептором протонів.

Такі визначення кислот і основ дозволяють включати в їх число не тільки молекули, але й іони. Наприклад, карбонат-іон відповідно до протонної теорії є основою, тому що у водному розчині він приєднує протон:



Кислота відщеплює протон і перетворюється на супряжену з нею основу. Наприклад, у рівняннях  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  і  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$  молекули  $\text{HCl}$  і  $\text{HCN}$  — кислоти, аніони  $\text{Cl}^-$  та  $\text{CN}^-$  є супряжені з ними основи. Навпаки, в реакції:



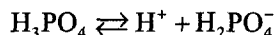
аміак є основою, а катіон амонію є супряжена з цією основою кислота. Чим сильніша кислота, тим слабша супряжена з нею основа і навпаки.

Співвідношення між кислотою та основою згідно з протонною теорією зображують схемою:

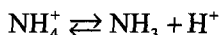


Відповідно до протонної теорії кислоти підрозділяють на три типи:

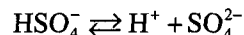
1) нейтральні кислоти, наприклад  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо:



2) катіонні кислоти, що представляють собою позитивно заряджені іони, наприклад  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

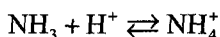


3) аніонні кислоти, що представляють собою негативно заряджені іони, наприклад  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  тощо:

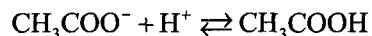


Подібна класифікація існує і для основ:

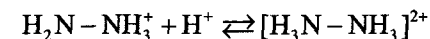
1) нейтральні основи, наприклад,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  тощо:



2) аніонні основи, що представляють собою негативно заряджені іони, наприклад  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ :

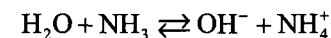


3) катіонні основи, що представляють собою позитивно заряджені іони, наприклад  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$ :

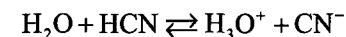


Розчинники типу води, рідкого аміаку, а також аніони багатоосновних кислот, що можуть бути як донорами, так і акцепторами протонів, є амфолітами.

Наприклад, у реакції:



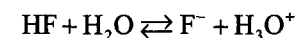
молекула води віддає протон і є кислотою. Однак у реакції:



молекула води приєднує протон і є основою. Отже, за протолітичною теорією вода є амфолітом.

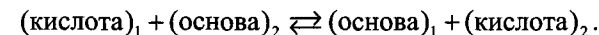
Процес дисоціації (іонізації) речовини відбувається в контакті з розчинником. При цьому розчинник виконує або функцію кислоти, або функцію основи. Наприклад, при розчиненні у воді аміаку:

$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$  вода є кислотою, а при розчиненні у воді  $\text{HF}$  вода є основою:

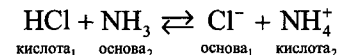


Якщо спорідненість до протона у розчинника більша, ніж у розчиненої речовини, то розчинник виступає як основа. Якщо ж у розчинника спорідненість до протона менша, то розчинник є кислотою.

У розчинах протони не існують у вільному стані, тому кислота може віддати протон тільки основі, яка прийнявши протон, стає кислотою. Відповідно до протонної теорії має місце кислотно-основна рівновага, зумовлена переносом протону: кислота передає протон основі й перетворюється у супряжену з цією кислотою основу, а основа приймає від кислоти протон і перетворюється у супряжену з цією основою кислоту:



Для стислості оборотний процес кислотно-основної взаємодії називають кислотно-основною рівновагою, наприклад:

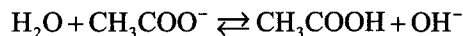


Реакції нейтралізації, іонізації, гідролізу з погляду протонної теорії є окремими випадками кислотно-основної рівноваги.

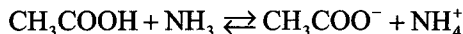
Реакцію  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , що відбувається в прямому напрямку, можна розглядати як процес іонізації оцтової кислоти, а в оберненому напрямку вона може бути взаємодією будь-якого ацетату, наприклад ацетату натрію, з сильною кислотою.

Реакція  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , що відбувається в прямому напрямку, відображає гідроліз будь-якої солі амонію, а в зворотному напрямку є реакцією нейтралізації аміаку сильною кислотою.

У цих кислотно-основних рівновагах вода відіграє роль основи. Але, будучи амфолітом в інших кислотно-основних рівновагах, вона може виконувати і роль кислоти, наприклад:



Протолітичні кислотно-основні рівноваги можуть мати місце не тільки у воді, але й в інших розчинниках, наприклад; у рідкому аміаку:



Однак, незважаючи на свої позитивні якості, теорія Бренстеда, як і теорія Арреніуса, непридатна до речовин, що виявляють функцію кислоти, але не містять водню, наприклад, до галогенідів бору, алюмінію, силіцію, стануму тощо. Тому більш загальною є електронна теорія кислот і основ Льюїса. В основі цієї теорії лежить уявлення про донори та акцептори електронних пар. Відповідно до електронної теорії кислот і основ Льюїса:

– **кислотою є частинка (молекула чи іон), що приймає електронні пари, кислота — акцептор електронних пар;**

– **основою є частинка (молекула чи іон), що поставляє електронні пари для утворення хімічного зв'язку, основа — донор електронних пар.**

Отже, взаємодія між кислотою і основою полягає в утворенні хімічного донорно-акцепторного зв'язку між реагуючими частинками. Теорія Льюїса розглядає різні хімічні процеси як однотипні: реакцію нейтралізації у водних розчинах, взаємодію амінів з галогенідом бору, комплексоутворення.

До основ Льюїса відносять галогенід-іони, аміак, аліфатичні й ароматичні аміни, сполуки, що містять кисень загальної формули  $\text{R}_2\text{CO}$  (де R — органічний радикал). До кислот Льюїса відносять галогеніди бору, алюмінію, силіцію, стануму та інших елементів.

Розглянуті теорії дисоціації (іонізації) кислот і основ не суперечать, а доповнюють одна одну і мають глибокий внутрішній зв'язок. Так, кислоти, по Бренстеду, можна розглядати як окремий випадок лью-

їсівських кислот, оскільки протон характеризується великою спорідненістю до електронної пари і може розглядатися, за Льюїсом, як кислота. Протолітична та електронна теорії кислот та основ є сучасними і більш загальними теоріями, які на відміну від теорії Арреніуса пояснюють кислотні та основні властивості сполук, що не містять катіонів водню та гідроксид-іонів.

### Реакції гідролізу

Гідроліз солі — взаємодія іонів солі з водою, в якій відбувається утворення малодисоційованих сполук, порушується рівновага дисоціації води, і, як правило, змінюється рН розчину.

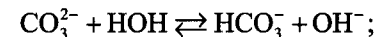
У загальному випадку гідроліз — реакція розкладання речовини водою (від гідро — вода і ліз — розпад).

Гідролізові можуть піддаватися хімічні сполуки різних класів: білки, жири, вуглеводи, ефіри, солі тощо. У неорганічній хімії найчастіше зустрічаються з гідролізом солей.

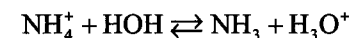
З погляду протолітичної теорії кислот і основ гідроліз являє собою окремий випадок оборотної кислотно-основної рівноваги. Механізм гідролізу солей полягає в поляризаційній взаємодії іонів солі з їхньою гідратною оболонкою.

Гідролітично взаємодіяти з молекулами води можуть лише ті солі, до складу яких входять **катіони слабких основ, аніони слабких кислот**. Процес гідролізу полягає в переході протонів:

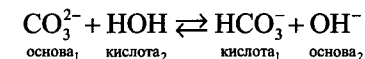
а) від молекули води до певного іона, наприклад:



б) від певного іона до молекули води, наприклад:

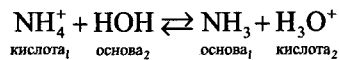


Отже, в залежності від природи іонів солі, вода виступає або як кислота, або ж як основа. Певний іон солі є, відповідно, супряженою основою або супряженою кислотою. Наприклад, при гідролізі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



процес полягає в переході протона від  $\text{H}_2\text{O}$  (кислота<sub>2</sub>) до  $\text{CO}_3^{2-}$  (основа<sub>1</sub>).

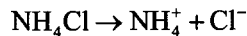
У випадку гідролізу  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



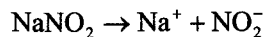
протон переходить від  $\text{NH}_4^+$  (кислота<sub>1</sub>) до  $\text{H}_2\text{O}$  (основа<sub>2</sub>).

Солі за властивістю іонів можна розділити на чотири групи:

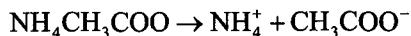
**1. Солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою, наприклад, хлорид амонію містить катіон слабкої основи й аніон сильної кислоти:**



**2. Солі, утворені сильною основою і слабкою кислотою, наприклад, нітрит натрію містить катіон сильної основи й аніон слабкої кислоти**



**3. Солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою, наприклад, ацетат амонію містить катіон слабкої основи й аніон слабкої кислоти:**



**4. Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою, наприклад, хлорид натрію містить катіон сильної основи й аніон сильної кислоти:**



Як було наведено вище, гідролізувати можуть лише ті солі, до складу яких входять катіони слабких основ, аніони слабких кислот, а саме солі перших трьох груп:

- солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою;
- солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою;
- солі, утворені слабкою основою і слабкою основою.

Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  тощо) гідролізові не піддаються, бо іони таких солей не утворюють з іонами води малодисоційованих сполук. У цьому випадку рівновага дисоціації води в присутності солі не порушується, і розчини практично нейтральні ( $\text{pH} \approx 7$ ).

Солі багатоосновних кислот і багатокислотних основ гідролізують ступінчасто, утворюючи при цьому кислі або основні солі. Наприклад, солі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  гідролізують ступінчасто, утворюючи кислі солі. Солі  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  гідролізують ступінчасто з утворенням на проміжних стадіях основних солей.

Кількісно гідроліз як кислотно-основна рівновага характеризується ступенем гідролізу  $\alpha_r$  і константою гідролізу  $K_r$ .

**Ступінь гідролізу солі** — це відношення кількості прогідролізованих молекул до їх загальної кількості у розчині, або відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації:

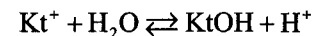
$$\alpha_r = \frac{n(\text{гідр.})}{n(\text{заг.})} \quad \text{або} \quad \alpha_r = \frac{c(\text{гідр.})}{c(\text{заг.})}$$

Ступінь гідролізу виражають у частках одиниці або у відсотках. У розчинах помірної концентрації при кімнатній температурі ступінь гідролізу більшості солей невеликий. Так, для 0,1 молярного розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $298^\circ\text{C}$   $\alpha_r = 2,7\%$ , а для 0,1 молярного розчину  $\text{NaCN}$  —  $1,5\%$ .

Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації та температури. Відповідно до закону діючих мас, ступінь гідролізу зростає з розведенням розчину. Так, при концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  рівній 0,001 моль/л ступінь гідролізу зростає до 34%. Якісний вплив температури на ступінь гідролізу можна прогнозувати на основі принципу Ле Шательє. Оскільки реакція нейтралізації екзотермічна ( $\Delta H^\circ = -56,5$  кДж/моль), то протилежний їй процес гідролізу є ендотермічним. Тому, у відповідності з принципом Ле Шательє, з підвищенням температури ступінь гідролізу зростає.

Вплив природи солі на ступінь гідролізу легко прогнозувати на основі формули для константи гідролізу. Закон діючих мас дозволяє розглянути в загальному вигляді кислотно-основну рівновагу, що встановилася в системі при гідролізі солей різних типів.

Сіль  $\text{KtAn}$ , утворена сильною кислотою  $\text{HAn}$  і слабкою основою  $\text{KtOH}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  тощо), де:  $\text{Kt}$  — катіон,  $\text{An}$  — аніон, гідролізує по катіону:



Відповідно до закону діючих мас константа цієї рівноваги дорівнює:

$$K_p = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрація недисоційованих молекул води в розведених розчинах практично стала при  $T = \text{const}$ , тому добуток  $K_p[\text{H}_2\text{O}]$  також буде величиною сталою. Ця величина називається **константою гідролізу** і позначається  $K_r$ . Тоді:

$$K_r = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]}$$



Множачи чисельник і знаменник цього рівняння на  $[\text{OH}^-]$ , одержуємо:

$$K_r = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Відомо, що  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ , а  $\frac{[\text{KtOH}]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b}$ . У формулі константи гідролізу проводимо заміну  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  на  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , а  $\frac{[\text{KtOH}]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]}$  на  $\frac{1}{K_b}$ .

Одержуємо формулу залежності  $K_r$  від  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  та  $K_b$ :

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$$

де:  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — іонний добуток води, а  $K_b$  — константа дисоціації слабкої основи KtOH.

Подібним чином можна вивести формулу для константи гідролізу солі, що утворена катіоном сильної основи й аніоном слабкої кислоти:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

а також для константи гідролізу солі, що утворена катіоном слабкої основи й аніоном слабкої кислоти:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b}$$

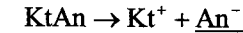
де:  $K_a$  — константа дисоціації слабкої кислоти HAn,  $K_b$  — константа дисоціації слабкої основи KtOH.

На основі виведених рівнянь можна зробити такий важливий висновок:

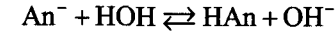
**чим слабкіша кислота чи основа, що утворює сіль (тобто чим менша константа дисоціації), тим більша константа гідролізу солі  $K_r$ , і тим сильніше гідролізує сіль.**

За величиною константи гідролізу можна обчислити рН розчину солі, що гідролізує, якщо відома молярна концентрація солі.

У випадку солі KtAn, яка утворена катіоном сильної основи й аніоном слабкої кислоти:



гідролізує аніон за таким рівнянням:



Із загального рівняння гідролізу видно, що молярні концентрації продуктів гідролізу (HAn та  $\text{OH}^-$ ) однакові, тобто  $[\text{HAn}] = [\text{OH}^-]$ . Формула для константи гідролізу має такий вигляд:

$$K_r = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Якщо замінити в ній добуток  $[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]$  на  $[\text{OH}^-]^2$ , бо  $[\text{HAn}] = [\text{OH}^-]$ , а замість  $[\text{An}^-]$  поставимо  $c(\text{солі})$ , бо  $[\text{An}^-] = c(\text{солі})$ , то можна одержати:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{солі})}, \text{ звідки: } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot c(\text{солі})}$$

З використанням рівняння для константи гідролізу:  $K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$ , де  $K_a$  — константа дисоціації слабкої кислоти, остання формула матиме вигляд:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \cdot c(\text{солі})}$$

Після логарифмування лівої і правої частин одержаного рівняння:

$\lg[\text{OH}^-] = \frac{1}{2}(\lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \lg K_a + \lg c(\text{солі}))$ , у цьому рівнянні можна змінити знаки на протилежні:

$$-\lg[\text{OH}^-] = \frac{1}{2}(-\lg K_{\text{H}_2\text{O}} + \lg K_a - \lg c(\text{солі}))$$

та провести такі заміни:

$$-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}; \quad -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = 14; \quad +\lg K_a = -\text{p}K_a$$

В результаті одержується формула:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(14 - \text{p}K_a - \lg c(\text{солі})) = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \lg c(\text{солі}))$$

Використовуючи формулу:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ , можна одержати нарешті потрібне рівняння для розрахунку рН розчину солі, яка гідролізує по аніону:

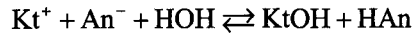
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\lg c(\text{солі})$$

Подібним чином легко вивести розрахункові формули для визначення рН у розчинах солей, що утворені катіоном слабкої основи й аніоном сильної кислоти:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{pK}_b - \frac{1}{2}\lg c(\text{солі})$$

де:  $K_b$  — константа дисоціації слабкої основи  $\text{KtOH}$ .

У випадку солі  $\text{KtAn}$ , що утворена катіоном слабкої основи  $\text{KtOH}$  й аніоном слабкої кислоти  $\text{HAn}$ , реагуватимуть з молекулою води як катіон, так і аніон:



Величина  $\text{pH}$  для розчину такої солі залежить від різниці ( $\text{pK}_a - \text{pK}_b$ ) і може бути розрахована за такою формулою:

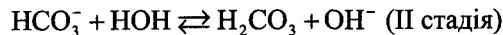
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\text{pK}_b$$

Наведені формули для розрахунку  $\text{pH}$  розчинів солей наближені і можуть бути застосованими тільки для солей, що слабо гідролізують.

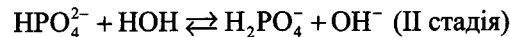
Гідроліз солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами відбувається ступінчасто, в декілька стадій, причому продуктами гідролізу за аніоном є кислі солі. Наприклад, рівняння реакції гідролізу карбонату натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (соди) у скороченому іонному вигляді записують так:



Якщо зв'язувати іони  $\text{OH}^-$ , утворені за першим ступенем, або підвищувати температуру, то аніон  $\text{HCO}_3^-$  може гідролізувати далі:



Солі слабких трьохосновних кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  тощо) гідролізують практично у дві стадії. Наприклад, фосфати калію чи натрію, які мають важливе значення для функціонування ряду біосистем, гідролізують за такими іонними рівняннями:

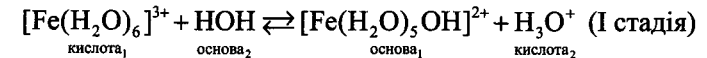


Тільки за умови зв'язування утворених іонів  $\text{OH}^-$  кислотою або при нагріванні розчину процес гідролізу може піти глибше, аж до утворення фосфатної кислоти:

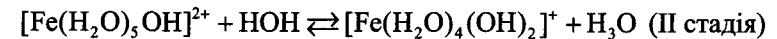


Гідроліз кислих солей карбонатної і фосфатної кислот має важливе значення в зв'язку з тим, що вони є складовими компонентами буферних систем крові.

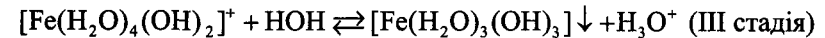
Гідроліз солей, утворених слабкими основами багатовалентних металів, також відбувається ступінчасто, в декілька стадій. Катіони металів у водному розчині існують у гідратованому стані (у вигляді аквакомплексів). Процес гідролізу за катіоном зручніше пояснити, використовуючи протолітичну теорію Бренстеда-Лоурі. Аквакомплекси катіонів багатовалентних металів виступають донорами протонів, за протолітичною теорією вони є кислотами. Наприклад, аквакомплекс заліза(III)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  може віддавати протони. Тому гідроліз солей, утворених слабкими основами багатовалентних металів, є кислотно-основним процесом, який відбувається так:



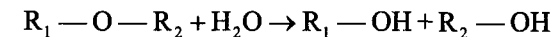
Утворені іони  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  також можуть віддавати протони молекулам води:



За третьою стадією гідроліз практично не відбувається, бо утворені іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  зміщують рівновагу у бік утворення вихідних речовин. Лише за умови розведення розчину, підвищення температури або внаслідок зв'язування іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  може відбуватися третя стадія:



Гідроліз характерний для багатьох класів неорганічних та органічних сполук. Гідроліз органічних сполук застосовують для одержання цінних речовин з деревини, жирів тощо. Особливо важливу роль гідроліз відіграє в життєдіяльності організмів. Насамперед необхідно відзначити ферментативний гідроліз, завдяки якому у шлунково-кишковому тракті три основних компоненти їжі — жири, білки та вуглеводи — розщеплюються водою на більш дрібні фрагменти. У загальному вигляді гідроліз харчових компонентів можна описати такою схемою:



де:  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  — фрагменти органічної молекули, зв'язані через оксиген.

Без цього процесу не було б можливе засвоєння харчових продуктів, тому що всмоктуватися в кишечнику здатні тільки відносно невеликі молекули. Так, наприклад, засвоєння полісахаридів і дисахаридів стає можливим лише після повного їхнього гідролізу ферментами до моносахаридів. Так само білки і ліпіди гідролізують до речовин, які можуть засвоюватися.

#### 4.9. Буферні розчини

Якщо в 1 л чистої води (для чистої води при кімнатній температурі  $pH = 7$ ) розчинити 0,01 моль  $HCl$ , то в одержаному розчині  $pH \approx 2$ . Отже,  $pH$  розчину зменшиться при цьому з 7 до  $\approx 2$ .

Неважко розрахувати, що при розчиненні 0,01 моль  $NaOH$  у 1 л води  $pH$  розчину підвищиться з 7 до  $\approx 12$ . Отже, введення в чисту воду навіть порівняно малих кількостей сильної кислоти або лугу викликає досить значну зміну  $pH$ .

Значно змінюється  $pH$  і тоді, коли до розчинів сильних кислот або лугів додавати воду або інші розчини. Так, наприклад, при додаванні 0,01 моль  $NaOH$  до 1 л розчину  $HCl$  з  $pH = 5$  відбувається різка зміна  $pH$  від 5 до 12.

Зовсім інакше буде змінюватися  $pH$  при додаванні невеликих кількостей сильної кислоти або лугу до розчину, що містить суміш слабкої кислоти з її сіллю, наприклад,  $CH_3COOH$  і  $CH_3COONa$ . Якщо до 1 л розчину, що містить по 0,1 моль  $CH_3COOH$  і  $CH_3COONa$ , додати 0,01 моль  $NaOH$ , то  $pH$  розчину зміниться мало (підвищиться з 4,76 до 4,84). Експериментальні дослідження показали, що додавання до такого розчину значної кількості води практично не змінює  $pH$ . Подібні розчини одержали назву буферних.

*Буферними називають розчини, які мають властивість зберігати сталість  $pH$  при розведенні і протидіяти зміні  $pH$  при додаванні помірних кількостей сильної кислоти або лугу.*

За хімічним складом буферні розчини (буферні системи, буфери) поділяють на такі групи:

а) кислотні буфери (складаються із слабкої кислоти та солі цієї слабкої кислоти і сильної основи), наприклад, ацетатний буферний розчин ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ );

б) основні буфери (складаються із слабкої основи та солі цієї слабкої основи і сильної кислоти), наприклад, аміачний буферний розчин ( $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ );

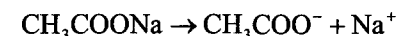
в) білкові амфолітні буфери.

У таблиці 4.10 наведено найбільш уживані в лабораторній практиці буферні суміші (значення  $pH$  відносяться до випадків, коли концентрації обох компонентів буферної суміші однакові):

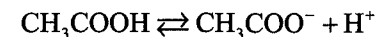
Таблиця 4.10

Назва буферної суміші	Склад	$pH$
Форміатна	Мурашина кислота $HCOOH$ і форміат натрію $HCOONa$	3,8
Бензоатна	Бензойна кислота $C_6H_5COOH$ і бензоат натрію $C_6H_5COONa$	4,2
Ацетатна	Оцтова кислота $CH_3COOH$ й ацетат натрію $CH_3COONa$	4,8
Фосфатна	Дигідрофосфат натрію $NaH_2PO_4$ й гідрофосфат натрію $Na_2HPO_4$	6,6
Амонійна	Гідрат аміаку $NH_4OH$ і хлорид амонію $NH_4Cl$	9,2

Щоб вивести формули для розрахунку  $pH$  кислотного буферного розчину, розглянемо розчин, що містить ацетат натрію  $CH_3COONa$  та оцтову кислоту  $CH_3COOH$ . Сіль  $CH_3COONa$  є сильним електролітом, у розчині повністю розпадається на іони:



Дисоціація оцтової кислоти (слабкого електроліту) відбувається лише частково за рівнянням:



Формула для константи дисоціації оцтової кислоти має такий вигляд:

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Шляхом нескладних перетворень формули константи дисоціації оцтової кислоти:  $K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$  можна одержати формулу, що пока-

зує залежність молярної концентрації іонів  $H^+$  від константи дисоціації слабкої кислоти  $K_d$  та співвідношення молярних концентрацій молекул  $CH_3COOH$  та іонів  $CH_3COO^-$ :

$$[H^+] = K_d \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Ацетат натрію — сильний електроліт, у буферному розчині повністю дисоціює, створюючи високу молярну концентрацію іонів  $CH_3COO^-$ ,

тому рівноважна молярна концентрація іонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  практично дорівнює молярній концентрації ацетату натрію  $c(\text{CH}_3\text{COONa})$ . Завдяки високій концентрації ацетат-іонів рівновага дисоціації оцтової кислоти зміститься в бік утворення молекул настільки, що практично вся кількість оцтової кислоти буде знаходитись у розчині в недисоційованому стані.

Отже, у розчині, що містить суміш оцтової кислоти й ацетату натрію рівноважна молярна концентрація оцтової кислоти  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  практично дорівнює загальній концентрації оцтової кислоти:  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ , а рівноважна молярна концентрація ацетат-іонів  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  дорівнює молярній концентрації ацетату натрію:  $c(\text{CH}_3\text{COONa})$ . Після відповідної заміни  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  на  $c(\text{CH}_3\text{COONa})$  і  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  на  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  можна одержати таке рівняння:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}$$

У результаті логарифмування та простих перетворень одержується рівняння Гендерсона-Гассельбаха, яке використовують для розрахунків рН кислотних буферних розчинів:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

де:  $\text{p}K_{\text{д}}$  — від'ємний десятиковий логарифм константи дисоціації слабкої кислоти:  $\text{p}K_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$ .

**Рівняння Гендерсона-Гассельбаха для кислотного буферного розчину** має такий загальний вигляд:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} + \lg \frac{c(\text{солі})}{c(\text{кислоти})}$$

Слід підкреслити, що це рівняння є наближеним і його не можна застосовувати в наступних випадках:

- якщо концентрації кислоти і солі відрізняються більше, ніж у 100 разів,
- якщо кислота занадто сильна ( $\text{p}K < 3$ ), тому що в цьому випадку не можна зневажати її дисоціацією,
- якщо кислота занадто слабка ( $\text{p}K > 11$ ), у цьому випадку не можна зневажати гідролізом солі.

З рівняння Гендерсона-Гассельбаха видно, що для кислотного буферного розчину величина рН залежить від  $\text{p}K_{\text{д}}$ , а також від співвідношення молярних концентрацій солі і кислоти. Для кожної слабкої кислоти  $\text{p}K_{\text{д}}$  має певне постійне значення. У буферних розчинах, що знаходять використання у лабораторній практиці та клінічних дослідженнях, концентрації  $c(\text{солі})$  і  $c(\text{кислоти})$  мають відрізнятися між собою не більше, ніж у 10 разів, а співвідношення молярних концентрацій солі та кислоти мають бути в інтервалі від 0,1 до 10. Десяткові логарифми таких співвідношень мають числові значення в інтервалі від  $-1$  до  $+1$ . Тому діапазон рН для реального кислотного буфера знаходиться в межах  $\text{p}K_{\text{д}} \pm 1$ . Наприклад, для ацетатного буфера практично можливий інтервал рН становить:  $4,76 \pm 1$ .

Отже, для вибору буферної системи з потрібним значенням рН основну роль відіграє  $\text{p}K_{\text{д}}$  слабкого електроліту.

Обчислимо рН буферної суміші  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , що містить по 0,1 моль кожної з речовин, а також розглянемо:

- а) чи змінюється рН при розведенні буферної суміші водою в 100 разів;
- б) як зміниться рН при додаванні до 1 л такої буферної суміші 0,01 моль  $\text{HCl}$ ;
- в) як зміниться рН при додаванні до 1 л такої буферної суміші 0,01 моль  $\text{NaOH}$ .

Оскільки для оцтової кислоти  $\text{p}K = 4,76$ , маємо:

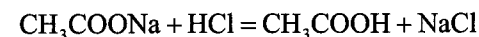
$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

При розведенні буферного розчину в 100 разів концентрація кожного з компонентів зменшиться в 100 разів і дорівнюватиме 0,001 моль/л:

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76$$

Обчислення підтверджують сказане вище про здатність буферних сумішей підтримувати практично незмінним значення рН при розведенні розчину. У дійсності значення рН трохи змінюється, бо при розведенні зменшуються іонна сила розчину й активності іонів.

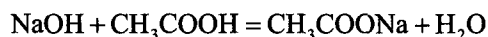
Обчислимо, як зміниться рН при додаванні 0,01 моль  $\text{HCl}$  до 1 л ацетатної буферної суміші, що містить по 0,1 моль оцтової кислоти й ацетату натрію. У цьому випадку з  $\text{HCl}$  буде реагувати ацетат натрію:



При цьому 0,01 моль  $\text{CH}_3\text{COONa}$  перетвориться в таку ж кількість молей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Після такої взаємодії кількість  $\text{CH}_3\text{COONa}$  зменшиться і становитиме  $0,1 \text{ моль} - 0,01 \text{ моль} = 0,09 \text{ моль}$ , а кількість  $\text{CH}_3\text{COOH}$  збільшиться до  $0,11 \text{ моль}$ . Розрахуємо рН такого розчину:

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,67$$

У випадку додавання 0,01 моль  $\text{NaOH}$  до 1 л ацетатного буферного розчину, що містить по 0,1 моль оцтової кислоти й ацетату натрію,  $\text{NaOH}$  буде реагувати з  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

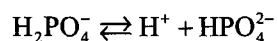


У цьому випадку кількість молей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  зменшиться до 0,09 моль, а кількість молей  $\text{CH}_3\text{COONa}$  збільшиться до 0,11 моль. Тоді:

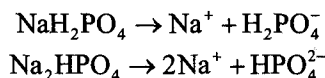
$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,84.$$

Наведені обчислення підтверджують здатність кислотних буферних сумішей протидіяти зміні рН при додаванні до них невеликих кількостей кислот або лугів.

Властивості кислотних буферних розчинів проявляють також суміші двох солей багатоосновних кислот, наприклад, фосфатний буферний розчин складається з двох солей: дигідрофосфату  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  та гідрофосфату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Роль слабкої кислоти у таких буферних розчинах виконує кислотний залишок кислоти солі, що містить у своєму складі більше катіонів  $\text{H}^+$  (для фосфатного буфера це дигідрофосфат-іон  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Такий кислотний залишок кислоти солі у буферному розчині дисоціює подібно до слабкої кислоти:

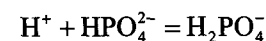


У фосфатному буфері містяться іони, які утворюються за такими рівняннями:



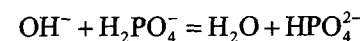
Якщо до фосфатного буфера додати невелику кількість сильної кислоти, наприклад,  $\text{HCl}$ , то іони  $\text{H}^+$  сильної кислоти будуть взаємодіяти з гі-

дрофосфат-іонами, перетворюючись у малодисоційовані іони  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  відповідно до такого рівняння:



При цьому замість іонів  $\text{H}^+$  утворюється еквівалентна кількість іонів  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Іони  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  можна розглядати як слабку кислоту, дисоціація якої в присутності гідрофосфат-іонів подавлена майже цілком. Тому рН фосфатного буфера при додаванні невеликої кількості сильної кислоти майже не змінюється.

Якщо до фосфатного буфера додати невелику кількість лугу, то гідроксид-іони будуть реагувати з дигідрофосфат-іонами за таким рівнянням:



При цьому гідроксид-іони зв'язуються в малодисоційовану воду, а гідрофосфат-іони дуже слабо впливають на зміну рН буферного розчину. рН фосфатного буфера обчислюють за такою формулою:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

При розведенні фосфатного буфера  $\text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  не змінюється. Концентрації компонентів буферного розчину при розведенні зменшуються в однакове число разів, а співвідношення концентрацій цих компонентів залишається незмінним. Тому при розведенні фосфатного буферного розчину рН не змінюється.

Для основних буферів рівняння Гендерсона-Гассельбаха можна досить легко вивести, використовуючи формули константи дисоціації слабкої основи та логарифмічної форми іонного добутку води:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . Рівняння Гендерсона-Гассельбаха для основних буферів має такий вигляд:

$$\text{pH} = 14 - \left( \text{pK}_d + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{основи})} \right)$$

де:  $\text{pK}_d$  — від'ємний десятковий логарифм константи дисоціації слабкої основи ( $\text{pK} = -\lg K_d$ ).

Розрахуємо рН амонійного буферного розчину, що містить по 0,1 моль/л  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а також після розведення водою в 10 разів. Для розрахунків скористаємося рівнянням Гендерсона-Гассельбаха для основних буферних розчинів:

$$\text{pH} = 14 - \left( \text{pK}_d + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{основи})} \right)$$

Для слабкої основи  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $\cdot \text{pK}_d = 4,75$ . Підставляємо у рівняння Гендерсона-Гассельбаха відомі числові значення:

$$\text{pH} = 14 - \left( 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} \right) = 9,25$$

Після розведення водою в 10 разів концентрації солі та основи зменшаться однаково (в 10 разів) і становитимуть по 0,01 моль/л. Тоді:

$$\text{pH} = 14 - \left( 4,75 + \lg \frac{0,01}{0,01} \right) = 9,25$$

Отже, розведення основного буферного розчину не змінює величину pH.

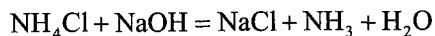
Визначимо, як зміниться pH амонійного буферного розчину, що містить по 0,1 моль/л  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при додаванні до 1 л такого буферного розчину 0,01 моль HCl або 0,01 моль NaOH. При додаванні 0,01 моль HCl відбувається взаємодія HCl з аміаком за таким рівнянням:



У результаті такої взаємодії кількість  $\text{NH}_3$  зменшується до 0,09 моль, а кількість солі  $\text{NH}_4\text{Cl}$  зростає до 0,11 моль. Отже:

$$\text{pH} = 14 - \left( 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} \right) = 9,15$$

Додавання 0,01 моль NaOH до 1 л амонійного буферного розчину призведе до таких змін: 0,01 моль NaOH прореагує з 0,01 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



Кількість  $\text{NH}_3$  при цьому збільшиться до 0,11 моль, а кількість  $\text{NH}_4\text{Cl}$  зменшиться до 0,09 моль. Підставимо ці дані у формулу для розрахунку pH:

$$\text{pH} = 14 - \left( 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} \right) = 9,33$$

Наведені обчислення підтверджують здатність основних буферних сумішей протидіяти зміні pH при додаванні до них невеликих кількостей кислот або лугів.

Здатність буферних сумішей підтримувати практично незмінне значення pH базується на тому, що окремі їх компоненти зв'язують іони  $\text{H}^+$  кислот або іони  $\text{OH}^-$  основ, що вводяться в розчин. Ця здатність не безмежна. Додавання значної кількості кислоти чи лугу призведе до повної витрати одного з компонентів буферної суміші. Утворений розчин не буде буферним і не зможе підтримувати сталість pH.

Кількісною мірою здатності буферних систем підтримувати pH незмінним є *буферна ємність*.

**Буферною ємністю (В) називають кількість молей еквіваленту сильної кислоти або сильної основи, яку потрібно додати до одного літра буферного розчину, щоб змінити його pH на одиницю.**

Вона виражається в моль/л або частіше в ммоль/л і обчислюється за такими формулами:

$$V_k = \frac{c\left(\frac{1}{Z} \text{к-ти}\right) \cdot V(\text{к-ти})}{V(\text{буф. р-ну}) \cdot \Delta \text{pH}};$$

$$V_n = \frac{c\left(\frac{1}{Z} \text{основи}\right) \cdot V(\text{основи})}{V(\text{буф. р-ну}) \cdot \Delta \text{pH}},$$

де:  $V_k$  — буферна ємність за кислотою;

$V_n$  — буферна ємність за лугом;

$\Delta \text{pH}$  — зміна pH буферної системи при додаванні кислоти (лугу);

$V(\text{буф. р-ну})$  — об'єм буферного розчину.

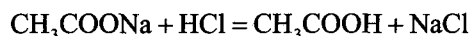
Найбільша величина буферної ємності досягається, якщо компоненти буферної суміші мають однакові концентрації, тоді  $\text{pH} = \text{pK}$ . Тому застосування будь-якої буферної суміші обмежується певною областю pH (областю буферування), а саме:

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

Отже, при використанні кислотних буферних розчинів для забезпечення найбільшої буферної ємності треба вибирати такі кислоти, для яких значення pK найбільш близьке до заданого значення pH. При роботі з основними буферними розчинами потрібно вибирати такі основи, для яких значення pK найбільш близьке до потрібного значення ( $14 - \text{pH}$ ).

Відомі й універсальні буферні системи, що забезпечують високу буферну ємність у широкому інтервалі рН. Вони являють собою суміші декількох слабких кислот і їхніх солей. Наприклад, суміш фосфорної, оцтової і борної кислот, до якої можна додати різну кількість лугу, забезпечує високу буферну ємність у межах від 2 до 10 одиниць рН.

Буферна ємність залежить не тільки від співвідношення концентрацій компонентів буферного розчину, але й від загальної їх концентрації у буферній суміші. Нехай, наприклад, є два буферних розчини, один із яких містить по 100 ммоль, а другий — по 10 ммоль оцтової кислоти й ацетату натрію. Порівняємо, як змінюються їх рН при додаванні до 1 л кожного з розчинів 5 ммоль HCl. Кислота, що додається, вступає у реакцію з ацетатом натрію:



Кількість  $\text{CH}_3\text{COONa}$  зменшиться на 5 ммоль і становитиме для першого буферного розчину 100 ммоль – 5 ммоль = 95 ммоль, а для другого — лише 10 ммоль – 5 ммоль = 5 ммоль. Кількість  $\text{CH}_3\text{COOH}$  збільшиться на 5 ммоль і становитиме для першого буферного розчину 105 ммоль, а для другого 15 ммоль. Знаючи, що для оцтової кислоти  $pK = 4,76$ , розрахуємо рН для першого з буферних розчинів:

$$pH = 4,76 + \lg \frac{95}{105} = 4,72$$

Для другого буферного розчину:

$$pH = 4,76 + \lg \frac{5}{15} = 4,28$$

Звідси видно, що перший буферний розчин змінює рН лише на 0,04 одиниці, має більшу буферну ємність. Отже, підвищити буферну ємність можна шляхом збільшення концентрації обох компонентів.

З наведених відомостей про буферні розчини можна зробити наступні важливі висновки.

1. Будь-яка буферна суміш практично зберігає сталість рН лише за умови додавання невеликої кількості кислоти або лугу, тобто характеризується певною *буферною ємністю*.

2. Максимальну буферну ємність мають буферні розчини, що містять рівні концентрації слабкої кислоти і солі, або слабкої основи і солі.

3. Буферна ємність розчину тим більша, чим вища концентрація компонентів буферної суміші. Так, наприклад, якщо хочуть підтримувати сталість рН із точністю до 0,5 одиниці, то в 1 л буферного розчину з

концентрацією компонентів 0,1 моль/л можна ввести не більше 0,05 моль сильної кислоти або лугу. До 1 л буферного розчину з концентрацією компонентів 1 моль/л можна ввести 0,5 моль сильної кислоти або лугу. Додавання лише 0,05 моль однієї з цих речовин змінює рН розчину усього на 0,04 одиниці.

4. Під час додавання до буферного розчину кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН поступово зменшується.

Збереження сталості кислотності рідких середовищ має для життєдіяльності людського організму першорядне значення. Така сталість зумовлена тим, що:

1) іони гідрогену здійснюють каталітичну дію в багатьох біохімічних перетвореннях;

2) ферменти і гормони виявляють біологічну активність тільки в певному інтервалі значень рН;

3) навіть невеликі зміни концентрації іонів гідрогену в крові і міжтканинних рідинах відчутно впливають на величину осмотичного тиску в цих рідинах.

Регуляторами, що безпосередньо забезпечують швидку неповну компенсацію зміщень рН крові, є *буферні системи* рідких середовищ організму, а саме крові та інших біологічних рідин. Діяльність легень, нирок, печінки і шкіри компенсує зміщення рН більш повільно, але зате повністю. Буферні системи реагують на зміни рН негайно, практично миттєво.

У медичній практиці часто виникає необхідність у приготуванні буферних розчинів з необхідним постійним значенням рН, наприклад, для введення цих розчинів в організм, для моделювання в лабораторних умовах біологічних процесів, у деяких клінічних аналізах тощо.

### Гідрокарбонатна (бікарбонатна) буферна система

Величина рН крові ( $7,4 \pm 0,04$ ) залежить від концентрацій розчиненої в крові вугільної кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і гідрокарбонату натрію:

$$pH = pK_1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

В умовах плазми крові (при  $37^\circ\text{C}$ )  $pK_1 = 6,1$ . З рівняння Гендерсона-Гассельбаха неважко розрахувати співвідношення концентрацій іонів  $\text{HCO}_3^-$  і вугільної кислоти в крові при  $pH = 7,4$ .

$$7,4 = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7,4 - 6,1 = 1,3;$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 19,95$$

Таким чином, у плазмі крові концентрація гідрокарбонат-іонів у 20 разів більша від концентрації вільної вугільної кислоти. Надлишок іонів  $\text{HCO}_3^-$  забезпечує так званий лужний резерв крові. При надходженні в кров кислот іони  $\text{HCO}_3^-$  реагують з іонами  $\text{H}^+$ :



Надлишок  $\text{CO}_2$  виводиться через легені, співвідношення  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$  і

величина рН крові не змінюються.

Гідрокарбонатна буферна система має взаємозв'язок із усіма буферними системами і позаклітинних, і внутрішньоклітинних рідин. Порушення в будь-якій буферній системі позначається на концентраціях компонентів гідрокарбонатної буферної системи. Зміна параметрів гідрокарбонатної буферної системи досить точно характеризує стан дихальних або метаболічних порушень, тобто кислотно-основний стан організму.

### Фосфатна буферна система

Величина  $\text{pK}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$  в умовах плазми крові (при  $37^\circ\text{C}$ ) дорівнює 6,8, тому рівняння Гендерсона-Гассельбаха приймає такий вигляд:

$$\text{pH} = 6,8 + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

З цього рівняння можна розрахувати співвідношення концентрацій  $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$  у плазмі крові (при  $\text{pH} = 7,4$ ):

$$\lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,4 - 6,8 = 0,6;$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 3,98$$

Отже, відношення  $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$  у плазмі крові (при  $\text{pH} = 7,4$ ) дорівнює

майже 4:1 і не змінюється, бо надлишкова кількість будь-якого з компонентів виділяється із сечею. Фосфатна буферна система крові характеризується меншою буферною ємністю, ніж гідрокарбонатна буферна система, через малу концентрацію компонентів у крові.

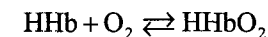
### Білкові буферні системи

Велику роль у забезпеченні буферної ємності крові відіграють білкові буферні системи. Це — гемоглобінова буферна система (гемоглобіновий буфер), оксигемоглобіновий буфер. У меншій мірі буферну ємність крові забезпечують білки плазми.

Здатність білкових буферних систем протидіяти зміні рН базуються на амфотерних властивостях білків і оборотності процесу окиснення гемоглобіну. Молекули білків містять залишки амінокислот, які містять карбоксильні групи ( $-\text{COOH}$ ) та аміногрупи ( $-\text{NH}_2$ ). Карбоксильні групи мають слабкі кислотні властивості, а групи  $-\text{NH}_2$  проявляють слабкоосновні властивості. Тому білки протидіють як зниженню, так і підвищенню величини рН середовища.

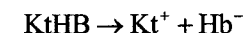
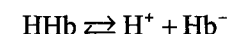
Гемоглобінова буферна система є основною буферною системою еритроцитів і має велику буферну ємність.

Гемоглобіновий буфер складається з двох форм гемоглобіну — відновленого (ННб-гемоглобіну) і окисленого (ННб $\text{O}_2$  — оксигемоглобіну). Гемоглобін ННб, приєднуючи кисень, перетворює в оксигемоглобін ННб $\text{O}_2$ :

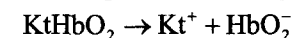
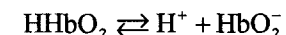


Гемоглобін й оксигемоглобін взаємозалежні й існують як єдина система. Лише умовно гемоглобіновий буфер поділяють на дві буферні системи:

а) буферна система, утворена гемоглобіном:



б) буферна система, утворена оксигемоглобіном:





Рівняння Гендерсона-Гассельбаха для цих двох систем можна записати в такий спосіб:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{Hнб}} + \lg \frac{[\text{Hб}^-]}{[\text{Hнб}]} = 8,2 + \lg \frac{[\text{Hб}^-]}{[\text{Hнб}]};$$

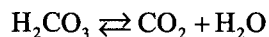
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HнбO}_2} + \lg \frac{[\text{HбO}_2^-]}{[\text{HнбO}_2]} = 6,95 + \lg \frac{[\text{HбO}_2^-]}{[\text{HнбO}_2]}$$

Гемоглобін є більш слабкою кислотою ( $\text{pK}_{\text{Hнб}} = 8,2$ ,  $\text{K}_{\text{Hнб}} = 6,3 \cdot 10^{-9}$ ), ніж оксигемоглобін ( $\text{pK}_{\text{HнбO}_2} = 6,95$ ,  $\text{K}_{\text{HнбO}_2} = 1,12 \cdot 10^{-7}$ ). Звідси випливає, що іони  $\text{Hб}^-$ , які є аніонами більш слабкої кислоти, здатні активніше зв'язувати протони, ніж іони  $\text{HбO}_2^-$ .

Слід пам'ятати, що у відповідь на будь-яку зміну pH реагують відразу всі буфери, а не один, причому, це відбувається шляхом зміни співвідношення компонентів кожної з буферних систем.

Зрозуміло, що в процесі життєдіяльності організму компоненти буферних систем витрачаються. Тому необхідно поновлювати кількості компонентів буферних систем. Поповнення складу буферних систем відбувається за участю легень, нирок та інших органів і тканин.

У легенях утворення оксигемоглобіну призводить до звільнення іонів  $\text{H}^+$  з гемоглобіну. Іони  $\text{H}^+$  сполучаються з гідрокарбонат-іонами, утворюючи вугільну кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , яка в легенях розпадається на  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ :



Видалення  $\text{CO}_2$  в атмосферу зміщує рівновагу цієї реакції у бік подальшого розпаду вугільної кислоти. У результаті цих процесів відбувається витрата гідрокарбонат-іонів, яка компенсується ресинтезом у нирках. Дія нирок полягає у видаленні з організму іонів  $\text{H}^+$  і насиченні плазми крові гідрокарбонат-іонами.

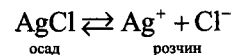
Дисбаланс між утворенням і (або) видаленням іонів  $\text{H}^+$ , коли наведені механізми стабілізації їх концентрації не справляються з навантаженням, може призвести до зниження або підвищення pH. При зниженні pH патологічний стан називається **ацидозом**. У другому випадку (при підвищенні pH) — **алкалозом**. Для корекції кислотно-основної рівноваги при ацидозах вводять внутрішньовенно розчин гідрокарбонату натрію з  $\omega(\text{NaHCO}_3) = 4\%$ . Корекція кислотно-лужної рівноваги при алкалозах більш складна. Одним із тимчасових засобів корекції алкалозів

є внутрішньовенне введення розчину аскорбінової кислоти з масовою часткою 5%.

Отже, кислотно-основний стан крові — невід'ємна складова частина гомеостазу внутрішнього середовища організму, що забезпечує оптимальні умови правильного перебігу обмінних процесів організму.

#### 4.10. Реакції осадження та розчинення

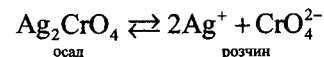
Вода є настільки ефективним розчинником, що практично всі речовини здатні до розчинення у воді. Припустимо, що яка-небудь малорозчинна сіль, наприклад  $\text{AgCl}$ , знаходиться в контакт з водою. Іони  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , з яких побудовані кристали цієї солі, притягуються полярними молекулами води, відриваються від поверхні кристалів, гідратуються й у вигляді гідратованих іонів переходять у розчин. Але поряд з цим процесом розчинення відбувається і протилежний йому процес осадження іонів  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cl}^-$  з розчину. Гідратовані іони у своєму хаотичному русі зустрічаються з кристалами  $\text{AgCl}$  і притягуються до протилежно заряджених іонів кристалічної ґратки, у деяких випадках дегідратуються, а дегідратовані іони знову осаджуються на поверхні кристалів. Перебіг розглянутих взаємно протилежних процесів, призводить, як і завжди, до стану динамічної рівноваги, при якому в одиницю часу з поверхні твердої фази в розчин надходить стільки іонів  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , скільки їх осаджується з розчину. При досягненні цієї рівноваги утворюється насичений розчин. Отже, **насиченим називається розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою**. Константа такої рівноваги, згідно із законом діючих мас, дорівнює добутку концентрацій іонів у насиченому розчині. Ця величина, що є постійною за даної температури, називається **добутком розчинності та позначається ДР**. Так, для насиченого розчину  $\text{AgCl}$ , що знаходиться в рівновазі з осадом:



вираз для добутку розчинності має такий вигляд:

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-],$$

а для насиченого розчину  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :



$$DP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

Для знаходження добутку розчинності малорозчинного електроліту визначають тим або іншим способом його розчинність при даній температурі. Знаючи розчинність, легко обчислити і величину добутку розчинності, як показують наступні приклади.

**Приклад 1.** Обчислимо  $DP(\text{AgCl})$ , знаючи, що насичений розчин  $\text{AgCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  містить  $1,86 \cdot 10^{-3}$  г солі в 1 л. Знаходимо насамперед молярну концентрацію  $\text{AgCl}$  у насиченому розчині. З огляду на те, що молярна маса  $\text{AgCl}$  дорівнює 143,3 г/моль, одержимо:

$$c(\text{AgCl}) = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{143,3 \text{ г/моль}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

З кожного моля  $\text{AgCl}$  при розчиненні утворюється 1 моль іонів  $\text{Ag}^+$  та 1 моль іонів  $\text{Cl}^-$ . Отже, у насиченому розчині молярні концентрації іонів  $\text{Ag}^+$  та іонів  $\text{Cl}^-$  будуть такі ж, як і молярна концентрація  $\text{AgCl}$ :

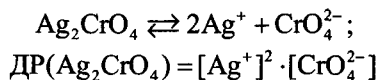
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = c(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\begin{aligned} \text{Тоді: } DP(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = \\ &= 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{л}^2. \end{aligned}$$

**Приклад 2.** Знайдемо добуток розчинності  $DP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ , якщо насичений при  $25^\circ\text{C}$  розчин містить в 1 л  $2,2 \cdot 10^{-2}$  г цієї солі. Спочатку розрахуємо молярну концентрацію  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  у насиченому розчині ( $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,8$  г/моль):

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{2,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}}{331,8 \text{ г/моль}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Запишемо рівняння дисоціації солі  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  та формулу для добутку розчинності:



Виходячи з того, що кожний моль  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  дає при розчиненні 1 моль іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  і 2 моля іонів  $\text{Ag}^+$ , маємо:

$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &= c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \\ [\text{Ag}^+] &= 2 \cdot c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Розраховуємо добуток розчинності:

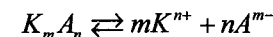
$$DP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})^2 \cdot (6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}) = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^3/\text{л}^3$$

Треба звернути увагу на ту обставину, що, хоча розчинність  $\text{AgCl}$  ( $1,3 \cdot 10^{-5}$ ) менша за розчинність  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $6,5 \cdot 10^{-5}$ ), добуток розчинності  $\text{AgCl}$  ( $1,78 \cdot 10^{-10}$ ) більший, ніж добуток розчинності  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $1,1 \cdot 10^{-12}$ ). Це пояснюється тим, що при обчисленні  $DP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  доводиться малу величину — концентрацію іонів  $\text{Ag}^+$  ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ ) зводити в квадрат, чого не роблять при обчисленні  $DP(\text{AgCl})$ .

Звідси випливає, що порівняння розчинності різних сполук за величинами їхніх добутків розчинності можна проводити тільки тоді, коли ці сполуки мають однотипні формули, наприклад,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  або  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HgI}_2$  тощо.

Досить просто розв'язати й обернену задачу, а саме, за відомою величиною добутку розчинності обчислити розчинність електроліту.

Позначимо формулу малорозчинного електроліту як  $K_m A_n$ . Тоді рівняння дисоціації такого електроліту матиме такий вигляд:



Добуток розчинності дорівнюватиме:

$$DP(K_m A_n) = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Якщо позначити молярну концентрацію малорозчинного електроліту його насиченому розчині через  $c(K_m A_n)$ , то рівноважну молярну концентрацію катіонів  $K^{n+}$  можна розрахувати за такою формулою:

$$[K^{n+}] = m \cdot c(K_m A_n),$$

а рівноважну молярну концентрацію аніонів  $A^{m-}$  — за формулою:

$$[A^{m-}] = n \cdot c(K_m A_n)$$

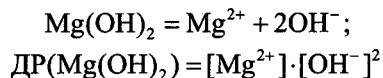
Якщо у формулу для добутку розчинності підставити одержані рівноважні молярні концентрації іонів, то одержимо формулу:

$$DP(K_m A_n) = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \{m \cdot c(K_m A_n)\}^m \cdot \{n \cdot c(K_m A_n)\}^n = m^m \cdot n^n \cdot \{c(K_m A_n)\}^{m+n}$$

Звідси  $c(K_m A_n)$ , або розчинність, дорівнює:

$$c(K_m A_n) = \sqrt[m+n]{\frac{DP}{m^m \cdot n^n}}$$

**Приклад 3.** Обчислимо розчинність  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при  $25^\circ\text{C}$ , якщо його добуток розчинності  $\text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup>. Запишемо рівняння дисоціації  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , а також формулу для добутку розчинності  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



Позначимо розчинність гідроксиду магнію (у молях на літр) через  $x$ . Ці  $x$  моль/л  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , перейшовши в розчин, створять у ньому наступні концентрації іонів:  $[\text{Mg}^{2+}] = x$  моль/л;  $[\text{OH}^-] = 2x$  моль/л, тоді:

$$\text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

З одержаного рівняння:  $4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}$  знаходимо  $x$ :

$$x = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Щоб перейти до масової концентрації, вираженої в г/л, значення молярної концентрації  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $5,31 \cdot 10^{-4}$  моль/л помножимо на молярну масу  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , рівну 58,31 г/моль:

$$\begin{aligned}\rho(\text{Mg}(\text{OH})_2) &= c(\text{Mg}(\text{OH})_2) \cdot M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \\ 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 58,31 \text{ г/моль} &= 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} = 0,031 \text{ г/л}\end{aligned}$$

### Умови утворення та розчинення осадів

Як було наведено вище, добуток розчинності є сталою величиною при постійній температурі. Відповідно до правила добутку розчинності в той момент, коли добуток концентрацій іонів (“іонний добуток”) малорозчинного електроліту досягає значення його добутку розчинності при даній температурі, розчин стає насиченим.

Якщо ж добуток молярних концентрацій іонів у розчині більший, ніж добуток розчинності, то такий розчин є пересиченим, і з нього виділиться частина розчиненої речовини у вигляді твердої фази (осаду). Позначивши добуток молярних концентрацій іонів у розчині через ДК, умову можливості утворення осаду можна записати у вигляді такої нерівності:

$$\text{ДК} > \text{ДР}$$

Якщо ж іонний добуток менший від добутку розчинності, розчин ненасичений. Дійсно, збільшення концентрації іонів електроліту викликає збільшення швидкості осадження іонів на поверхні твердої фази. Коли добуток молярних концентрацій іонів у розчині стає рівним добутку розчинності, швидкості обох процесів — розчинення й осадження — вирівнюються. Якщо ж добуток молярних концентрацій іонів у розчині збільшити настільки, що він перевищуватиме добуток розчинності, то швидкість осадження буде більшою, ніж швидкість розчинення, і з розчину виділиться осад. Так, наприклад, для  $\text{AgCl}$  можуть бути такі три випадки порівняння добутку молярних концентрацій іонів у розчині та добутку розчинності:

- у ненасиченому розчині:  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) < \text{ДР}(\text{AgCl})$ ;
- у насиченому розчині:  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = \text{ДР}(\text{AgCl})$ ;
- у пересиченому розчині:  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > \text{ДР}(\text{AgCl})$

Ненасичений розчин будь-якого електроліту можна зробити насиченим, додаючи до нього електроліт з одноіменними іонами. Наприклад, якщо до ненасиченого розчину  $\text{AgCl}$  додати розчин солі  $\text{KCl}$ .

Дійсно, якщо до ненасиченого розчину  $\text{AgCl}$  додавати потроху  $\text{KCl}$ , то добуток молярних концентрацій іонів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Cl}^-$ , що був спочатку меншим, ніж  $\text{ДР}(\text{AgCl})$ , поступово досягне  $\text{ДР}(\text{AgCl})$  і нарешті перевищить його. Розчин з ненасиченого перетвориться в насичений, а потім у пересичений.

Зі сказаного випливає, що *розчинність малорозчинних електролітів знижується при додаванні будь-яких електролітів з одноіменними іонами.*

На розчинність малорозчинних електролітів впливають не тільки солі з однойменними іонами, але і солі, що не мають таких іонів. При цьому розчинність підвищується. Описане явище називається “*сольовим ефектом*”. Наприклад, розчинність  $\text{PbSO}_4$  у присутності  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  чи інших солей підвищується тим сильніше, чим більша концентрація відповідної солі.

Оскільки у випадку додавання  $\text{KNO}_3$  або  $\text{NaNO}_3$  у насичений розчин не вводяться іони, які здатні сполучатися з іонами  $\text{Pb}^{2+}$  або  $\text{SO}_4^{2-}$ , підвищення розчинності  $\text{PbSO}_4$  не можна пояснити з позицій правила добутку розчинності. Явище зростання розчинності малорозчинних сполук у присутності сторонніх електролітів пояснюється тим, що зростає іонна сила. При збільшенні іонної сили зменшується коефіцієнт активності, а також активність (активна концентрація) іонів малорозчинного електролі-

ту Тому для підтримання постійності добутку активних концентрацій іонів відбувається підвищення розчинності малорозчинного електроліту.

Причиною підвищення розчинності  $\text{PbSO}_4$  є те, що при додаванні  $\text{KNO}_3$  або  $\text{NaNO}_3$  іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  обмежують рух іонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тому іони  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  рідше зіштовхуються з поверхнею кристалів  $\text{PbSO}_4$ . У результаті цього зменшується швидкість процесу їхнього осадження, в той час, як швидкість процесу переходу іонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  у розчин залишається такою, як і раніше. Це призводить до зростання у розчині концентрації іонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ . Згодом рівновага встановлюється при новій, більшій концентрації іонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  у розчині.

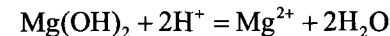
Оскільки коефіцієнти активності іонів зменшуються і тоді, коли в розчин вводяться електроліти з однойменними іонами, сольовий ефект проявляється й у цьому випадку. Проте сольовий ефект збільшення розчинності перекривається більш інтенсивним зменшенням розчинності важко розчинної солі під впливом однойменних іонів. Тому при якісному розгляді впливу на розчинність однойменних іонів сольовий ефект можна не брати до уваги.

Добуток розчинності використовується не тільки для вирішення різних питань, пов'язаних з осадженням іонів у вигляді малорозчинних сполук, але і для розв'язання протилежного завдання: пошуку умов, необхідних для переведення малорозчинних осадів у розчин.

Припустимо, потрібно розчинити осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Розчин, що знаходиться у контакті з цим осадом, є насиченим відносно  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Це означає, що добуток рівноважних молярних концентрацій іонів  $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$  дорівнює  $\text{DP}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ , тобто  $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 6 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup> (при 25°C).

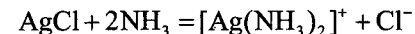
Якщо до цього розчину поступово додавати невелику кількість будь-якої кислоти, то іони гідрогену кислоти зв'язують наявні в розчині гідроксид-іони в неіонізовані молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , і в результаті добуток молярних концентрацій іонів у розчині ДК( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) стає меншим ДК( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Розчин стає ненасиченим по відношенню гідроксиду магнію. Осад розчиняється, тобто в розчин надходять іони  $\text{Mg}^{2+}$ , а іони  $\text{OH}^-$  сполучаються з іонами  $\text{H}^+$  кислоти, утворюючи молекули води. Розчинення осаду  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  продовжується доти, доки добуток рівноважних молярних концентрацій іонів ДК( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) знову не досягне величини ДК( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), що відповідає встановленню нової рівноваги. Якщо додавання кислоти продовжувати, то рівновага буде увесь час порушуватися і все нові і нові кількості осаду будуть переходити в розчин. Зрештою весь осад розчи-

ниться. Реакція, що відбувається при дії кислот на  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , може бути представлена наступним іонним рівнянням:

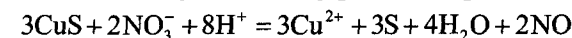


Отже, для того, щоб розчинити будь-який осад, потрібно зв'язувати один із іонів, що переходить з осаду в розчин, діючи таким реагентом, який утворює з цим іоном малодисоційовану сполуку або газоподібну речовину.

Зв'язування іонів може відбуватися також у результаті утворення досить міцних комплексних іонів. Наприклад,  $\text{AgCl}$  не розчиняється у кислотах, але дуже легко розчиняється у водному розчині аміаку, тому що іони  $\text{Ag}^+$  сполучаються з молекулами  $\text{NH}_3$  з утворенням комплексних іонів  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Зниження концентрації  $\text{Ag}^+$  викликає зміщення рівноваги у бік розчинення осаду:

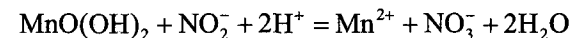
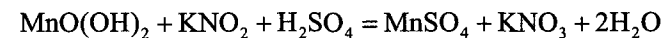


Розчинення осадів може відбуватися також у результаті окисно-відновних процесів. Так, сульфідів  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , що не розчинні в  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , легко розчиняються при нагріванні в концентрованій  $\text{HNO}_3$ . Розчинення  $\text{CuS}$  відображається такими рівняннями:



Азотна кислота окиснює у розчині іони  $\text{S}^{2-}$ , що знаходяться у рівновазі з осадом  $\text{CuS}$ . Внаслідок цього концентрація іонів  $\text{S}^{2-}$  у розчині зменшується, рівновага зміщується у бік розчинення осаду  $\text{CuS}$ .

Іноді для розчинення осаду необхідно відновити елемент, що входить до складу осаду. Наприклад, осад сполуки мангану(IV)  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  не розчиняється в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Якщо ж до осаду  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  додати розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а також  $\text{KNO}_2$  або  $\text{NaNO}_2$ , то  $\text{Mn}(\text{IV})$  буде відновлюватися до  $\text{Mn}(\text{II})$ , сполуки якого добре розчиняються у сульфатній кислоті:



#### Напрямок реакцій обміну

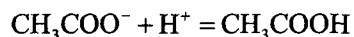
Одним з найважливіших факторів, що визначають напрямок реакцій обміну, є розчинність речовин, що утворюються. Дійсно, якщо добуток

розчинності будь-якої з речовин, що утворюється, досить малій, то реакція піде у бік практично повного осадження. Якщо в розчині може утворитися не одна, а кілька різних малорозчинних речовин, то зазвичай в першу чергу осаджується найменш розчинна з них, а потім і решта в порядку зростання розчинності.

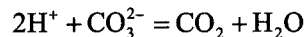
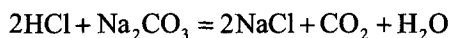
Іншим фактором, що визначає напрямок реакції обміну, є утворення мало іонізованих сполук. До подібного типу реакцій відноситься реакція нейтралізації, сутність якої зводиться до сполучення іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ :



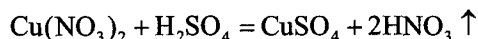
Наслідком утворення малоіонізованих речовин є також процеси витіснення слабких кислот з їхніх солей сильними кислотами або слабких основ — сильними основами. Так, якщо на розчин ацетату натрію  $\text{CH}_3\text{COONa}$  подіяти розчином  $\text{HCl}$ , то більша частина іонів  $\text{H}^+$  соляної кислоти буде зв'язана іонами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  у неіонізовані молекули слабкої оцтової кислоти:



Іноді здатність сильних кислот взаємодіяти із солями слабких кислот використовується при нейтралізації кислих розчинів, наприклад, застосовують карбонати —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  тощо, взаємодія яких з  $\text{H}^+$  супроводжується утворенням нестійкої кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , яка розпадається на  $\text{CO}_2$  і воду:



Зниження в розчині концентрації тих або інших іонів, необхідне для проходження реакцій обміну, може також відбуватися внаслідок утворення летких речовин, наприклад, при тривалому нагріванні. Наприклад, при кип'ятінні розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  виділяється  $\text{HNO}_3$ , що видаляється з розчину у вигляді парів:



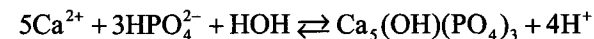
Очевидно, що для одержання цим способом будь-якої кислоти з її солі, потрібно діяти на сіль кислотою менш легкою, ніж одержувана.

Отже, необхідною умовою перебігу реакцій обміну в розчинах електrolітів є видалення з розчину яких-небудь іонів у результаті утворення малорозчинних, малоіонізованих або речовин, що легко випаровуються.

### Роль гетерогенної рівноваги за участю солей у загальному гомеостазі організму

В організмі людини найважливіші гетерогенні процеси за участю неорганічних іонів пов'язані в першу чергу з утворенням і розчиненням солей, що входять до складу кісткової тканини.

Її основний компонент — гідроксиапатит, гідроксофосфат кальцію  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . Його утворення можна виразити загальною схемою:



Це іонне рівняння показує, що в кислому середовищі рівноважний процес зміщується у бік руйнування гідроксофосфату кальцію.

У формуванні кісткової тканини бере участь плазма крові. У плазмі містяться необхідні для цього катіони кальцію, а також дигідрофосфат-іони та гідрофосфат-іони. Крім цього, у плазмі знаходяться буферні системи, що забезпечують відповідне значення рН. Концентрація катіонів кальцію в плазмі становить  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, однак лише частина цих іонів, а саме  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, знаходиться в незв'язаному стані. Концентрація гідрофосфат-іонів у плазмі становить  $2,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Добуток концентрацій іонів кальцію та гідрофосфат-іонів у плазмі:

$$\text{ДК} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,9 \cdot 10^{-4} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2 / \text{л}^2$$

Порівняння з  $\text{ДР}(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2 / \text{л}^2$  дозволяє зробити висновок, що цих концентрацій досить для утворення осаду  $\text{CaHPO}_4$ . Проте розчин лише трохи пересичений, тому в плазмі не відбувається кристалізація гідрофосфату кальцію. Щодо клітин кісткової тканини (остеобластів), що омиваються кров'ю, то в них міститься більша кількість дигідрофосфат-іонів і гідрофосфат-іонів, які утворюються в результаті ферментативного гідролізу біомолекул — складних ефірів фосфорної кислоти. Це створює умови для ще більшого пересичення розчину фосфатами кальцію, що сприяє перетворенню гідрофосфату кальцію в гідроксиапатит. Цьому ж сприяє і слабколужне середовище плазми. Встановлюється динамічна рівновага, стан якої визначається сукупністю трьох складових:

- концентрацією фосфат-іонів;
- концентрацією катіонів кальцію;
- кислотністю середовища.

У результаті таких рівноважних процесів щоденно обмінюється 700—800 мг кальцію в складі кісткової тканини.

При збільшенні концентрації вільних іонів кальцію та гідрофосфат-іонів у плазмі відбувається відкладання гідроксиапатиту в кістковій тканині. З іншого боку, зниження концентрації цих іонів призводить до розчинення кісткової тканини. Таке явище спостерігається у вагітних, якщо їжа не містить достатніх кількостей кальцію і фосфору, тоді гідроксиапатит кісткової тканини матері витрачається на формування скелета плоду.

Розчинення кісткової тканини спостерігалось у космонавтів під час тривалого перебування у космосі через порушення діяльності ферментів, що регулюють кальцієвий обмін в організмі.

Підвищення кислотності середовища також призводить до розчинення гідроксиапатиту. Особливо наочний вплив кислотності середовища — це руйнування від карієсу зубної тканини, мінеральну основу якої також складає гідроксиапатит. Анаеробні мікроорганізми порожнини рота утворюють органічні кислоти, які сприяють розчиненню гідроксиапатиту у складі зубів.

Разом з гідроксиапатитом у кістковій тканині можуть осаджуватися й інші іони. У першу чергу це відноситься до фторид-аніонів. Заміна гідроксильної групи на фтор у гідроксиапатиті призводить до утворення ще менш розчинного і більш механічно міцного фторапатиту  $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ .

Заміщати кальцій у складі кісткової тканини можуть катіони інших металів другої групи Періодичної системи: магнію, берилію і стронцію. Якщо наявність магнію в малих кількостях у кістках є нормальним явищем, то поява берилію і стронцію дуже шкідлива для організму людини і тварин. Іони стронцію, заміщуючи іони кальцію в кістках, погіршують їх механічну міцність (стронцієвий рахіт). Особливо небезпечний радіоактивний ізотоп стронцій-90, який при входженні до складу кісткової тканини опромінює кістковий мозок і порушує кровотворні процеси, а також сприяє виникненню ракових захворювань. Навіть невелика кількість берилію в складі кісток призводить до важкого захворювання, що називається бериліоз.

У деяких органах людини можуть відкладатися й інші малорозчинні сполуки. Так, карбонат кальцію, відкладаючись на стінках кровоносних судин, викликає захворювання, що має назву кальциноз.

Нирковокам'яна хвороба полягає в утворенні каменів — відкладень солей різного складу:

- уратів кальцію — солей сечової кислоти (проміжна речовина азотного обміну),
- фосфатів кальцію,
- оксалату кальцію.

Відкладенню цих солей сприяє збільшення рН, тобто лужне середовище сечі.

Печінково-кам'яна хвороба пов'язана з утворенням карбонату кальцію, а також білірубінату кальцію.

Хімічні прийоми лікування цих патологічних станів засновані на дії препаратів, що розчиняють камені, для чого крім хіміотерапії вдаються до спеціальних дієт і мінеральних вод.

Окремо слід сказати про малу розчинність сульфідів ряду катіонів *d*-елементів (ртуть, кадмій, талій тощо), а також катіонів плюмбуму(II) й арсену(III). Білки та ферменти, що містять сульфгідрильні групи (залишок сірководню), по цій же причині міцно зв'язуються з такими катіонами. У результаті має місце денатурація білків і втрата ферментами їхньої активності. Виходячи з загальних міркувань, найпростішою протиотрутою при надходженні іонів важких металів до організму мають бути препарати, що утворюють з такими катіонами практично нерозчинні сполуки, які не можуть всмоктуватися у шлунку, та кишках. Крім того, при цьому знижуються концентрації токсичних катіонів. Велику групу протиотрут складають органічні речовини, що містять сульфгідрильні групи.

Отже, процеси гетерогенних рівноваг поряд з іншими видами рівноважних процесів у живому організмі вносять істотний вклад у загальний гомеостаз організму.

### Завдання для самостійного контролю

1. Як розуміти терміни розчинена речовина, розчинник? Чи завжди для розчинів, що містять воду, її слід визначати як розчинник?
2. Які процеси відбуваються при розчиненні? Виділити серед них фізичні та хімічні явища. Навести приклади.
3. Зіставити поняття: насичений розчин та концентрований розчин. Чи може насичений розчин бути розведеним, а ненасичений — концентрованим? Відповідь пояснити, навести приклади.
4. Розчинність газів у воді при підвищенні температури:
  - а) зменшується;
  - б) не змінюється;
  - в) збільшується;
  - г) спочатку збільшується, а потім зменшується;
  - д) спочатку зменшується, а потім збільшується.
5. Де буде більшою за однакових умов (температурі і тиску) концентрація кисню:
  - а) у річковій воді,
  - б) у морській воді?
6. Що буде краще поглинати кисень при однакових температурі і тиску:
  - а) дистильована вода;
  - б) морська вода;
  - в) венозна кров?
7. Знайти масу хлориду натрію для приготування 100 г ізотонічного розчину ( $\omega(\text{NaCl}) = 0,9\%$ ), який використовують для внутрішньовенного введення.

- а) 1,8 г;  
б) 18 г;  
в) 0,36 г;  
г) 9 г;  
д) 0,9 г.
8. Для приготування 50 г гіпертонічного розчину хлориду натрію з масовою часткою NaCl 10% необхідно взяти:  
а) 0,5 г NaCl;  
б) 1 г NaCl;  
в) 25 г NaCl;  
г) 50 г NaCl;  
д) 5 г NaCl.
9. Для приготування 1 л розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/л ( $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ ) необхідно взяти:  
а) 19,8 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
б) 9,8 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
в) 29,8 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
г) 19,6 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
д) 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
10. У пивоварній та виноробній промисловості використовують фтороводневу (плавикову) кислоту (HF) для знищення бактерій молочнокислого, оцтовокислого та інших небажаних видів бродіння. При додаванні до 100 л бродильної рідини 30 г розчину фтороводневої кислоти з  $\omega(\text{HF}) = 30\%$  ці бактерії гинуть, а бактерії спиртового бродіння зберігаються. Яка масова концентрація HF у бродильній рідині:  
а) 0,09 г/л;  
б) 9 г/л;  
в) 0,3 г/л;  
г) 0,9 г/л;  
д) 0,6 г/л.
11. Скільки грамів гідроксиду натрію міститься в 40 мл розчину з масовою часткою NaOH 32%. Густина розчину  $1,25 \text{ г/см}^3$ ?
12. Обчислити для розчину хлориду алюмінію з масовою часткою солі 16% та густиною  $1,15 \text{ г/см}^3$  молярну концентрацію  $c(\text{AlCl}_3)$  та молярну концентрацію еквівалента  $c\left(\frac{1}{3} \text{AlCl}_3\right)$ .
13. У 800 мл розчину міститься 1,58 г перманганату калію. Визначити масову концентрацію, молярну концентрації та молярну концентрацію еквівалента перманганату калію  $c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$ .
14. Скільки грамів хлориду натрію треба розчинити у 500 г розчину з масовою часткою NaCl 5%, щоб утворився розчин з масовою часткою NaCl 10%?

15. До 200 мл концентрованої соляної кислоти (масова частка HCl 36%, густина розчину  $1,18 \text{ г/см}^3$ ) долили 1 л води. Обчислити масову концентрацію хлороводню в одержаному розчині.
16. Який об'єм води слід долити до 100 мл розчину соляної кислоти з масовою часткою HCl 20% та густиною  $1,14 \text{ г/см}^3$ , щоб приготувати розчин з масовою часткою HCl 5%?
17. Який об'єм газоподібного хлороводню (виміряний за нормальних умов) слід розчинити у 240 мл води, щоб приготувати розчин соляної кислоти з масовою часткою 25%?
18. Скільки грамів розчину фруктози з масовою часткою речовини 40% та води слід узяти для приготування 500 г розчину з масовою часткою фруктози 30%?
19. Змішали 300 г розчину нітрату амонію з масовою часткою  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  20% та 500 г розчину з масовою часткою  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  40%. Чому дорівнює масова частка  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в одержаному розчині?
20. Є розчини з  $\text{pH} = 10$  та  $\text{pH} = 6$ . В якому з них молярна концентрація іонів  $\text{H}^+$  більша, у скільки разів?
21. Обчислити співвідношення кількості іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  в розчині з  $\text{pH} = 5$ .
22. Яка концентрація іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  в розчині,  $\text{pH}$  якого дорівнює:  
а) 3,0; б) 5,5; в) 9,2?
23. Обчислити масу гідроксиду натрію, необхідну для приготування 500 мл розчину з  $\text{pH} = 12$ . Дисоціацію основи вважати повною.
24. Водневий показник артеріальної крові 7,40, а венозної крові 7,36. Визначити молярні концентрації іонів водню в артеріальній та венозній крові.
25. Чи можна розчин хлороводневої кислоти з  $\text{pH} = 4$  розбавити водою так, щоб концентрація іонів  $\text{H}^+$  становила  $10^{-8}$  моль/л? Відповідь обґрунтувати.
26. Обчислити масу гідроксиду натрію, що міститься у 5 л розчину з  $\text{pH} = 11$ , вважаючи дисоціацію основи повною.
27. Обчислити  $\text{pH}$  розчину гідроксиду барію з масовою часткою  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,171%, вважаючи дисоціацію сполуки повною. Густина розчину  $1 \text{ г/см}^3$ .
28. До 1 л чистої води додали 1 краплю (0,02 мл) концентрованої азотної кислоти з масовою часткою  $\text{HNO}_3$  63% та густиною  $1,39 \text{ г/см}^3$ . Визначити  $\text{pH}$  одержаного розчину, вважаючи, що кислота продисоціювала повністю.
29. Як залежить ступінь електролітичної дисоціації слабкого електроліту:  
а) від природи електроліту,  
б) від природи розчинника,  
в) від концентрації електроліту,  
г) від температури?
30. Як зміниться ступінь дисоціації оцтової кислоти у водному розчині для таких випадків:  
а) якщо додати сильну кислоту до її водного розчину;  
б) якщо додати ацетат натрію до водного розчину оцтової кислоти;  
в) якщо розбавити розчин оцтової кислоти;  
г) якщо нагріти розчин оцтової кислоти?

31. Чи зміниться константа дисоціації оцтової кислоти при додаванні до розчину:  
 а) сірчаної кислоти;  
 б) оцтової кислоти;  
 в) ацетату натрію;  
 г) гідроксиду натрію;  
 д) води?
32. Ступінь дисоціації оцтової кислоти у розчині з  $\text{pH} = 3,52$  становить 6%. Визначити молярну концентрацію оцтової кислоти у розчині.
33. Які солі: сульфат алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , сульфід калію  $\text{K}_2\text{S}$ , нітрат свинцю  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , йодид натрію  $\text{NaI}$ , хлорид амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , перхлорат натрію  $\text{NaClO}_4$  зазнають гідролізу. Скласти іонні та молекулярні рівняння першої стадії гідролізу враховуючи, що всі продукти цих реакцій є розчинними у воді сполуками.
34. Водний розчин якої з солей: хлорид калію, ацетату амонію, карбонату натрію має найбільше значення  $\text{pH}$ ? Написати іонні рівняння гідролізу.
35. Чи можуть розчини солей, утворених сильними основами та сильними кислотами, мати:  
 а) кислу реакцію середовища;  
 б) лужну реакцію середовища?  
 Якщо таке явище можливе, то дати пояснення та навести приклади.
36. Обчислити об'єми розчинів оцтової кислоти з  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2$  моль/л і ацетату натрію з  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,2$  моль/л, які необхідно змішати, щоб приготувати 500 мл буферного розчину з  $\text{pH} = 4,76$ .  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
37. Обчислити об'єми розчинів  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$  моль/л для приготування 400 мл амонійного буфера з  $\text{pH} = 9,26$ .  $K_a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
38. Обчислити  $\text{pH}$  буферного розчину, виготовленого змішуванням 400 мл розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$  моль/л та 250 мл розчину  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  з  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,2$  моль/л.  $K_a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
39. Які буферні системи крові підтримують водневий показник крові в межах 7,36—7,40?
40. Обчислити  $\text{pH}$  буферної суміші, виготовленої із 100 мл розчину  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  з  $c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,05$  моль/л і 50 мл розчину  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  з  $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,1$  моль/л.  $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$  моль/л.
41. До 10 мл крові додали 1,4 мл розчину  $\text{NaOH}$  з  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/л, при цьому водневий показник ( $\text{pH}$ ) змінився від 7,36 до 9,36. Визначити буферну ємність крові за лугом.
42. До 10 мл крові додали 3,6 мл розчину  $\text{HCl}$  з  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л, при цьому водневий показник ( $\text{pH}$ ) змінився від 7,36 до 6,64. Визначити буферну ємність крові за кислотою.
43. Як можна пояснити той факт, що температура замерзання розчину нижча за температуру замерзання чистого розчинника; а температура кипіння розчину вища за температуру кипіння чистого розчинника?
44. У 200 г води розчинили 18 г дисахариду  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Обчислити температуру замерзання цього розчину.  $T_z(\text{води}) = 273,15 \text{ K}$ .  $K_K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{K} / \text{моль}$ .
45. Скільки грамів глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  треба розчинити у 200 г води, щоб одержаний розчин:  
 а) закипів при  $t^\circ = 101^\circ \text{C}$ ;  $T_k(\text{води}) = 100^\circ \text{C}$   
 б) почав замерзати при  $t^\circ = -1^\circ \text{C}$ ?  $T_z(\text{води}) = 0^\circ \text{C}$ .  $K_K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{K} / \text{моль}$ .  
 $K_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{K} / \text{моль}$ .
46. Визначте осмотичний тиск розчину, що містить у 200 мл 0,1 моль глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при  $20^\circ \text{C}$ .  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{K}$ .
47. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину при  $25^\circ \text{C}$  в 1 л якого міститься 18,4 г гліцерину  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ?  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{K}$ .
48. Осмотичний тиск розчину глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при  $0^\circ \text{C}$  дорівнює 454 кПа. Обчислити молярну концентрацію  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  у розчині.  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{K}$ .
49. Визначити при  $7^\circ \text{C}$  осмотичний тиск водного розчину ацетону  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  з масовою часткою ацетону 5%. Густина розчину  $0,97 \text{ г} / \text{см}^3$ .
50. Осмотичний тиск розчину неелектроліту при  $0^\circ \text{C}$  становить 80 кПа. Чому дорівнює осмотичний тиск цього розчину при  $27^\circ \text{C}$ ?
51. Із 342 г дисахариду  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  та води приготовлено 22,4 л розчину. Обчислити осмотичний тиск розчину при  $0^\circ \text{C}$ .
52. Визначити молярну масу неелектроліту, якщо в 2 л розчину міститься 24,4 г речовини. Цей розчин при  $0^\circ \text{C}$  має осмотичний тиск 131,7 кПа.
53. Розчини формальдегіду  $\text{CH}_2\text{O}$  та глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  мають однакові масові концентрації (у грамах розчиненої речовини на літр розчину) і знаходяться при однаковій температурі. Чи однакові осмотичні тиски цих розчинів?
54. Визначити молярну масу неелектроліту за такими даними: у 142 мл бензолу (густина бензолу  $0,88 \text{ г} / \text{см}^3$ ) розчинено 8 г неелектроліту,  $\Delta T_x = 1,285 \text{ K}$ . Ебуліоскопічна константа бензолу дорівнює  $2,57 \text{ кг} \cdot \text{K} / \text{моль}$ .
55. Що таке ізотонічний коефіцієнт? Який фізичний зміст цієї величини?
56. Розчин хлориду кальцію з молярною концентрацією  $c(\text{CaCl}_2) = 0,04$  моль/л при  $300 \text{ K}$  має осмотичний тиск  $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Визначити ізотонічний коефіцієнт хлориду кальцію у цьому розчині.
57. Чи однакові молярні концентрації хлориду натрію і хлориду кальцію в ізотонічних розчинах?
58. Чи буде спостерігатися осмос, якщо привести в контакт через напівпроникну перегородку ізотонічні розчини глюкози і хлориду натрію?
59. Гемоліз чи плазмоліз буде спостерігатися, якщо еритроцити помістити в розчин глюкози з молярною концентрацією  $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,1$  моль/л при температурі  $310 \text{ K}$ ?  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{K}$ ?
60. Обчислити осмотичний тиск фізіологічного розчину, в якому  $\omega(\text{NaCl}) = 0,09\%$ . Густина розчину  $1 \text{ г} / \text{см}^3$ .  $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г} / \text{моль}$ ;  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{K}$ ;  $i = 1,9$ .



61. Що таке добуток розчинності ДР? Запишіть його математичний вираз для хромату аргентуму  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , гідроксиду магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , фосфату барію  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .
62. Чи зміниться величина добутку розчинності важко розчинної солі у таких випадках:  
а) якщо змінити температуру;  
б) якщо додати сухої речовини в її насичений розчин?
63. Молярна концентрація карбонату барію в насиченому розчині дорівнює  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Визначити ДР( $\text{BaCO}_3$ ).
64. У пробірці при кімнатній температурі змішали 3 мл розчину нітрату плюмбуму(II)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  з молярною концентрацією еквівалента  $c(\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,2$  моль/л та 7 мл розчину хлориду натрію з  $c(\text{NaCl}) = 0,01$  моль/л.  
ДР( $\text{PbCl}_2$ ) =  $1,7 \cdot 10^{-5}$  моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup>.  
Чи утвориться осад? Відповідь обґрунтувати відповідними розрахунками.
65. Яка з приведених солей найбільш розчинна у воді, якщо:  
ДР( $\text{BaCO}_3$ ) =  $5,1 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>;  
ДР( $\text{CaCO}_3$ ) =  $4,8 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>;  
ДР( $\text{BaSO}_4$ ) =  $1,1 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>?
66. Назвати фактори, що зумовлюють можливість перебігу реакцій обміну між електролітами. Відповідь пояснити, навівши приклади.

*Справа не в тому, щоб знати багато, а в тому, щоб знати з усього того, що можна знати, найпотрібніше.*

*Л. Толстой.*

## Розділ 5. Електродні процеси та їх значення для фізіології та медицини

- 5.1. Електродні потенціали
  - 5.2. Класифікація електродів
  - 5.3. Дифузійні та мембранні потенціали
  - 5.4. Біоелектричні потенціали
  - 5.5. Окисно-відновні реакції
- Завдання для самостійного контролю*

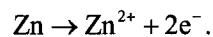
### **Після вивчення розділу ви зможете:**

- 1) трактувати поняття “електрод”, “електродні потенціали”, “гальванічний елемент”;
- 2) навести формули Нернста, Петерса та з'ясувати, які величини зв'язані в них між собою;
- 3) класифікувати електроди, вибрати ті з них, за допомогою яких можна визначити рН розчину, окисно-відновний потенціал системи;
- 4) зрозуміти сутність дифузійних та мембранних потенціалів, умови їх виникнення;
- 5) пояснити, які процеси лежать в основі виникнення біопотенціалів, та різницю між потенціалом спокою та потенціалом дії;
- 6) скласти рівняння окисно-відновних реакцій методом електронного балансу та методом напівреакцій;
- 7) класифікувати окисно-відновні реакції та розраховувати молярну масу еквівалента окисника і відновника; передбачати напрямок окисно-відновного процесу.

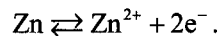
### **5.1. Електродні потенціали**

Якщо пластинку будь-якого металу, наприклад, цинку занурити у воду, то іони цинку, що утворюють кристалічну решітку металу, під дією полярних молекул води гідратуються, зв'язок їх з решіткою послаблюється.

ся, і деяка їх кількість, відриваючись від металу, перейде у воду, а на металі залишиться еквівалентна кількість електронів:



Між катіонами металу, що перейшли у воду, негативно зарядженою пластинкою виникає електростатичне притягання, яке зумовлює зворотний процес — перехід іонів металу на пластинку; в системі встановлюється динамічна рівновага:



Іони цинку переходять із пластинки в розчин і осідають із розчину на пластинці з однаковою швидкістю. На межі між металом і розчином утворюється подвійний електричний шар і виникає стрибок потенціалу. Чим міцніше кристалічна решітка металу, тим сутужніше іону металу перейти у розчин. Чим більша величина теплоти гідратації, тим легше іонам металу перейти у розчин. Отже, при зіткненні металу з водою його іони перебувають під дією двох конкуруючих сил.

Якщо рідина — вода, то для всіх металів картина в якісному відношенні буде однозначною: метал заряджається негативно, шар рідини, що прилягає до нього, — позитивно. Інша картина спостерігається у випадку, якщо металеву пластинку занурити не в чисту воду, а в розчин солі цього металу. Якщо метал активний, то в розчині своєї солі його поверхня заряджається негативно, і величина цього негативного заряду буде тим менша, чим більша концентрація його іонів у розчині. Якщо метал неактивний, то буде переважати процес осадження іонів з розчину, і пластинка такого металу набуває позитивного заряду.

Отже, при зануренні металевої пластинки у розчин власної солі на місці зіткнення металу з розчином виникає стрибок потенціалу, величина й знак якого залежать від хімічної природи металу та від активності його іонів у розчині (рис.5.1).

**Провідник (метал), занурений у розчин електроліту, називається електродом.**

Схематично електрод записують так:  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}|\text{Ag}^{+}$ .

**Різниця потенціалів (стрибок потенціалу), що виникає на межі поділу електрод — розчин, називається електродним потенціалом.**

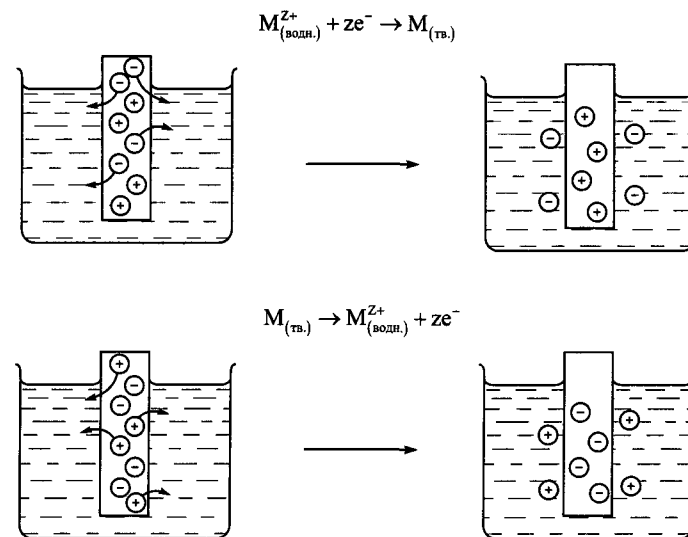


Рис. 5.1. Виникнення електродних потенціалів

Величину електродного потенціалу можна розрахувати за **рівнянням Нернста**:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(x)$$

де:  $R$  — газова стала, 8,31 Дж/моль·К;  $T$  — температура, К;  $F$  — число Фарадея, 96500 Кл/моль;  $n$  — число електронів, які віддає атом металу;  $a(x)$  — активність іонів металу в розчині;  $E_0$  — нормальний (стандартний) потенціал електрода; при  $a(x) = 1$  моль/л,  $E_0 = E$ .

Для  $T = 298$  К:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg a(x)$$

Натепер наука ще не має у своєму розпорядженні методів, які дозволяють вимірювати абсолютне значення електродних потенціалів, можна виміряти тільки різницю потенціалів. Для цього потрібно якийсь потенціал умовно прийняти рівним нулю. Таким потенціалом є нормальний (стандартний) потенціал водневого електрода. **Нормальний водневий електрод** являє собою платинову пластинку, покриту платиновою черню, занурену в розчин кислоти, активність іонів  $\text{H}^{+}$  у якому дорівнює 1 моль/л. Через розчин пропускають ретельно очищений водень під тиском 101325 Па

(1 ат.). Поверхня платини покривається шаром газоподібного водню. На межі газоподібний водень — іони гідрогену проходить реакція:



Такі електроди називають газовими.

Формула водневого електрода:  $(\text{Pt}) \text{1/2 H}_2 | \text{H}^+$ .

Якщо  $E_0$  будь-якого металу більший за  $E_0$  — водневого електрода, то його вважають позитивним, якщо менший — негативним.

Якщо всі метали розташувати в ряд по зростанню  $E_0$ , то вийде **ряд напруг** (М.М. Бекетов):

K	Ca	Al	Zn	Fe	1/2 H <sub>2</sub>	Cu	Ag	2Hg	Au
-2,92	-2,84	-1,66	-0,76	-0,44	0	0,34	0,80	0,85	+1,5
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Au <sup>3+</sup>

У якості стандартного електрода сьогодні користуються не нормальним водневим, а іншими, більш простими у виготовленні. Для виміру електродних потенціалів збирають гальванічний елемент — прилад, у якому енергія хімічної реакції безпосередньо перетворюється в електричну енергію. Він складається із двох електродів.

Електрод, потенціал якого визначають, називають **електродом визначення**. Інший електрод з відомим значенням електродного потенціалу називають **електродом порівняння**. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента дорівнює максимальній різниці електродних потенціалів. При розрахунках ЕРС від потенціалу позитивного електроду віднімають потенціал негативного, тому що ЕРС є величиною позитивною:

$$\text{ЕРС} = E_2 - E_1$$

Значення нормальних (стандартних) потенціалів одержують за умови, що електрод визначення занурений у розчин своєї солі з активністю іонів металу 1 моль/л, а вимірювання проходять при 298 К.

## 5.2. Класифікація електродів

Всі електроди ділять на 4 типи:

1. Електроди першого роду, оборотні відносно катіону чи аніону;
2. Електроди другого роду, оборотні відносно катіону та відносно аніону.

3. Іонообмінні електроди.

4. Окисно-відновні електроди.

**Електроди першого роду.** Прикладом електроду першого роду, оборотного відносно катіону, може бути будь-який метал у розчині своєї солі:  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ , а також газові електроди:  $1/2 \text{H}_2 | \text{H}^+$ ,  $1/2 \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ .

Їх потенціал дорівнює:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{кат.}),$$

або:

$$E = E_0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{ан.}),$$

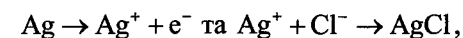
де:  $a$  (кат.) і  $a$  (ан.) — активності катіону та аніону, моль/л, відповідно.

Електроди першого роду використовують як електроди визначення. Визначаючи потенціал такого електрода, можна розрахувати активність його іонів у розчині. Наприклад, вимірюючи концентрацію іонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , користуються водневим, срібним та мідним електродом.

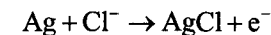
**Електроди другого роду.** Це метал, покритий шаром своєї важкорозчинної солі, який знаходиться у насиченому розчині цієї солі в присутності електроліту з одноіменним аніоном. Наприклад, хлорсрібний електрод:



Це срібний дріт, покритий хлоридом срібла і занурений у розчин хлориду калію. Під час його роботи відбуваються реакції:



або:



Потенціал виникає на межі  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ . Потенціал хлорсрібного електроду має знак “+” по відношенню до нормального водневого.

$$E_{\text{xc}} = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{Ag}^+)$$

У насиченому розчині  $\text{AgCl}$  у присутності  $\text{KCl}_{\text{нас}}$   $a(\text{Ag}^+)$  визначається добутком розчинності  $\text{AgCl}$ .  $\text{ДР}_{\text{AgCl}}$ :

$$ДР_{AgCl} = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-),$$

звідки:

$$a(Ag^+) = \frac{ДР_{AgCl}}{a(Cl^-)}$$

Тоді:

$$E_{xc} = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{ДР_{AgCl}}{a(Cl^-)}$$

Хлорсрібний електрод використовують як електрод порівняння.

До електродів другого роду відносять також каломельний електрод  $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ . Його донедавна також використовували як електрод порівняння.

**Іонообмінні електроди.** Іонообмінний електрод складається з іоніту у розчині. Потенціал на межі поділу фаз виникає за рахунок іонообмінних процесів між іонітом і розчином. При сталій рівновазі обмінного процесу поверхня іоніту та розчин здобувають електричні заряди протилежного знаку, на межі поділу іоніт — розчин виникає стрибок потенціалу. Найважливішим представником іонообмінних електродів є скляний електрод. Натепер він є найпоширенішим електродом визначення рН розчинів.

**Скляний електрод** являє собою скляну трубку з кулькою на кінці. Усередину трубки наливають розчин  $HCl$  з певною  $c(H^+)$  і занурюють у нього допоміжний хлорсрібний електрод. Для виміру рН розчину кульку скляного електрода занурюють у досліджуваний розчин. Наявні в склі іони  $H^+$  та іони лужних металів будуть обмінюватися в розчині з іонами гідрогену до встановлення рівноваги. На межі поділу скло — розчин на зовнішній і на внутрішній поверхнях кульки виникає стрибок потенціалу, негативний на склі і позитивний у розчині. Величина цього потенціалу визначається активністю іонів гідрогену, тобто він може бути використаний замість водневого електроду для визначення рН розчинів:

$$E_{ск} = E^0 - 0,059pH$$

Скляний електрод має ряд переваг перед водневим. Потенціал скляного електрода встановлюється миттєво, на показання електрода не впливає присутність окисників, відновників та інших речовин. За допомогою скляного електрода можна вимірювати рН від 0 до 12 (водневим — від 2 до 9). Недолік скляного електрода — це його крихкість і високий

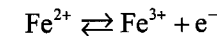
опір. Тому скляні електроди виготовляють зі спеціальних стекол з підвищеною електричною провідністю, а вимірювання проводять за допомогою підсилювачів.

У сильно лужних розчинах скляний електрод поводить себе як натрієвий або калієвий, тому що обмін іонів натрію або калію в склі на іони  $H^+$  у розчині переважає над обміном іонів  $H^+$ . Таким чином, скляний електрод може проявляти водневу і металеву функції.

До іонообмінних електродів належать і **іонселективні електроди**, за допомогою яких визначається вміст у розчині таких іонів, як  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Ag^+$ ,  $Cl^-$  тощо.

В останні роки з'явилися модифіковані іонселективні електроди: ферментні, бактеріальні та імуноелектроди, які **називають біологічними сенсорами** і за допомогою яких визначають концентрацію органічних речовин.

**Окисно-відновні електроди.** Окисно-відновним електродом називають електрод із інертного металу — платини, іридію —, занурений у розчин, що містить окиснену і відновлену форми речовини. Під час роботи цього електрода реакції окиснення або відновлення перебігають у розчині без участі речовини електрода. Електрод служить лише провідником електронів, їхнім резервуаром, джерелом або приймачем електронів. Продукти окиснення та відновлення не виділяються на електроді, а залишаються у розчині. Наприклад, якщо занурити платинову пластинку у розчин, що містить іони  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ , то в цьому розчині можливий процес:



Іони  $Fe^{3+}$  можуть окиснювати різні речовини, віднімаючи від них електрони. Якщо таких речовин у розчині немає, то окиснення не відбувається, але тенденція віднімати електрони у  $Fe^{3+}$  залишається. Платина в цьому випадку служить резервуаром вільних електронів. Віднімаючи від платини електрони,  $Fe^{3+}$  переходить у  $Fe^{2+}$ , електрод заряджається позитивно, а поблизу його поверхні у розчині з'являється надлишковий аніон (іони  $Fe^{3+}$  зв'язують три іони  $Cl^-$ , а  $Fe^{2+}$ , що утворився, — тільки два).

Наступному іону  $Fe^{3+}$  сутужніше відняти електрон у платини, тому що вона має позитивний заряд. У підсумку встановлюється рівновага. Стрибок потенціалу, що виникає, характеризує окисну здатність розчину. Величина окисно-відновного потенціалу, визначається за рівнянням Нернста-Петерса, яке частіше називають рівнянням Петерса:

$$E_{o/v} = E_{o/v}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(\text{окисн.})}{a(\text{відн.})},$$

де:  $a(\text{окисн.})$  та  $a(\text{відн.})$  — активності окисненої та відновленої форм;  $E_{\text{о/в}}^0$  — нормальний (стандартний) окисно-відновний потенціал,  $E_{\text{о/в}}^0 = E_{\text{о/в}}$ , якщо  $a(\text{окисн.}) = a(\text{відн.})$ .  $E_{\text{о/в}}$  залежить від співвідношення  $\frac{a(\text{окисн.})}{a(\text{відн.})}$ . Зростання  $\frac{a(\text{окисн.})}{a(\text{відн.})}$  збільшує потенціал, підсилює окисню дію; зменшення цього співвідношення знижує  $E_{\text{о/в}}$ , підсилює відновну дію.

Величина  $E_{\text{о/в}}$  служить мірою окисної або відновної здатності системи: чим більший  $E_{\text{о/в}}$ , тим сильніші її окисні властивості і навпаки. Величина  $E_{\text{о/в}}$  дозволяє робити висновок про напрямок реакції — окисником буде виступати та система  $E_{\text{о/в}}$  якої більша при контакті двох систем.

У таблиці 5.1 наведені значення стандартних (нормальних) електродних потенціалів  $E_{298}^0$  по відношенню до нормального (водневого) електроду для деяких “напівреакцій”:

Таблиця 5.1

Схеми основних напівреакцій і величини стандартних окисно-відновних потенціалів

Напівреакція			$E^0, \text{В}$
Окиснена форма	$n_e$	Відновлена форма	
1	2	3	4
$\text{F}_2^0$	$2e^-$	$2\text{F}^-$	2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$2e^-$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$5e^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+$	$2e^-$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$	$10e^-$	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	$6e^-$	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{Cl}_2^0$	$2e^-$	$2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$6e^-$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,35
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	$10e^-$	$\text{N}_2^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{O}_2^0 + 4\text{H}^+$	$4e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$2e^-$	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$6e^-$	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,09
$\text{Br}_2^0$	$2e^-$	$2\text{Br}^-$	1,07
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$3e^-$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2e^-$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89

Закінчення таблиці 5.1

1	2	3	4
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$e^-$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
$\text{Fe}^{3+}$	$e^-$	$\text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+$	$4e^-$	$\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
$\text{O}_2^0 + 2\text{H}^+$	$2e^-$	$\text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$3e^-$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
$\text{MnO}_4^-$	$e^-$	$\text{MnO}_4^{2-}$	0,54
$\text{I}_2^0$	$2e^-$	$2\text{I}^-$	0,54
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}^+$	$4e^-$	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$6e^-$	$\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6e^-$	$\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$2e^-$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,22
$\text{Sn}^{4+}$	$2e^-$	$\text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Cu}^{2+}$	$2e^-$	$\text{Cu}^+$	0,15
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$2e^-$	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{H}_2\text{O}_2$	$2e^-$	$2\text{OH}^-$	-0,28
$\text{Cr}^{3+}$	$e^-$	$\text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{S}^0$	$2e^-$	$\text{S}^{2-}$	-0,45
$\text{AsO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2e^-$	$\text{AsO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,67
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2e^-$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-1,37
$\text{H}_2^0$	$2e^-$	$2\text{H}^-$	-2,25

### 5.3. Дифузійні та мембранні потенціали

На межі між неоднаковими розчинами (різної природи або різних концентрацій) виникають стрибки потенціалу внаслідок різної швидкості дифузії катіона й аніона. Більш швидкі іони виявляються попереду менш рухливих. Утворюються наче дві хвилі різнозаряджених іонів. У результаті менш концентрований розчин здобуває потенціал зі знаком заряду “швидких” іонів, а більш концентрований — потенціал зі знаком заряду “повільних” іонів. На межі розділу розчинів виникає **дифузійний потенціал**, усереднюючий швидкості руху іонів, що відновлює електронейтральність розчину.

**Стрибок потенціалу на межі між неоднаковими за складом або за концентрацією розчинами називається дифузійним потенціалом.**

Наприклад, при контактї розчинів з різною концентрацією HCl [ $c_2(\text{HCl}) > c_1(\text{HCl})$ ] відбувається дифузія іонів. Швидкість іонів  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і  $\text{Cl}^-$  неоднакова. У  $\text{H}^+$  вона вища і іонів  $\text{H}^+$  проходить через межу контакту більше, ніж іонів  $\text{Cl}^-$ . Тому утворюється фронт іонів  $\text{H}^+$ , за яким рухається фронт іонів  $\text{Cl}^-$ , тобто виникає подвійний електричний шар іонів.

Дифузійні потенціали можуть виникати і у біологічних об'єктах наприклад, при ушкодженні оболонок клітин. При цьому порушується вибірковість їхньої проникності, і електроліти починають дифундувати в клітину або з неї, залежно від різниці концентрацій. В результаті дифузії електролітів виникає потенціал ушкодження, який може досягати 30—40 мілівольт. Причому ушкоджена тканина заряджається негативно стосовно неушкодженої.

Дифузійний потенціал може сильно зрости, якщо розчини різних концентрацій розділити спеціальною мембраною, проникною тільки для іонів якогось одного знаку. **Мембранні потенціали** досить стійкі і можуть без зміни зберігатися довгий час. У тканинах рослинних і тваринних організмів є мембранні та дифузійні потенціали, зумовлені хімічною і морфологічною неоднорідністю внутрішньоклітинного вмісту. Різні причини, що змінюють властивості мікроструктур клітин, призводять до появи різних біопотенціалів і біострумів. Роль цих біострумів ще до кінця не вивчена, але наявні експериментальні дані свідчать про їх важливе значення в процесах саморегуляції живого організму.

#### 5.4. Біоелектричні потенціали

Всі реакції, що відбуваються у живому організмі, супроводжуються електрохімічними явищами, які можна розділити на дві групи: а) процеси, що супроводжуються переносом іонів без зміни їх заряду та утворенням трьох типів **біоелектричних потенціалів: дифузійних, мембранних та фазових**; б) процеси зумовлені міжмолекулярним переносом електронів, виникненням **окисно-відновних потенціалів** та утворенням енергії, необхідної для життєдіяльності організму.

Ці процеси відбуваються в органах, тканинах, клітинах. Клітина є гетерогенною багатофазною системою. Якщо в одній із фаз більш розчинними є катіони, а в іншій — аніони, то на межі фаз виникає подвійний електричний шар, який зумовлює появу **фазового потенціалу**. Клітина є комплексом біологічних мембран захисного та метаболічного призначення, які обмежують поверхню клітини та її ядра. Хімічний склад рідин поза клітиною та всередині клітини неоднаковий.

Біологічна мембрана складається з подвійного ліпідного шару, полярні групи якого повернені назовні. Мембрани просягнені каналами, які здійснюють селективне транспортування іонів. При цьому в клітині та навколо неї створюються певні запаси енергії, що характеризуються біоелектричними потенціалами.

**Біоелектропотенціали є показниками біологічної активності і визначаються різницею електричних потенціалів між двома точками живої тканини (клітини).**

Розрізняють два типи біоелектропотенціалів — **потенціал спокою (ПС) та потенціал дії (ПД)**. Їх вимірюють за допомогою спеціальних мікроелектродів: один скляний мікроелектрод вводять в цитоплазму, інший — в міжклітинну рідину. Величина потенціалу спокою для рідин клітини складає від 50 до 100 мВ. ПС виникає в результаті різних концентрацій іонів  $\text{K}^+$  та  $\text{Na}^+$  в середині та поза клітиною. Супутніми аніонами цих катіонів є, в основному, аніони органічних кислот. В середині клітин концентрація іонів  $\text{K}^+$  майже в 50 разів більша, ніж в міжклітинній рідині. Для іонів  $\text{Na}^+$  співвідношення зворотнє. Для зовнішньої мембрани клітини проникність іонів  $\text{Na}^+$  в 100 разів менша, ніж іонів  $\text{K}^+$ . Іони  $\text{K}^+$  проходять через мембрану та заряджають її зовнішню поверхню позитивно, аніони, що залишились, заряджають внутрішню поверхню клітинної мембрани негативно. ПС підтримується натрій-калієвим насосом, який відкачує з клітини надлишок іонів  $\text{Na}^+$  та накачує всередину необхідну кількість іонів  $\text{K}^+$ . Перекачування іонів супроти градієнту концентрації відбувається за рахунок енергії АТФ під дією фермента АТФази, молекули якої входять до складу мембрани.

Величина потенціалу спокою визначається за рівнянням Нернста:

$$E_{nc} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{K}^+]_e}{[\text{K}^+]_i},$$

де:  $[\text{K}^+]_e$  та  $[\text{K}^+]_i$  — концентрації іонів  $\text{K}^+$  в середині та ззовні клітини.

Незважаючи на те, що в стані спокою мембрани клітин вдвічі більш проникні для іонів  $\text{Cl}^-$ , ніж  $\text{K}^+$ , хлорид-іони відіграють другорядну роль в генерації ПС. На відміну від іонів  $\text{K}^+$  та  $\text{Na}^+$  іони  $\text{Cl}^-$  не накачуються через мембрану супроти градієнта концентрацій. Крім того, негативно заряджена внутрішня поверхня стінки клітини відштовхує аніони, це зумовлює незначну концентрацію іонів  $\text{Cl}^-$  в середині клітини. Таким чином, мембранний потенціал майже повністю визначається кількістю іонів  $\text{K}^+$ .

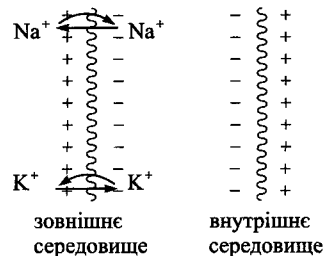


Рис. 5.2. Схема утворення мембранного потенціалу.

Прямі стрілки позначають активний транспорт іонів, вигнуті — звичайну дифузію

При подразнюванні клітини виникає потенціал дії (ПД). Збуджена ділянка клітини стає електронегативною по відношенню до інших її частин. Спочатку зростає проникність мембрани для іонів  $\text{Na}^+$ , і вони прямують в середину клітини. Потім виникає потік іонів  $\text{K}^+$  в міжклітинну рідину. Цей процес є короткотерміновим (0,001—0,002 с) і зумовлює перезарядку мембранного потенціалу. ПД поступово змінюється ПС. Компенсуючий перенос іонів  $\text{K}^+$  в середину клітини зумовлює витіснення  $\text{Na}^+$  з її структур у міжклітинну рідину. Відбувається відновлення початкового розподілу іонів за рахунок енергії метаболічних процесів.

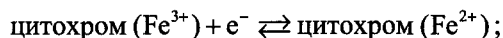
Величина потенціалу дії визначається за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{ПД}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Na}^+]_e}{[\text{Na}^+]_i}$$

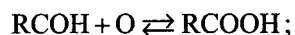
Цікаво, що кожному биттю серця передують генерація значного потенціалу дії. Цей потенціал дії створює струм, який можна зареєструвати за допомогою електродів, розташованих на грудній клітці. Після підсилення сигнали реєструються самописцем чи осцилографом. Одержаний запис, що зветься *електрокардіограмою* (ЕКГ), має велике значення для діагностики захворювань серця.

Окисно-відновні процеси, що відбуваються в організмі, можна поділити на три типи:

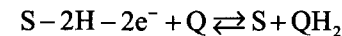
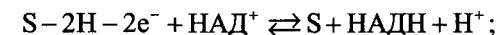
1) безпосередній перенос електронів без участі атомів кисню та гідрогену, наприклад, перенос електрона в цитохромах:



2) окисний, зумовлений участю атомів кисню та ферментів оксидаз, наприклад, окиснення альдегідної групи субстрату в кислоту:



3)  $\text{H}^+$ -залежний, який відбувається у присутності ферментів дегідрогеназ (E) та коферментів (Co), які утворюють активований комплекс фермент — кофермент — субстрат (E — Co — S). Кофермент віднімає від субстрата електрони та катіони  $\text{H}^+$ , тобто окиснює його. В якості коферментів виступають нікотинамід — аденін — нуклеотид ( $\text{НАД}^+$ ), флавін — аденін — динуклеотид (ФАД) та убіхінон або кофермент Q:



Місцем таких реакцій є мітохондрії, які мають дві мембрани — зовнішню та внутрішню. До складу внутрішньої мембрани входять ферментні агрегати, що утворюють систему клітинного дихального ланцюгу. Молекули ферментів розташовані в певному порядку, що забезпечує естафетну передачу електронів і катіонів від субстрату до молекул кисню, який доставляє до клітини гемоглобін. Кожен компонент біологічної окисно-відновної системи характеризується власним окисно-відновним потенціалом.

Величина окисно-відновного (редокс) потенціалу визначається за рівнянням Петерса:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]},$$

де:  $E$  — величина різниці потенціалів, що фіксується;

$E_0$  — стандартний окисно-відновний потенціал системи;

$n$  — число  $e^-$  що переходять під час реакції;

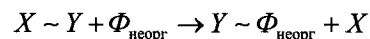
$[\text{Red}]$  — концентрація відновленої форми компонента;

$[\text{Ox}]$  — концентрація окисненої форми компонента дихального

ланцюга.

Весь шлях біологічного окиснення характеризується зміною потенціалу від  $-0,324$  В до  $+0,82$  В. Потенціал змінюється поступово. При переході електронів від одного переносчика до іншого така зміна окисно-відновного потенціалу у вигляді невеликих перепадів і виділення вільної енергії невеликими порціями зумовлює більш ефективне застосування енергії. Дихальний ланцюг ділиться на три ланки, в яких виділяється енергія, достатня для утворення первинних макроергічних продуктів; відбувається супряження процесів окиснення та фосфорилування, тобто утворення АТФ. На кожну пару електронів, що передаються дихальним ланцюгом, синтезуються три молекули АТФ. До 99% енергії організм одержує за рахунок окисно-відновних процесів.

Відповідно до хеміосмотичної теорії під час процесів клітинного дихання будь-якого субстрата з'являються електрони та протони. Протони залишаються на зовнішній поверхні мембрани мітохондрії, електрони переміщуються в середину до кінцевого акцептора — кисню. Зовнішня мембрана заряджається позитивно, внутрішня — негативно. Між ними виникає електричне поле, яке зумовлює утворення макроергічного посередника:  $X \sim Y$  ( $X$  — переносчик;  $Y$  — посередник; тільда  $\sim$  — макроергічний зв'язок). Макроергічна сполука  $X \sim Y$  взаємодіє з неорганічним фосфатом:



А потім активований фосфат у вигляді макроергічного зв'язку взаємодіє з АДФ:



Вивчення функціонування хімічних окисно-відновних електродів дає можливість глибше проникнути у механізм окисних процесів, що відбуваються в біологічних системах.

Так, вимірювання *компромісного потенціалу* тих чи інших тканин або органів дає уявлення про сумарну сукупність окисників та відновників. Величина цього потенціалу специфічна, наприклад компромісний потенціал шкіри здорової людини знаходиться в межах 220—280 мВ, а м'язової тканини — 170—220 мВ. Зокрема, при ішемічній хворобі, коли сумарна окисно-відновна рівновага в тканинах зміщена у бік зменшення вмісту окисників, величина цього потенціалу в м'язах зменшується до 160 мВ. Тобто, величина компромісного потенціалу є діагностичною ознакою.

### 5.5. Окисно-відновні реакції

Одним з найважливіших понять хімії є ступінь окиснення — умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були зміщені до більш електронегативного атома.

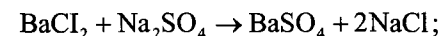
Всі реакції, в залежності від того, змінюється в них ступінь окиснення елементів чи ні, можна поділити на два типи.

Реакції, в яких ступені окиснення елементів не змінюються, називаються реакціями *невалентних перетворень* (валентностатичними).

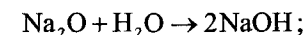
Реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів, називаються *окисно-відновними реакціями* (валентнодинамічними).

До реакцій *невалентних перетворень* належать реакції:

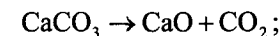
а) подвійного обміну



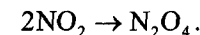
б) приєднання (за умови, що жодна з реагуючих речовин не є простую):



в) розкладу (за тієї ж умови, що (б)):

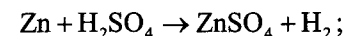


г) полімеризації:

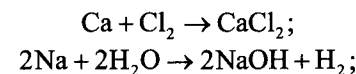


До *окисно-відновних реакцій* належать реакції:

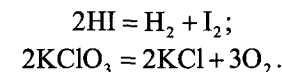
а) витіснення:



б) приєднання (за умови, що хоча б одна з реагуючих речовин є простую):



в) розкладу (умови ті ж, що в (б)):



Окисно-відновні реакції найбільш поширені і відіграють значну роль у живій та неживій природі. Вони є основою життєдіяльності: з ними пов'язані процеси дихання та обміну речовин у живих організмах, гниття та бродіння, а також фотосинтез. Завдяки окисно-відновним реакціям відбувається перетворення хімічної енергії в біохімічну.

Серед лікарських препаратів є окисники і відновники, наприклад:  $\text{H}_2\text{O}_2$  — окисник і відновник (залежно від партнера), аскорбінова кислота — відновник,  $\text{KMnO}_4$  — окисник.

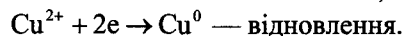
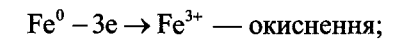
В основі проведення низки аналізів у медико-біологічних лабораторіях, таких як визначення вмісту цукру в крові, аскорбінової кислоти, окиснюваності води, перевірка якості дезінфікуючих засобів тощо, — лежать окисно-відновні реакції.

В 30-ті роки ХХ століття Л.В. Писаржевським була розроблена електронна теорія окисно-відновних реакцій. Її основні положення:



1. Окисно-відновними реакціями називають процеси, в яких електрони переходять від атома (іона) одного елемента до атома (іона) іншого елемента.

2. Процес віддачі атомом (іоном) електронів називається **окисненням**, а процес приєднання електронів — **відновленням**.



3. Речовина, що містить атом (іон) елемента, що віддав електрони, називається **відновником**. Відновники в процесі окиснення збільшують свій ступінь окиснення.

Речовина, що містить атом (іон) елемента, що приєднує електрони, називається **окисником**. Окисник у процесі відновлення зменшує свій ступінь окиснення. Так, в наведеному вище прикладі  $\text{Fe}^0$  — відновник,  $\text{Cu}^{2+}$  — окисник.

4. Процеси окиснення і відновлення відбуваються одночасно. Окиснення завжди супроводжується відновленням і навпаки.

#### Окисники та відновники.

*До окисників* належать речовини, що мають яскраво виражену здатність до приєднання електронів. Це:

1. Вільні галогени ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), кисень.

2. Азотна кислота  $\text{HNO}_3$  та оксиди нітрогену ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), концентрована сірчана кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Сполуки галогенів з позитивним ступенем окиснення ( $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ).

4. Сполуки деяких металів у вищому ступені окиснення ( $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Pb}^{+4}$  тощо).

5. Пероксиди водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), металів ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ) тощо.

*До відновників* належать речовини, здатні віддавати електрони. Це:

1. Метали у вільному стані, особливо лужні та лужноземельні.

2. Водень, карбон.

3. Сполуки неметалів у найнижчих ступенях окиснення: ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{I}^{-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ).

4. Сполуки деяких металів у нижчих ступенях окиснення: ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ).

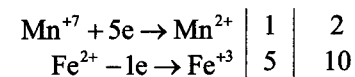
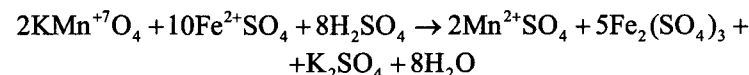
5. Гідриди металів ( $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ).

6. Пероксид водню.

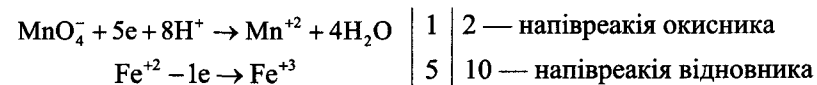
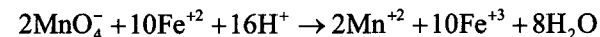
Окисно-відновні функції простих речовин залежать від положення елементів у періодичній системі. Здатність до віддачі або приєднання електронів у простих речовин можна оцінити за допомогою величин електронегативності. Елементи, що здатні приєднувати електрони, мають високу електронегативність. ( $E = 4,0$ ;  $3,5\dots$  за шкалою Полінга). Найактивніші окисники розміщені у правому верхньому куті періодичної системи. Це фтор, кисень, хлор, бром, сульфур. Найактивніші відновники мають невисоку електронегативність і розміщені у лівому нижньому куті періодичної системи. Це францій, рубідій, радій, кальцій, цезій, калій, барій. (Слід зазначити, що поділу елементів на метали і неметали відповідає значення електронегативності  $\approx 2$ ).

**Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.** При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій застосовують два методи: **метод електронного балансу** та **іонно-електронний метод** (метод напівреакцій). Обидва методи ґрунтуються на умові, що в окисно-відновних реакціях число електронів, які віддав відновник, має дорівнювати числу електронів, що прийняв окисник.

В методі електронного балансу спочатку записують у молекулярній формі реагуючі речовини і ступені окиснення елементів, які можуть їх змінювати. Далі визначають окисник і відновник, число електронів, що віддав відновник, і число електронів, які приєднав окисник. Для цього складають рівняння, керуючись правилом, що число електронів, які віддав відновник і прийняв окисник, однакове. Після цього розставляють коефіцієнти: спочатку біля окисника та відновника, а далі біля інших речовин, що беруть участь у реакції.



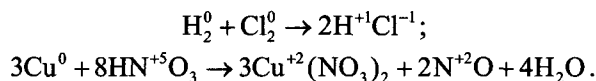
**Метод напівреакцій, або іонно-електронний метод** базується на складанні іонних рівнянь напівреакцій окиснення і відновлення з наступним підсумовуванням їх у загальне рівняння:



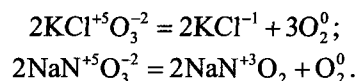
Метод електронного балансу порівняно з методом напівреакцій більш простий. Але переваги останнього в тому, що він має справу з реально існуючими іонами, а також враховує природу середовища.

**Типи окисно-відновних реакцій.** Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій: *міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції диспропорціювання* (реакції самоокиснення — самовідновлення).

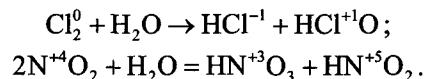
У міжмолекулярних окисно-відновних реакціях окисником і відновником є елементи різних молекул.



У реакціях внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення окисником і відновником є елементи однієї сполуки:

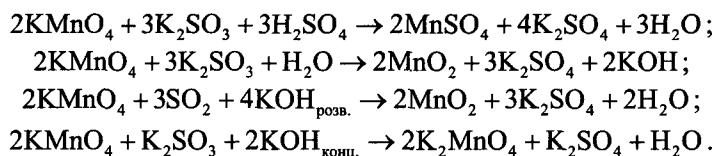
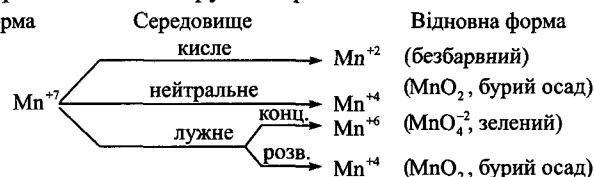


У реакціях диспропорціювання один і той же елемент виступає як окисник і як відновник, тобто відбувається диспропорціювання ступеня окиснення:



**Умови перебігу окисно-відновних реакцій.** Характер перебігу окисно-відновних реакцій у значній мірі залежить від умов (температура, концентрація, кислотність середовища тощо)

1. Вплив середовища ілюструється реакціями:

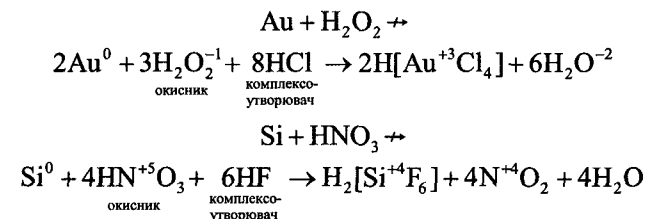


2. Вплив температури, наприклад:

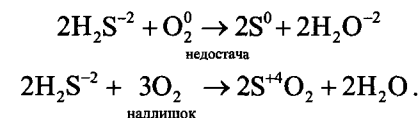


Реакція відбувається тільки при нагріванні. Температура, як правило, змінює швидкість процесу, але не впливає на його напрямок.

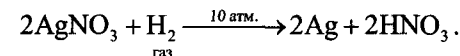
3. Присутність комплексоутворюючих іонів, наприклад:



4. Вплив концентрації окисника або відновника, наприклад:

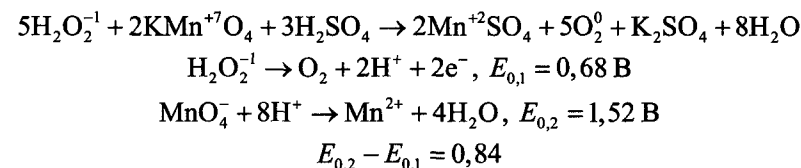


5. Вплив тиску (для газів), наприклад:



6. Вплив сили (характеру) партнера.

Якщо взаємодіє сильний окисник із сильним відновником, то процес відбувається майже до кінця, тому що продуктами, як правило, є сполуки із слабо вираженими окисно-відновними властивостями. Якщо різниця в окисно-відновних властивостях незначна, то процес є двостороннім. Напрямок процесу можна визначити, користуючись значеннями стандартних (нормальних) окисно-відновних потенціалів для “напівреакцій” (в розбавлених водних розчинах, при 298 К і 101325 Па) (табл.5.1). Реакція відбувається в тому напрямку, в якому різниця потенціалів “напівреакцій”  $E_{0,2} - E_{0,1} > 0$ . Наприклад:



**Визначення молярних мас еквівалентів окисника та відновника.** Важливою характеристикою окисника та відновника є його *молярна маса еквівалента*.

Молярна маса еквівалента окисника визначається як маса одного моля окисника, поділена на число електронів, що він приєднав в окисно-відновній реакції. Наприклад,  $M\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$  (в кислому середовищі). Молярна маса еквівалента відновника дорівнює масі одного моля відновника, поділеній на число електронів, які він віддав. Наприклад,  $M\left(\frac{1}{z}\text{K}_2\text{SO}_3\right) = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_3)}{2}$ .

Окисно-відновні процеси відіграють у живому організмі надзвичайно важливу роль: забезпечують його енергією, являються необхідним "будівельним матеріалом" — за їх допомогою організм синтезує життєво необхідні окиснені біомолекули, беруть участь у механізмі біорегуляції.

Токсичні речовини — як ті, що утворюються в результаті метаболізму, так і ті, що попали в організм ззовні, — руйнуються також за участю окисно-відновних процесів. В організмі існує окисно-відновний гомеостаз.

### Завдання для самостійного контролю

- Який знак заряду буде мати мідний електрод:
  - у гальванічному елементі зі срібним електродом;
  - у гальванічному елементі з цинковим електродом? $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}; E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}.$
- Які з перелічених нижче електродів можуть бути:
  - електродом визначення;
  - електродом порівняння?
 Мідний, хлорсрібний, скляний, нормальний водневий?
- Розрахувати нормальний електродний потенціал цинку при 298 К, якщо відомо, що його потенціал у розчині сульфату цинку з активністю іонів цинку 0,01 моль/л дорівнює  $-0,82 \text{ В}$ .
- Які електроди треба взяти, щоб створити гальванічний елемент для вимірювання рН?
- Розрахувати електродний потенціал цинку, зануреного в розчин з активністю іонів цинку 0,01 моль/л при 298 К, якщо нормальний електродний потенціал цинку дорівнює:  $-0,76 \text{ В}$ .
- Чи буде відбуватись реакція між  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{SnCl}_2$ , якщо  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$ ?
- Розрахувати потенціал платинового електрода, зануреного в розчин, що містить суміш хлоридів:  $\text{SnCl}_2$  та  $\text{SnCl}_4$  з активністю іонів  $\text{Sn}^{2+}$  0,01 моль/л, а іонів  $\text{Sn}^{4+}$  0,05 моль/л.  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$ .

- Розрахувати потенціал системи  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  при 298 К, якщо активність іонів  $\text{Fe}^{3+}$  дорівнює 0,1 моль/л, а іонів  $\text{Fe}^{2+}$  — 0,001 моль/л.  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$ .
- Для визначення рН крові склали гальванічний елемент із хлорсрібного та водневого електродів та виміряли ЕРС, яка склала 0,635 В при температурі 298 К. Потенціал хлорсрібного електрода дорівнює +0,201 В. Розрахувати рН крові.
- У розчин з рН = 7,6 занурили водневий та хлорсрібний електроди. Потенціал хлорсрібного електрода дорівнює +0,201 В. Розрахувати ЕРС цього гальванічного елемента при 298 К
- Методом електронного балансу підібрати коефіцієнти в схемах окисно-відновних реакцій:
 
$$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{CH}_2\text{O} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$
- Методом напівреакцій підібрати коефіцієнти в таких схемах:
 
$$\text{NaBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnO}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH};$$

$$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}.$$
 Розрахувати молярні маси еквівалентів окисників у цих реакціях.

*Кінець кінцем ми змушені визнати, що... в хімії рідко вдається досягнути досконалості. Наші наукові теорії зовсім не схожі на закони, які діють, немов стиснуті пружини, одразу ж і невблаганно. Наші теорії створюються повністю і поступово...*

*Г. Льюїс.*

*Той, хто навчався наукам і не застосовує їх, схожий на того, хто орав, але не сіє.*

*Сааді.*

## **Розділ 6. Фізико-хімія поверхневих явищ та їх роль у процесах, що відбуваються в організмі**

- 6.1. Поверхневий натяг рідин. Поверхнева активність
  - 6.2. Адсорбція на межі рідина — газ та рідина — рідина
  - 6.3. Орієнтація молекул поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі
  - 6.4. Рівняння адсорбції Ленгмюра
  - 6.5. Будова біологічних мембран
  - 6.6. Полімолекулярна адсорбція
  - 6.7. Адсорбція з розчинів на твердій поверхні
  - 6.8. Закономірності адсорбції розчинених речовин на твердій поверхні
  - 6.9. Основи адсорбційної терапії
  - 6.10. Адсорбція електролітів
    - 6.10.1. Вибіркова адсорбція
    - 6.10.2. Іонообмінна адсорбція
  - 6.11. Хроматографічні методи аналізу
    - 6.11.1. Принципи класифікації хроматографічних методів
    - 6.11.2. Застосування хроматографії в біології та медицині
- Завдання для самостійного контролю

### ***Після вивчення розділу ви зможете:***

- 1) *аналізувати будову поверхнево-активних речовин та відрізнити їх від поверхнево-неактивних і поверхнево-інактивних речовин;*
- 2) *пояснювати зв'язок між поверхневою активністю речовин та адсорбцією; аналізувати рівняння адсорбції Гіббса;*
- 3) *трактувати особливості будови поверхневого шару адсорбованих молекул ПАР, пояснювати правило Дюкло-Траубе;*
- 4) *трактувати принципи будови біологічних мембран;*

- 5) *аналізувати рівняння адсорбції Ленгмюра та межі його використання, вміти розраховувати довжину молекул ПАР та площу їх поперечного перерізу;*
- 6) *аналізувати рівняння Фрейндліха, вміти його використовувати для розрахунку адсорбції розчинених речовин на твердій поверхні; трактувати закономірності адсорбції речовин з розчинів на твердій поверхні;*
- 7) *розрізняти мономолекулярну та полімолекулярну адсорбцію; мати уявлення про теорію БЕТ;*
- 8) *пояснювати основи та різновиди методів адсорбційної терапії;*
- 9) *розрізняти вибіркочну та іонообмінну адсорбцію електролітів; інтерпретувати правило Панета-Фаянса;*
- 10) *пояснювати основи та класифікацію хроматографічних методів аналізу, їх використання в медико-біологічних дослідженнях.*

В кожній живій системі існує велика кількість меж поділу фаз, оскільки організм можна розглядати як сукупність систем з надзвичайно розвинутими поверхнями. Це шкіра, стінки кровоносних судин, оболонки органів, мембрани клітин, оболонки мікроорганізмів кишкової флори тощо. Більшість фізіологічних процесів, насамперед дихання, екскреція відбуваються на поверхні біомембран. Слід відзначити, що дія лікарських препаратів, дія токсичних речовин на організм теж відбуваються за участю межі поділу фаз.

### ***6.1. Поверхневий натяг рідин. Поверхнева активність***

Стан і властивості молекул рідини в поверхневому шарі, тобто шарі, що виникає на межі поділу фаз, суттєво відрізняється від стану та властивостей молекул тієї ж рідини в об'ємі. Рівнодіюча сил, що діють на молекулу в об'ємі, дорівнює нулю, оскільки сили її взаємодії з оточуючими молекулами рідини однакові і тому компенсуються. Що стосується молекул поверхневого шару, то сили їх взаємодії з молекулами рідини значно більші, ніж з молекулами газоподібної фази. Тому рівнодіюча сил притягання молекул в поверхневому шарі не дорівнює нулю, вона направлена в об'єм рідкої фази перпендикулярно до її поверхні. Отже, щоб вивести молекулу з об'єму на поверхню і таким чином збільшити поверхню, треба виконати роботу проти цієї сили. В результаті утворюється **поверхневий шар з надлишковою енергією — вільною поверхневою енергією Гіббса  $G_s$ .**

Поверхнева енергія Гіббса пропорційна площі міжфазової поверхні:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

Коефіцієнт пропорційності  $\sigma$  називається **поверхневим натягом**. Це є енергія Гіббса, що приходить на одиницю площі поверхні:

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

**Поверхневий натяг ( $\sigma$ ) чисельно дорівнює роботі, яку необхідно виконати, щоб утворити одиницю поверхні. Він вимірюється в  $\text{кДж/м}^2$  або  $\text{Н/м}$ .**

У відповідності з другим законом термодинаміки будь-яка система намагається самодовільно перейти до такого стану, де енергія Гіббса буде мінімальною. Зменшення поверхневої енергії Гіббса може відбуватися двома шляхами: **або за рахунок зменшення поверхні ( $S$ ), або за рахунок зменшення поверхневого натягу ( $\sigma$ )**. Перший шлях спостерігається у чистих рідинах, тобто однокомпонентних рідких систем. Оскільки поверхневий натяг у них при незмінній температурі є величиною сталою, то зменшення поверхневої енергії відбувається за рахунок зменшення поверхні, а саме будь-яка рідина, що повільно витікає, намагається прийняти форму краплі.

**Другий шлях** зменшення енергії Гіббса — за рахунок зменшення поверхневого натягу — може мати місце в розчинах, тобто в двокомпонентних системах.

При розчиненні в воді тих чи інших речовин відбувається зміна її поверхневого натягу. За характером впливу на поверхневий натяг речовини розподіляють на **три групи**. До першої групи належать ті з них, що зменшують поверхневий натяг води. Такі речовини називають **поверхнево-активними** (ПАР). До них відносяться карбонові кислоти, спирти, аміни. Речовини, які збільшують поверхневий натяг, називають **поверхнево-інактивними** (ПІР). До цього класу речовин, по відношенню до води, належать деякі сильні електроліти (неорганічні кислоти, основи, солі), а також сильнополярні органічні сполуки, такі як гліцерин тощо. Речовини, що не впливають на поверхневий натяг води, називають **поверхнево-неактивними** (ПНР). Так, додавання сахарози або деяких інших вуглеводів до води залишає її поверхневий натяг незмінним.

**Графічна залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненої речовини при сталій температурі називається ізотермою поверхневого натягу.**

Ізотерми поверхневого натягу для всіх трьох випадків зображені на рис. 6.1:

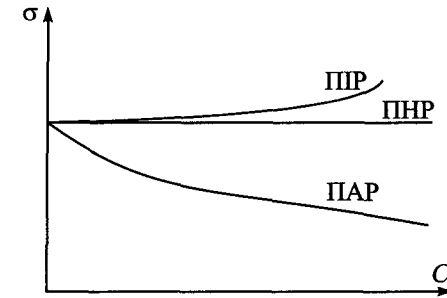


Рис. 6.1. Залежність поверхневого натягу від концентрації для ПАР, ПІР та ПНР

Мірою здатності розчинених речовин змінювати поверхневий натяг рідини є **поверхнева активність**, що кількісно характеризує зміну поверхневого натягу при зміні концентрації  $\left(-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}\right)$ . Для ПАР поверхнева активність  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0$ , для ПІР  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0$ , для ПНР  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = 0$ .

Поверхнева активність ПАР залежить від їх молекулярної маси. Згідно з **правилом Дюкло-Траубе**

**в гомологічному ряді карбонових кислот, спиртів, амінів при збільшенні довжини вуглеводного ланцюга на одну  $-\text{CH}_2-$  групу поверхнева активність речовин збільшується в 3—3,5 рази.**

Залежність поверхневого натягу від концентрації нижчих гомологів (до  $C_7 - C_8$ ) аліфатичних карбонових кислот, спиртів та ряду інших насичених сполук досить вдало описується емпіричним **рівнянням Б.І. Шишковського**:

$$\sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln(1 + A \cdot c),$$

де:  $\sigma_0$  — поверхневий натяг чистого розчинника;  
 $\sigma$  — поверхневий натяг розчину;  
 $B$  — константа для даного гомологічного ряду ПАР;  
 $A$  — величина, що характеризує зміну поверхневої активності в гомологічному ряді (за правилом Дюкло—Траубе);  
 $c$  — концентрація ПАР.

Рис. 6.2 ілюструє характер залежності поверхневого натягу від концентрації для гомологічного ряду карбонових кислот:

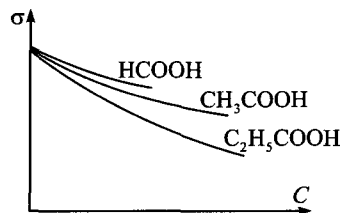


Рис. 6.2. Ізотерми поверхневого натягу карбонових кислот

## 6.2. Адсорбція на межі рідина — газ та рідина — рідина

При порівнянні будови молекули ПАР з будовою молекул ППР та ПНР звертає на себе увагу така особливість молекул ПАР як дифільність, зумовлена наявністю в цих молекулах як гідрофільної частини — здатної до гідратації полярної групи ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  тощо), так і гідрофобної частини — неполярного вуглеводневого ланцюга. Саме через це, потрапивши у воду, молекули ПАР виштовхуються в поверхневий шар, орієнтуючись своїми полярними групами до води, а неполярними вуглеводневими радикалами — в бік повітря, внаслідок чого і відбувається зменшення поверхневого натягу.

Варто зауважити, що більшість з речовин, які входять до складу живого організму, є поверхневоактивними. Саме тому такі речовини, як наприклад, жирні кислоти, стероїди, що знаходяться в біологічних рідинах, накопичуються біля стінок судин, клітинних мембран, що полегшує їх проникність крізь ці мембрани.

Як було вже зазначено, гідрофобна (ліпофільна) частина природних ПАР складається з вуглеводневого радикалу. Він може мати лінійну будову, при цьому кількість атомів карбону в ньому має бути не меншою, ніж дванадцять. З іншого боку, це може бути поліциклічний радикал стероїдного ряду. Останнє спостерігається у жовчних кислот, які внаслідок своєї високої поверхневої активності виступають як емульгатори жирів і таким чином сприяють засвоєнню жирів організмом.

Гідрофільна частина природних ПАР містить в собі полярний залишок кислоти (фосфатної, сульфатної, карбонатної). В білкових ПАР гідрофільну функцію виконує амонійний іон або сахаридний залишок.

В залежності від здатності до дисоціації ПАР можуть бути електролітами або неелектролітами. Перші з них називають іоногенними ПАР, другі — неіоногенними ПАР. В свою чергу серед іоногенних ПАР розрізняють катіонні, аніонні та амфотерні. Цікаво знати, що катіонні та аніонні ПАР застосовують в хірургії як антисептики. Так, протимікробна дія четвертичних амонієвих сполук майже в 300 разів ефективніша за дію фенолу. Антисептичну дію ПАР прийнято пояснювати їх впливом на проникність клітинних мембран, а також інгібуючою дією на ферментативні системи мікроорганізмів.

Слід додати, що ПАР активно використовуються в фармацевтичній практиці як основи для приготування супозиторіїв та мазей, як стабілізатори емульсій, а також як солубілізатори. Приготування солубілізованих препаратів жиророзчинних вітамінів, гормонів та деяких інших лікарських речовин засноване на розчиненні органічних речовин у вуглеводневій частині міцел ПАР.

Як вже підкреслювалося, зменшення поверхневого натягу рідин при додаванні ПАР відбувається за рахунок їх накопичення в поверхневому шарі.

**Самодовільний процес концентрування розчиненої речовини на межі поділу фаз називається адсорбцією.**

Адсорбцію можна розглядати як надлишок речовини у поверхневому шарі (порівняно із вмістом цієї речовини у об'ємі), віднесений до одиниці площі поверхні. Величина адсорбції позначається через  $\Gamma$ :  $\Gamma = \frac{n}{S}$ , де  $n$  — кількість речовини (моль),  $S$  — площа поверхні ( $\text{м}^2$ ).

У 1878 році Гіббс теоретичним (термодинамічним) шляхом вивів рівняння, що дозволяє визначити величину адсорбції в розчинах на основі експериментальних даних щодо зміни поверхневого натягу зі зміною концентрації розчиненої речовини. Це рівняння носить назву **рівняння Гіббса**:

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

де:  $\Gamma$  — величина адсорбції, моль/ $\text{м}^2$ ;

$C_p$  — рівноважна концентрація речовини, моль/л;


$-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$  — поверхнева активність речовини, Дж/ $\text{м}^2$ ;

$R$  — універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/моль·К;

$T$  — абсолютна температура, К.

Як видно з рівняння, для поверхнево-активних речовин  $\Gamma > 0$ , оскільки для них  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$ . Для поверхнево-інактивних речовин  $\Gamma < 0$ , відповідно для поверхнево-неактивних  $\Gamma = 0$ .

### 6.3. Орієнтація молекул поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі

Якщо ПАР зобразити у вигляді , де позначені гідрофільна частина молекули та вуглеводневий ланцюжок (гідрофобна частина), то орієнтація таких молекул на поверхні залежатиме від їх концентрації у розчині. При малих концентраціях ПАР полярні групи занурені в полярну рідину, а вуглеводневі радикали майже “лежать” на поверхні. Із збільшенням концентрації ПАР ланцюги піднімаються і, як результат, при певній концентрації усі молекули ПАР набувають вертикальної орієнтації.

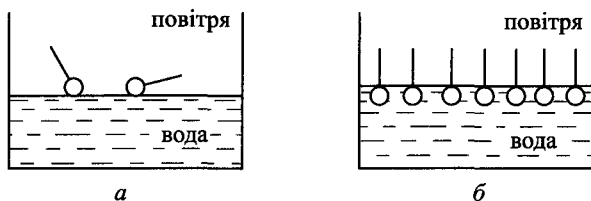


Рис. 6.3. Орієнтація молекул ПАР в ненасиченому (а) та насиченому (б) поверхневих шарах

Як видно з рисунка 6.3, молекули ПАР можуть утворювати на поверхні **мономолекулярний шар** (моносар) товщиною в довжину молекули. В науковій літературі він носить назву “**частокіл Ленгмюра**”. Таке заповнення поверхні відповідає максимальній, або граничній адсорбції  $\Gamma_{\max}$ . Знаючи цю величину, можна знайти довжину молекули ( $l$ ) та площу її поперечного перерізу ( $S_0$ ), тобто площу, що займає на поверхні одна молекула ПАР.

Виходячи з того, що на одиниці площі поверхні при утворенні моносару з молекул ПАР адсорбується  $\Gamma_{\max}$  молей речовини, тобто  $\Gamma_{\max} \cdot N_A$  молекул, де  $N_A$  — число Авогадро, **площу, що займає одна молекула**, можна знайти за формулою:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A}$$

Довжину молекули (товщину моносару) знаходять за допомогою маси речовини. Масу речовини у поверхневому шарі можна виразити таким чином:

$$m(x) = \Gamma_{\max} \cdot M(x) \cdot S,$$

де:  $M(x)$  — молярна маса речовини,  $S$  — площа поверхні.

З іншого боку, масу речовини можна визначити за формулою:

$$m(x) = l \cdot S \cdot \rho,$$

де:  $l$  — довжина молекули,  $S$  — площа поверхні,  $\rho$  — густина речовини.

Прирівнявши вирази для маси, знаходять **довжину молекули**:

$$l = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M(x)}{\rho}$$

У повній відповідності з наведеними теоретичними посилками знаходяться експериментальні дані щодо визначення площі поперечного перерізу молекул жирних кислот. Так, молекули, що мають одну полярну групу, займають на поверхні води однакову площу, незалежно від довжини вуглеводневого ланцюга. Ті ж з них, що мають дві полярні групи, займають площу, в два рази більшу тощо.

### 6.4. Рівняння адсорбції Ленгмюра

Величину граничної адсорбції  $\Gamma_{\max}$  знаходять з рівняння адсорбції Ленгмюра.

Вивчаючи адсорбцію на межі поділу тверде тіло — газ та рідина — газ, Ленгмюр припустив, що по-перше, адсорбція відбувається лише на певних центрах на поверхні, по-друге, на кожному з центрів може адсорбуватися лише одна молекула речовини і, нарешті — енергія зв’язків, що утворюються між поверхнею та молекулами речовини, є однаковою для всіх центрів. Слід зазначити при цьому, що, згідно з припущеннями Ленгмюра, між адсорбованими молекулами в поверхневому шарі відсутня будь-яка взаємодія. Отже оскільки кількість центрів на одиниці поверхні є фіксованою, то і кількість молекул речовини, що можуть адсорбуватися на цих центрах, теж обмежена. Повному використанню усіх центрів, іншими словами, граничній адсорбції відповідає утворення на поверхні моносару з молекул речовини, що адсорбується.

Узагальнюючи практичний досвід, Ленгмюр запропонував рівняння *ізотерми адсорбції*:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C + K},$$

де:  $\Gamma$  — адсорбція речовини;

$\Gamma_{\max}$  — гранична адсорбція;

$C$  — рівноважна концентрація речовини;

$K$  — константа, що чисельно дорівнює концентрації, при якій адсорбція становить половину граничної адсорбції.

У відповідності з рівнянням графічна залежність адсорбції від рівноважної концентрації при сталій температурі має такий вигляд:

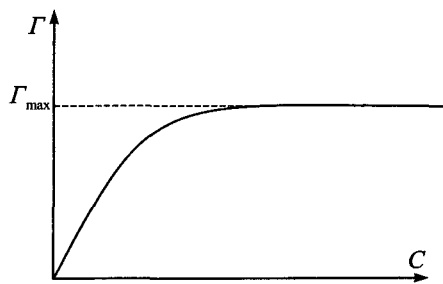


Рис. 6.4. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Аналіз рівняння адсорбції Ленгмюра показує, що в області малих концентрацій ( $C \ll K$  і тому можна нехтувати  $C$  в знаменнику) воно набуває вигляду:  $\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{K}$ , звідки випливає, що залежність адсорбції від концентрації в цій області має лінійний характер.

Що стосується області великих концентрацій ( $C \gg K$  і тому можна нехтувати  $K$  в знаменнику), то в цьому випадку рівняння адсорбції Ленгмюра матиме вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\max}$$

Отже, при великих концентраціях речовини адсорбція досягає граничного значення, що відповідає утворенню моношару з молекул, що адсорбуються на поверхні. Таким чином, зі збільшенням концентрації речовини величина адсорбції зростає не безперервно, а асимптотично наближається до граничної величини.

Для визначення величини граничної адсорбції треба  $C$  поділити на обидві частини рівняння Ленгмюра, після чого одержуємо:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{K}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot C$$

В координатах  $\frac{C}{\Gamma} - C$  це є рівняння прямої лінії (рис. 6.5):

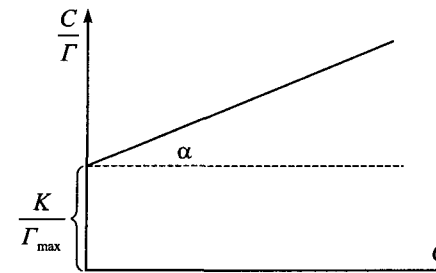


Рис. 6.5. Графічне визначення констант рівняння адсорбції Ленгмюра

Знаючи кут нахилу прямої, можна знайти граничну адсорбцію:  $\text{ctg } \alpha = \Gamma_{\max}$ .

Відрізок, що відсікається на осі ординат, дорівнюватиме  $\frac{K}{\Gamma_{\max}}$ , звід-

ки можна визначити константу  $K$ . Константа  $K$  чисельно дорівнює тій рівноважній концентрації, при якій адсорбованими молекулами зайнята лише половина адсорбційних центрів поверхні, тобто адсорбція дорівнює половині граничної адсорбції.

Варто зауважити, що адсорбція газів на твердій поверхні відіграє велику роль у процесах газообміну організму з навколишнім середовищем. Принцип дії протигазів, систем життєзабезпечення в підводних човнах та космічних кораблях полягає саме в адсорбції газів та пари на поверхні твердих тіл. Що стосується протигазів, то активоване вугілля, на поверхні якого відбувається адсорбція, відіграє також і роль каталізатора реакцій розкладу таких отруйних речовин, як, наприклад, фосген чи хлорпікрин.

## 6.5. Будова біологічних мембран

Уявлення Ленгмюра щодо структури поверхневих шарів покладені в основу створення моделей біологічних мембран. Сучасний підхід до будови мембран ґрунтується на будові та орієнтації молекул ліпідів, що складають структурну основу мембрани. Ліпіди фосфатиділхоліну дифільні,



тобто мають гідрофільну групу, до якої приєднані гідрофобні вуглеводневі радикали. Якщо такі ліпіди потрапляють у воду, спонтанно утворюється двошарова плівка товщиною 4—5 нм, в якій гідрофільні групи повернуті до водного середовища, а гідрофобні вуглеводневі радикали розташовуються у два ряди, створюючи безводну ліпідну фазу. Клітинні мембрани являють собою **подвійний шар ліпідів** саме такого типу (рис. 6.6). Вони містять в собі гліколіпіди, холестерол та фосфоліпіди. Гідрофільна частина гліколіпідів утворена олігосахаридами.

Варто зазначити, що лише дволанцюгові дифільні ліпідні молекули здатні утворювати плоскі бімолекулярні шари. Одноланцюгові дифільні молекули ліпідів мають тенденцію до утворення глобулярних структур в водному середовищі.

Подвійний ліпідний шар містить в собі також білкові молекули, одні з яких пронизують мембрану наскрізь — від її зовнішньої до внутрішньої поверхні, а інші адсорбуються на обох поверхнях мембрани, орієнтуючись таким чином, щоб їх гідрофобні групи були занурені у ліпідний шар, а полярні гідрофільні групи — у водну фазу.

Більшість з білків, що розташовуються на зовнішній поверхні мембрани — це глікопротеїни, які містять в собі гідрофільні сахаридні групи. Саме ці групи і повернуті в бік позаклітинного середовища:

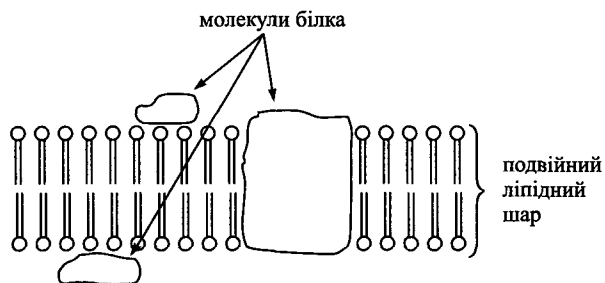


Рис. 6.6. Схематичне зображення мембрани.

### 6.6. Полімолекулярна адсорбція

Рівняння Ленгмюра досить вдало описує адсорбцію газів на поверхні твердих тіл та рідин. Однак чимало експериментальних даних, одержаних при вивченні адсорбції, суперечать загальним уявленням теорії Ленгмюра і свідчать про те, що адсорбційні шари не є мономолекулярними.

Узагальнюючи експериментальний матеріал з адсорбції газів, Брунауер, Еммет і Теллер створили теорію **полімолекулярної адсорбції** (скорочено теорія БЕТ), в якій аналіз процесів адсорбції доповнюється методами статистичної фізики. Згідно з положеннями цієї теорії адсорбційні шари полімолекулярні, при цьому їх товщина на різних ділянках поверхні різна. Тільки перший шар молекул знаходиться безпосередньо на поверхні, другий та подальші шари розташовуються на першому, що нагадує звичайну конденсацію пари на поверхні рідини.

Усі ізотерми адсорбції, що одержуються в експерименті, у відповідності з теорією БЕТ можна об'єднати у п'ять типів ізотерм (рис. 6.7):

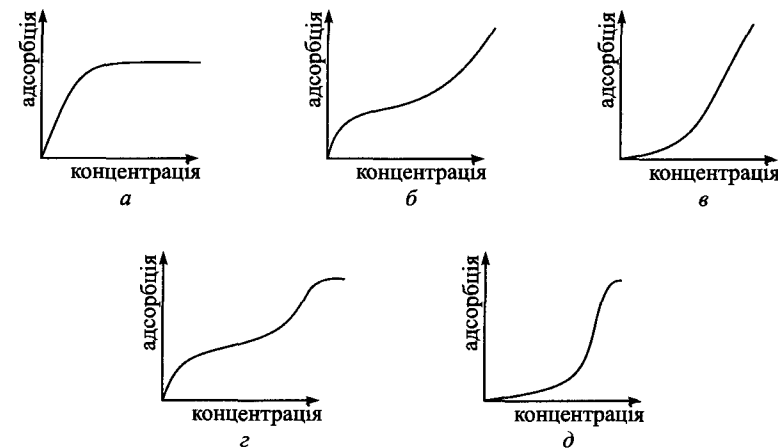


Рис. 6.7. Типи ізотерм адсорбції

Математичний апарат теорії БЕТ широко використовують в практиці для визначення питомої поверхні твердих тіл та теплоти адсорбції.

### 6.7. Адсорбція з розчинів на твердій поверхні

Адсорбція розчинених речовин на поверхні твердого тіла є досить складним процесом, оскільки учасниками його будуть вже не два компонента, а принаймні три.

**Адсорбцію** як самодовільний процес накопичення однієї речовини на поверхні іншої слід відрізнити від абсорбції. Поглинання молекул газу або пароподібної речовини може не обмежитися лише їх накопиченням в поверхневому шарі — вони дифундують в товщу (об'єм) адсорбента. Саме

такий процес і називається **абсорбцією**. Розчинення газу в рідині з утворенням гомогенного розчину може розглядатися як приклад абсорбції. Абсорбція може спостерігатися і при поглинанні газів твердими тілами. Так, наприклад  $1 \text{ см}^3$  губчатої платини поглинає  $800 \text{ см}^3$  водню. Ця здатність губчатої платини, як відомо, використовується в технологіях виготовлення водневого електроду.

На практиці важко провести чітку межу між адсорбцією і абсорбцією, і тому обидва процеси об'єднують одним поняттям — **сорбція**.

**Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається адсорбентом.**

**Речовина, яка адсорбується на поверхні адсорбенту, називається адсорбатом, або адсорбтивом.**

Варто зазначити, що разом з поняттям “адсорбент” досить розповсюдженим є також поняття “сорбент”.

Тверді сорбенти — це природні матеріали або матеріали штучного походження, що мають розвинену поверхню. До них належать вугілля, силікагель, різні природні силікати, алюмогель, алюмосилікати тощо. Звертає на себе увагу той факт, що звичайне вугілля — сирець, яке виробляється з кам'яного вугілля або деревини, має порівняно невелику питому поверхню. Значне збільшення поверхні і, відповідно, адсорбційної здатності відбувається за рахунок його активації. Активація полягає в термічній обробці вугілля, яка відбувається в присутності, наприклад, водяної пари або вуглекислого газу. В результаті в структурі вугілля вивільнюються різного розміру пори, які були до того в значній мірі заповнені смолами. Наслідком процесу активації є утворення активованого вугілля, питома поверхня якого може перевищувати  $1000 \text{ м}^2 / \text{г}$ .

Технічний прогрес зробив можливим також приготування активованого вугілля не тільки з природної, але й з синтетичної сировини.

Взагалі спектр сорбентів, що використовуються сьогодні в практиці, в тому числі і медичній, є досить широким. Крім згаданого вже активованого вугілля, це також сорбенти на основі аморфних силікатів (силікагель, аеросил, алюмосилікати, гідрофобні різновиди кремнезему), оксид алюмінію тощо.

Фізична неоднорідність поверхні твердого тіла (наявність різного роду виступів тощо) зумовлює її енергетичну неоднорідність. На певних ділянках поверхні, наприклад на ребрах кристалів, виникає некомпенсова-

не енергетичне поле. Саме на таких центрах, що мають надлишкову енергію Гіббса, і відбувається в першу чергу адсорбція. Ці ділянки поверхні називаються **адсорбційними центрами**.

В залежності від природи сил, що викликають адсорбцію молекул на поверхні, розрізняють **фізичну та хімічну адсорбцію**.

**Фізична адсорбція здійснюється за рахунок сил Ван дер Ваальса — сил міжмолекулярної взаємодії.**

Головну роль тут відіграють електростатичні ефекти: при адсорбції полярних речовин на полярних адсорбентах визначальна роль належить орієнтаційному та індукційному ефектові, а при адсорбції неполярних речовин на неполярних адсорбентах, що зустрічається частіше — дисперсійному ефектові. Сили ці досить слабкі. Теплота фізичної адсорбції знаходиться в межах від  $-4$  до  $-40 \text{ кДж/моль}$ .

Адсорбційні сили можуть мати і хімічну природу.

**Хімічна адсорбція (хемосорбція) зумовлена силами хімічної природи, при цьому на межі поділу фаз утворюються поверхневі сполуки між адсорбентом та адсорбатом.**

На відміну від фізичної адсорбції, сили, що забезпечують хемосорбцію, досить міцні: теплота хемосорбції за абсолютною величиною майже у 10 разів більша за теплоту фізичної адсорбції.

Характерною особливістю поверхневих сполук є те, що при їх утворенні не порушуються зв'язки між поверхневими атомами адсорбенту та іншими атомами, що входять до його структури. Неможливо встановити стехіометричне співвідношення між атомами, що утворюють поверхневу сполуку, а це має бути обов'язковим при утворенні звичайних хімічних сполук. І взагалі неможливо чітко розмежувати адсорбент та поверхневу хімічну сполуку, тобто виділити поверхневу сполуку у вигляді окремої фази. В цьому полягає принципова **відмінність хемосорбції від хімічної реакції**.

Констатуючи існування двох граничних позицій щодо пояснення механізму адсорбції, слід в той же час підкреслити, що в реальних умовах можуть мати місце лише ці два механізми — одночасно або в певній послідовності. Так наприклад, за низьких температур адсорбція кисню на активованому вугіллі відбувається за механізмом фізичної адсорбції, із зростанням температури спрацьовує механізм **хемосорбції**, а при подальшому підвищенні температури відбувається хімічна реакція, продуктом якої є карбон (IV) оксид. Одержані дані дозволяють розглядати **хемосорбцію як проміжну стадію гетерогенної хімічної реакції**.

### 6.8. Закономірності адсорбції розчинених речовин на твердій поверхні

Аналізуючи результати досліджень адсорбції речовин з розчинів на поверхні твердого тіла, неважко впевнитися в тому, що *адсорбція є процесом вибірковим*. Це означає, що *на полярних адсорбентах краще адсорбуються полярні речовини, а на неполярних — неполярні*.

Це правило носить загальний характер: воно розповсюджується також і на адсорбцію газів та пари.

Так, на поверхні полярного адсорбенту силікагелю  $\text{SiO}_2$  краще адсорбуються вода, спирти, аміни та інші полярні сполуки, а на поверхні вугільних адсорбентів — неполярні органічні сполуки. До того ж адсорбція таких речовин на вугіллі чи сажі тим більша, чим більшою є їх молекулярна маса.

Що стосується розчинів, то, як згадувалося, картина адсорбції в цьому випадку ускладнюється через присутність третього компоненту — розчинника. Логічно припустити, що в залежності від своєї природи він може створювати для адсорбату конкуренцію за місце на адсорбційному центрі поверхні. Такий підхід до аналізу великого масиву експериментальних даних з адсорбції розчинених речовин дозволив П.О. Ребіндеру сформулювати *правило вирівнювання полярностей*, у відповідності з яким

*на полярних адсорбентах краще адсорбуються полярні речовини з неполярних чи малополярних розчинників, а на неполярних — неполярні речовини з полярних розчинників.*

У повній відповідності з цими уявленнями знаходиться і *правило Шилова*:

*чим краще речовина розчиняється в розчиннику, тим гірше вона адсорбується на твердій поверхні. З іншого боку, чим гірше речовина розчиняється, тим вона краще адсорбується.*

Встановлено, що при сорбції з багатокомпонентних розчинів спостерігається витіснення одних речовин з поверхневого шару та заміна їх іншими. В зв'язку з цим при адсорбції суміші речовин кожен з компонентів поглинається в менших кількостях, ніж з індивідуальних розчинів тієї ж концентрації. Ще Фрейндліхом було сформульоване *правило витіснення*, згідно з яким здатність витіснити зумовлена поверхневою активністю речовини:

*чим краще речовина адсорбується з індивідуального розчину, тим краще вона поглинається з суміші, оскільки має більшу здатність витіснити інші речовини.*

В більшості ферментативних процесів поверхнева активність продуктів розкладу менша, ніж поверхнева активність вихідних речовин. Зважаючи на це, можна пояснити, чому саме на поверхні ферменту продукти розкладу заміщуються все новими і новими макромолекулами субстрату.

*Адсорбція є процесом оборотним*. Оборотність процесу характерна для фізичної адсорбції. Щодо хімічної, то, як правило, вона є процесом необоротним. Це означає, що адсорбовані молекули не залишаються нерухомими на поверхні адсорбенту — вони покидають її через соті чи тисячні доли секунди, надаючи змогу новим молекулам зайняти звільнені місця (адсорбційні центри). Процес видалення адсорбованих молекул з поверхні називається *десорбцією*. Отже на поверхні адсорбенту паралельно відбуваються два процеси — адсорбція та десорбція.

*Адсорбційна рівновага — це такий стан системи адсорбент — адсорбат, коли швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції.*

При адсорбційній рівновазі в одиницю часу стільки молекул поглинається поверхнею, скільки її покидає (десорбується). Так може бути сформульована *кінетична умова* адсорбційної рівноваги. З позиції ж термодинамічного підходу адсорбційна рівновага має характеризуватися умовою  $\Delta G = 0$  (*термодинамічна умова* адсорбційної рівноваги).

*Адсорбція залежить від температури*. Оскільки фізична адсорбція є екзотермічним процесом, то нагрівання сприятиме зворотньому процесові, тобто десорбції. Що стосується хемосорбції, то вплив температури в цьому випадку не є однозначним.

Узагальнення результатів досліджень з адсорбції розчинених речовин на твердій поверхні свідчить про те, що найбільш вдало *залежність адсорбції розчинених речовин від їх концентрації* в розчині описується емпіричним *рівнянням Фрейндліха*:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n,$$

де:  $x$  — кількість адсорбованої речовини;  
 $m$  — маса адсорбенту;  
 $c$  — рівноважна концентрація речовини;

$k$  та  $\frac{1}{n}$  — емпіричні константи.

Стала  $k$  в залежності від властивостей адсорбенту, адсорбату та від температури змінюється в широких межах. Вона чисельно дорівнює адсорбції за умови, що рівноважна концентрація речовини становить 1 моль/л. Значення сталої  $\frac{1}{n}$  знаходяться в межах:  $0 < \frac{1}{n} < 1$ .

Графічна залежність адсорбції  $\left(\frac{x}{m}\right)$  від рівноважної концентрації при сталій температурі має вигляд параболи (рис. 6.7), ступінь кривизни якої характеризує  $\frac{1}{n}$ :

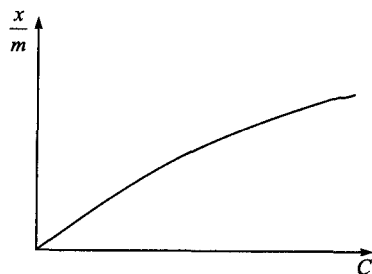


Рис. 6.7. Ізотерма адсорбції Фрейндліха

Для оцінки придатності рівняння Фрейндліха для опису адсорбційного процесу його зображують у логарифмічних координатах:

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

Експериментальні данні мають укладатися на пряму лінію (рис. 6.8):

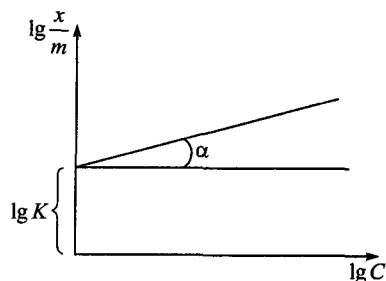


Рис. 6.8. Ізотерма адсорбції Фрейндліха в логарифмічних координатах

Екстраполюючи пряму до перетину з віссю ординат, можна знайти  $\lg k$ , а за кутом нахилу прямої знаходять  $\frac{1}{n} \left( \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} \right)$ .

Підсумовуючи, слід зазначити, що рівняння Фрейндліха досить вдало описує адсорбцію з розчинів в області середніх концентрацій розчиненої речовини.

## 6.9. Основи адсорбційної терапії

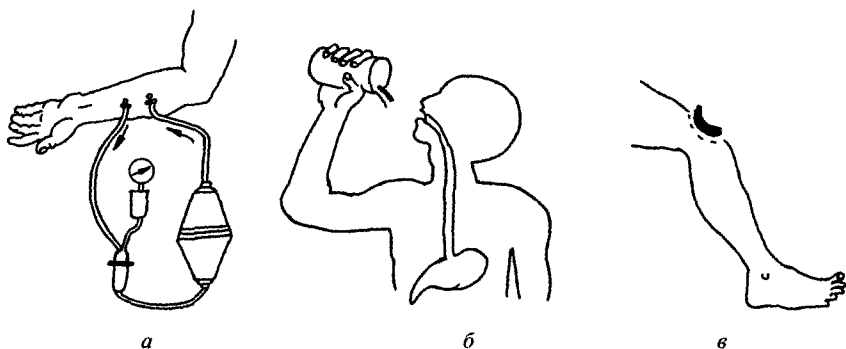
Розвиток цивілізації, насамперед зростання промислового виробництва, хімізація сільського господарства та побуту, інтенсивне використання горючих копалин призвів до появи в довкіллі багатьох тисяч токсичних для здоров'я людини речовин, таких, що не зустрічалися в попередні етапи еволюції. До внутрішнього середовища людини потрапляють зараз десятки тисяч чужорідних сполук. Ось чому в останні десятиліття в медицині з'явився новий напрямок, що інтенсивно розвивається, а саме *еферентна медицина* (від латинського еференс — виводити). На відміну від традиційних методів лікування, заснованих на введенні ліків до організму, еферентна медицина дозволяє за допомогою сорбентів виводити з нього шкідливі та токсичні речовини — отже захищати внутрішнє середовище організму. Варто зазначити, що за допомогою методів еферентної медицини відбувається очищення не тільки від токсичних речовин, що потрапляють із зовнішнього середовища, тобто токсинів *екзогенного* походження, але й токсинів *ендогенного* походження. Останні — це токсичні речовини, що утворюються та накопичуються в організмі, наприклад при опіках, променевої хворобі, нирковій та печінковій недостатності тощо.

В залежності від конкретних цілей сорбційна детоксикація організму здійснюється шляхом гемосорбції, плазмосорбції, лімфосорбції, лікворсорбції, ентросорбції та аплікаційної сорбції (рис. 6.9).

*Гемосорбція — метод безпосередньої очистки крові, при якому кров позбавляється токсинів шляхом її пропускання через колонку з адсорбентом, підключену до системи циркуляції крові.*

Гемосорбція — дієвий засіб лікування важких хворих з ендogenousними та екзогенними інтоксикаціями різного походження. Успішно вона засто-

совується зараз при лікуванні хворих з екзогенними отруєннями, печінковою і нирковою недостатністю, аутоімунними та алергічними захворюваннями, хірургічних хворих з важким ендотоксикозом, хворих з токсичними формами шизофренії. До цього слід додати також використання гемосорбції в реаніматології, дерматології (лікування псоріазу та нейродерматитів), гінекології, педіатрії (в критичних станах), при лікуванні серцево-судинних та онкологічних захворювань.



**Рис. 6.9.** Схематичне зображення процедур гемосорбції (а), ентеросорбції (б), аплікаційної сорбції (в)

На думку клініцистів, застосування гемосорбції є найбільш доцільним на перших стадіях отруєння, коли в крові циркулює максимальна кількість отрути.

Гемосорбенти, що рекомендуються для застосування в клініці, мають задовольняти чітким вимогам. Вони не повинні суттєво впливати на реологічні характеристики крові, мають характеризуватися високою механічною міцністю, хімічною стійкістю, однорідним гранульним складом, високою адсорбційною здатністю по відношенню до того чи іншого токсину. До цього треба додати і те, що вони мають бути біологічно сумісними з кров'ю та не повинні містити вугільні часточки у вигляді пилу.

**Плазмасорбція** — ефективний метод детоксикації організму, суть якого полягає в пропусканні плазми, перед тим відділеної від формених елементів крові, через колонку з сорбентом, після чого очищена плазма з'єднується з форменими елементами та повертається до судинного русла.

Плазмасорбція використовується при лікуванні хворих з важкими формами отруєння фосфорорганічними інсектицидами, барбітуратами, антидепресантами, хлорованими вуглеводнями тощо. Вона застосовується замість гемосорбції в тих випадках, коли здійсненню останньої заважають такі явища, як поглиблення анемії, посилення кровотечі через травмування формених елементів крові, порушення системи згортання крові.

**Лімфосорбція** — вид сорбційної детоксикації організму, що полягає в пропусканні лімфи, виведеної з організму через грудний лімфатичний потік на ший, крізь колонку з сорбентом, та наступному введенні позбавленої від токсичних речовин лімфи до судинної системи пацієнта.

Лімфосорбція є найбільш ефективним способом детоксикації організму при надходженні до нього таких токсичних речовин екзогенного походження як алкалоїди блідої поганки, чотирьоххлористий вуглець тощо. До переваг методу можна віднести його відносну нетравматичність, що полягає у відсутності як травм формених елементів крові, так і порушень процесу згортання крові, змін в серцево-судинній системі. З іншого боку, широкому використанню лімфосорбції заважають обмеження, пов'язані з недостатньою швидкістю утворення та відтоку лімфи.

Менш поширений через складність процедури метод лікворсорбції.

**Лікворсорбція** — вид детоксикації організму, при якому спинномозкова рідина пропускається крізь шар сорбційного матеріалу, після чого повертається очищеною до спинномозкового каналу.

**Аплікаційна сорбція** — один із видів сорбційної детоксикації, який сприяє загоєнню інфікованих ран та опіків і відновленню цілісності шкіри, а також слизових оболонок шляхом сорбційного поглинання токсинів із рани чи зони опіку.

Застосування аплікаційної терапії сприяє інтенсифікації процесів регенерації тканин, оскільки за допомогою аплікацій рана швидше позбавляється продуктів розкладу білків. Одночасно з цим зменшується загальна інтоксикація організму.

Аплікаційна терапія здійснюється шляхом накладання на рану чи зону опіку марльової серветки з гранульованим сорбентом або пов'язки з вугільного волокнистого матеріалу. Після застосування матеріал легко регенерується і тому може бути використаний неодноразово.

Вихідною сировиною для одержання пористих волокнистих вугільних матеріалів є синтетичні чи натуральні волокна, які піддаються спочатку карбонізації (в інертній атмосфері) при температурі 500—1000°C, а потім високотемпературній активації в атмосфері газів-окисників або водяної пари. Питома поверхня волокнистих вугільних матеріалів досягає 2500 м<sup>2</sup>/г.

На особливу увагу заслуговує застосування волокнистих вугільних адсорбентів з іммобілізованими на їх поверхні протеолітичними ферментами, що прискорює загоєння ран. Слід зазначити, що волокнисті вугільні матеріали, як і активоване вугілля взагалі, можуть бути використані також як носії різних антисептиків, антибіотиків та інших антибактеріальних препаратів, що гарантує сталість концентрації лікарської речовини в місці її контакту з поверхнею рани.

Аплікаційна сорбція має глибоку історичну генезу — адже вона була відома ще за часів Гіппократа. Принагідно зауважити, що адсорбційним матеріалом, який з давніх давен використовувався в лікувальних цілях, було вугілля. Про його застосування в лікувальній практиці свідчать давньоєгипетські папіруси, які збереглися до наших часів. Маючи таке глибоке історичне коріння, вугільні адсорбенти переживають зараз нове народження. До цього спонукало використання різного роду синтетичних матеріалів як вихідної сировини для синтезу активованого вугілля з великою адсорбційною ємністю. Розвитком напрацювань в цій галузі є створення високоємних комбінованих (з добавкою природних компонентів, наприклад пектинів) адсорбентів на основі активованого вугілля, адсорбентів пролонгованої дії тощо. Сфера медичного застосування вугільних адсорбентів постійно розширюється.

Незважаючи на цілу низку переконливих фактів, що свідчать на користь описаних методів сорбційного очищення біологічних рідин, не можна залишити поза увагою і певні недоліки цих методів. Насамперед, усі вони неможливі без оперативного доступу до судинного русла пацієнта, їх здійснення потребує досить складної апаратури, що має забезпечувати задану швидкість руху біологічної рідини, і нарешті сорбент має бути біологічно сумісним з середовищем і при цьому знаходитись у формі, що не містить частинок пилу. Наслідками оперативного втручання можуть бути пошкодження судин, порушення проникності мембран, руйнування формених елементів крові (еритроцитів, тромбоцитів та лейкоцитів), білків, ферментів тощо.

Більш м'яким в цьому відношенні є метод ентеросорбції (від грецького ентера — кишечник)

**Ентеросорбція** — вид сорбційної детоксикації організму, при якому сорбент потрапляє у ротову порожнину, після чого, проходячи з різною швидкістю через відділи системи травлення, він адсорбує токсичні речовини та продукує метаболізм.

В основу методу покладене уявлення про те, що зменшення кількості токсичних речовин в одній з ділянок організму (в даному випадку — в шлунку та кишечнику) викликає зниження їх концентрації в усьому організмі. За рахунок поглинання токсинів сорбентами у кишечнику зменшується їх вміст у крові, знижується навантаження на такі органи детоксикації організму як печінка, нирки тощо.

Ентеросорбція, як відомо, добре зарекомендувала себе для виведення з організму алкалоїдів, барбітуратів, наркотичних речовин, різних токсинів бактеріального, рослинного та тваринного походження тощо. Ентеросорбенти застосовуються і в протипухлинній хіміотерапії, лікуванні печінкової недостатності, алергічних захворювань. Підтверджена доцільність їх використання в лікуванні захворювань похилого та літнього віку (свого роду “геронтосорбційна” терапія), що призводить до зниження темпів старіння.

Перспективним є і розробка ентеросорбентів на основі харчових волокон (фітосорбентів), здатних адсорбувати на своїй поверхні важкі метали, радіонукліди, жовчні кислоти тощо.

Узагальнюючи короткий порівняльний аналіз методів сорбційного очищення організму, варто підкреслити, що одним з найголовніших критеріїв вибору та оцінки сорбенту незалежно від конкретного методу його застосування є висока **сорбційна ємність** по відношенню до конкретної речовини. Таку первинну інформацію одержують насамперед в лабораторних умовах, будуючи ізотерми адсорбції і аналізуючи їх характер (більш зручним способом порівняння ізотерм сорбції є їх побудова в логарифмічних координатах). Варто підкреслити, що на адсорбційну ємність сорбенту впливає не тільки **хімічна природа** його поверхні, але й не в меншій мірі — **доступність пор** для речовин, що мають бути виведеними з організму. Це означає, що розмір молекул, які підлягають видаленню з організму, не повинен бути більшим, ніж діаметр пор сорбента. Цікаво зауважити, що особливості пористої структури допомагають також створювати сорбенти з пролонгованою сорбційною дією.

## 6.10. Адсорбція електролітів

На відміну від молекулярної адсорбції, за механізмом якої відбувається адсорбція молекул неелектролітів та слабких електролітів і закономірності якої викладені вище, адсорбція **сильних електролітів** має свої особливості. Це зумовлене тим, що адсорбат знаходиться в розчині виключно у вигляді іонів.

В залежності від механізму процесу розрізняють два види адсорбції сильних електролітів: **вибіркову** та **іонообмінну**. Спільним для обох видів адсорбції є те, що в обох випадках має місце утворення на межі поділу фаз тверде тіло — рідина **подвійного електричного шару**. Він виникає або за рахунок переважної адсорбції іонів одного знаку заряду на поверхні твердого тіла, або за рахунок електролітичної дисоціації певних (іонообмінних) груп, розташованих на поверхні. В обох випадках, незалежно від механізму, тверда поверхня набуває певного заряду, внаслідок чого до неї притягуються з розчину іони протилежного знаку заряду (детальне викладення механізму виникнення подвійного електричного шару наведено нижче в розділі “Фізико-хімія дисперсних систем”).

### 6.10.1. Вибіркова адсорбція

**Вибіркова (селективна)** адсорбція відбувається у відповідності з **правилом Панета-Фаянса**:

**На поверхні кристалу з розчину переважно адсорбуються ті іони, які можуть побудувати його кристалічну ґратку, або ізоморфні з її іонами, утворюючи при цьому з іонами кристалу важкорозчинні сполуки.**

Ізоморфність іонів передбачає їх близькість за розмірами та структурою. Так, ізоморфними по відношенню до іонів  $\Gamma^-$  є іони  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , але не, наприклад, іони  $\text{NO}_3^-$ . Отже, згідно з правилом Панета-Фаянса на поверхні кристалу  $\text{AgI}$  можуть адсорбуватися усі перелічені аніони, крім останнього (рис. 6.10).

Дієвість правила Панета-Фаянса може бути проілюстрована сорбцією іонів із розчину на осаді  $\text{AgI}$ , одержаному в реакції:

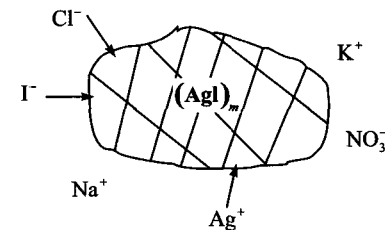
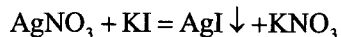


Рис. 6.10. Селективна адсорбція іонів на поверхні кристалу  $\text{AgI}$

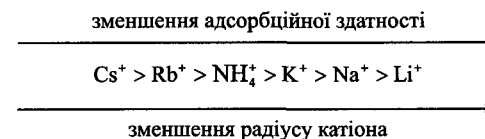
Якщо вихідні речовини взяті в еквівалентних кількостях, поверхня одержаного осаду є електронейтральною. Якщо ж реакція відбувається в умовах надлишку  $\text{Ag}^+$ , поверхня заряджається позитивно за рахунок адсорбції іонів  $\text{Ag}^+$  на поверхні кристалу. З іншого боку, при надлишку  $\text{KI}$  на поверхні адсорбуються іони  $\Gamma^-$ , і вона заряджається при цьому негативно. Зв'язок адсорбованих іонів з поверхнею дуже міцний, що підтверджується дослідженнями з кінетики сорбції іонів: швидкість сорбції з підвищенням температури зростає. Результати подібних досліджень дозволяють зробити висновок про те, що сили, які зумовлюють адсорбцію іонів, за своєю природою є не тільки електростатичними, але й хімічними.

Біля зарядженої поверхні кристалу збираються іони протилежного знаку заряду, утворюючи в результаті **подвійний електричний шар**.

Варто зазначити, що здатність іонів адсорбуватися на поверхні залежить від величини їх заряду. Багатовалентні іони адсорбуються краще, ніж одновалентні. Якщо порівняти між собою адсорбційну здатність іонів однакового заряду, то вимальовується залежність сорбції від розміру іонів та їх здатності до гідратації (сольватації). Іони більшого радіусу краще поляризуються і тому сильніше притягуються до поверхні адсорбенту. З іншого боку із зростанням радіусу іонів знижується їх здатність до гідратації, що в кінцевому результаті збільшує адсорбцію іонів на поверхні, оскільки велика гідратна оболонка заважає іонам адсорбуватися на поверхні.

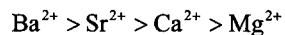
За здатністю адсорбуватися на поверхні іони розташовуються в так звані **ліотропні ряди (ряди Гофмейстера)**.

Однозарядні катіони створюють такий ліотропний ряд:



Ліотропний ряд двозарядних катіонів має вигляд:

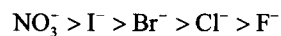
зменшення адсорбційної здатності



зменшення радіусу катіона

Що стосується аніонів, то для них ліотропний ряд має вигляд:

зменшення адсорбційної здатності



зменшення радіусу катіона

### 6.10.2. Іонообмінна адсорбція

**Іонообмінна адсорбція** — процес, при якому адсорбент та розчин обмінюються між собою в еквівалентних кількостях одноіменно зарядженими іонами.

Матеріали, здатні до обміну іонами з розчином, називають **іонообмінниками**. Характерною ознакою усіх іонообмінників є наявність на поверхні **іоногенних груп** (їх називають **функціональними**), здатних до дисоціації. В результаті виникає подвійний електричний шар, зовнішня обкладка якого утримується біля межі поділу фаз електростатичними силами. Іони зовнішнього шару, на відміну від іонів внутрішнього, відносно рухливі і тому можуть обмінюватися з одноіменно зарядженими іонами, що знаходяться в розчині. Існують природні іонообмінники та синтетичні. До природних належать ґрунт, глина, різні мінерали тощо. Серед синтетичних (**іонітів**) чільне місце займають **іонообмінні смоли**.

Іонообмінні смоли — це нерозчинні високомолекулярні синтетичні сполуки, просторова структура яких складається зі зшитих полімерних ланцюгів, на яких нерегулярно розташовані іоногенні групи. Останні зв'язані з органічною полімерною матрицею силами ковалентного зв'язку. Природа іоногенних груп визначає функціональні властивості іоніту — розрізняють катіоніти та аніоніти.

**Катіоніти** — це іоніти, здатні до обміну катіонами з розчином.

Функціональними групами катіонітів є найчастіше групи — $\text{SO}_3\text{H}$  (сульфокатіоніти) та — $\text{COOH}$  (кабоксикатіоніти). Якщо через  $R$  позначити умовний високомолекулярний полівалентний аніон (матрицю іоніту), поблизу якого розташовується велика кількість рухливих іонів  $\text{H}^+$ , що утворюються при дисоціації названих функціональних груп, тоді умовно такий катіоніт можна позначити як  $\text{RH}^+$  (катіоніт в  $\text{H}^+$ -формі).

**Аніоніти** — це іоніти, здатні до обміну аніонами з розчином.

Щодо аніонітів, то їх функціональними групами можуть бути групи — $\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ . За рахунок взаємодії з водою група — $\text{NH}_2$ , наприклад, перетворюється на — $\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ , що призводить до здатності іоніту обмінювати іон  $\text{OH}^-$  на аніони розчину. Умовно такий аніоніт позначають як  $\text{ROH}^-$  (аніоніт в  $\text{OH}^-$ -формі).

В залежності від здатності функціональних груп до іонізації розрізняють **сильнокислотні та слабкокислотні катіоніти**, відповідно — **сильноосновні та слабоосновні аніоніти**. Функціональними групами сильнокислотних катіонітів можуть бути залишки сульфатної, ортофосфатної кислот, слабкокислотних — карбоксильні, сульфгідрильні та інші групи. Що стосується аніонітів, то **сильноосновними** є ті з них, які містять групи амонієвих та сульфонієвих основ. Слабоосновні аніоніти — аніоніти, функціональними групами яких є аміногрупи різного ступеня заміщення, піридинові основи.

Кількісною характеристикою здатності іоніту до іонного обміну є **обмінна ємність**. Її виражають в мілімолях іонів, що поглинаються з розчину одним грамом сухого іоніту при рівноважних умовах.

Обмінна ємність залежить від природи іоніту, властивостей та концентрації іонів, що поглинаються іонітом, рН середовища.

Здатність катіонів до іонного обміну зростає зі збільшенням їх заряду. Для іонів однакового заряду здатність до обміну зростає зі збільшенням їх радіуса та зменшенням здатності до гідратації. Так, за здатністю до обміну іони лужних металів розташовуються в ряд:

зростання здатності до іонного обміну



зменшення радіусу катіона

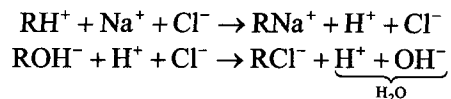
Іонний обмін відіграє велику роль в життєдіяльності організму. Іонообмінні властивості притаманні структурним елементам клітин, а са-



ме ядрам, мітохондріям, мембранам, мікросомам, сарколемам. Складовою частиною дії ферментів та функціонування біологічних мембран є іонний обмін.

За допомогою іонітів одержують дитяче харчування — іонітне молоко. Вони знаходять також застосування в процесі консервування крові. Іоніти використовуються в медичній практиці для попередження та лікування набряків, викликаних декомпенсацією серцевої діяльності, для запобігання ацидозу, для беззондового визначення кислотності шлункового соку. Доведена практикою доцільність їх використання з метою детоксикації при отруєннях токсичними електролітами. Застосовують також іоніти і як антацидні препарати, тобто препарати, що знижують шлункову кислотність.

Окремої уваги заслуговує застосування іонітів з метою демінералізації води. Так, якщо воду, що містить в собі NaCl, пропустити спочатку крізь колонку з катіонітом в  $H^+$ -формі, а потім з аніонітом в  $OH^-$ -формі, то результатом цього процесу буде одержання демінералізованої води:



Схематично дія кожного з іонітів зображена на рис. 6.11.

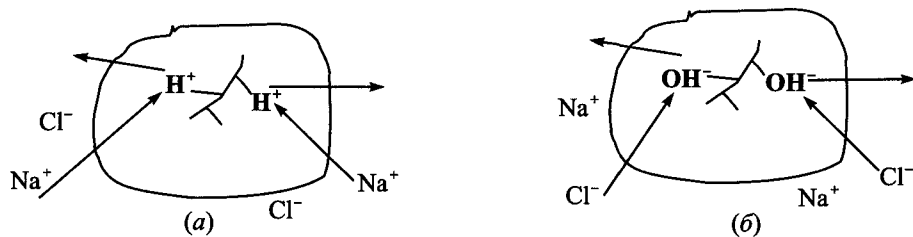


Рис. 6.11. Іонний обмін на гранулах катіоніту в  $H^+$ -формі (а) та аніоніту в  $OH^-$ -формі (б)

За своїми характеристиками вода, очищена методом іонного обміну, на порядок чистіша, ніж вода, одержана шляхом дистиляції.

Відпрацьовані іоніти регенерують за допомогою NaOH та HCl: аніоніт обробляють розчином лугу, а катіоніт — розчином кислоти. Іони, що були вилучені іонітом, при цьому легко переходять у розчин. Отже один і той же іоніт може бути використаний багаторазово.

## 6.11. Хроматографічні методи аналізу

**Хроматографія** — фізико-хімічний метод аналізу та розділення сумішей речовин, заснований на їх різному розподілі між двома фазами, одна з яких нерухома (тверде тіло або рідина), а інша — рухома (газ або рідина), яка при цьому фільтрується крізь нерухома.

Відкриття хроматографії є заслугою російського ботаніка М.С. Цвета (1903 р.), який, пропустивши спиртовий екстракт хлорофілу крізь колонку, заповнену карбонатом кальцію, одержав на адсорбенті вісім різнокольорових смуг, кожна з яких відповідала тому чи іншому пігментові. Зважаючи на забарвленість зон М.С. Цвет назвав одержану ним картину розподілу пігментів хроматограмою (від грецького хромос — колір). Тому заснований ним метод одержав назву “хроматографія”. Слід зауважити, що автором методу була передбачена принципова можливість розділення сумішей і безбарвних компонентів також.

Технічний прогрес зробив хроматографію унікальним методом аналізу (аналітична хроматографія) та розділення (препаративна хроматографія) сумішей будь-яких речовин і — що найголовніше — речовин, дуже близьких за будовою та властивостями.

Звертає на себе увагу суттєва перевага методу, яка полягає в тому, що аналіз та розділення сумішей компонентів відбувається, як правило, в м'яких умовах: за порівняно низьких температур та за відсутністю агресивних середовищ.

### 6.11.1. Принципи класифікації хроматографічних методів

За агрегатним станом фаз, рухомої та нерухомої, розрізняють газозову та рідинну хроматографію.

Рухомою фазою в газовій хроматографії є газ-носії (водень, гелій, аргон, азот), до якого додають газоподібну або пароподібну суміш речовин, що підлягає аналізу. Нерухомою фазою може бути нелетка рідина (гліцерин, поліетиленгліколь), що наноситься на твердий інертний адсорбент (твердий носій), наприклад скло, тефлон, яким заповнюється колонка. Суміш газів подається в колонку під певним тиском. Рухаючись крізь колонку, компоненти суміші по-різному розподіляються між обома фазами.

Наявність компонентів в тоці газа-носія, що виходить з колонки, реєструється детектором. Сигнали детектора записуються у вигляді хроматограми автоматичним потенціометром. Кожному з компонентів суміші відповідає окремий пік на хроматограмі. Цікаво зазначити, що сучасні детектори дозволяють реєструвати навіть  $10^{-12}$  г речовин. Описаний різновид газової хроматографії носить назву *газо-рідинної* хроматографії, а прилад, на якому здійснюється аналіз суміші, називається газовим хроматографом.

Якщо ж нерухоною фазою буде не рідина, а *твердий адсорбент* (силікагель, оксид алюмінію), то такий варіант газової хроматографії називають *газо-адсорбційною* хроматографією.

Газову хроматографію застосовують для розділення сумішей летких термічно стійких речовин з молекулярною масою нижче 300.

Щодо *рідинної* хроматографії, то в цьому випадку рухоною фазою є *рідина*, а нерухоною — *рідина* або *тверде тіло*. Серед різновидів рідинної хроматографії на особливу увагу в плані застосування в медико-біологічній практиці заслуговує метод *високоєфективної рідинної хроматографії* (ВЕРХ), в якому рухоною фазою є спеціально підібрана суміш розчинників, що під високим тиском (біля 200 атмосфер) надходить до хроматографічної колонки.

За *технікою виконання* розрізняють *колонкову, капілярну та площинну (тонкошарову та паперову)* хроматографію.

В *колонковій* хроматографії рухома фаза проходить крізь нерухома, що знаходиться у колонці.

*Капілярна* хроматографія заснована на застосуванні капілярів, на внутрішні стінки яких наноситься рідка нерухома фаза, крізь яку проходить рухома фаза.

При *паперовій* хроматографії розділення суміші компонентів, що знаходяться в рідкій фазі, відбувається на спеціально приготовленому папері, який виконує роль нерухомої фази.

*Тонкошарова* хроматографія заснована на використанні в ролі нерухомої фази тонкого шару адсорбенту, нанесеного на хроматографічну платівку з інертного матеріалу (скло, алюмінієва фольга).

За домінуючим *механізмом процесу розділення суміші компонентів* хроматографія поділяється на кілька видів: адсорбційну, розподільчу, іонообмінну, гель-проникну, афінну, осадову та термохроматографію.

Сутність *адсорбційної хроматографії* полягає в розділенні сумішей речовин, заснованому на їх різній здатності до адсорбції на тому чи іншому адсорбенті (нерухомих фазі). Під час аналізу в результаті численних безперервних процесів адсорбція — десорбція компоненти, що мають ве-

лику адсорбційну здатність по відношенню до адсорбенту, будуть пересуватися разом з рухоною фазою повільніше, ніж ті, що погано адсорбуються. Отже спостерігатиметься рух зон, кожна з яких переважно містить чисту речовину, вздовж шару адсорбенту. Аналіз компонентів, що виходять в певній послідовності з адсорбенту, здійснюється або за допомогою детекторів, як вже згадувалося під час розгляду принципу газової хроматографії, або шляхом відбору фракцій розчину. Відібрані фракції аналізують відповідними методами (спектрофотометрії, рефрактометрії тощо).

*Іонообмінна хроматографія* заснована на різній здатності іонів, що входять до суміші, яка аналізується, обмінюватися з іонами, що входять до складу іонообмінника (нерухома фаза). Функцію нерухомої фази виконують цеоліти, смоли, гідроксиди алюмінію, феруму тощо. Як і при адсорбційній хроматографії, відбувається пошарове виділення іонів з розчину.

В основу *розподільчої хроматографії*, за відкриття якої американські вчені А.Дж.П. Мартин та Р.Л.М. Сінг в 1952 році одержали Нобелівську премію, покладена властивість речовин розподілятися між нерухоною фазою (рідина) та рухоною (газ чи рідина) у відповідності з їх *коефіцієнтами розподілу*.

Нерухома фаза може бути зафіксованою на хроматографічному папері (паперова хроматографія), на тонкому шарі адсорбенту (тонкошарова хроматографія), або може бути диспергованою в об'ємі твердого носія (колонкова хроматографія).

Теоретичною основою розподільчої хроматографії є закон розподілу Нернста, згідно з яким при сталій температурі співвідношення концентрацій речовин, що розподіляються між двома рідинами, які не змішуються між собою, є величиною сталою (див. 4.4).

В розподільчій хроматографії коефіцієнт розподілу позначається як  $R_f$ . У варіанті паперової хроматографії для визначення  $R_f$  насамперед вимірюють відстань від лінії старту (місце нанесення речовини на папір) до центра плями на хроматограмі, що відповідає цій речовині. Вимірюють також відстань від лінії старту до лінії фінішу (фронт розчинника). Відношення шляху, пройденого речовиною, до шляху, пройденого розчинником, і буде коефіцієнтом розподілу  $R_f$  даної речовини між рухоною та нерухоною фазами. Отже,  $R_f$  є якісною характеристикою речовини. Порівняння одержаних експериментальним шляхом коефіцієнтів розподілу з довідниковими надає змогу ідентифікувати речовини, що входять до складу суміші.

Розділення сумішей компонентів за допомогою *гель-проникної*, або як її інакше називають, *молекулярно-ситової* хроматографії засноване на

різній здатності речовин проникати у пори геля, що виконує роль нерухо­мої фази. Гель в цьому випадку працює як молекулярне сито, пропускаю­чи (утримуючи) лише ті молекули, які за своїм розміром та формою здатні дифундувати у його пори. Молекули малого розміру здатні проникати в гель глибше та затримуватися там довше, ніж великі молекули.

В основу *афінної (біоспецифічної) хроматографії* покладена влас­тивість певних сполук “впізнавати” в суміші лише “свої” речовини і взає­модіяти з ними. Так, нерухомою фазою може бути субстрат, і тоді він “впізнає” свій фермент. І навпаки — фермент як нерухома фаза буде ви­шукувати в суміші компонентів саме “свій” субстрат. Аналогічним чином антиген “пізнає” антитіло, а гормон — “свій” рецептор.

*Осадова хроматографія* заснована на різниці в розчинності осадів, що утворюються в результаті хімічної взаємодії компонентів суміші з речовиною нерухо­мої фази. Для цього суміш пропускається через носій, що просочений осаджувачем.

При *термохроматографії* розділення суміші речовин відбувається за рахунок зміни їх здатності до адсорбції при зміні температури.

### 6.11.2. Застосування хроматографії в біології та медицині

Хроматографічні методи аналізу широко використовуються в меди­ко-біологічних дослідженнях та в клінічній практиці.

Насамперед варто зазначити застосування хроматографії з метою ді­агностики. За допомогою цього методу можна виявляти в біологічних рі­динах різні мікрокомпоненти (навіть такі, які неможливо визначити ні­якими іншими методами), що з’являються при тій чи іншій патології.

Хроматограма метаболітів людського організму надає змогу встано­вити, яким саме мікроорганізмом викликано захворювання. За допомогою, наприклад, газової хроматографії можна здійснювати прискорену іденти­фікацію мікроорганізмів за спектром специфічних компонентів їх мем­бран та специфічними продуктами піролізу. Аналізуючи гнійні виділення легень хворого, враженого анаеробною інфекцією, на вміст в них жирних кислот, можна контролювати процес дії антибіотиків, під впливом яких в зоні запалення зникають усі карбонові кислоти, крім оцтової, яка є приро­дним метаболітом.

В діагностиці природжених та набутих порушень метаболізму — та­ких захворювань, як цукровий діабет, подагра тощо — роль хроматографії дуже велика.

Переваги методу тонкошарової хроматографії як достатньо простого в технічному відношенні і разом з тим дуже чутливого методу експрес­аналізу вмісту речовин в біологічних рідинах дозволяють не тільки здійс­нювати швидко діагностику при гострих хімічних отруєннях, але й конт­ролювати процес детоксикації організму.

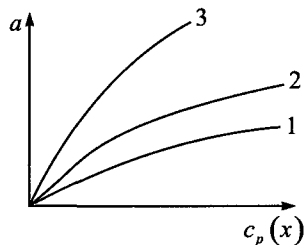
Застосування хроматографії дозволяє практично миттєво визначити вміст в крові алкоголю, наркотиків, летких речовин, що викликають ток­сикоманію. Цей метод використовується також і для допінг-контролю (ви­явлення стимулюючих речовин в організмі спортсменів).

Хроматографічне дослідження складу ліпідів крові допомогло ро­зумінню основ захворювання, шляхів профілактики та лікування атеро­склерозу — хвороби, яка призводить до появи ішемічної хвороби серця, порушень мозкового кровообігу. Впровадження в лікарську практику досліджень метаболізму ліпідів дозволило розробити шляхи профілак­тики та лікування атеросклерозу. З іншого боку, результати визначення складу жирних кислот ліпідів допомагають пізнанню структури та фун­кцій біологічних мембран, процесів внутрішньоклітинного метаболізму. Хроматографічний аналіз карбонових кислот цикла Кребса, що відпові­дає за енергетичне забезпечення клітин, зробив можливим більш глибо­ке розуміння процесів внутрішньоклітинного метаболізму при різних патологічних станах.

### Завдання для самостійного контролю

1. Чому крапля рідини намагається прийняти форму кулі?
2. Які з наведених речовин відносяться до поверхнево-активних:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_6H_{12}O_6$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOC_2H_5$ ?
3. Чи залежить від природи розчинника поділ речовин на поверхнево-активні, пове­рхнево-неактивні та поверхнево-інактивні?
4. Що таке ізотерма поверхневого натягу?
5. При збільшенні концентрації якої з речовин у воді ( $C_6H_{12}O_6$ ,  $C_{12}H_{25}OH$ ,  $C_5H_{11}COOH$ ) ізотерма поверхневого натягу є прямою, що паралельна вісі моляр­них концентрацій?
6. Для якої з речовин ( $C_3H_7OH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $Na_2SO_4$ ) поверхнева активність має від’ємне значення?
7. Які з характеристик молекул можна розрахувати, виходячи з уявлень про частокіл Ленгмюра?
8. З якої графічної залежності знаходять граничну адсорбцію  $\Gamma_{max}$ ?
9. Чи будуть відрізнятися площі, що займають в мономолекулярному шарі молекули бутанолу та пентанолу на межі поділу фаз вода — повітря? Чи буде однаковою товщина моносару в цих двох випадках?
10. Поясніть принцип будови клітинної мембрани.

11. Розрахувати площу, що займає молекула ПАР, якщо гранична адсорбція  $\Gamma_{\max} = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.
12. Розрахувати довжину молекули ПАР, якщо  $\Gamma_{\max} = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>,  $M(x) = 0,074$  кг/моль,  $\rho = 800$  кг/м<sup>3</sup>.
13. Обчислити довжину молекули масляної кислоти, якщо площа, що займає одна молекула в поверхневому шарі  $S_0 = 3,2 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>,  $\rho = 978$  кг/м<sup>3</sup>,  $M(x) = 0,088$  кг/моль.
14. Чим відрізняється адсорбція від абсорбції?
15. Що таке полімолекулярна адсорбція? Чим вона відрізняється від мономолекулярної?
16. Чи можна застосовувати принцип Ле Шательє до фізичної адсорбції?
17. Що таке рівноважна молярна концентрація?
18. Що таке ізотерма адсорбції?
19. Чи існують універсальні адсорбенти?
20. Чому вугілля краще адсорбує ПАР з водних розчинів, а силікагель — з органічних розчинників?
21. Розташувати в порядку зростання адсорбції з водних розчинів на активованому вугіллі такі речовини: глюкоза, фенол, бензол.
22. Як зміниться рівноважна молярна концентрація фенолу, що знаходиться в водному розчині в контакт з активованим вугіллем, при зростанні температури?
23. Як зміниться рівноважна молярна концентрація оцтової кислоти, що знаходиться у водному розчині в контакт з активованим вугіллем, при додаванні фенолу?
24. Як визначити константи рівняння Фрейндліха?
25. Чим відрізняється хемосорбція від гетерогенної хімічної реакції?
26. Які види адсорбційної терапії використовуються в лікувальній практиці?
27. Одним із токсинів, що накопичуються в крові при нирковій недостатності, є сечова кислота. На рисунку наведені ізотерми адсорбції її з фізіологічного розчину на активованих вугіллях різних марок: ПГ (крива 1), СКТ (крива 2), СКН (крива 3). Який з цих сорбентів за своєю адсорбційною здатністю найбільш придатний для поглинання сечової кислоти з крові?



28. Що спільного між вибірковою та іонообмінною адсорбцією електролітів? Чим вони принципово відрізняються?
29. Що таке еквівалентність іонного обміну?
30. Складіть схему очистки води від гідрокарбонату магнію за допомогою катіонітів та аніонітів.
31. Навести схему очистки води від іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{HCO}_3^-$  на аніоніті в  $\text{OH}^-$ -формі.

32. Розрахувати масу іонів  $\text{Cl}^-$  в розчині  $\text{NaCl}$ , якщо відомо, що на титрування фільтрату, одержаного при його пропусканні крізь іоніт в  $\text{OH}^-$ -формі, пішло 5 мл розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з молярною концентрацією  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л.
33. При якому рН — 3 або 7 — здатність до іонного обміну у катіоніту з функціональними групами — $\text{COOH}$  буде більшою?
34. Чому у катіоніта з функціональними групами — $\text{COOH}$  здатність до іонного обміну залежить від рН середовища, а у катіоніта з функціональними групами — $\text{SO}_3\text{H}$  не залежить?
35. Як розрізняють хроматографічні методи за ознаками: 1) техніки виконання, 2) агрегатного стану рухомої та нерухомої фаз, 3) механізму процесу розділення сумішей компонентів?
36. Для якої з амінокислот (цистеїн чи тирозин) швидкість переміщення на папері в суміші вода — фенол буде більшою, якщо відомо, що  $R_f$  для цих кислот дорівнює відповідно 0,19 та 0,52?

*Життя — це особлива колоїдна система, ... це особливе царство природних вод.*

*В.І. Вернадський*

*У даний час сфера колоїдів є найбільш обіцяючим напрямком медичних досліджень.*

*В.І. Майо.*

## Розділ 7. Фізико-хімія дисперсних систем

- 7.1 Класифікація дисперсних систем
- 7.2. Методи одержання колоїдних систем
  - 7.2.1. Методи диспергації
  - 7.2.2. Методи конденсації
- 7.3. Методи очищення колоїдних систем
- 7.4. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем
- 7.5. Оптичні властивості колоїдних систем
- 7.6. Подвійний електричний шар. Будова колоїдних частинок
  - 7.6.1. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу Явище перезарядки колоїдних частинок
  - 7.6.2. Електрокінетичні явища
- 7.7. Стійкість та коагуляція дисперсних систем
  - 7.7.1. Фактори стійкості дисперсних систем
  - 7.7.2. Теорія коагуляції та стійкості дисперсних систем
  - 7.7.3. Механізм коагулюючої дії електролітів
  - 7.7.4. Кінетика коагуляції
  - 7.7.5. Особливі випадки коагуляції
  - 7.7.6. Коагуляція в біологічних системах
- 7.8. Аерозолі
- 7.9. Порошки
- 7.10. Суспензії
- 7.11. Паста
- 7.12. Емульсії
- 7.13. Піни
- 7.14. Колоїдні поверхнево-активні речовини
  - Завдання для самостійного контролю*

### **Після вивчення розділу ви зможете:**

- 1) розрізнити поняття: дисперсна система, дисперсна фаза, дисперсійне середовище, дисперсність, коагуляція, пептизація, седиментація, агрегація, коалесценція, антагонізм, синергізм, розклинюючий тиск, колоїдний захист;

- 2) класифікувати дисперсні системи за різними ознаками: дисперсністю, агрегатним станом, міжфазною взаємодією; аналізувати відмінні особливості окремих типів дисперсних систем: аерозолів, порошків, паст, емульсій, суспензій, пін;
- 3) знати методи одержання та очищення дисперсних систем;
- 4) інтерпретувати основні молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості дисперсних систем, пояснювати причини, які їх зумовлюють;
- 5) розрізнити складові частини подвійного електричного шару колоїдних часточок та пояснювати, як на них впливає додавання електролітів;
- 6) розрізнити складові частини міцели та складати формули міцел золів;
- 7) розраховувати величину електрокінетичного потенціалу за формулою Гельмгольца — Смолуховського;
- 8) аналізувати фактори стійкості дисперсних систем, закономірності та механізм їх коагуляції;
- 9) розрізнити особливі випадки коагуляції та пояснювати їх причини.

Дисперсною називають систему, що складається з двох або більшого числа фаз. Одна з них зазвичай превалує за своєю масою і називається **дисперсійним середовищем**. Інша фаза (або кілька фаз) в дисперсійному середовищі знаходяться в подрібненому (диспергованому) стані у вигляді дрібних часточок (кристалів, плівок, пластинок, крапель, пухирців тощо) і називається **дисперсною фазою**. Отже дисперсна система складається із сукупності подрібнених частинок, які в завислому стані знаходяться в неперервному дисперсійному середовищі.

Для дисперсних систем характерні такі особливості, як сильно розвинута межа поділу фаз, наявність у її часточок надлишку вільної енергії, висока адсорбційна здатність та підвищена хімічна активність. Дисперсні системи термодинамічно нестійкі, самодовільно збільшують розміри часточок, що призводить до зменшення вільної енергії.

Вивчати дисперсні системи почали у другій половині XIX століття. Слід назвати таких дослідників, як Ф. Сельмі, Т. Грем, Р. Зігмонді, Г. Фрейндріх, І.Г. Борщов та інш., які віднесли ці системи до особливого класу речовин — **колоїдів** (від грецького “колла” — клей), зважаючи на те, що вони не здатні, на відміну від **кристалоїдів**, утворювати істинні розчини і кристалізуватися. Професор Київського університету І.Г. Борщов висловив думку щодо універсальності колоїдного стану матерії. Цю ідею розвинув і обґрунтував експериментальними дослідженнями П.П. Веймарн, який довів, що колоїдний стан можливий для будь-яких речовин і визначається тільки межами ступеню їх подрібнення.

Навколишній світ — рослинні і тваринні організми, об'єкти неживої природи, продукти харчування тощо — є дисперсними системами різного ступеню організації. Вивчення властивостей та закономірностей процесів, характерних для цих систем, дає можливість пізнавати саме життя. Колоїдний, надмолекулярний і високомолекулярні рівні організації матерії реалізуються в процесі еволюції всього живого.

### 7.1. Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи класифікують за низкою ознак.

Класифікація за ступенем дисперсності наведена у таблиці.

Таблиця 7.1

Класифікація систем за ступенем дисперсності

№ п/п	Тип системи	Діаметр частинок, $d$ , м	Дисперсність, $D = \frac{1}{d}$ , м <sup>-1</sup>	Приклади
1	Грубодисперсні	$10^{-7}—10^{-4}$	$10^7—10^4$	суспензії (протаргол, колларгол, альмагель) емульсії (молоко, сметана, мастила, масла) аерозолі (пил, дим, смог, киснева пінка)
2	Високодисперсні	$10^{-9}—10^{-7}$	$10^9—10^7$	колоїдні розчини (золі)
3	Молекулярно-дисперсні	$\leq 10^{-9}$	$\geq 10^9$	істинні розчини (молекулярні та йонні)

Слід зазначити, що перехід від грубодисперсних до молекулярно-дисперсних систем є безперервним. Проте останні не є предметом вивчення колоїдної хімії, оскільки вони є гомогенними, тобто до них не можуть бути віднесеними поняття дисперсна фаза та дисперсійне середовище.

Серед інших класифікацій дисперсних систем поширеною є така: грубодисперсні системи (розмір частинок дисперсної фази складає більше ніж  $10^{-5}$  м); мікрогетерогенні ( $10^{-7}—10^{-5}$  м); ультрамікрогетерогенні ( $10^{-9}—10^{-7}$  м)

Часточки дисперсної фази грубодисперсних систем осідають у гравітаційному полі, не проходять крізь паперовий фільтр, і їх видно в звичайний мікроскоп. Часточки високодисперсних систем проходять крізь звичайні фільтри, але затримуються ультрафільтрами (целюлоза, колоїд), і їх не видно в оптичний мікроскоп.

Білки — основа існування живої матерії — в клітинах живих організмів знаходяться у вигляді колоїдно-дисперсних систем. Окрема клі-

тина — це складна дисперсна система, в якій певні речовини — мінеральні (кислоти, основи, солі) та органічні (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, моносахариди, ліпіди, вітаміни, гормони) — з різним ступенем дисперсності формують цито- та каріоплазму, а також органоїди та включення.

Серед біологічних об'єктів з різними розмірами часточок до дисперсних систем можна віднести: еритроцити крові людини ( $7 \cdot 10^{-6}$  м), кишкову паличку ( $3 \cdot 10^{-6}$  м), вірус грипу ( $0,1—100 \cdot 10^{-6}$  м), вірус ящура ( $1,0 \cdot 10^{-8}$  м). Слід зауважити, що розміри часточок в цих системах у різних напрямках відрізняються на кілька порядків.

**Класифікація за агрегатним станом.** У залежності від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища всі дисперсні системи можна розділити на вісім типів (табл. 7.2). Їх позначають звичайним дробом: у вигляді початкових літер назв агрегатного стану: у чисельнику — дисперсна фаза, у знаменнику — дисперсійне середовище. Наприклад, позначення Р/Т означає: “рідка фаза в твердому середовищі”; Т/Г — “тверда фаза в газоподібному середовищі”.

Таблиця 7.2

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища

Позначення системи	Назви систем	Приклади
Т/Р	Золі, суспензії	Золі металів, пасти, мул
Р/Р	Емульсії	Молоко, мастила, масло, креми
Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна, киснева піна, протипожежні піни
Т/Т	Тверді колоїдні системи	Мінерали, сплави, бетон, тверде ракетне паливо
Р/Т	Пористі тіла, гелі	Грунти, тверді емульсії
Г/Т	Пористі та капілярні системи	Пемза, силікагель, активоване вугілля, тверда піна
Т/Г	Аерозолі	Пил, дим, смог, порошки
Р/Г	Аерозолі	Туман, хмари

За цією класифікацією деякі системи мають спеціальні назви, так високодисперсні системи називають *золями*. В залежності від природи та агрегатного стану дисперсійного середовища розрізняють *гідрозолі* (дисперсійне середовище — вода), *органозолі* (органічна рідина), *аерозолі* (газ). Грубодисперсні системи типу Т/Р називають *суспензіями*, типу Р/Р — *емульсіями*. До дисперсних систем типу Р/Р можна віднести і

рідкі кристали, які є основою дослідження структур багатьох біологічних систем.

Згідно з наведеною класифікацією, колоїдний стан матерії є проміжним. Наприклад, сеча, в залежності від стану організму (норма чи патологія), змінюється від істинного розчину через колоїдний стан до суспензії.

**Класифікація за міжфазною взаємодією.** Між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем відбувається взаємодія, однак ступінь прояву її в різних системах істотно розрізняється. П. Ребіндер запропонував у залежності від ступеня міжфазної взаємодії всі дисперсні системи розділити на *ліофільні* (“ліо” — розчиняю, “філо” — люблю) та *ліофобні* (“фобос” — страх). Якщо дисперсійне середовище — вода, то системи називають гідрофільними та гідрофобними.

У ліофільних системах взаємодія часточок дисперсної фази із дисперсійним середовищем досить сильна, тобто відбувається сольватація (гідратація) часточок. У ліофобних системах ця взаємодія слабка, тобто спорідненість дисперсної фази до середовища мала. Ліофільні системи називають *оборотними* (здатні самодовільно розчинятися), а ліофобні — *необоротними* (після видалення дисперсійного середовища не здатні самодовільно утворювати золі).

До ліофільних систем відносять розчини високомолекулярних сполук: білків, полінуклеїнових кислот, полісахаридів, поліефірів тощо.

До ліофобних дисперсних систем належать золі благородних металів, золі низки неорганічних сполук, емульсії, суспензії.

## 7.2. Методи одержання колоїдних систем

Оскільки колоїдні системи займають за розміром часточок дисперсної фази проміжне місце між грубодисперсними та молекулярно-дисперсними системами їх можна одержувати як шляхом подрібнення часточок грубодисперсних систем, так і шляхом об'єднання (укрупнення) молекул, атомів, іонів у колоїдні часточки. В зв'язку з цим розрізняють *диспергаційні та конденсаційні* методи одержання колоїдних систем.

Для одержання стійких колоїдних розчинів (золів) необхідні наступні умови:

- наявність двох взаємно нерозчинних чи малорозчинних компонентів для утворення дисперсної фази і дисперсійного середовища;
- досягнення колоїдного ступеня дисперсності ( $10^7$ — $10^9$  м<sup>-1</sup>);
- наявність стабілізатора, що надає системі певну стійкість.

### 7.2.1. Методи диспергації

**Диспергаційні методи** полягають у подрібненні, роздавлюванні, розтиранні великих часточок на більш дрібні. У лабораторних і промислових умовах ці процеси проводять у дробарках, жорновах і млинах різних конструкцій. Грубе дроблення роблять у кульовому млині, що складається з циліндра, частково заповненого кулями з твердого матеріалу (сталь, агат, порцеляна). Обертання циліндра викликає перекочування і падіння куль, що перетирають матеріал, який разом з водою помістили у циліндр. У фармацевтичній промисловості, де потрібний більш високий ступінь дисперсності, застосовують колоїдні млини. Принцип роботи цих механізмів заснований на виникненні зусиль, що розривають великі часточки під дією відцентрової сили між ротором, що обертається з великою швидкістю, і нерухожим статором. Натепер для приготування емульсій і суспензій широко застосовують ультразвук. Різкі локальні зміни тиску (порядку тисяч атмосфер), що відбуваються за мізерно малі проміжки часу ( $10^{-4}$ — $10^{-6}$  с), призводять до диспергування і рідин, і твердих тіл. Таким способом одержують органозолі, гідрозолі сірки, гіпсу, різних полімерів (крохмалю, нітроклітковини).

До диспергаційних методів можна віднести й електричний метод Бредига, заснований на утворенні пари металу у вольтовій дузі з наступною її конденсацією в охолодженому розчиннику. Цей метод поєднує в собі ознаки диспергаційних і конденсаційних методів. Використовується в медицині для виготовлення лікарських препаратів.

**Метод пептизації.** Пептизація — процес переводу свіжоутвореного осаду в колоїдний стан під впливом зовнішнього фактора.

Вперше цей метод застосували в біохімії для розщеплення складних білків на більш прості і добре розчинні (пептони) за допомогою ферменту пепсину, звідкіля метод і одержав свою назву.

Пептизацію можна викликати промиванням свіжоутвореного осаду чистим розчинником, зміною рН середовища, адсорбцією поверхнево-активних речовин, дією електролітів тощо. Речовини, під впливом яких відбувається пептизація, називаються *пептизаторами*.

Пептизація можлива лише в тому випадку, коли між частинками є прошарок дисперсійного середовища, тобто між ними ще немає безпосереднього контакту, тому пептизують свіжоосажені пухкі осади.

### 7.2.2. Методи конденсації

**Конденсаційні методи** широко використовуються в лабораторній і фармацевтичній практиці.

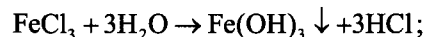
**1. Метод фізичної конденсації шляхом заміни розчинника.** Колоїдні розчини сірки, каніфолі тощо можна одержати заміною розчинника. Якщо спиртовий розчин каніфолі вилити у воду, то утвориться золь каніфолі у воді.

**2. Методи хімічної конденсації.** Для одержання колоїдних систем застосовують будь-які хімічні реакції, внаслідок яких утворюються важкорозчинні речовини. До них належать реакції гідролізу, окиснення-відновлення, обміну тощо. Стабілізатором зазвичай є одна з реагуючих речовин, яку беруть в надлишку. Особливістю хімічних методів є те, що утворення золів можливе лише у вузьких інтервалах концентрацій, оскільки в інших умовах випадають осад.

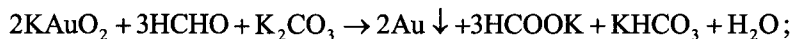
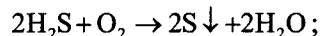
Щоб з пересиченого розчину утворився золь, а не випав осад, необхідне утворення водночас величезної кількості зародків дисперсної фази. При цьому швидкість утворення зародків повинна бути більшою за швидкість росту кристалів. Це досягається шляхом вливання концентрованого розчину одного компонента в дуже розведений розчин іншого при сильному перемішуванні.

Приклади реакцій, що використовуються для одержання колоїдних розчинів:

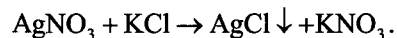
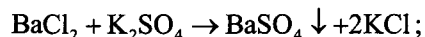
– реакції гідролізу:



– реакції окиснення-відновлення:



– реакції обміну:



Усі розглянуті методи використовуються для одержання *ліофобних* золів. Ліофільні системи, зокрема розчини ВМС, утворюються самодовільно при розчиненні в певному розчиннику.

### 7.3. Методи очищення колоїдних систем

Отримані тим чи іншим способом дисперсні системи, а також дисперсні системи природного походження — латекси, вакцини, сироватки тощо очищають від домішок (молекул, іонів). Очищені дисперсні системи стають стійкими і можуть знаходитися в метастабільному стані певний час. Для очищення дисперсних систем використовують різні методи: діаліз, вивідіаліз, електродіаліз, ультрафільтрацію.

**Діаліз** для очищення колоїдних розчинів вперше застосовував Т. Грем. Діалізатор (рис. 7.1) складається з двох посудин, відділених одна від одної напівпроникною мембраною, здатною пропускати низькомолекулярні іони і молекули і затримувати дисперсні часточки. Як мембрани можна використовувати пергамент, целофан, колоїд тощо. У внутрішню посудину заливають золь, а через зовнішню посудину циркулює чистий розчинник. Всі розчинені компоненти, здатні проходити крізь пори мембрани, виводяться із золю в проточний розчинник. Як правило, очищення діалізом триває кілька діб. Підвищення температури сприяє прискоренню процесу внаслідок збільшення швидкості дифузії.



Рис. 7.1. Діалізатор Грема

Якщо домішками є лише електроліти, їх видаляють методом *електродіалізу* (рис. 7.2). Електродіалізатор складається з трьох камер. Середню камеру, куди наливають колоїдний розчин, відокремлюють від бічних напівпроникними мембранами. У бічні камери вміщують електроди, сполучені провідниками з джерелом сталого електричного струму.

Швидкість очищення збільшується в результаті спрямованого руху іонів в електричному полі. При електродіалізі скорочується час очищення дисперсних систем до годин і, навіть, хвилин. Широко електродіаліз застосовують в біохімії, медицині і фармацевтичній промисловості.



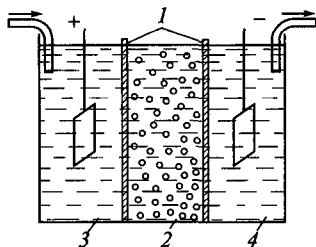


Рис. 7.2. Електродіалізатор:

- 1 — напівпроникні мембрани;  
2 — колоїдний розчин;  
3, 4 — камери з проточним розчинником

Виведення низькомолекулярних речовин з біологічних рідин часто здійснюють методом *компенсаційного діалізу*. Сутність цього методу полягає в тому, що рідина в діалізаторі омивається не чистим розчинником, а розчинами тієї концентрації низькомолекулярних речовин, яку треба зберегти у колоїдному розчині. Наприклад, вміст не зв'язаного з білками цукру в сироватці крові визначають шляхом діалізу сироватки, яку вносять у внутрішню посудину діалізатора, а в зовнішню наливають ізотонічний розчин хлориду натрію, до якого додають різну кількість цукру. Концентрація цукру в зовнішньому розчині при діалізі не змінюється лише в тому випадку, коли вона дорівнює концентрації вільного цукру в сироватці крові. Так виявляють наявність у крові глюкози та сечовини у вільному стані.



Рис. 7.3. Апарат для вивідіалізу

**Вивідіаліз** — метод виведення низькомолекулярних речовин з біологічних рідин з метою очищення або аналізу, при якому біологічна рідина проходить через апарат для діалізу і повертається до живого організму.

Для проведення вивідіалізу в кінець перерізаної кровоносної судини вставляють скляну канюлю, розгалужені частини якої з'єднуються між собою трубочками з напівпроникного матеріалу. Всю систему занурюють у

посудину, заповнену ізотонічним розчином (рис. 7.3), в який і переходять низькомолекулярні речовини.

За принципом вивідіалізу працює апарат "штучна нирка", що застосовується при гострій нирковій недостатності, наприклад при отруєнні сулемою, сульфаніламідними препаратами, при уремії після переливання крові, важких опіках, токсикозі вагітності тощо. Апарат підключають до системи кровообігу хворого. Кров під тиском, що створює пульсуючий насос, подається в зроблені з напівпроникного матеріалу капіляри, які омиваються ззовні розчином такого ж електролітного складу, що і кров. Очищення крові (гемодіаліз) від метаболітів (сечовини, сечової кислоти, надлишків іонів калію, хлориду тощо) проводять протягом 3—4 годин. За останній час набули поширення гемодіалізатори разового користування, виготовлені з полімерних матеріалів: поліетилену, полівінілхлориду, полістиролу, полісилоксану тощо.

**Ультрафільтрація** — це фільтрація колоїдного розчину крізь мембрану при підвищеному зовнішньому тискові або під вакуумом. В біохімічній практиці як мембранні фільтри застосовують ацетат целюлози, нітроцелюлозу, скловолокно.

#### 7.4. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

**Молекулярно-кінетичними називають властивості, зумовлені хаотичним тепловим рухом частинок.**

Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем є функцією ступеня дисперсності. Відмінності між молекулярно-кінетичними властивостями істинних розчинів та дисперсних систем мають лише кількісний характер.

**Броунівський рух.** Тепловий хаотичний рух дисперсних часточок одержав назву *броунівського* на честь англійського ботаніка Р. Броуна, який відкрив це явище в 1827 р., спостерігаючи під мікроскопом водяну суспензію квіткового пилка. Р. Броун не зміг пояснити природу явища, але встановив, що цей рух не слабшає з часом і стає інтенсивнішим з підвищенням температури. На початку XX ст. було встановлено і підтверджено теоретичними роботами А. Ейнштейна і М. Смолуховського та експериментами Ж. Перрена, Т. Сведберга., що броунівський рух має молекулярно-кінетичну природу, тобто є наслідком теплового руху часточок дисперсійного середовища.

Колоїдні часточки отримують безліч ударів від молекул розчинника, які знаходяться в постійному тепловому русі. Якщо часточка мала, то число ударів з різних сторін зазвичай неоднакове, і вона одержує імпульси, що переміщують її в різних напрямках. Визначити траєкторію руху часточки неможливо, однак можна визначити середню відстань, на яку вона зміщується за певний відрізок часу (рис. 7.4).

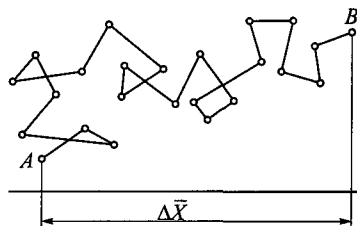


Рис. 7.4. Схема броунівського руху дисперсних часточок

Кількісною характеристикою броунівського руху є середній зсув частинки  $\bar{\Delta}$  за час  $t$ . **Зсувом** частинки називають відстань між проекціями початкової ( $A$ ) і кінцевої ( $B$ ) точок траєкторії на вісь зміщень ( $x$ ). Зміщення однаково ймовірні як зліва направо, так і в протилежному напрямку, тому обчислюють середню квадратичну величину:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

де:  $\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 \dots$  — окремі проекції зміщення частинки на вісь  $x$ ;  
 $n$  — кількість таких проекцій, взятих для розрахунку.

**Дифузія** — це процес самодовільного вирівнювання концентрації диспергованих часточок внаслідок теплового хаотичного руху часточок системи. Швидкість дифузії завжди збільшується з підвищенням температури. Колоїдні часточки і за розмірами, і за масою значно більші, ніж молекули та іони, тому швидкість їхнього теплового руху і, відповідно, швидкість дифузії, у багато разів менша. Кількісно процес дифузії описується законами Фіка.

У відповідності з першим законом дифузії Фіка:

**Маса речовини ( $\Delta m$ ), що дифундує через вертикальний переріз, прямо пропорційна площі поперечного перерізу**

**( $S$ ), градієнту концентрації  $\left(\frac{\Delta C}{\Delta X}\right)$  і тривалості дифузії**

**( $\Delta t$ ):**

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

де:  $D$  — коефіцієнт дифузії чисельно дорівнює масі речовини, яка продифундувала в одиницю часу через одиницю площі при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці. Знак мінус вказує на те, що дифузія відбувається із області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією часточок.

Для часточок, близьких за формою до сферичних, А. Ейнштейн запропонував рівняння, яке зв'язує коефіцієнт дифузії ( $D$ ) з абсолютною температурою системи ( $T$ ), в'язкістю середовища ( $\eta$ ) і радіусом часточки ( $r$ ) дисперсної фази.

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \text{ (м}^2\text{/с)},$$

де:  $k$  — константа Больцмана.

У дисперсних системах радіус часточок великий, тому коефіцієнт дифузії малий. Якщо для дослідження дифузії в істинних розчинах потрібні години, то для дисперсних систем час дифузії обчислюється днями, а то й тижнями.

Знаючи  $D$ , можна вирахувати радіус часточок дисперсної фази:

$$r = \frac{kT}{D \cdot 6\pi \eta}$$

**Осмотичний тиск.** Осмотичний тиск колоїдних розчинів, як і істинних, описується рівнянням Вант-Гоффа (див. с. 125). Проте для колоїдних розчинів замість молярної прийнято записувати частинкову концентрацію (число частинок в одиниці об'єму:  $v = c(x)N_A$ ):

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{v}{N_A} RT = v k T$$

де:  $v$  — частинкова концентрація;

$N_A$  — число Авогадро;

$R$  — газова стала;

$T$  — температура.

Частинкова концентрація є незначною з огляду на великі розміри частинок порівняно з концентрацією молекул в істинних розчинах. Звідси і дуже низькі значення осмотичного тиску, наприклад, осмотичний тиск золю срібла з  $\omega(\text{Ag})=1\%$  дорівнює 0,045 кПа, в той час як для розчину сахарози з  $\omega(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})=1\%$  — 72,5 кПа.

Окрім того, в зв'язку з нестійкістю дисперсних систем, величина осмотичного тиску весь час змінюється.

### Седиментаційна рівновага.

**Осідання частинок дисперсної фази під дією сил різної природи (гравітаційної, відцентрової, електричної) називається седиментацією.**

Силу тяжіння  $F_r$ , під дією якої осідають частинки, в дисперсній системі урівноважує сила тертя  $F_{\text{тер}}$ .  $F_r$  та  $F_{\text{тер}}$  розраховують за формулами:

$$F_r = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g ;$$

$$F_{\text{тер}} = 6 \pi r \eta v ,$$

де:  $r$  — радіус частинок;  $\rho$  та  $\rho_0$  — густина дисперсної фази та дисперсійного середовища, відповідно;  $g$  — прискорення сили тяжіння, 9,8 м/с;  $\eta$  — в'язкість середовища;  $v$  — швидкість руху частинки.

Осідання відбувається зі сталою швидкістю, якщо  $F_r = F_{\text{тер}}$ :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6 \pi r \eta v .$$

Звідси

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta} .$$

Грубодисперсні частинки з великим радіусом осідають з великою швидкістю. Колоїдно-дисперсні під дією сили тяжіння осідають дуже повільно.

Визначення швидкості осідання частинок є основою седиментаційного аналізу, який використовують в медицині для кількісної характеристики функціонального стану еритроцитів. Швидкість осідання еритроцитів (ШОЕ) значно змінюється при різних захворюваннях і дозволяє лікарю робити висновок про стан організму пацієнта.

## 7.5. Оптичні властивості колоїдних систем

Оптичні властивості дисперсних систем зумовлені їх гетерогенністю.

Експериментальні дослідження оптичних властивостей дисперсних систем дають певні відомості про розмір і форму частинок, про структуру, що визначається з ними, а також дозволяють розрахувати концентрацію дисперсної фази в гетерофазній системі.

При проходженні світлової хвилі через дисперсну систему світло може заломлюватися, поглинатися, відбиватися чи розсіюватися частинками дисперсної фази.

Перевага якогось із цих явищ, залежить, головним чином, від співвідношення довжини хвилі світла і розмірів частинок дисперсної фази.

**Світлорозсіювання.** В певній мірі розсіювання світла спостерігається у будь-якій системі. Більш інтенсивно світло розсіюється в колоїдно-дисперсних системах, де розміри частинок дисперсної фази становлять  $10^{-7}$  —  $10^{-9}$  м. Коли лінійні розміри частинок менші за довжину хвилі падаючого світла, спостерігається **дифракція** — світлові хвилі огинають частинки і змінюють початковий напрям. Дифракція лежить в основі **опалесценції** — матового світіння, найчастіше блакитного. Опалесценція — причина мутності ліофільних колоїдних розчинів та розчинів ВМС при боковому їх освітленні, а також різного забарвлення однієї і тієї ж безбарвної колоїдної системи в світлі, що проходить крізь неї, і в світлі, що відбивається. Опалесценція характерна тільки для колоїдних розчинів. У разі частинок, розміри яких менші за половину довжини хвилі падаючого світла, відбивання світла від площини поверхні частинки не відбувається, і воно розсіюється у всіх напрямках.

Явище дифракційного розсіювання світла в гетерофазних системах у вигляді конуса вперше спостерігав Тіндаль. Якщо пропускати пучок світла в колоїдний розчин або в темну кімнату, видно конус, який світиться. Він виникає в результаті дифракції світла. Падаючий промінь світла огинає частинки, що знаходяться поруч. Це явище характерне для колоїдних систем, розчинів ВМС, високомолекулярних аерозолів (наприклад, цигарковий дим), де часточки дисперсної фази та дисперсійного середовища відрізняються показником заломлення. Наявність **ефекту Тіндаля** є важливою ознакою для виявлення колоїдного стану. На основі цього явища сконструйовані деякі оптичні прилади, які дозволяють диференціювати колоїдні та істинні розчини, визначати форму та розміри колоїдних часточок, вивчати їх фізико-хімічні властивості. До таких приладів, в першу чергу, належать ультрамікроскопи, нефелометр та фотоколориметр.

Теорія світлорозсіювання розроблена англійським вченим Р. Релеєм (1871 р.). Він сформулював закон:

**Інтенсивність розсіяного світла ( $I$ ) залежить від показників заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища ( $I_0$ ), кількості часточок дисперсної фази в одиниці об'єму ( $v$ ), об'єму часточок, які розсіюють світло ( $V$ ) і довжини хвилі світла ( $\lambda$ ):**

$$I = K \frac{I_0 n V^2}{\lambda^4} .$$

Константа  $K$  містить в собі показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Цей закон справедливий для сферичних часточок, що не проводять електричний струм, маленьких порівняно з довжиною хвилі падаючого світла, безбарвних та високодисперсних.

Р. Релей на основі теорії розсіювання світла пояснив колір неба та морської води в різний час доби. Причиною блакитного кольору неба вдень є розсіювання коротких хвиль сонячного світла часточками атмосфери Землі. Інтенсивність світла, розсіяного в  $1 \text{ см}^3$  повітря чи води, дуже мала. Вона стає помітною завдяки величезній товщі атмосфери та флуктуації молекул газу. Червоний, чи жовтогарячий колір неба вранці чи ввечері пояснюється тим, що при сході та заході Сонця спостерігається, в основному, світло, яке пройшло крізь атмосферу.

Теорія світлорозсіювання лягла в основу виготовлення ламп маскування та сигналізації. Лампи синього кольору застосовуються для світломаскування, тому що випромінюваний ними світловий потік розсіюється часточками атмосфери і об'єкт є невидимим із літака. Червоне світло не затримується такими часточками і об'єкт видно на великих відстанях, навіть в тумані.

### 7.6. Подвійний електричний шар. Будова колоїдних частинок

Наявність у частинок колоїдних розчинів подвійного електричного шару визначає їх існування, а також поведінку в різних умовах.

На поверхні твердого тіла при його контакті з рідиною самодовільно виникає надлишковий електричний заряд певного знаку внаслідок формування шару *потенціалвизначальних іонів*, який компенсується іонами протилежного знаку — *протиіонами*. Як наслідок на межі поділу фаз тверде тіло ( $\tau$ ) — рідина ( $\rho$ ) виникає подвійний електричний шар (ПЕШ). Його утворення відбувається самодовільно.

Сучасна теорія будови ПЕШ створена роботами Гуї, Чепмена, Штерна, Фрумкіна, Грема. Згідно з цією теорією будова ПЕШ зумовлена трьома факторами: силами адсорбційної взаємодії (специфічними або неспецифічними) іонів з поверхнею твердої фази, електростатичною взаємодією іонів із зарядженою поверхнею та між собою, а також тепловим рухом іонів. У ПЕШ можна виділити дві основні частини: близьку до поверхні “щільну” частину (шар Штерна-Гельмгольца), де адсорбційні сили суттєві, і більш віддалену “дифузну” частину (шар Гуї-Чепмена), де цими силами можна нехтувати. Виникнення ПЕШ відбувається внаслідок встановлення адсорб-

ційної рівноваги у системі, що призводить до виникнення на твердій поверхні шару потенціалвизначальних іонів. Можна виділити *декілька причин виникнення такого шару потенціалвизначальних іонів*:

1. *Вибірنا адсорбція іонів із розчину*. При цьому переважно адсорбуються іони, що мають високий адсорбційний потенціал (високу адсорбційну здатність), в першу чергу, присутні у дисперсійному середовищі іони, які здатні “добудовувати” поверхню твердої фази.

У класичному прикладі формування на поверхні кристалу  $\text{AgI}$  шару потенціалвизначальних іонів  $\Gamma^-$  з розчину  $\text{KI}$  або  $\text{Ag}^+$  з розчину  $\text{AgNO}_3$  відбувається внаслідок специфічної хімічної взаємодії цих іонів з поверхнею кристалу.

2. *Іонізація молекул речовини твердої фази*. Як приклад можна розглядати дисоціацію поверхневих груп силікатів у водному середовищі.

3. *Перехід будь-якого іону з однієї фази до іншої* внаслідок встановлення електрохімічної рівноваги. Так, при зануренні пластинки срібла у розчин  $\text{AgNO}_3$  з достатньо низькою концентрацією іонів  $\text{Ag}^+$  відбувається перехід іонів  $\text{Ag}^+$  з металу у розчин, а на поверхні металу виникає негативний заряд.

4. *Поляризація поверхні* за допомогою зовнішнього джерела струму (наприклад, зарядження поверхні ртуті у розчинах електролітів).

Згідно з сучасними уявленнями про будову ПЕШ *внутрішню обкладку ПЕШ* складають потенціалвизначальні іони, що відносно міцно зв'язані з дисперсною фазою. *Зовнішня обкладка* утворена шаром протилежно заряджених іонів — протиіонів, який складається з двох частин. Одна частина знаходиться безпосередньо біля зарядженої твердої поверхні і утримується за рахунок дії адсорбційних сил. Такий шар називають *адсорбційним* або *гельмгольцівським*. На межі адсорбційного шару та дифузного виникає *потенціал Штерна* (потенціал адсорбційного шару протиіонів). Товщина адсорбційного шару ( $\delta$ ) дорівнює діаметру гідратованих іонів (див. рис. 7.5). Це *щільна частина* ПЕШ. Інші протиіони, необхідні для компенсації заряду поверхні, через тепловий рух відходять на деяку відстань від поверхні, утворюючи *дифузний шар*. Протиіони дифузного шару не закріплені, вони здатні переміщуватися в його межах всередину рідини, тобто з області високої концентрації в область низької. Товщина ( $\lambda$ ) дифузного шару залежить від іонної сили електроліту (рис. 7.5). Згідно з Штерном,  $\lambda$  дорівнює відстані від зарядженої поверхні, на якій  $\phi_\delta$  зменшується в  $e$  раз, тобто  $\phi_\delta / e$ , де  $e$  — основа натурального логарифму.

Будь-яка точка простору в межах ПЕШ характеризується певними значеннями потенціалу  $\phi(\phi_i)$ . Згідно з теорією Штерна падіння електрич-



величини  $\zeta$ -потенціалу. Одночасно може відбуватися десорбція потенціалвизначальних іонів, що є причиною зменшення як  $\phi_0$  - так і  $\zeta$ -потенціалу.

$\zeta$ -потенціал зменшується при зниженні діелектричної проникності дисперсійного середовища.

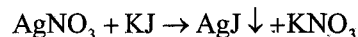
$\zeta$ -потенціал залежить від рН дисперсійного середовища, що зумовлене значною адсорбційною здатністю іонів  $H^+$  та  $OH^-$ .

Теорія подвійного електричного шару дозволила пояснити будову *міцел*-структурних одиниць колоїдних розчинів.

**Міцела** — це електрично нейтральна частинка дисперсної фази з оточуючим її подвійним електричним шаром.

У внутрішній частині міцели знаходиться мікрочастинка, одержаний в результаті хімічних або фізичних процесів з молекул, атомів або іонів, що утворюють дисперсну фазу; цю частину міцели називають *агрегатом*. На поверхні агрегату розташовані *потенціалвизначальні іони*. Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами складає *ядро міцели*. Ядро разом з *протиіонами* щільної частини ПЕШ утворює *гранулу*. *Гранула* — це і є *власне колоїдна частинка*, вона завжди заряджена, знак її заряду визначається знаком заряду потенціалвизначальних іонів. Гранулу оточують протиіони *дифузного шару*, утворюючи разом *міцелу*, яка завжди електронейтральна.

Розглянемо, наприклад, будову міцели золя  $AgJ$ , утвореного в надлишку  $AgNO_3$  за реакцією подвійного обміну методом хімічної конденсації:



Агрегат цієї міцели складається з  $m$  молекул  $AgJ$  (точніше мікрочастинки важкорозчинного  $AgJ$ ), які утворюють разом з шаром потенціалвизначальних іонів ( $nAg^+$ ) ядро; ядро з частиною протиіонів ( $(n-x)NO_3^-$ ), що знаходяться найближче до нього внаслідок дії електростатичних та адсорбційних сил (адсорбційний шар протиіонів), утворюють власне колоїдну частинку або гранулу. У зовнішньому електричному полі адсорбційний шар протиіонів  $NO_3^-$  рухається разом з ядром до катоду. І ще частина протиіонів ( $xNO_3^-$ ) знаходиться у дифузному шарі міцели, внаслідок теплового руху вони порівняно слабо зв'язані з ядром. Гранула разом з дифузним шаром протиіонів утворюють міцелу. Будову міцели можна представити формулою та схемою (рис. 7.6):

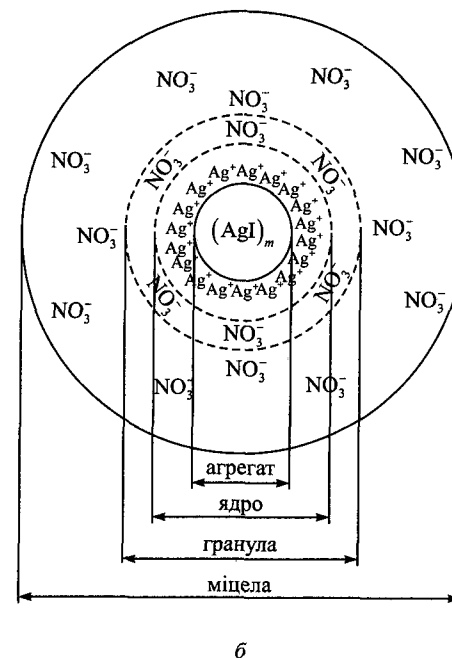
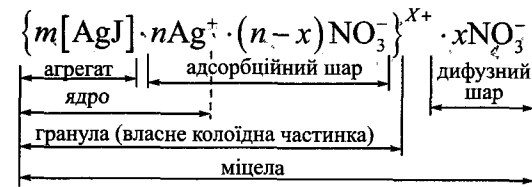


Рис. 7.6. Формула (а) та схема будови (б) міцели золя аргентум йодиду, одержаного при надлишку аргентум (I) нітрату

### 7.6.1. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу. Явище перезарядки колоїдних частинок

$\zeta$ -потенціал колоїдних частинок є важливою характеристикою колоїдних систем, оскільки у багатьох випадках існує кореляція між зміною цієї величини та стійкістю золя. Величина електрокінетичного потенціалу, а іноді і його знак, можуть змінюватися під впливом зовнішніх

факторів (додавання електролітів, розведення, зміна температури та рН середовища тощо.).

Електрокінетичний потенціал є частиною  $\phi_0$ -потенціалу, він завжди менший за поверхневий потенціал. Якщо величина останнього залежить від кількості потенціалвизначальних іонів, то величина електрокінетичного потенціалу — від кількості протиіонів. Величину  $\phi_0$ -потенціалу експериментально виміряти неможливо, а електрокінетичний потенціал визначається безпосередньо за експериментальними даними.

На  $\zeta$ -потенціал сильно впливають концентрація та валентність протиіонів, що присутні у дисперсійному середовищі. В зв'язку з тим, що для компенсації потенціалвизначальних іонів необхідне завжди одне і те ж число протиіонів, при збільшенні концентрації протиіонів товщина дифузного шару зменшується, і тому  $\zeta$ -потенціал знижується. Збільшення заряду протиіонів зумовлює сильніше їх притягування до зарядженої твердої поверхні, що також призводить до стиснення ПЕШ і зниження  $\zeta$ -потенціалу.

Зміна електролітного складу дисперсійного середовища призводить до зміни структури ПЕШ і супроводжується іонним обміном. Характер зміни ПЕШ визначається властивостями іонів електроліту, який додають до колоїдного розчину, насамперед їх здатністю входити до складу твердої фази, специфічною адсорбцією на межі поділу фаз, а також співвідношенням зарядів іонів, що додаються, та іонів, що утворюють ПЕШ (в основному протиіонів). За впливом на будову ПЕШ і, відповідно, на інтенсивність перебігу електрокінетичних явищ, розрізняють *індиферентні та неіндиферентні* електроліти.

1. *Індиферентні електроліти* не змінюють  $\phi_0$ -потенціал, але впливають на  $\zeta$ -потенціал. Такі електроліти не містять іонів, що входять до складу ґратки (решітки) твердої фази або є ізоморфними до них. У залежності від співвідношення величин зарядів протиіонів подвійного шару та однакових з ними за знаком заряду іонів електроліту, що додаються до дисперсної системи, можна виділити такі випадки:

*а) електроліт містить ті ж самі іони, що є протиіонами даного подвійного електричного шару.* Їх додавання призводить до підвищення іонної сили розчину, а це, в свою чергу, — до зменшення товщини іонної атмосфери, тобто до стиснення дифузної частини ПЕШ, яке супроводжується переходом певної кількості протиіонів з дифузного шару до адсорбційного і зменшенням внаслідок цього величини  $\zeta$ -потенціалу. В той же час величина та знак  $\phi_0$ -потенціалу залишаються без змін. Зменшення  $\zeta$ -потенціалу призводить до послаблення електрокінетичних властивостей аж до їх повного зникнення;

*б) електроліт містить іони, які відрізняються від протиіонів даного подвійного електричного шару.* У цьому випадку відбувається процес обміну протиіонів ПЕШ колоїдної частинки на еквівалентну кількість одноіменно заряджених іонів електроліту, що додається до дисперсної системи. Обмін іонами залежить від величини їх заряду в тому випадку, коли можна нехтувати адсорбційним потенціалом останніх.

Іонний обмін ускладнюється, якщо електроліт має іони, що можуть специфічно адсорбуватися. Здатність цих іонів входити в адсорбційну частину ПЕШ визначається їх адсорбційним потенціалом: чим він вищий, тим виразніше електроліт знижує  $\zeta$ -потенціал та потенціал адсорбційного шару протиіонів. За здатністю до взаємного витіснення з подвійного електричного шару та за ступенем впливу на електрокінетичні явища однаково заряджені іони можуть бути розташовані у ліотропні ряди. Такі ряди існують як для аніонів, так і для катіонів. Наприклад, одновалентні аніони розташовуються у такий ряд:



Найбільшу адсорбційну здатність має іон  $\text{SCN}^-$ . Це зумовлене його великою поляризованістю, що дозволяє йому ближче підійти до поверхні. Крім того, іон  $\text{SCN}^-$  має найменшу гідратну оболонку, що також сприяє його специфічній адсорбції.

Особливість впливу іонів, які добре адсорбуються, на будову ПЕШ полягає в тому, що вони здатні призвести до “перезарядки” адсорбційної частини ПЕШ. З підвищенням концентрації доданого електроліту заряд адсорбційної частини шару протиіонів стає рівним зарядові поверхні, тоді адсорбційні взаємодії можуть зумовити додаткову, надеквівалентну адсорбцію протиіонів, внаслідок якої електрокінетичний потенціал змінює свій знак. Вимірювання швидкості електрофорезу показує, що зі збільшенням концентрації доданого електроліту спочатку відбувається падіння  $\zeta$ -потенціалу аж до нуля (*ізоелектричний стан*) (рис. 7.7, крива 1), при цьому ніякі електрокінетичні явища не спостерігаються. Подальше збільшення концентрації доданого електроліту призводить до зміни напрямку електрокінетичних процесів (наприклад, зміна напрямку руху частинок дисперсної фази в електричному полі).

Такий характер кривої пов'язаний зі зміною  $\zeta$ -потенціалу та потенціалу адсорбційного шару ПЕШ при сталому значенні  $\phi_0$ -потенціалу. Встановлено, що після досягнення ізоелектричного стану з підвищенням концентрації електроліту швидкість електрофорезу спочатку зростає (відбувається зростання абсолютної величини  $\zeta$ -потенціалу та потенціалу адсорбційної частини ПЕШ), а потім знову починає знижуватися, що можна по-

яснити зменшенням величини  $\zeta$ -потенціалу за рахунок стиснення дифузійного шару. Це явище “надеквівалентної” адсорбції іонів найбільш характерне для іонів з великою адсорбційною здатністю та органічних речовин, здатних адсорбуватися, а також для великих за розміром та зарядом іонів, що сильно поляризуються.

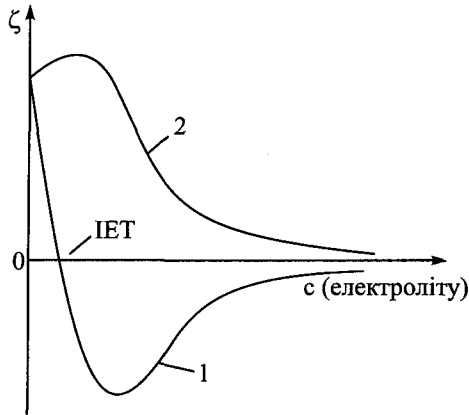


Рис. 7.7. Залежність  $\zeta$ -потенціалу від концентрації електроліту:

крива 1 — *індиферентні електроліти*, що містять протиіони, які специфічно адсорбуються, та *неіндиферентні електроліти*, що змінюють знак  $\phi_0$ -потенціалу. Крива 2 — *неіндиферентні електроліти*, які містять іони того ж знаку, що і потенціалвизначальні іони

2. **Неіндиферентні електроліти**, тобто електроліти, що здатні змінювати величину та знак  $\phi_0$ -потенціалу. Такі електроліти містять іони, які здатні входити до складу ґратки (решітки) твердого тіла, наприклад, при ізоморфному заміщенні іонів, що утворюють тверду фазу. Розберемо такі випадки:

*а) іон, що здатний входити до ґратки (решітки) твердої фази, має той же знак заряду, що і потенціалвизначальні іони.* Зі збільшенням концентрації введеного електроліту збільшується (за абсолютною величиною)  $\phi_0$ -потенціал. Разом з цим відбувається стиснення ПЕШ. Що стосується електрокінетичного потенціалу, то при додаванні електроліту він спочатку збільшується (за абсолютною величиною), а потім зменшується (рис. 7.7, крива 2).

Такий хід кривої 2 пояснюється двома тенденціями: з одного боку, потенціалвизначальні іони електроліту підвищують величини поверхневого та електрокінетичного потенціалів внаслідок добудови кристаліч-

ної ґратки мікрокристаліка (агрегата міцели). Цей ефект проявляється при низьких концентраціях неіндиферентного електроліту. З іншого боку, зі збільшенням його концентрації починає превалювати тенденція іонів електроліту, які мають однаковий заряд із протиіонами ПЕШ колоїдної частинки, здатні його стиснювати, зменшувати товщину ПЕШ, внаслідок чого електрокінетичний потенціал падає. Ось чому електрокінетичний потенціал спочатку зростає, проходить через максимум, а потім падає.

*б) іон, що здатний входити до ґратки (решітки) твердої фази, має знак, протилежний знаку потенціалвизначальних іонів.* Додавання таких електролітів зумовлює повну перебудову ПЕШ: спостерігається поступове зменшення абсолютної величини  $\phi_0$ -потенціалу аж до нульового значення, а потім перезарядка поверхні, пов'язана зі зміною знаку  $\phi_0$ -потенціалу. Що стосується електрокінетичного потенціалу, то як і у випадку індиферентних електролітів, він спочатку зменшується за абсолютною величиною, проходить через нуль, після чого, змінивши знак, знову починає зростати за абсолютною величиною і, нарешті, падає за рахунок стиснення ПЕШ (рис. 7.7, крива 1).

## 7.6.2. Електрокінетичні явища

*Електрокінетичними називаються явища відносного переміщення частинок дисперсної фази або дисперсійного середовища при накладанні на дисперсну систему зовнішньої різниці потенціалів. До цих явищ відносять також виникнення різниці потенціалів при переміщенні частинок дисперсної фази відносно дисперсійного середовища або навпаки.*

**Електрокінетичні явища** були відкриті професором Московського університету Ф.Ф. Рейссом (1808) при дослідженні закономірностей електролізу. Для попередження взаємодії продуктів електролізу Рейсс розділив катодний та анодний простір у U-подібній трубці діафрагмою з товченого піску (рис. 7.8, а).

При пропусканні постійного електричного струму він виявив переміщення рідини з анодного до катодного простору. Це явище отримало назву **електроосмосу**.



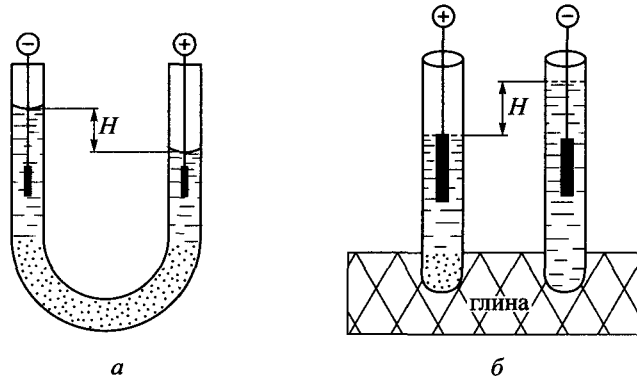


Рис. 7.8. Схема дослідів Рейсса:

- а) — схема приладу для спостереження електроосмосу;  
б) — схема приладу для спостереження електрофорезу

**Електроосмос** — це переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (пористого матеріалу, діафрагми) під дією зовнішньої різниці потенціалів.

Електроосмос призводить до зміни рівня рідини у сполучених посудинах — анодній та катодній частини U-подібної трубки. Цей ефект, називається електроосмотичним підняттям, він може бути дуже сильним, наприклад, напруга в 100 В може викликати виникнення різниці рівнів до 20 см. Явище, протилежне електроосмосу, — **електрофорез**.

**Електрофорез** — це направлений рух частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під дією зовнішнього постійного електричного поля.

Явище було відкрито Рейссом в аналогічних експериментах, в яких роль пористої діафрагми виконував не грубодисперсний пісок, а високодисперсна глина. Рейсс занурив у вологу грудку глини дві заповнені водою скляні трубки з електродами, підключеними до джерела сталого струму. При цьому він виявив підйом рідини біля катоду і появу в анодному просторі зависі частинок, які рухалися до аноду (рис. 7.8, б). Схема електрофорезу показана на рис. 7.9, де частинка дисперсної фази зображена у збільшеному масштабі.

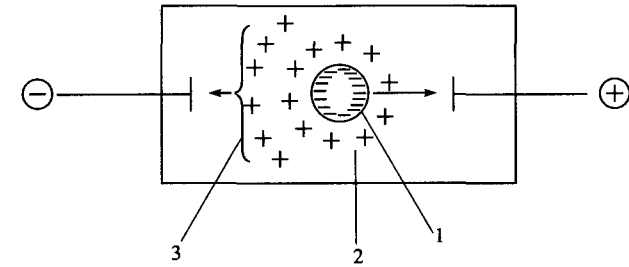


Рис. 7.9. Схема електрофорезу:

- 1 — шар потенціалвизначальних іонів;  
2, 3 — протиіони адсорбційного (2) та дифузного (3) шарів

Як видно з рисунка, при накладанні зовнішнього постійного електричного поля частинки дисперсної фази рухаються до електроду, знак заряду якого протилежний до знаку заряду колоїдної частинки (напрямок руху частинки на рисунку показано довгою стрілкою). Рух частинок при електрофорезі зумовлений притяганням різноіменних зарядів.

У процесі електрофорезу порушується сферична симетрія дифузного шару протиіонів, і він починає рухатися в бік, протилежний руху частинки (коротка стрілка на рис. 7.9). Протилежно спрямований потік протиіонів дифузного шару, який захоплює з собою молекули дисперсійного середовища, гальмує рух частинки. Цей ефект називається **електрофоретичним гальмуванням**.

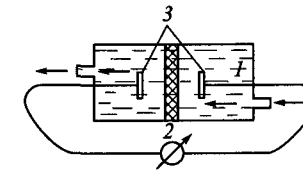


Рис. 7.10. Схема приладу Квінке:

- 1 — текуче дисперсійне середовище; 2 — нерухома дисперсна фаза;  
3 — вимірювальні електроди

При електрофорезі та електроосмосі рух частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища відбувається під дією зовнішнього постійного електричного поля. Пізніше були відкриті протилежні явища, а саме — виникнення електричного поля внаслідок відносного переміщення дисперсної фази або дисперсійного середовища під дією зовнішніх механічних сил. Струм та потенціал протікання — це явище протилежне електроосмосу, тобто виникнення електричного струму та різниці потенціалів при

протіканні рідини під тиском крізь пористу діафрагму (Г. Квінке, 1859) (рис. 7.10), — струм та потенціал седиментації — явище, протилежне електрофорезу (ефект Дорна), тобто виникнення електричного струму та різниці потенціалів при осіданні частинок у полі сил тяжіння (рис. 7.11).

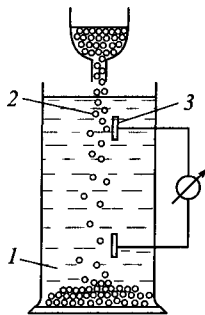


Рис. 7.11. Схема приладу Дорна

1 — нерухоме дисперсійне середовище; 2 — рухома дисперсна фаза;  
3 — вимірювальні електроди

Причиною всіх електричних явищ є наявність подвійного електричного шару у колоїдних частинках. При накладанні зовнішньої різниці потенціалів на межі ковзання виникає електрокінетичний потенціал. Інтенсивність електрокінетичних явищ визначається величиною  $\zeta$ -потенціалу, тому саме цю величину і використовують для оцінки електрокінетичних явищ.

Залежність швидкості електрофорезу від величини електрокінетичного потенціалу описується рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$V = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot E}{\eta},$$

де:  $V$  — лінійна швидкість, м/с;

$\zeta$  (дзета)-потенціал, В;

$E$  — напруженість зовнішнього електричного поля, В/м, ( $E = \Delta\phi/l$ , де  $\Delta\phi$  — різниця потенціалів між електродами,  $l$  — відстань між електродами);

$\eta$  — в'язкість дисперсійного середовища, Па·с;

$\varepsilon$  — відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища;

$\varepsilon_0$  — абсолютна діелектрична проникність вакууму або електрична стала, що дорівнює  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Наведене рівняння має велике значення, тому що є справедливим для розрахунку швидкості електрофорезу частинок будь-якої форми у концентрованих розчинах електролітів (тобто для випадку тонкого ПЕШ). Проте формулу Смолуховського не можна використовувати тоді, коли частинки мають товстий ПЕШ (тобто у розбавлених розчинах). Натепер немає кількісної теорії, яка б описувала швидкість електрофорезу частинок складної форми у розведених розчинах електролітів. Слід підкреслити, що для випадку частинок сферичної форми така теорія розроблена. Вона дозволяє розрахувати швидкість електрофорезу сферичних частинок з довільною товщиною ПЕШ з урахуванням ефекту релаксації. Останній зумовлений порушенням сферичної симетрії ПЕШ колоїдної частинки внаслідок руху іонів ПЕШ під дією електричного поля. Оскільки для відновлення симетрії необхідний деякий час, який називається *часом релаксації*, симетрія не встигає відновитися у процесі електрофорезу, тобто відбувається поляризація ПЕШ колоїдної частинки. В результаті виникає диполь, який зменшує величину напруженості зовнішнього електричного поля, отже, і швидкість електрофорезу.

Сучасна теорія, розвинута Хюккелем, Овербеком, Генрі, Духіним та ін., дозволяє розрахувати швидкість електрофорезу сферичних частинок шляхом введення у формулу Смолуховського поправочного коефіцієнту  $K$ :

$$V = K \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E$$

Для сферичних частинок  $K$  змінюється від  $2/3$  для маленьких, порівняно з товщиною іонної атмосфери, частинок (тобто для випадку тонкого ПЕШ у розведених розчинах електролітів) до  $1$  — для великих частинок (тобто для випадку тонкого ПЕШ у концентрованих розчинах). При врахуванні ефекту поляризації  $K$  значно зменшується.

Якщо віднести швидкість руху частинок до одиниці напруженості зовнішнього електричного поля, одержують електрофоретичну рухливість,  $V_E$ :

$$V_E = \frac{V}{E} = K \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \zeta}{\eta},$$

де:  $V_E$  — електрофоретична рухливість,  $\text{м}^2 / \text{с} \cdot \text{В}$ .

Ця величина, як правило, не перебільшує  $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / \text{с} \cdot \text{В}$ . Вона використовується для оцінки здатності різних дисперсних систем до електрофорезу.

Величину електрокінетичного потенціалу розраховують за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \frac{v_E \cdot \eta}{K \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

Але в тому випадку, коли необхідно визначити лише відносні зміни  $\zeta$ -потенціалу або форма частинки суттєво відрізняється від сферичної, коефіцієнт  $K$  можна не враховувати.

Електрофоретичну рухливість визначають експериментально за швидкістю переміщення дисперсної фази. Розроблено багато методів визначення швидкості електрофорезу:

- метод рухливої межі (макроелектрофорез) — безпосереднє вивчення руху межі між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем під впливом зовнішньої різниці потенціалів;
- метод мікроелектрофорезу (спостереження за допомогою мікроскопу або ультрамікроскопу за переміщенням окремих частинок);
- метод електрофорезу у драглях;
- метод паперового електрофорезу тощо.

Електрокінетичний потенціал можна розрахувати не тільки за результатами електрофоретичних досліджень, але й за електроосмотичною швидкістю руху рідини крізь капіляр або пористу мембрану. Існують два електроосмотичних методи досліджень:

- а) вимірювання об'єму рідини, що проходить при електроосмосі крізь капіляр або пористу мембрану;
- б) визначення тиску, що розвивається внаслідок електроосмотичного руху рідини.

Експериментально знайдені величини електроосмотичної швидкості руху рідини використовують для розрахунку  $\zeta$ -потенціалу за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \chi \cdot \vartheta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}$$

- де:  $\chi$  — питома електрична провідність, Ом/м;  
 $\vartheta$  — об'ємна швидкість течії рідини, м<sup>3</sup>/с;  
 $I$  — сила електричного струму, А.

Електрофорез широко застосовується у медицині для розділення та аналізу білків. Компоненти плазми крові мають різну електрофоретичну рухливість, тому їх у процесі тривалого електрофорезу просторово розділяють у  $U$ -подібній трубці за допомогою складних оптичних схем. В результаті одержують електрофореграму — криву з окремими піками, що відповідають

окремим компонентам крові. Електрофореграми плазми крові всіх здорових людей мають майже однакову картину. Однак у разі патологічних процесів електрофореграми мають інший вигляд, характерний для кожного виду захворювання. Висота піків на електрофореграмі кількісно характеризує вміст кожної фракції плазми крові. Тому цей метод використовується для діагностики та контролю за перебігом захворювання. На рис. 7.12 наведена електрофореграма плазми крові в нормі (а) та при нефриті (б).

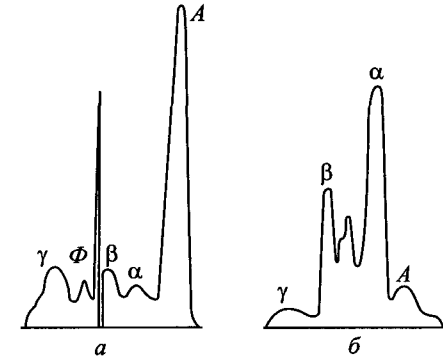


Рис. 7.12. Електрофореграма плазми крові:

а — в нормі; б — при нефриті, де А — альбумін;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — глобуліни,  $\Phi$  — фібриноген

Електрофорез також застосовується для розділення сумішей амінокислот, антибіотиків, ферментів, антитіл, формених елементів крові, бактеріальних клітин, для визначення чистоти білкових препаратів.

Електрофорез використовують у фармацевтичній промисловості для очищення різних лікарських препаратів. За однорідністю електрофоретичної рухливості можна встановити ступінь чистоти низки антибіотиків, вітамінів та інших речовин.

Електрофорез на папері використовується для розділення та добування різних лікарських речовин та біологічно-активних сполук. Методика методу полягає в тому, що смужку фільтрувального паперу змочують буферним розчином, її кінці приєднують до електродів, які підключають до джерела постійного електричного струму. Потім на лінію старту (лінія нанесення досліджуваної суміші) наносять визначену кількість досліджуваного розчину і вмикають струм. В залежності від величини електрофоретичної рухливості та взаємодії з папером компоненти розташовуються на різних відстанях від лінії старту. Після цього папір висушують і обробляють спеціальним барвником, який забарвлює розділені компоненти. Далі в залежності від мети дослідження можна кількісно визначати вміст

кожного компонента методом фотометрії. Папір можна замінити на крохмальний, агаровий або поліакриламідні гелі.

Електроосмос також знайшов широке застосування у процесах збезводнювання та висушування багатьох пористих матеріалів, або концентрованих колоїдних систем, деревини, ґрунтів. Електроосмос використовується для очищення лікувальних сироваток.

Транспорт лікарських препаратів крізь шкіру здійснюється за допомогою електрофорезу. Електрофорез лікарських речовин використовується при лікуванні опіків, атеросклерозу, ревматизму, нервово-психічних захворювань тощо. Введення лікарських препаратів крізь шкіру створює депо, яке більш тривалий час впливає на організм хворої людини. Крім того, при накладанні різниці потенціалів на шкіру відбувається електроосмотичне переміщення рідини крізь її пори — повітря віддаляється, тому проникність шкіри збільшується.

Саме завдяки дослідженню електрофорезу було виявлено, що всі біологічні поверхні заряджені негативно.

Дослідження електрофоретичної рухливості бактеріальних клітин показали, що їх електрокінетичний потенціал може змінюватися від нуля до кількох десятків мілівольт. Для деяких бактеріальних клітин він залежить від рН середовища, наявності білків у середовищі, а також віку клітин: чим старша клітина, тим меншою є величина її дзета-потенціалу. Дослідження впливу рН на  $\zeta$ -потенціал бактеріальних клітин дозволило їх умовно поділити на дві групи: бактерії білкової та небілкової природи (поверхня останніх складається з полісахаридів). Електрокінетичний потенціал першої групи залежить від рН, а другої — не залежать. Така закономірність підтверджується не завжди, тому що зміна зовнішніх умов існування бактерій викликає зміну властивостей їх поверхні.

Вимірювання дзета-потенціалів різних клітин показали, що його величина змінюється від  $-10$  до  $-30$  мВ. Особливо цікавими виявились дослідження електрокінетичного потенціалу еритроцитів. Було встановлено, що величина  $\zeta$ -потенціалу еритроцитів є характерною для даного виду живих організмів (табл. 7.3).

$\zeta$ -потенціал еритроцитів людини є величиною сталою і дорівнює  $-16,8$  мВ. Ізоелектричний стан еритроцитів спостерігається при  $\text{ІЕТ} = 1,7$ . Стале негативне значення електрокінетичного потенціалу еритроцитів, а також знаходження ІЕТ в дуже кислому середовищі, пояснюється дисоціацією кислотних груп фосфоліпідів.

Також було виявлено, що електрокінетичний потенціал еритроцитів менший, ніж у лейкоцитів для даного виду живих організмів. Наприклад,

для коня електрофоретична швидкість еритроцитів, що корелює з  $\zeta$ -потенціалом, дорівнює  $1,01 \cdot 10^{-6}$  м/с, а лейкоцитів —  $0,49 \cdot 10^{-6}$  м/с.

Таблиця 7.3

#### Дзета-потенціали та швидкість електрофорезу еритроцитів живих організмів

Вид живих організмів	Швидкість електрофорезу, $V \cdot 10^6$ м/с	$\zeta$ -потенціал, мВ
Кролик	0,55	-7,0
Свиня	0,98	-12,5
Морська свинка	1,11	-14,2
Людина	1,31	-16,8
Мавпа резус	1,33	-17,0
Кішка	1,39	-17,8
Пацюк	1,45	-18,6
Собака	1,65	-21,1

Відомо, що внаслідок запального процесу будь-якого органу людини відбувається міграція лейкоцитів до осередку ураження. Існує думка, що певну роль у цьому відіграє негативний електрокінетичний потенціал лейкоцитів, які починають рухатися внаслідок різниці потенціалів, що виникає між запальною та здоровою ділянками тканин.

На поверхні біологічних мембран формується подвійний електричний шар завдяки наявності негативно заряджених функціональних груп і притягування до них позитивно заряджених іонів міжклітинного середовища. Виникає електрокінетичний потенціал ( $\zeta$ -потенціал).

### 7.7. Стійкість та коагуляція дисперсних систем

Стійкість дисперсних систем є однією з її найважливіших характеристик.

**Стійкість** — це здатність системи зберігати незмінними або практично незмінними розмір частинок дисперсної фази та їх рівномірний розподіл в об'ємі дисперсійного середовища.

Проблема стійкості колоїдних систем є найскладнішою проблемою у колоїдній хімії. За силою міжфазної взаємодії колоїдні системи ділять на *ліофільні та ліофобні*, які різко відрізняються за своєю стійкістю. У відповідності з класифікацією П.О. Ребіндера *ліофільні системи* утворюю-

ються шляхом самодовільного диспергування, вони термодинамічно стійкі (вільна енергія Гіббса зменшується в процесі утворення системи:  $\Delta G < 0$ ). У ліофільних дисперсних системах існує досить сильна міжмолекулярна взаємодія між дисперсійним середовищем та дисперсною фазою. Термодинамічна стійкість цих систем означає сталість концентрації та розмірів частинок.

**Ліофобні дисперсні системи** не диспергуються самодовільно (вільна енергія Гіббса в цьому процесі збільшується:  $\Delta G > 0$ ), вони термодинамічно нестійкі. Ці системи характеризуються відносно слабкою взаємодією між частинками дисперсної фази та дисперсійним середовищем. Термодинамічна нестійкість цих систем зумовлена надлишком поверхневої енергії, що призводить до самодовільного переходу системи в більш енергетично вигідний стан.

До ліофобних дисперсних систем належать золі благородних металів, ряду неорганічних сполук, емульсії, суспензії.

Незважаючи на термодинамічну нестійкість ці системи можуть існувати протягом певного часу, іноді дуже тривало, роками. Н.П. Песков (1920), стійкість дисперсних систем поділив на два види: **кінетичну (седиментаційну)** та **агрегативну**.

**Кінетична (седиментаційна)** стійкість визначається здатністю системи протидіяти осіданню (седиментації) частинок під дією гравітаційної сили (сили тяжіння). Седиментація спричиняє руйнування дисперсної системи, а саме її розшарування на дві окремі фази: дисперсну та дисперсійне середовище.

Умовою седиментаційної рівноваги є достатньо малий розмір частинок для того, щоб дія сили тяжіння не переважила намагання частинок до рівномірного розподілу по всьому об'єму дисперсійного середовища внаслідок їх теплового (броунівського) руху.

Високодисперсні системи мають частинки малого розміру, тому вони є седиментаційно стійкими. А грубодисперсні системи (емульсії, суспензії) навпаки — седиментаційно нестійкі.

**Агрегативна стійкість** — це здатність системи зберігати незмінним первісний розмір частинок дисперсної фази, тобто протистояти їх злипанню. Взаємодія та злипання твердих частинок призводить до утворення **агрегатів**, що здатні осідати або спливати. **Агрегацію (злипання) твердих частинок називають коагуляцією**. Укрупнення (коагуляція) частинок відбувається самодовільно, оскільки воно супроводжується зменшенням питомої поверхні дисперсної фази і відповідним зниженням вільної поверхневої енергії на межі поділу фаз. До процесів руйнування дисперсних систем, що призводять до зменшення вільної поверхневої

енергії, відносять не тільки коагуляцію, але й ізотермічну перегонку речовини від маленьких частинок до більш великих, **коалесценцію (зливання частинок)**.

Саме ці процеси спостерігаються в ліофобних дисперсних системах, що мають значний надлишок вільної поверхневої енергії. Разом з тим багато ліофобних дисперсних систем можуть бути агрегативно стійкими.

### 7.7.1 Фактори стійкості дисперсних систем

**Агрегативна стійкість** визначається часом перебігу тих процесів, які викликані надлишком поверхневої енергії дисперсної системи. Тому ця стійкість має кінетичний характер, тобто визначається часом та швидкістю коагуляції.

Принципова термодинамічна невірноваженість ліофобних дисперсних систем, що зумовлена надлишком вільної поверхневої енергії, ініціює перебіг процесів, які змінюють з часом їх будову і призводять до руйнування. Швидкість процесів руйнування визначається природою, фазовим станом, складом дисперсної фази та дисперсійного середовища, а також дисперсністю та концентрацією дисперсної фази. У ліофобній системі можуть діяти різні фактори стійкості: як термодинамічної, так і кінетичної природи, що уповільнюють або практично повністю припиняють процес руйнування.

До **термодинамічних факторів стійкості** належать наступні:

**1. Електростатичний** — роль цього фактору полягає в тому, що при зближенні двох однойменно заряджених частинок дисперсної фази дифузні шари їх ПЕШ перекриваються, внаслідок чого між частинками виникають сили електростатичного відштовхування. Інтенсивність дії цих сил залежить від величини поверхневого та електрокінетичного потенціалів.

**2. Сольватний** — зумовлений утворенням на поверхні частинок сольватних шарів з молекул дисперсійного середовища, а у випадку води — гідратних оболонок. За П.О. Ребіндером ці сольватні шари мають високу в'язкість, пружність, опір зсуву, вони здатні чинити розклинювальний тиск при зближенні частинок, що зумовлює виникнення сил відштовхування між ними. Сольватація більш характерна для ліофільних дисперсних систем, що пояснюється великою енергією взаємодії між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем. Для ліофобних систем цей фактор не має великого значення, він може тільки доповнювати дію електричних сил, оскільки частинки ліофобних дисперсних систем не мають розвинутих сольватних оболонок.

**3. Ентропійний** фактор — виникає внаслідок зближення частинок з адсорбованими на їх поверхні поверхнево-активними речовинами або високомолекулярними сполуками. Довголанцюгові та гнучкі молекули цих речовин здатні адсорбуватися на твердих поверхнях частинок окремими ланками ланцюгів, а інші фрагменти цих молекул знаходяться у дисперсійному середовищі і можуть здійснювати тепловий (мікроброунівський) рух. При зближенні частинок з такими адсорбційними шарами різко зменшується ентропія дисперсної системи, а вільна енергія Гіббса збільшується ( $\Delta G > 0$ ), що протидіє злипанню частинок.

До **кінетичних факторів стійкості**, що знижують швидкість агрегації (коагуляції) частинок дисперсної фази, відносять:

**Структурно-механічний** — виникає при адсорбції таких ПАР, які здатні утворювати гелеподібний структурований шар на межі поділу фаз. До таких речовин відносять білки, глікозиди, похідні целюлози (карбоксиметилцелюлоза), мила, утворені полівалентними металами, полімери, тобто речовини, що утворюють двовимірні структури; їх називають стабілізаторами. При перекриванні таких адсорбційних шарів виникає структура, яка має певну пружність та міцність. Іншими словами виникає структурно-механічний бар'єр, який протидіє злипанню частинок.

Дію структурно-механічного бар'єру вивчав П.О. Ребіндер. Згідно з його уявленням структурні та механічні властивості (підвищена в'язкість та механічна міцність) адсорбційних шарів здатні забезпечити високу стійкість прошарків дисперсійного середовища між частинками дисперсної фази.

Структурно-механічний бар'єр — це важливий фактор стійкості, тому його використовують для утворення високостійких, концентрованих дисперсних систем (емульсій, суспензій), але для цього необхідна відносно велика концентрація стабілізатора.

### 7.7.2. Теорія коагуляції та стійкості дисперсних систем

Існує кілька теорій стійкості дисперсних систем, які пояснюють причини коагуляції з різних позицій. Так, наприклад, хімічна теорія Дюкло пояснює коагуляцію тим, що поверхневий заряд частинок дисперсної фази начебто “нейтралізується” внаслідок перебігу хімічних реакцій на межі поділу фаз.

Адсорбційна теорія Фрейндліха пов'язує процес коагуляції з адсорбцією іонів коагулюючого електроліту на твердих поверхнях, внаслідок чого знижуються їх поверхневий заряд та  $\zeta$ -потенціал до критичного значення.

Електростатична теорія Мюллера виходить з положення, що при додаванні до дисперсних систем коагулюючого електроліту поверхневий заряд не змінюється, а зменшується тільки  $\zeta$ -потенціал, що і призводить до втрати стійкості.

Сучасна теорія коагулюючої дії електролітів, створена Б.В. Дерягіним, Л.Д. Ландау, а пізніше, незалежно, голландськими фізико-хіміками Е. Фервеем та Дж. Овербеком (**ДФЛО**), базується на співставленні енергії молекулярного притягнення частинок дисперсної фази та енергії електростатичного відштовхування їх дифузних іонних шарів.

Згідно з цією теорією при зближенні двох частинок на певну відстань зменшується товщина ( $h$ ) прошарку (плівки) рідини, що міститься між ними (рис.7.13). Зі зменшенням товщини плівки дифузні шари ПЕШ частинок починають перекриватися. Крім того, на близьких відстанях починають діяти молекулярні сили притягання. Сумісна дія цих двох факторів зумовлює виникнення розклинювального тиску.

**Розклинювальний тиск ( $\Pi$ )** — це той надлишковий тиск, який необхідно прикласти до поверхнь, що обмежують тонку плівку, щоб її товщина  $h$  залишалася сталою або могла бути обернено змінена.

Розклинювальний тиск можна розглядати як надлишковий (порівняно з об'ємами фаз 1 та 2, рис.7.13) тиск, який діє з боку прошарку (плівки) на поверхні та прагне їх розсунути (розклинити).

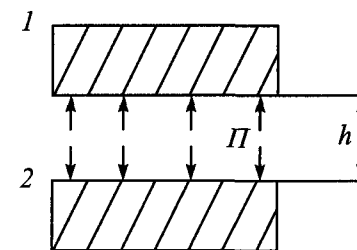


Рис. 7.13. Схема розклинювального тиску у тонких плівках:

1, 2 — частинки дисперсної фази;  $h$  — товщина плівки;  $\Pi$  — розклинювальний тиск

Розклинювальний тиск може бути як позитивним, тобто перешкоджати потоншенню плівки, так і негативним — сприяти її потоншенню.

Розклинювальний тиск зумовлений факторами різної природи. **Молекулярна складова розклинювального тиску** зумовлена міжмолекулярною взаємодією (ван-дер-ваальсівськими силами притягання). Вона, як

правило, негативна, тобто сприяє зближенню частинок та порушенню агрегативної стійкості дисперсних систем.

**Електростатична компонента** розклинювального тиску проявляється в перекритті дифузних шарів ПЕШ, внаслідок чого виникають сили відштовхування між однойменно зарядженими протіонами.

Баланс цих енергій визначає результат зустрічі двох частинок дисперсної фази. Їх взаємодію характеризують за допомогою **потенціальної кривої** — залежності сумарної енергії взаємодії частинок ( $U = U_m + U_e$ ) від відстані між ними (рис.7.14).

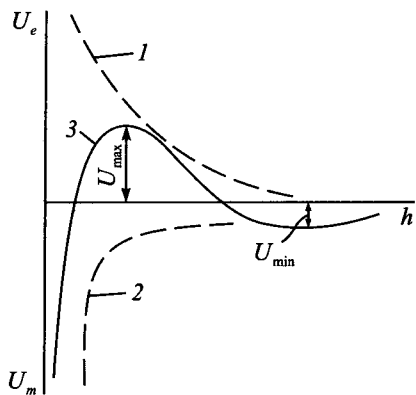


Рис. 7.14. Потенціальні криві взаємодії двох частинок золя:

1 — зміна енергії електростатичного відштовхування; 2 — зміна енергії молекулярного притягання; 3 — результуюча потенціальна крива взаємодії двох частинок золю

Вище вісі абсцис відкладено **енергію відштовхування** ( $U_e$ ) (крива 1), а нижче — енергію **притягання** ( $U_m$ ) (крива 2). Крива 3 є результуючою **потенціальною кривою**, яка побудована шляхом геометричного складання ординат перших двох кривих. Результуюча крива 3 має **глибокий первинний мінімум** на близьких відстанях, що свідчить про значну перевагу сил притягання. На середніх відстанях крива 3 має максимальне значення енергії відштовхування — **потенціальний бар'єр** ( $U_{max}$ ), тобто на цих відстанях переважають сили електростатичного відштовхування. На великих відстанях між частинками дисперсної фази на кривій 3 спостерігається **далекий, вторинний потенціальний мінімум** ( $U_{min}$ ). Отже, на великих відстанях переважають сили міжмолекулярного притягання.

**Наявність високого потенціального бар'єру є гарантією стійкості дисперсних систем**, а тому всі фактори, що його знижують, призво-

дять до зменшення агрегативної стійкості дисперсних систем та до їх повного руйнування (коагуляції).

Найчастіше **зміну агрегативної стійкості здійснюють шляхом додавання електролітів** — **коагулянтів**. Вони змінюють структуру ПЕШ і його дифузний шар (стиснюють), зменшують  $\zeta$ -потенціал та електростатичне відштовхування і таким чином знижують потенціальний бар'єр, що і викликає коагуляцію.

Коагуляцію золь електролітами досліджували Ф. Сельмі, Т. Грем, І.Г. Борщов. М. Гарді (1900 р.) встановили, що коагулюючу дію проявляють не всі іони електроліту, а тільки ті, що мають заряд, протилежний знаку заряду колоїдної частинки (протіони). Ще раніше Г. Шульце (1882 р.) виявив, що коагулююча сила іону електроліту зростає зі збільшенням його заряду. Ці залежності одержали назву **правила Шульце-Гарді**.

**При поступовому збільшенні концентрації електроліту коагуляція помітно проявляється тільки вище деякої критичної концентрації, яка називається порогом коагуляції**  $\left( C_k \left( \frac{1}{z} x \right) \right)$ .

Кількісно поріг коагуляції розраховують за формулою:

$$C_k \left( \frac{1}{z} x \right) = \frac{C \left( \frac{1}{z} x \right) \cdot V(\text{ел-ту})}{V(\text{золя}) + V(\text{ел-ту})},$$

де:  $C \left( \frac{1}{z} x \right)$  — молярна концентрація еквівалента електроліту, моль/л;

$V(\text{золя})$  — об'єм золя, л;

$V(\text{ел-ту})$  — об'єм електроліту, л.

Одиницею вимірювання є ммоль/л.

Величина, обернена порогу коагуляції, називається **коагулюючою здатністю** ( $V_k(x)$ ) і виражається у л/ммоль:

$$V_k(x) = \frac{1}{C_k \left( \frac{1}{z} x \right)}$$

На основі численних досліджень Г. Шульце та М. Гарді встановили, що наближено відношення коагулюючих здатностей одно-, дво- та тризарядних протіонів співвідносяться як 1:25:500.

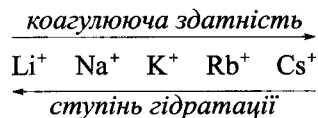
Ця емпірично встановлена закономірність одержала теоретичне обґрунтування в рамках *теорії ДЛФО*, у відповідності з якою для випадку сильно заряджених частинок золя *поріг коагуляції обернено пропорційний заряду коагулюючого іону у шостому степені*.

Тобто для одно-, дво- та тризарядних протіонів, згідно з теорією ДЛФО, їх коагулюючі здатності відносяться як 1:64:729.

Деяка розбіжність в цих даних пояснюється збільшенням ролі специфічної адсорбції багатозаряджених іонів, яка не враховується теорією ДЛФО.

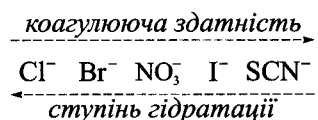
Було встановлено також, що поблизу порога коагуляції абсолютна величина  $\zeta$ -потенціалу, незалежно від знаку заряду колоїдної частинки, має величину  $\zeta_{кр.} \approx 30$  мВ (в межах від 25 до 50 мВ).

Дослідження коагулюючої дії різних електролітів з однаковим зарядом коагулюючого іону показали, що вони утворюють ліотропні ряди. Іони лужних металів за їх коагулюючою здатністю розташовуються в такий *ліотропний* ряд:



Коагулююча здатність залежить від ступеня гідратації іонів: чим більша здатність до гідратації, тим менша коагулююча дія цих іонів.

Аніони також утворюють аналогічні ряди, але різниця в їх коагулюючій здатності незначна:



### 7.7.3. Механізм коагулюючої дії електролітів

Електроліти спроможні змінити структуру ПЕШ та його дифузний шар, зменшити або збільшити  $\zeta$ -потенціал та електростатичне відштовхування, тобто здатні викликати або відвернути коагуляцію.

Згідно з теорією ДЛФО можливі *два механізми коагуляції: нейтралізаційний та концентраційний*. Причина їх однакова — послаблення або цілковите виключення електростатичного відштовхування між частинками дисперсної фази. Проте механізм зменшення енергії електростатичного відштовхування різний.

*Нейтралізаційна (адсорбційна) коагуляція* спостерігається для таких золь, частинки яких мають невеликі значення електричного заряду та поверхневого потенціалу (<10 мВ), причому величина  $\zeta$ -потенціалу незначно відрізняється від значення  $\phi_0$ -потенціалу.

*Нейтралізаційну коагуляцію викликають неіндиферентні електроліти, що мають іони здатні до специфічної адсорбції*, тобто до адсорбції у потенціалвизначальному шарі. Знак заряду таких іонів, протилежний знаку заряду потенціалвизначального шару, внаслідок чого нейтралізується частина зарядів потенціалвизначального шару, знижуються поверхневий та електрокінетичний потенціали, відповідно з  $\phi_1$  до  $\phi_2$  (крива 1, рис.7.15), та з  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$  (крива 2, рис.7.15), що, в свою чергу, призводить до послаблення електростатичного відштовхування та сприяє злипанню частинок золь.

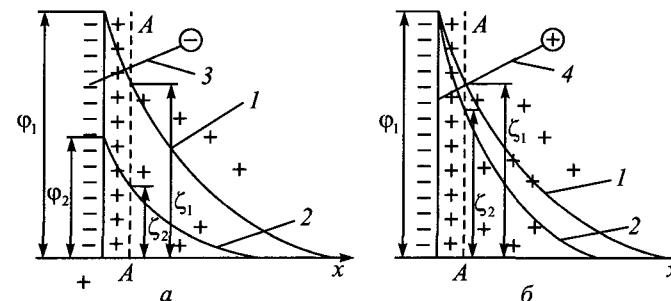


Рис. 7.15. Зміна поверхневого та електрокінетичного потенціалів

до (крива 1) і після (крива 2) додавання електроліту в процесі нейтралізаційної (а) та концентраційної коагуляції (б);

$\phi_1$  і  $\phi_2$ ,  $\zeta_1$  і  $\zeta_2$  — значення поверхневого та електрокінетичного потенціалів, відповідно, до і після додавання електролітів;  
3 і 4 — напрямки адсорбції іонів електроліту;  
 $x$  — відстань від твердої поверхні.

Специфічна адсорбція іонів електроліту може призвести до перезарядки поверхні частинок дисперсної фази. Здатність до такої адсорбції збільшується зі зростанням заряду коагулюючого іона електроліту.

*Концентраційна коагуляція* характерна для золь, що мають значний поверхневий потенціал ( $\phi_0 > 100$  мВ). У цьому випадку різниця між  $\zeta$ -потенціалом та  $\phi_0$ -потенціалом стає суттєвою.

*При концентраційній коагуляції* втрата стійкості викликається стищенням дифузної частини ПЕШ, причому поверхневий потенціал поверхні частинки золь не змінюється. Цей вид коагуляції проходить під впли-



вом індиферентних електролітів (рис. 7.15, б) Дифузний шар ущільнюється за рахунок пригнічення дифузії та переміщення коагулюючих іонів з дифузного в адсорбційний шар, внаслідок чого знижується електрокінетичний потенціал зі значення  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$  при незмінному поверхневому потенціалі (криві 1, 2). Це дозволяє частинкам підійти одна до одної на близьку відстань і за допомогою сил міжмолекулярної взаємодії утворити агрегат, тобто коагулювати.

#### 7.7.4. Кінетика коагуляції

**Швидкість коагуляції вимірюється кількістю частинок дисперсної фази, що злипаються за одиницю часу в одиниці об'єму.**

Коагуляція має дві стадії — приховану та явну.

**Прихована коагуляція** відбувається непомітно для неозброєного ока (рис. 7.16, ділянка 1), але при подальшому збільшенні концентрації електроліту швидкість коагуляції зростає і з'являються частинки більш високих порядків. Колоїдний розчин при цьому зазнає помітних змін: він каламутніє. Ця стадія і є **явною коагуляцією**. Вона може бути:

1) **повільною**, під час якої швидкість коагуляції зростає зі збільшенням концентрації коагулюючого електроліту (рис. 7.16, ділянка 2);

2) **швидкою**, в цьому випадку збільшення концентрації електроліту вже не впливає на швидкість коагуляції (рис. 7.16, ділянка 3).

Під час **повільної коагуляції** не всі зіткнення колоїдних частинок призводять до їх злипання, і, навпаки, швидка коагуляція зумовлена тим, що всі зіткнення частинок є ефективними.

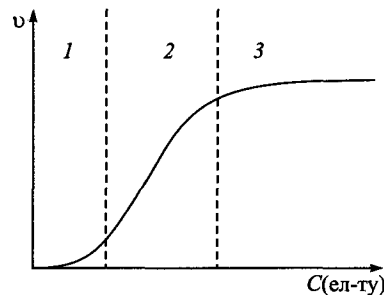


Рис. 7.16. Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту:

1 — область стійкого золю; 2 — область повільної коагуляції;  
3 — область швидкої коагуляції

Швидкість коагуляції залежить від природи дисперсної фази та дисперсійного середовища, температури, наявності інших речовин тощо.

Найбільшої швидкості коагуляція досягає, коли  $\zeta$ -потенціал зменшується до нуля. Швидкість коагуляції визначається методом ультрамікроскопії, коли за допомогою потокового ультрамікроскопу підраховується число частинок за певний проміжок часу.

Для монодисперсних систем кількість всіх частинок (одинарних, подвійних, потрійних тощо) під час швидкої коагуляції розраховується за рівнянням Смолуховського:

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{\theta}}$$

де:  $v_0$  — частинкова концентрація золя до початку коагуляції;

$v$  — частинкова концентрація золю після коагуляції;

$t$  — час спостереження;

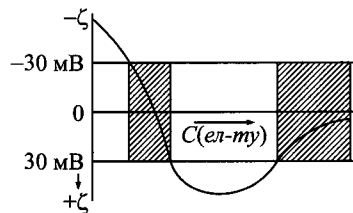
$\theta$  — час, за який кількість частинок зменшується вдвічі.

#### 7.7.5. Особливі випадки коагуляції

У процесі коагуляції золей електролітами можуть спостерігатися: **явище неправильних рядів (чергування зон стійкості), антагонізм та синергізм, "звикання" золей до дії електролітів, пептизація, колоїдний захист.**

**Явище неправильних рядів (чергування зон стійкості)** спостерігається в тому випадку, коли до золей додають електроліти, що містять багатозарядні іони, знак заряду яких протилежний знаку заряду частинок золю. Якщо додавати такі електроліти в кількостях, що поступово збільшуються, то спочатку золь буде зберігати свою стійкість, а потім при досягненні електролітами порогової концентрації золь коагулює (**перша зона коагуляції**). Подальше збільшення концентрації електроліту стабілізує золь (**зона стійкості**), при більш високих концентраціях електроліту золь знову коагулює (**друга зона коагуляції**). Подібну дію проявляють також великі органічні іони барвників та алкалоїдів.

Для того, щоб зрозуміти причини подібного явища, треба порівняти стійкість золю з величиною та знаком електрокінетичного потенціалу. На рис. 7.17 наведена схема чергування зон стійкості золя з негативно зарядженими частинками дисперсної фази, які коагулюють під дією багатозарядних катіонів електролітів.



**Рис. 7.17.** Чергування зон стійкості та нестійкості при введенні в золь з негативно зарядженими частинками електроліту, що має багатозарядний катіон. (Зона нестійкості заштрихована)

З рисунка 7.17 видно, що при маленьких концентраціях коагулюючого електроліту негативний  $\zeta$ -потенціал має величину, більшу за його критичне значення ( $\zeta > -30$  мВ). Це перша зона стійкості. Зі збільшенням концентрації іону-коагулятора електрокінетичний потенціал знижується до критичної величини ( $\zeta_{\text{крит.}} = -30$  мВ), яка відповідає початковій коагуляції (перша зона коагуляції). При подальшому зростанні концентрації коагулюючого електроліту  $\zeta$ -потенціал зменшується до нуля, а потім змінює свій знак на позитивний. Перезарядка частинок золю відбувається за рахунок надеквівалентної адсорбції багатозарядних іонів коагулюючого електроліту, що мають велику адсорбційну здатність. Далі відбувається збільшення вже позитивного електрокінетичного потенціалу, і золь знову стає стійким (друга зона стійкості). Нарешті, при високих концентраціях електроліту величина позитивного  $\zeta$ -потенціалу зменшується, досягає критичного значення ( $\zeta_{\text{крит.}} = +30$  мВ), що відповідає другій зоні коагуляції, яка встановлюється за механізмом концентраційної коагуляції.

Таким чином, можна зробити висновок, що явище “*неправильних рядів*” викликане перезарядкою частинок дисперсної фази багатозарядними іонами коагулюючого електроліту.

Існують і інші уявлення про причини перезарядки частинок золей полівалентними іонами. Так, С. Трельстра пояснив перезарядку частинок дисперсної фази адсорбцією не багатозарядних іонів електролітів, а продуктів їх гідролізу.

Перезарядка поверхні частинок золю може відбуватися внаслідок специфічної адсорбції іонів неіндиферентного електроліту. В цьому випадку відбувається заміна потенціалвизначальних іонів. Наприклад, при додаванні розчину аргентум нітрату до золю аргентум йодиду з негативно зарядженими частинками іони  $Aq^+$  утворюють з іонами  $\Gamma^-$  важкорозчинну сполуку  $Aq\Gamma$ . Внаслідок цього концентрація потенціалвизначальних іонів  $\Gamma^-$  падає, тому одночасно зменшується  $\phi_0$ -потенціал. Паралельно знижу-

ється негативний  $\zeta$ -потенціал до критичного значення і починається коагуляція золя за нейтралізаційним механізмом. Подальше додавання розчину  $AqNO_3$  призводить до перезарядки частинок золю  $Aq\Gamma$ .

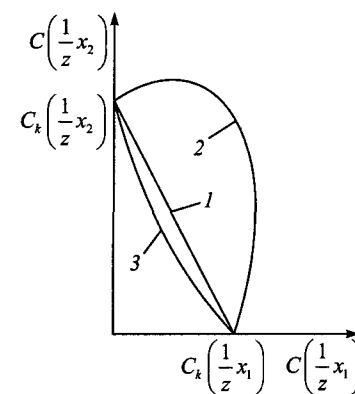
**Коагуляція сумішами двох або більше електролітів** супроводжується такими явищами, як:

- 1) **адитивність** — сумарна когулююча дія іонів електролітів;
- 2) **антагонізм** — послаблення коагулюючої дії одного іону у присутності іншого;
- 3) **синергізм** — посилення коагулюючої дії одного іону у присутності іншого.

При **адитивній дії** двох електролітів (якщо вони діють незалежно один від одного) поріг коагуляції  $C_K\left(\frac{1}{z}x\right)$  визначається сумою порогів коагуляції кожного з електролітів:

$$C_K\left(\frac{1}{z}x\right) = C_{K_1}\left(\frac{1}{z}x_1\right) + C_{K_2}\left(\frac{1}{z}x_2\right)$$

Адитивна дія електролітів зустрічається досить рідко, частіше сумісна присутність двох електролітів підвищує їх коагулюючу здатність. Це явище називається **синергізмом** (рис.7.18, крива 3). В інших випадках навпаки: електроліти протидіють один одному, тобто сумарна коагулююча концентрація електролітів стає вище, ніж це впливає з правила адитивності. Це явище дістало назву **антагонізм** (рис.7.18, крива 2).



**Рис. 7.18.** Сумісна дія електролітів при коагуляції золей:

1 — пряма, що характеризує адитивну дію електролітів; 2 — крива, яка характеризує антагонізм; 3 — крива, що характеризує синергізм

Антагонізм електролітів виявляється в тому, що для коагуляції золя їх потрібно додати більше, ніж за правилом адитивності. Антагонізм спостерігається в тому випадку, коли електроліти дуже відрізняються за своєю коагулюючою здатністю. Існує кілька теорій, які пояснюють механізм антагоністичної дії електролітів. Згідно з однією з них антагонізм виявляється в тому, що між електролітами відбуваються хімічні реакції, внаслідок яких утворюються комплексні або нерозчинні сполуки, які не здатні викликати коагуляцію.

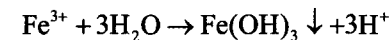
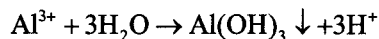
В ряді випадків під час коагуляції має місце *ефект звання золю* до електролітів, який полягає в тому, що при повільному додаванні електроліту коагуляція відбувається за умов більшої концентрації електроліту, ніж при його швидкому додаванні. Це — *позитивне звання*. Іноді спостерігається й протилежна картина — *негативне звання*, коли коагуляція викликається меншою кількістю електролітів при його повільному введенні.

З точки зору теорії ДЛФО більш обґрунтованим є негативне звання. Дійсно, при повільному додаванні електроліту відбувається поступове зниження енергетичного бар'єру, і збільшується частка ефективних зіткнень частинок. За цих умов кожна порція коагулюючого електроліту діє вже на якісно інший золь, менш стабільний, ніж початковий, тому для коагуляції потрібно додавати менше електроліту. Позитивне звання, яке спостерігається рідше, може бути наслідком часткової пептизації системи.

*Взаємна коагуляція золь* спостерігається в тому випадку, коли змішуються золі з протилежно зарядженими частинками. Різноманітні заряджені частинки притягаються одна до одної, причому це притягання виявляється тим сильніше, чим більше заряд частинок. Подвійні електричні шари, що мають у своєму складі протиіони різних знаків заряду, перекриваються, і тому відбувається не відштовхування, а електростатичне притягання, і, як наслідок, швидка коагуляція.

Взаємна коагуляція є одним з випадків *гетерокоагуляції*. Гетерокоагуляція — це взаємодія між частинками, що мають різний склад або розмір.

Гетерокоагуляція лежить в основі процесу водоочищення. Так, на водоочисних станціях до води додають мінеральні солі  $Al_2(SO_4)_3$  або  $FeCl_3$ . Ці солі не тільки зменшують агрегативну стійкість системи внаслідок зниження електростатичного бар'єру негативно заряджених частинок ґрунту, мікрофлори тощо, але викликають і гетерокоагуляцію, причому це роблять не самі солі, а продукти їх гідролізу, які утворюють позитивно заряджені золі ферум (III) та алюміній гідроксидів:

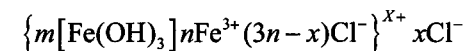


*Пептизація* як метод одержання колоїдних розчинів наведена в 7.3.1.

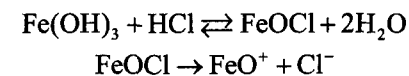
Пептизація відбувається в результаті дезагрегації частинок свіжоутвореного осаду до окремих колоїдних частинок, тобто її можна вважати процесом зворотним до коагуляції. Пептизаторами можуть бути як електроліти, так і неелектроліти. Розрізняють адсорбційну і хімічну пептизацію.

При *адсорбційній пептизації* пептизуюча дія пояснюється адсорбцією іонів чи молекул пептизатора на поверхні частинок золю, внаслідок чого навколо них утворюється подвійний електричний шар, який і є причиною подолання сил зчеплення між цими частинками. Під впливом броунівського руху вони рівномірно розподіляються у дисперсійному середовищі, утворюючи колоїдний розчин. Перед додаванням пептизатора осад необхідно промити чистим розчинником, внаслідок чого товщина дифузійного шару збільшується.

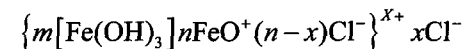
Прикладом адсорбційної пептизації є додавання до свіжеосажденного та промитого водою осаду ферум (III) гідроксиду невеликої кількості розчину ферум (III) хлориду. Частинки осаду  $Fe(OH)_3$  вибірно адсорбують іони  $Fe^{3+}$ , які надають їм позитивного заряду. Формула міцели золя така:



*Хімічна пептизація* полягає в тому, що між пептизатором та поверхневими молекулами осаду відбувається хімічна реакція, наслідком якої є утворення електроліту, іон якого буде стабілізатором золю. Прикладом хімічної пептизації може служити одержання золю ферум (III) гідроксиду при дії хлоридної кислоти (HCl) на свіжоутворений осад ферум (III) гідроксиду. При цьому частина молекул  $Fe(OH)_3$  взаємодіє з HCl з утворенням  $FeOCl$ . У водному розчині ця сіль дисоціює з утворенням іонів  $FeO^+$ , які, адсорбуючись на поверхні осаду  $Fe(OH)_3$ , надають їм позитивного заряду і переводять осад у колоїдний стан:



Формула міцели золя має вигляд:



Гідрофобні золі, як вже неодноразово підкреслювалось, мають надлишок поверхневої енергії, що є причиною принципової агрегативної нестійкості дисперсних систем, тому в багатьох випадках необхідно підвищу-

вати стабільність золей по відношенню до дії електролітів. Цю проблему вирішують шляхом додавання до колоїдних розчинів незначних кількостей певних високомолекулярних сполук (ВМС), наприклад, білків, вуглеводів, пектинів та ін. Довголанцюгові молекули ВМС, адсорбуючись на поверхні колоїдних частинок, утворюють *адсорбційний шар*. При їх перекриванні утворюється *структура*, що заважає колоїдним частинкам злипатися.

Адсорбційні шари частинок дисперсної фази можуть бути оточені *сольватною оболонкою*, яка складається з відповідно орієнтованих полярних молекул дисперсійного середовища, частіше — води. Адсорбційні шари перетворюються в *адсорбційно-сольватні*, що представляють собою двомірну плівку з підвищеною міцністю та пружністю. Висока міцність цих шарів зумовлена переплетінням ланцюгів ВМС, а в деяких випадках — їх поліконденсацією та полімеризацією. ВМС можуть утворювати драглеподібні плівки, що мають механічну міцність. Наприклад, желатин і деякі білки, мила, смоли, водорозчинні ефіри целюлози утворюють подібні плівки на поверхні колоїдних частинок.

Адсорбційно-сольватні шари ліофілізують поверхню частинок дисперсної фази, яка з *ліофобної стає ліофільною*, тобто посилюють її взаємодію з молекулами розчинника і таким чином сприяють стійкості золей. Виникає *структурно-механічний бар'єр*, який є одним з факторів стійкості дисперсних систем.

Крім того, при перекриванні адсорбційно-сольватних шарів виникає *розклинювальний тиск* у зазорі між двома частинками при їх зближенні, який також зумовлює стійкість золей.

І, нарешті, *ентропійний фактор*, сутність якого полягає в тому, що при зближенні частинок адсорбційні шари ВМС перекриваються, що призводить до взаємного відштовхування їх гнучких макромолекул, які можуть тільки частково адсорбуватися на поверхні частинок окремими ділянками.

Стабілізацію ліофобних дисперсних систем за допомогою ВМС називають *колоїдним захистом*. Здатність ВМС захищати золі від коагуляції кількісно характеризують захисним числом.

*Захисне число дорівнює масі (в мг) сухої високомолекулярної речовини, що здатна захистити 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1мл розчину натрій хлориду з масовою часткою NaCl 10%*

Р. Зігмонді запропонував для характеристики захисної дії ВМС *“золоте число”*.

*Золоте число виражається числом міліграмів сухої високомолекулярної речовини, яку необхідно додати до 10 мл червоного золю золота, щоб запобігти його коагуляції (перетворенню його на синій золь) при додаванні 1мл розчину натрій хлориду з масовою часткою 10%*

Захисну дію можна характеризувати також *“срібним”, “залізним”, “рубіновим”* числом тощо, в залежності від природи золю, який захищається від коагуляції.

У таблиці 7.4 наведені значення цих чисел для деяких захисних речовин.

Таблиця 7.4  
Захисна дія високомолекулярних речовин для різних золей

Захисна речовина	Число			
	золоте	срібне	рубінове	залізне
Желатин	0,01	0,035	2,5	5
Гемоглобін	0,03—0,07	—	0,8	—
Гуміарабик	0,5	1,25	—	25
Декстрин	20	100	—	20
Натрій казеїнат	0,01	—	0,4	—
Крохмаль картопляний	20	—	~20	—
Сапонін	115	35	—	115
Яечний альбумін	2,5	1,5	2,0	15

Колоїдний захист дисперсних систем використовується фармацевтичною промисловістю при виготовленні ліків. Лікарські препарати повинні рівномірно розподілятися та поступово розчинятися в організмі людини, а цього можна досягти за рахунок їх висодисперсного стану. Тому поширеним є введення в організм людини фармпрепаратів у колоїдному стані, захищеному високомолекулярними речовинами. Прикладом захищених ліків є такі бактерицидні препарати, як протаргол — золь металевого срібла та коларгол — золь оксиду срібла, які захищені високомолекулярними сполуками. Одержані золі настільки стійкі, що їх можна висушувати, а потім знову розчиняти у дисперсійному середовищі з утворенням золей. Аналогічно одержують концентровані колоїдні розчини срібла, золота та їх радіоактивних ізотопів, а також сірки тощо.

У живих організмах роль захисних речовин відіграють білки, полісахариди, пектини. Наприклад, білки крові, адсорбуючись на крапельках жирів, холестерину, частинках малорозчинних солей карбонатів та фосфатів кальцію, збільшують їх розчинність та запобігають їх коагуляції та виділенню на стінках судин. Протеїни сироватки крові збільшують розчинність кальцій карбонату у п'ять разів.

У крові розчиняється велика кількість кисню та вуглекислого газу. Така здатність крові зумовлена також захисною дією білків. Іншим прикладом захищеної дисперсної системи може служити сеча, де різні білки захищають сечову кислоту від коагуляції та випадіння в осад у вигляді каменів.

Молоко також являє собою дисперсну систему, в якій високий вміст кальцій фосфату обумовлений захисною дією білків.

Якщо захисна дія білків знижується за рахунок патологій, старіння організму, виникають різні захворювання: атеросклероз, кальциноз, подагра, утворення каменів у нирках, печінці тощо. Однією з основних причин атеросклерозу є порушення лецитино-холестиринової рівноваги.

Захисне число використовують у медицині для діагностики деяких захворювань. Наприклад, за допомогою вимірювання “золотого числа” спинномозкової рідини діагностують менінгіт.

Колоїдний захист тісно пов'язаний з іншим явищем, прямо йому протилежним. Сутність полягає в тому, що при маленьких кількостях введеної ВМС, його не вистачає для захисту і відбувається не захист, а навпаки зниження стійкості золю. Це явище називається *сенсibiliзацією*, воно пояснюється тим, що макромолекули високомолекулярної сполуки адсорбуються різними своїми ділянками на двох різних частинках золю, що призводить до їх “склеювання”, тобто відбувається коагуляція золю з утворенням агломератів.

### 7.7.6. Коагуляція в біологічних системах

Явище коагуляції має суттєве значення у життєдіяльності живих організмів оскільки біологічні рідини такі як кров, лімфа, спинномозкова рідина, сеча тощо є дисперсними системами. Дисперсною фазою крові являються еритроцити, лейкоцити, тромбоцити, а дисперсійним середовищем — плазма.

Еритроцити крові під дією своєї ваги седиментуються з певною швидкістю. Ця здатність до осідання у клінічних аналізах характеризується величиною ШОЕ (швидкість осідання еритроцитів). У здорових людей ШОЕ має стандартні значення, але внаслідок патології у крові збільшується

вміст  $\gamma$ -глобулінів та фібриногенів, які адсорбуються на поверхні еритроцитів, тому їх маса збільшується, і ШОЕ зростає.

У даному випадку відбувається *коагуляція еритроцитів за рахунок зменшення їх електрокінетичного потенціалу*. Це явище пояснюється тим, що макроіони білків витісняють іони електролітів з поверхні еритроцитів, сумарний заряд яких більший за заряд макроіонів білка, тому  $\zeta$ -потенціал еритроцитів зменшується, вони скоріше об'єднуються та осідають, при цьому ШОЕ збільшується.

Порушення згортання крові також є показником наявності патологічних процесів в організмі людини. Згортання крові — це складний ферментативний процес, одним із етапів якого є коагуляційне утворення тромбіну. Згортання крові, з одного боку, забезпечує мінімальну втрату крові, а з іншого — викликає утворення тромбів. У клінічних лабораторіях проводять дослідження згортаючої та антизгортаючої здатності крові — коагулограми: це комплексні дослідження вмісту протромбіну, загальної кількості фібриногену, часу рекальцифікації плазми тощо. Коагулограми необхідні перед проведенням хірургічних операцій, тому що під час операції у кров хворого вводять антикоагулянти (гепарин), а після операції — протамінсульфат — для підвищення коагуляції.

Одним із факторів згортання крові є вміст в ній іонів  $\text{Ca}^{2+}$ , тому для приготування консервованої крові їх вилучають різними методами, наприклад, додають у кров натрій цитрат, який утворює нерозчинну кальцій цитрат, що випадає в осад. Така кров може зберігатися і використовуватися для переливання.

Варто зауважити, що при проведенні аналізу крові враховують здатність крові до згортання (коагуляції), тому посуд, скло, голки обробляють водовідштовхувачими речовинами.

Великою проблемою у медицині є протезування кровоносних судин, клапанів та шлуночків серця. Розв'язання цієї проблеми пов'язане з синтезуванням таких сучасних медичних полімерів, які б при контакті з біологічними рідинами (наприклад, кров'ю, клітинами) не утворювали тромбів, не руйнували білків крові, не дезактивували ферментів і не змінювали електролітний склад крові. Такі матеріали створені і називаються вони антитромгенними або тромборезистентними.

При додаванні електролітів слід враховувати заряд їх іонів, а не тільки концентрацію, тому що електроліти знаходяться у контакті з кров'ю, а це може викликати її коагуляцію. Тому фізіологічний розчин натрій хлориду не можна замінити ізотонічним розчином магній хлориду, оскільки в ньому знаходиться іон магнію, який має заряд +2, і тому справляє більшу коагуляційну дію.

## 7.8. Аерозолі

**Аерозолі** — це дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем та рідкою або твердою дисперсною фазою.

Класифікацію аерозолей проводять за розмірами частинок та за фазовим станом дисперсної фази, а також за методами одержання.

Аерозолі, дисперсною фазою яких є рідина, відносяться до туманів; аерозолі з твердою дисперсною фазою — це дим або пил. Аерозолі, що утворені при згорянні твердих чи рідких речовин, які є одночасно і димом, і туманом, називають **смогом**.

Таблиця 7.5

Класифікація аерозолів за агрегатним станом дисперсної фази

Вид аерозолу	Агрегатний стан дисперсної фази	Розмір частинок дисперсної фази, м
Туман	Рідина	$10^{-7} — 10^{-9}$
Дим	Тверде тіло	$10^{-9} — 10^{-5}$
Пил	Тверде тіло	$> 10^{-5}$
Смог	Рідина та тверде тіло	$10^{-9} — 10^{-5}$

За методами одержання аерозолі поділяють на конденсаційні та диспергаційні. Методи диспергації базуються на подрібненні твердих тіл або розпиленні рідин. За допомогою методів диспергації одержують аерозолі з різними розмірами частинок дисперсної фази. Високодисперсні аерозолі, що практично однорідні за розмірами частинок, отримують методами конденсації.

### Методи одержання аерозолей

**Методи диспергації** (фізичні методи):

- Пневморозпилення (розпилення стисненим повітрям).
- Ультразвукове розпилення (диспергація під дією ультразвуку).
- Електродинамічне розпилення (диспергація під дією високочастотного струму).
- Механічне розпилення (застосування різних механічних пристроїв для розпилення рідин або порошків).

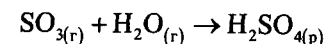
**Методи конденсації:**

### 1. Фізична конденсація

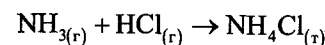
- Конденсація пересиченої пари при охолодженні
- Конденсація пересиченої пари з підвищенням тиску

### 2. Хімічна конденсація

- Утворення рідини в газозфазній реакції



- Утворення твердої речовини в газозфазній реакції



В аерозолях спостерігається інтенсивний броунівський рух внаслідок малої в'язкості і низької густини газоподібного середовища.

Для аерозолів характерні такі фізичні явища, як фотофорез, термофорез та термопреципітація.

**Фотофорез** — це спрямований рух частинок дисперсної фази в аерозолях в напрямку світлового променя.

**Термофорез** — це явище спрямованого руху частинок дисперсної фази аерозолу від нагрітих тіл.

**Термопреципітація** — це процес осадження частинок дисперсної фази аерозолу на холодних поверхнях внаслідок термофорезу.

Для аерозолів характерне світлорозсіювання внаслідок великої різниці між показниками заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища.

На частинках дисперсної фази аерозолів виникає електричний заряд в результаті зіткнення самих частинок між собою або з поверхнею. Електричний заряд з'являється також внаслідок адсорбції іонів, що утворюються при іонізації під дією ультрафіолетових, радіоактивних та космічних випромінювань.

Аерозолі є *кінетично стійкими*, що зумовлено низькою концентрацією частинок дисперсної фази та високою дисперсністю системи.

Вони характеризуються слабкою *агрегативною стійкістю*. Коагуляція аерозолів порівняно з лізолями відбувається значно швидше. На швидкість коагуляції аерозолів впливають температура, тиск, механічне перемішування та концентрація аерозолу.

Аерозолі широко застосовують в медичній практиці. При лікуванні інфекційних захворювань легень, а також при запаленнях верхніх дихальних шляхів використовують інгаляції різними антибіотиками (пеніциліну, стрептоміцину, гентаміцину тощо). Фармакологічні препарати в формі аерозолів дуже зручні для введення ліків за допомогою інгаляцій.

## 7.9. Порошки

**Порошки** — це грубодисперсні системи з твердою дисперсною фазою в газоподібному дисперсійному середовищі. Розмір частинок дисперсної фази сягає від  $10^{-8}$  м до  $10^{-4}$  м.

Для одержання порошків застосовують різні види млинів: кульові, вібраційні, жорнові, молоткові. В аптеках для одержання порошків використовують ступку з товчачиком. Найчастіше частинки одержаних порошків анізотричні. Як правило, порошки є неоднорідними за розміром частинок. Наближені за розмірами частинки складають певну фракцію. Фракційний склад порошків в аптечних умовах визначають, використовуючи набір стандартних сит.

Порошки характеризують за насипною щільністю та текучістю.

**Насипна щільність** дорівнює відношенню маси вільно насипаного порошку до об'єму, який він займає.

**Текучість** порошку оцінюють за допомогою кута природного відхилення. Кут природного відхилення — це кут, утворений насипаним у вигляді конусу порошком та горизонтальною площиною, на якій він знаходиться. Чим більший кут відхилення, тим менша текучість порошку. Текучість залежить від щільності, розміру, форми та стану поверхні частинок, а також від вологості порошку.

Процес переведення порошку у гранули сферичної або циліндричної форми називається **гранулюванням порошків**. У вигляді гранул порошки майже не розпилюються, довше зберігаються, зручно фасуються і краще дозуються. Таблетки готують з гранул способом пресування. Лікарські форми у вигляді порошків, гранул, таблеток складають до 70—80% ліків сучасної рецептури.

## 7.10. Суспензії

**Суспензії** — це грубодисперсні системи з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем. Розмір частинок твердої фази сягає від  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  м.

Суспензії одержують методами диспергування та конденсації. Найчастіше їх отримують збовтуванням нерозчинних твердих речовин або попередньо одержаних осадів у рідкому середовищі.

За молекулярно-кінетичними і оптичними властивостями суспензії дуже відрізняються від ліофобних золів. Низька дисперсність зумовлює їх

слабкий броунівський рух, а дифузія і осмос майже їм не притаманні. Проходячи крізь суспензії, світло відбивається і не розсіюється. На відміну від ліофобних золів суспензії каламутні.

Через великий розмір частинок дисперсної фази седиментаційна стійкість суспензій дуже низька. За порівняно короткий час дисперсна фаза практично повністю випадає в осад. Електростатичні, структурно-механічні, адсорбційно-сольватні фактори зумовлюють агрегативну стійкість суспензій. Подвійний електричний шар на частинках дисперсної фази утворюється в результаті вибіркової адсорбції іонів та поверхневої дисоціації іоногенних груп. Встановлено, якщо на поверхні частинок утворюється сольватний шар товщиною в 1—2 молекулярні діаметри, то такі сольватні суспензії агрегативно стійкі навіть без стабілізатора. Найчастіше суспензії стабілізують за допомогою високомолекулярних ПАР, які створюють захисний шар, що забезпечує сольватацію частинок.

В залежності від величини частинок дисперсної фази розрізняють тонкі ( $10^{-6}$ — $10^{-5}$  м) та грубі (більше  $10^{-5}$  м) суспензії.

Суспензії широко використовуються в медичній практиці для зовнішнього та внутрішнього застосування лікарських речовин, нерозчинних у воді. Деякі суспензії можна вводити перорально (альмагель), внутрішньом'язево (біцилін).

## 7.11. Пасту

**Пасту** — грубодисперсні системи з високою концентрацією твердої дисперсної фази в рідкому дисперсійному середовищі. Масова частка твердої дисперсної фази в пастах коливається в межах від 25% до 75%. Дисперсійне середовище знаходиться в пастах у вигляді сольватних плівок, що розділяють частинки дисперсної фази. В зв'язку з цим пасту характеризуються великою в'язкістю, певною стійкістю, а їх просторові структури здатні до тиксотропії та синерезису.

Головним чином пасту використовують для зовнішнього застосування в дерматології, стоматології, косметології тощо. Як дисперсійне середовище в пастах часто застосовуються жири (ланолін, вазелін) та масла, які змішують з різноманітними фармакологічними речовинами у вигляді порошків. Пасту мають протизапальні та висушуючі властивості. Порошки, які містяться в пасті, сприяють випаровуванню води з поверхні шкіри, внаслідок чого остання висушується та охолоджується. В результаті цього судини звужуються, що призводить до виникнення протизапального ефек-

ту. З іншого боку, за рахунок жирних речовин підвищується проникність епідермісу для лікарських речовин.

Прикладами лікувальних можуть бути саліцилово-цинкова, сульфенова, сульфур-цинкова, іхтіолова пасти, а також пасти Теймурова, Лассара.

## 7.12. Емульсії

**Емульсії** — мікрогетерогенні системи, які складаються з двох рідин, що не змішуються між собою внаслідок різної полярності. В більшості емульсій полярною рідиною є вода.

Розрізняють два типи емульсій:

– **Прямі (емульсії першого роду)**, в яких дисперсною фазою є масло, а дисперсійним середовищем — вода. Вони позначаються через м/в.

– **Зворотні (емульсії другого роду)**, що складаються з неполярного дисперсійного середовища (масла) та полярної дисперсної фази (вода). Вони позначаються через в/м.

За концентрацією емульсії поділяють на три типи:

– **Розбавлені**, в яких концентрація дисперсної фази не перевищує 0,1% від об'єму емульсії.

– **Концентровані** з концентрацією дисперсної фази від 0,1% до 74% за об'ємом.

– **Висококонцентровані** — концентрація дисперсної фази більше 74% за об'ємом.

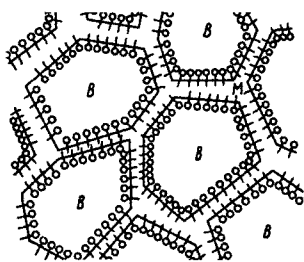


Рис. 7.19. Схема структури висококонцентрованої емульсії

Емульсії агрегативно нестійкі, і краплі дисперсної фази самодовільно зливаються. Цей процес називають **коалесценцією**. Вона призводить до повного розшарування емульсії на дві фази. В емульсіях також можливе утворення агрегатів декількох крапель, які не зливаються, а існують

індивідуально, і за певних умов можуть розпастися. Цей процес називають **флокуляцією**.

Агрегативна нестійкість емульсій призводить до **седиментації**, внаслідок чого краплі дисперсної фази осідають або спливають в залежності від їх дисперсності, різниці в густині та в'язкості фаз, що їх утворили.

Стойкість емульсій залежить від розмірів краплинок та від їх концентрації. Розшарування фаз наступить тим швидше, чим більший розмір крапель та вища їх концентрація, а також чим вища температура оточуючого середовища.

Для підвищення агрегативної стійкості емульсій застосовують емульгатори — поверхнево-активні речовини та високомолекулярні сполуки, додавання яких до емульсій робить їх стійкими.

За своєю природою емульгатори поділяють на:

– **гідрофільні**, які краще розчиняються у воді (желатин, казеїн, альбумін, крохмаль, мила, що містять лужні метали, глина, крейда, гіпс).

– **гідрофобні**, що краще розчиняються в маслі (смоли, каучук, холестерин, оксид свинцю (II), сажа, мила, що містять лужно-земельні метали).

– **ліпофільно-гідрофільні** — поліфункціональні органічні сполуки, до складу молекул яких входять вуглеводневий радикал та полярні функціональні групи (спиртові, карбоксильні, карбонільні тощо). Вони стабілізують емульсії як в/м, так і м/в.

Як правило, гідрофільні емульгатори дають прямі емульсії, а гідрофобні — зворотні. Для обернення фаз, тобто переходу емульсії з одного типу в інший, необхідно додати, наприклад,  $\text{CaCl}_2$ , внаслідок чого відбудеться зміна стабілізатора, що призведе до обернення фаз.

Емульсії широко застосовуються в медицині і мають велике значення в життєдіяльності людини. Досить нагадати, що молоко, вершки, сметана, масло, яєчний білок, що перебувають у вигляді емульсії, добре засвоюються людиною з перших годин життя. При застосуванні емульсій в лікувальній практиці необхідно використовувати прямі емульсії для перорального введення ліків, а зворотні — для зовнішнього.

## 7.13. Піни

**Піни** — це нестійкі грубодисперсні системи, в яких дисперсною фазою є газоподібна речовина, а дисперсійним середовищем — рідина або тверда речовина.

Розрізняють:



- *рідку піну*, в якій дисперсійне середовище — рідина (киснева пінка)
- *тверду піну*, в якій дисперсійне середовище — тверда речовина (пемза)

Дисперсійне середовище в пінах знаходиться у вигляді плівок, що обволікають бульбашки газоподібної дисперсної фази, розміри яких сягають від  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  м.

Піни одержують методами диспергації (збовтування, перемішування, барботування) та конденсації (фізичної — з пониженням температури та підвищенням тиску; хімічної — якщо утворюється газ внаслідок хімічної реакції).

Стійку піну можна одержати тільки в присутності стабілізатора — піноутворювача, від природи та концентрації якого залежить час існування піни.

Піноутворювачі поділяють на два типи:

- *першого роду*, які зменшують поверхневий натяг і тим самим підвищують термодинамічну стійкість пін (нижчі спирти, кислоти, альдегіди, кетони);

- *другого роду*, які адсорбуються на поверхні розділу фаз (на бульбашках) і утворюють міцні драглеподібні плівки (барвники, алкалоїди, таніни, лужні солі жирних кислот).

Піни та піноутворення широко застосовуються в медичній практиці. Для лікування різноманітних захворювань використовують “кисневу пінку”, пінні аерозолі застосовують як кровозупинні засоби. “Штучні легені” являють собою пінні апарати, що екстракорпорально насичують кров киснем.

### 7.14. Колоїдні поверхнево-активні речовини

До цього часу розглядалися ліофобні колоїдні системи, які є термодинамічно нестійкими, з вираженою гетерогенністю та високою дисперсністю. На відміну від них ліофільні системи термодинамічно стійкі, що відповідає мінімуму значення потенціалу Гіббса ( $\Delta G < 0$ ), оборотні, утворюються самодовільно як із істинних розчинів з підвищенням концентрацій, так і із макрофаз.

Представниками ліозолей є розчини *колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР)*, здатних утворювати мицелярні колоїдні системи. До них належать, як правило, дифільні органічні сполуки, до складу молекул яких входять як полярні групи (спиртові, карбонільні, карбоксильні, амі-

ногрупи тощо), так і неполярні фрагменти молекул, у ролі яких виступають алкільні радикали. Оптимальна кількість атомів карбону в ланцюгу радикала складає від 10 до 20 атомів.

Як відомо, при малих концентраціях ці сполуки утворюють істинні розчини, а із збільшенням концентрації відбувається процес асоціації молекул ПАР з утворенням мицел. Процес цей самодовільний, рівноважний (оборотний).

<i>Молекулярний (іонно-молекулярний) розчин</i>	→	<i>Мицелярна система ПАР</i>	→	<i>Структурована мицелярна система (гель)</i>	→	<i>Тверде тіло</i>
	←		←		←	

За здатністю до дисоціації розрізняють дві групи ПАР:

- 1) *іоногенні* (електроліти)
- 2) *неіоногенні* (неелектроліти).

*Іоногенні ПАР* в свою чергу поділяють на три види:

- *Аніонактивні поверхнево-активні* — це лужні солі жирних кислот, алкілсульфати, алкілсульфонати, алкіларілсульфонати.

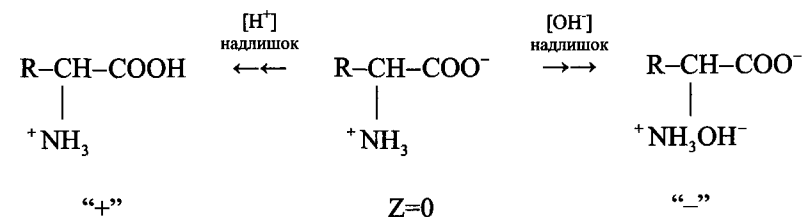
Наприклад, стеарат Na:

$C_{17}H_{35}COO^-Na^+$ , в якому  $C_{17}H_{35}COO^-$  — поверхнево-активний аніон.

- *Катіонактивні* (поверхнево-активні іони яких заряджені позитивно) — це солі амінів, четвертинних амонійних основ, алкілпіридинових сполук:



- *Амфотерні* — це насичені амінокислоти, які в залежності від рН оточуючого середовища проявляють аніон- або катіон-активні властивості:





7. Що таке міцела та яка її будова? Що таке агрегат, ядро, гранула? Що називають потенціалвизначальними іонами та протиіонами?
8. Деякі лікарські препарати, наприклад коларгол, застосовуються в медицині у колоїдній формі. Золю ZnS одержали при зливанні однакових об'ємів розчинів  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  з молярною концентрацією 0,02 моль/л та  $\text{ZnCl}_2$  з молярною концентрацією 0,005 моль/л. Які іони утворюють дифузний шар:
  - а)  $\text{S}^{2-}$ ; б)  $\text{Zn}^{2+}$ ; в)  $\text{Cl}^-$ ; г)  $\text{NH}_4^+$ ; д) усі аніони з перерахованих іонів?
9. Яку з формул матиме міцела золю аргентум (I) йодиду, що одержаний при надлишку калій йодиду:
  - а)  $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{K}^+\}^{x+} x\text{K}^+$ ;
  - б)  $\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^x x\text{K}^+$ ;
  - в)  $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{I}^-\}^{x-} x\text{I}^-$ ;
  - г)  $\{m[\text{AgI}](n-x)\text{I}^-(n+x)\text{K}^+\}^{x-} x\text{K}^+$ ;
  - д)  $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+n\text{I}^-\}$ ?
10. Які іони із присутніх у дисперсійному середовищі:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  будуть потенціалвизначальними при одержанні золю барій сульфату?
11. Який з іонів адсорбуватиметься агрегатом міцели складу  $m[\text{AgI}]$ :
  - а)  $\text{SO}_4^{2-}$ ; б)  $\text{Fe}^{3+}$ ; в)  $\text{NO}_3^-$ ; г)  $\text{Ag}^+$ ; д)  $\text{K}^+$ ?
12. Яку з формул матимуть міцели золю барій сульфату, що одержаний зливанням однакових об'ємів сильно розведеного розчину барій хлориду і менш розведеного розчину сірчаної кислоти:
  - а)  $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-}(2n-x)\text{H}^+\}^{x-} x\text{H}^+$ ;
  - б)  $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{Ba}^{2+}(2n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} x\text{Cl}^-$ ;
  - в)  $\{m[\text{BaSO}_4]2n\text{H}^+(n-x)\text{SO}_4^{2-}\}^{2x+} x\text{SO}_4^{2-}$ ;
  - г)  $\left\{m[\text{BaSO}_4]n\text{Cl}^-\left(\frac{n}{2}-x\right)\text{Ba}^{2+}\right\}^{2x-} x\text{Ba}^{2+}$ ;
  - д)  $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-}2n\text{H}^+\}$ ?
13. Написати формулу міцели аргентум (I) броміду, що отримали взаємодією розчину  $\text{AgNO}_3$  при надлишку  $\text{NaBr}$ . До якого з електродів будуть рухатися частинки золю?
14. Що називають електрокінетичними явищами?
15. Що називають електрофорезом? Що таке електроосмос? Для якої мети вони використовуються у медицині?
16. Метод електрофорезу є фармакопейним методом визначення ступеня чистоти антибіотиків, вітамінів та інших лікарських речовин. Що називається електрофорезом:
  - а) рух іонів електроліту під дією зовнішнього електричного поля;
  - б) осідання колоїдних частинок під дією сил тяжіння;
  - в) самодовільне проникнення іонів низькомолекулярних електролітів крізь напівпроникну мембрану;
  - г) рух частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під впливом сталого електричного поля;

- д) рух дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази під впливом постійного електричного поля?
17. Під дією постійного електричного струму напругою 180 В межа золю лікарської речовини за 600 с змістилася на 0,03 м. Відстань між електродами — 0,2 м, в'язкість дисперсійного середовища —  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, його діелектрична проникність — 81. Розрахувати електрокінетичний потенціал.
18. Розрахувати швидкість електрофорезу колоїдних частинок берлінської блакиті у воді, якщо  $\zeta$ -потенціал дорівнює 0,058 В, градієнт напруги зовнішнього електричного поля  $H = 5 \cdot 10^{-2}$  В/м, в'язкість дисперсійного середовища  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, діелектрична проникність  $\epsilon = 81$ , електрична стала  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.
19. Які види стійкості дисперсних систем існують у відповідності з класифікацією М.П. Пескова?
20. Які види стійкості характерні для гідрофобних золів? Дією яких факторів забезпечується їх агрегативна стійкість?
21. Який процес називається коагуляцією? Якими факторами можна викликати коагуляцію ліофобної колоїдної системи?
22. Що таке поріг коагуляції та коагуляційна здатність електроліту? В яких одиницях вимірюють ці величини? Від чого залежить коагуляційна здатність електроліту?
23. Виберіть із запропонованого ряду одновалентних катіонів іон з найвищою коагуляційною здатністю:
  - а)  $\text{Li}^+$ ; б)  $\text{Rb}^+$ ; в)  $\text{Na}^+$ ; г)  $\text{Cs}^+$ ; д)  $\text{K}^+$ .
24. Розв'язання багатьох проблем у медицині пов'язане із застосуванням ліків, які будучи антикоагулянтами або коагулянтами, впливають на процеси згортання крові. Золю ферум (III) гідроксиду, частинки якого заряджені позитивно, коагулюють електролітами. Які з наведених електролітів мають найбільшу коагулюючу здатність:
  - а) калій хлорид;
  - б) натрій фосфат;
  - в) ферум (II) сульфат;
  - г) алюміній нітрат;
  - д) барій сульфід?
25. Коагулююча здатність іонів з однаковими зарядами та електронною структурою збільшується зі зменшенням їх ступеня гідратації. Який з катіонів матиме найменшу коагулюючу здатність по відношенню до золю  $\text{AgI}$  з негативно зарядженими частинками:
  - а)  $\text{Rb}^+$ ; б)  $\text{Cs}^+$ ; в)  $\text{K}^+$ ; г)  $\text{Na}^+$ ; д)  $\text{Li}^+$ ?
26. Золю аргентум (I) йодиду одержаний при надлишку калій йодиду. Який з наведених коагулюючих електролітів матиме найменший поріг коагуляції:
  - а) цинк нітрат;
  - б) калій хлорид;
  - в) алюміній бромід;
  - г) ферум (II) хлорид;
  - д) магній йодид?
27. Коагуляція 10 мл гідрозоля ферум (III) гідроксиду відбулася при додаванні до нього 2 мл розчину натрій сульфату з молярною концентрацією еквіваленту 0,0025 моль/л. Розрахувати поріг коагуляції.

28. Коагулююча здатність іонів алюмінію по відношенню до золю арсен (III) сульфїду дорівнює 10,1 л/ммоль. Розрахувати мінімальну молярну концентрацію еквівалента електроліту  $Al_2(SO_4)_3$  у золі, що викликає його повну коагуляцію.
29. Пороги коагуляції золю електролітами NaCl та  $CaCl_2$  однакові. Який висновок можна зробити щодо заряду колоїдних частинок?
30. Визначити знак заряду частинок золю, якщо при його коагуляції електролітами одержані такі величини порогів коагуляції (в ммоль/л):  
 $c_x(NaCl) = 300$ ;  $c_x(1/2MgCl_2) = 320$ ;  $c_x(1/3Na_3PO_4) = 0,6$ ;  $c_x(1/2Na_2SO_4) = 20$ .
31. В чому полягає явище чергування зон стійкості при додаванні електроліту до золю?
32. Що таке взаємна коагуляція? Які з золів: ферум (III) гідроксиду, аргентум (I) йодиду, одержаного при надлишку калій йодиду та одержаного при надлишку аргентум (I) нітрату, необхідно змішати, щоб відбулася взаємна коагуляція?
33. Яке явище називається колоїдним захистом? В чому полягає його значення у фармації? Яка роль колоїдного захисту в живому організмі?
34. Що таке пептизація? Як можна викликати пептизацію осаду? Які властивості повинен мати осад для того, щоб його можна було пептизувати?
35. Свіжеосаджений осад ферум (III) гідроксиду пептизують дією електролітів: а) ферум (III) хлориду; б) HCl. До якого виду відноситься пептизація осаду розчинами ферум (III) хлориду та HCl?
36. Золоті числа (в мг) високомолекулярних сполук дорівнюють: желатин — 0,01; яечний альбумін — 2,5; крохмаль — 25,0; гемоглобін — 0,07; сапонін — 115. Яка з наведених речовин має найбільшу захисну здатність:  
 а) гемоглобін;  
 б) сапонін;  
 в) крохмаль;  
 г) желатин;  
 д) яечний альбумін?
37. Фармацевтичний препарат коларгол — це колоїдний розчин срібла, до складу якого входить високомолекулярна сполука. Яку функцію виконує ця сполука?  
 а) викликає коагуляцію;  
 б) сприяє седиментації;  
 в) підвищує агрегативну стійкість;  
 г) знижує агрегативну стійкість;  
 д) збільшує ступінь дисперсності?
38. Як класифікують аерозолі?
39. Що таке туман, пил, дим, смог?
40. Якими методами одержують аерозолі?
41. Яке значення мають аерозолі в життєдіяльності людини?
42. Якими властивостями характеризуються порошки?
43. Що називається суспензіями?
44. Чим відрізняються суспензії від золей?
45. Як класифікують емульсії в залежності від концентрації дисперсної фази?
46. Що таке прямі і зворотні емульсії?
47. Які речовини використовують для стабілізації емульсій?
48. В чому полягає медико-біологічне значення емульсій?
49. Як класифікують колоїдні поверхнево-активні речовини?

50. В чому полягає механізм міцелоутворення ПАР?
51. Що називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)?
52. Що таке солубілізація?

Фізіолог — це фізико-хімік, який має справу з явищами живого організму.

*І.М. Сеченов.*

При всій різноманітності форм життя всі вони засновані на обмеженій кількості загальних принципів, і в цьому відношенні немає суттєвої різниці між королями та капустою.

*А. Сен-Дьйорді*

## Розділ 8. Фізико-хімія біополімерів та їх розчинів

- 8.1. Біологічні макромолекули
- 8.2. Структура біополімерів
- 8.3. Ізоелектричний стан білків
- 8.4. Розчини ВМС та їх властивості
- 8.5. Термодинамічна стійкість розчинів ВМС. Методи осадження білків
- 8.6. Осмос. Осмотичний тиск в розчинах ВМС
- 8.7. В'язкість розчинів ВМС
- 8.8. Драгли, утворення та властивості

*Завдання для самостійного контролю*

### **Після вивчення розділу ви зможете:**

- 1) класифікувати різні високомолекулярні сполуки (ВМС) за типом мономерних ланок, за просторовою будовою, за елементним складом;
- 2) оцінювати властивості ВМС на основі хімічного складу та просторової будови макромолекул;
- 3) застосовувати рівняння Штаудінгера для розрахунків молярної маси біополімерів за характеристичною в'язкістю;
- 4) характеризувати колігативні властивості розчинів ВМС та значення їх в життєдіяльності;
- 5) характеризувати стійкість розчинів ВМС та вплив різних факторів на коагуляцію, коацервацію, пептизацію тощо;
- 6) прогнозувати та визначати ізоелектричний стан (точку рН) поліамфолітів.

**Високомолекулярні сполуки (ВМС)** — це речовини з молекулярною масою  $M_r(\text{ВМС}) \geq 10^4$ , макромолекули яких побудовані з великого числа мономерних ланок чи молекулярних угруповувань, що повторюються, та

містять в головному ланцюгу атоми карбону, кисню, нітрогену та сульфору. Властивості ВМС та їх розчинів залежать не тільки від хімічного складу молекул, а також від їх розмірів та просторової будови (конфігурації та конформації). Всі ВМС поділяють на три групи: **природні, штучні та синтетичні полімери.**

**Природні ВМС** розрізняють на:

неорганічні, які розповсюджені в земній корі:

- оксид силіція  $[\text{SiO}_2]_n$ , що входить до складу кварцу, гірського кришталю, аметисту, тощо.
- оксид алюмінію  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ , який міститься в мінералах корунд, рубін, сапфір, а також входить до складу глини, що застосовуються в медичній практиці, тощо.

органічні, що є основою живої природи:

- рослинного походження: полісахариди, лігнін, пектини, білки, каучук, тощо.
- тваринного походження: білки, полінуклеїнові кислоти, полісахариди (глікоген), ферменти, тощо.
- змішані, які являють собою білки, що містять одночасно вуглеводну, ліпідну компоненту чи неорганічну компоненту, чи пов'язані з нуклеїновими кислотами, а також полісахариди, що містять білкову чи ліпідну, чи ту та іншу компоненти. Змішані ВМС входять до складу нервової та сполучної тканин організму, секреторних рідин, приймають участь в регуляції нервових процесів.

**Синтетичні ВМС** — це полімери, що одержані шляхом синтезу низькомолекулярних речовин (поліетилен, поліпропілен, тефлон, капрон, нейлон, тощо).

**Штучні ВМС** — це високомолекулярні сполуки, що утворюються в результаті хімічних реакцій за участю природних високополімерних сполук (наприклад, целюлози), а також елементоорганічні ВМС, які займають проміжне положення між органічними та неорганічними полімерами.

**За просторовою будовою макромолекул полімери поділяють на лінійні, розгалужені та сітчасті.** **Лінійні** полімери — це певна послідовність ланок, сполучених між собою ковалентними зв'язками, довжина яких в 1000 разів більша, за їх товщину (каучук, желатин, целюлоза, білки). **Розгалужені** полімери побудовані з ланцюгів, що мають бічні відгалуження (крохмаль, глікоген, білки). **Сітчасті** ВМС — це тримірні полімери, ланки яких утворюють єдину хімічнопов'язану просторову сітку (білки, ферменти тощо).

В медичній практиці широке застосування знайшли синтетичні полімери для виготовлення штучних заміників тканин, плазми крові, судин

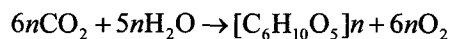
та протезів, а також вони використовуються в апаратах “штучна нирка”, “штучна печінка”, тощо. Основною вимогою для біополімерів є їх гемосумісність та тромборезистентність з метою упередження виникнення небажаних наслідків їх використання в організмі людини.

### 8.1. Біологічні макромолекули

В природі не існує органічних сполук, які б мали таке важливе значення як полісахариди, білки та нуклеїнові кислоти.

**Полісахариди** — це полімери, які містять більше 10-ти моносахаридних ланок (глюкоза, амілоза, ацетілглюкозамін, тощо), сполучених між собою О-глікозидними зв'язками. Вони входять до складу мембран клітин та їх органел, а також являються постачальниками енергії. Одними з найбільш біологічнозначимих полісахаридів являються крохмаль, глікоген, целюлоза, тощо.

**Крохмаль** містить приблизно 20% амілози, розчинної в воді, та близько 80% нерозчинної фракції, що називається амілопектином. За простою будовою амілоза є лінійним полімером ( $M_r \approx 500000$ ), а амілопектин має розгалужену будову макромолекул з  $M_r \approx 1000000$ . Крохмаль синтезується в рослинах в реакції фотосинтезу:



Крохмаль служить основним джерелом вуглеводів у харчовому раціоні людини. Фермент амілаза, що міститься у слині розщеплює його до декстринів та частково до мальтози, подальший розпад яких до глюкози відбувається в кишківнику. В фармацевтичному виробництві він застосовується для виготовлення таблеток, присипок, паст, тощо.

**Глікоген** — єдиний полісахарид, який синтезується в організмі людини та тварин для створення енергозапасів. Завдяки цьому полісахариду підтримується сталий рівень глюкози в крові. Глікоген побудований аналогічно до амілопектину, але має ще більш розгалужену структуру. Він добре розчинний у воді та має молекулярну масу до  $5 \cdot 10^6$ .

**Целюлоза** — полісахарид рослинного походження, який є складовою частиною оболонки рослинних клітин. Молекула целюлози являє собою лінійний ланцюг, що складається з залишків  $\beta$ -D-глюкопіранози. Молекулярна маса целюлози коливається від 250000 до 1000000. Останнім часом, в медичній, фармацевтичній та харчовій промисловості широко застосовується натрієва сіль ацетилцелюлози.

**Пектинові речовини** — полісахариди, в молекулах яких міститься полігалактуронова кислота. Пектини входять до складу багатьох наземних рослин і широко застосовуються в харчовій промисловості для виготовлення желе, мармеладу тому, що з сахарозою при наявності органічних кислот утворюють драгли. Деякі пектинові речовини, що мають противиразкові, антиоксидантні, детоксикаційні та радіопротекторні властивості, використовуються в лікувальній практиці.

**Нуклеїнові кислоти** є продуктами конденсації фосфатної кислоти моноуглеводів (рибоза, дезоксирибоза) та гетероциклічних основ. Вони є лінійними полімерами з молекулярною масою від  $10^4$  до  $10^6$  у РНК і до  $10^{10}$ — $10^{11}$  — у ДНК. Нуклеїнові кислоти забезпечують зберігання та передачу спадкової інформації і беруть участь у синтезу клітинних білків. Вони входять до складу нуклеопротейдів, що містяться в клітинах рослин, тварин, бактерій та вірусів.

**Білки** — це біополімери, які складаються із з'єднаних у певній послідовності залишків альфа-амінокислот за допомогою пептичних зв'язків. Молекулярні маси білків сягають від 6000 до кількох мільйонів. Білки з низькою молекулярною масою називаються пептиди (прості білки). Білки, що містять в своїй структурі небілкову частину (простетичну групу) називаються протеїдами. До складу білків людини входять двадцять альфа-амінокислот. Кожний білок має свою певну послідовність чергування амінокислотних залишків- певну первинну структуру. Біологічна активність білків залежить як від хімічного складу, так і від просторової будови макромолекул.

### 8.2. Структура біополімерів

**Первинною структурою** полімеру — послідовність ковалентно-зв'язаних різних чи однакових мономерів. Наприклад, лінійна будова целюлози, що складається з залишків  $\beta$ -D-глюкопіранози, структура пептидів, яка обумовлена певною послідовністю чергування залишків альфа-амінокислот чи послідовність нуклеотидів у полінуклеотидах:

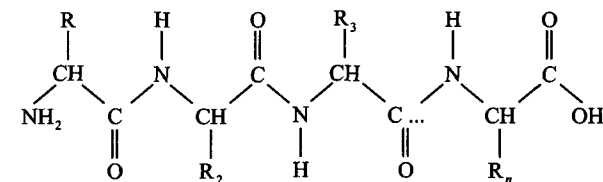


Рис. 8.1. Первинна структура поліпептидного ланцюга

Білки відрізняються від пептидів складнішим рівнем структури. Для білків характерна, крім первинної, вторинна, третинна та четвертинна структури.

**Вторинна структура** полімерів обумовлена утворенням водневих, донорно-акцепторних зв'язків між ланками первинної структури, що призводить до складних спіралеподібних просторових конфігурацій. Це характерно як для білків, так і для полінуклеотидів. Розрізняють два типи вторинної структури білків  $\alpha$ -спіраль та складчасту  $\beta$ -структуру. В той же час, в молекулі ДНК дві паралельні правозакручені спіралі (подвійна спіраль) фіксовані між собою ван-дер-ваальсовими силами притягання, а водневі зв'язки між залишками нуклеїнових основ цих спіралей стабілізують вторинну структуру.

**Третинна структура**, яка є тривимірною, обумовлена розташуванням у просторі спіралеподібних поліпептидних ланцюгів з утворенням глобулярних або фібрилярних білкових молекул. Діючою силою утворення третинної структури є співвідношення гідрофобних та гідрофільних взаємодій ланок біополімерів з перевагою перших. При цьому неполярні гідрофобні радикали амінокислот прямують в глибину білкової молекули, а гідрофільні полярні групи знаходяться на поверхні і взаємодіють з молекулами води. Для кожного білка характерна специфічна третинна структура, яку називають **конформацією білка** (рис. 8.2).

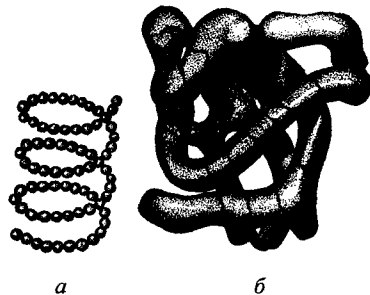


Рис. 8.2. Вторинна (а) і третинна (б) структури білка.

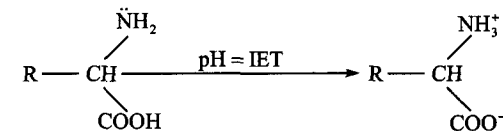
**Четвертинна структура (глобулярну) білка** — це просторове розміщення кількох поліпептидних ланцюгів, що мають первинну, вторинну та третинну структури, сполучених між собою за допомогою міжмолекулярних нековалентних взаємодій. Наприклад, білок з четвертинною структурою — молекула гемоглобіну, яка є тетрамером, побудованим двома альфа-поліпептидними ланцюгами зі 141 залишками амінокислот та двома бета-поліпептидними ланцюгами зі 146 залишками амінокислот, кожен з

яких оточує гем, що розташований у центрі молекули і містить двовалентний катіон заліза.

Під впливом дії зовнішніх факторів (опромінення, підвищення температури, зміна рН) руйнуються просторові форми білків при збереженні первинної структури. Цей необоротний процес називається денатурацією білка. При цьому відбувається розрив міжмолекулярних водневих зв'язків, що стабілізують просторову форму білка. Цей процес призводить до втрати біологічної функції білків.

### 8.3. Ізоелектричний стан білків

Білки, до складу макромолекул яких входять як кислотні (карбоксигрупи), так і основні (аміногрупи), проявляють амфотерні властивості. Молекула білка має іоногенні групи ( $-\text{COOH}$  та  $-\text{NH}_2$ ), що не задіяні в утворенні пептидних зв'язків, і здатні до електролітичної дисоціації при певних значеннях рН середовища (розчину). Схематично:

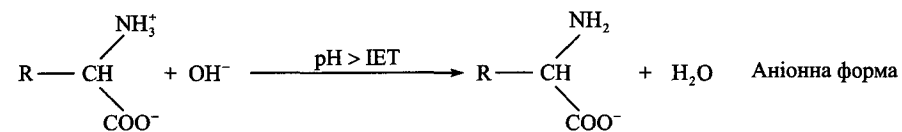


При цьому протон, що утворився в наслідок дисоціації карбоксигрупи, приєднується до аміногрупи. Таким чином, молекула білка перетворюється в біполярний іон (цвіттер-іон), залишаючись в цілому електро нейтральною. Цей стан називається **ізоелектричним**.

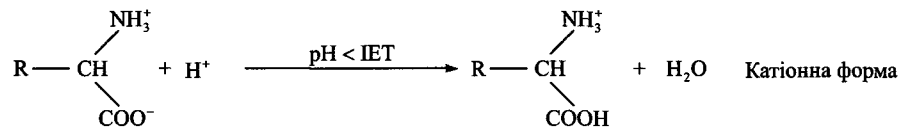
**рН, при якому білок знаходиться в ізоелектричному стані, називається ізоелектричною точкою ( $\text{pH}_{\text{IET}}$ ).**

Значення ізоелектричної точки білка залежить від його будови. Якщо в молекулі білка превалюють карбоксигрупи, то його ізоелектрична точка лежить в області  $0 < \text{pH} < 7$ , а якщо — аміногрупи, то при  $7 < \text{pH} < 14$ .

Заряд білкової макромолекули залежить від рН середовища. В розчинах з  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IET}}$  білок буде заряджено негативно:



В розчинах з  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IET}}$  білок буде заряджено позитивно:



Таким чином, заряд макромолекули білка залежить від кислотності середовища, а також від співвідношення кількості його аміногруп та карбоксильних груп, і від ступеня дисоціації останніх. Для більшості природних білків  $\text{pH}_{\text{IET}}$  коливається від 2 до 9.

Таблиця

Ізоелектричні точки деяких білків

Білки	$\text{pH}_{\text{IET}}$
Пепсин шлункового соку	2,0
Казеїн молока	4,6
Ячний альбумін	4,71
Альбумін сироватки крові	4,64
Альфа-глобулін крові	4,8
Бета-глобулін крові	5,2
Гама-глобулін крові	6,4
Фібриноген крові	5,4
Карбоксигемоглобін	6,87
Міозин м'язів	5,0
Гістон клітинних ядер	8,5
Хімотрипсин соку підшлункової залози	8,6

**Методи визначення ізоелектричної точки.** Ізоелектрична точка білків є їх важливою характеристикою. Її визначають, застосовуючи фізико-хімічні методи, засновані на різних явищах.

1. **Електрофорез розчину білка.** Досліджують електрофоретичну рухливість. Білок розчиняють в буферних розчинах з різним значенням рН. В буферному розчині, рН якого збігається зі значенням ІЕТ, білок припиняє рухатися, бо стає електронейтральним.

2. **Коагуляція розчину білка.** Визначають ступінь коагуляції. В буферні розчини з різним значенням рН додають однакову кількість досліджуваного білку та етанол, як водовіднімаючий засіб, який руйнує гідратні оболонки. Розчин каламутніє сильніше у пробірці з буфером, рН якого дорівнює ІЕТ білка.

3. **Драглеутворення в розчині білка.** Вивчають швидкість драглеутворення. До буферних сумішей з різним значенням рН додають концентрований розчин досліджуваного білка. Швидкість драглювання буде найвищою в розчині з рН, близьким до ІЕТ.

4. **Набрякання сухого білка.** Досліджують ступінь набрякання. Однакова кількість сухого білка додається до буферних розчинів з різним значенням рН. Найменший ступінь набрякання білка спостерігається при рН, що збігається з ІЕТ білка.

#### 8.4. Розчини ВМС та їх властивості

**Розчини біополімерів є гомогенними, термодинамічно стійкими системами.** Розчини ВМС, як і розчини низькомолекулярних сполук (НМС), відносяться до істинних розчинів, оскільки розчинена речовина знаходиться у вигляді молекул та іонів (для електролітів). В зв'язку з цим розчини ВМС є гомогенними, термодинамічно стійкими системами, хоча за своїми фізико-хімічними властивостями наближаються до типових колоїдних розчинів. На відміну від колоїдних систем, що відносяться до ліофобних, розчини біополімерів є ліофільними. Розчини ВМС та колоїдні розчини мають деякі спільні ознаки:

- розчинені молекули ВМС, як і міцели, не проходять через мембрани;
- осаджуються при центрифугуванні;
- добре розсіюють світло, особливо просторові та об'ємно-просторові ВМС за будовою;
- для розчинів ВМС-електролітів спостерігається явище електрофорезу;
- при додаванні до розчину ВМС солей спостерігається висолювання—випадіння їх в осад;
- внаслідок великих молекулярної маси та розміру молекул характеризуються повільною дифузією;
- для розчинів ВМС — амфолітів характерним є ізоелектричний стан, хоча він різниться від ізоелектричного стану міцел.

Але на відміну від **колоїдних розчинів**, розчини **ВМС** мають:

- значну сталу концентрацію розчиненої речовини;
  - більший осмотичний тиск, ніж для золь;
  - аномально високу в'язкість, що пов'язано з довжиною молекул ВМС та їх просторовою будовою;
  - добру розчинність у дисперсійному середовищі;
  - макромолекулярну природу дисперсної фази.
- Розчини **ВМС** відрізняються від розчинів **НМС**:
- за механізмом розчинення;
  - нижчим осмотичним тиском (за умов ізолярності);



- аномально високою в'язкістю;
- за певних умов утворюють драгли;
- за здатністю до об'єднання в стійкі асоціати, що можуть з підвищенням концентрацій та зниженням температури навіть утворювати нову фазу;
- повільним досягненням рівноваги внаслідок малої швидкості дифузії макромолекул.

### Розчинення полімерів

На відміну від НМС процес розчинення полімерів включає стадію набрякання. **Набрякання** — процес проникнення молекул розчинника в полімерну структуру, що супроводжується збільшенням об'єму зразка полімера.

Кількісною характеристикою набрякання є ступінь набрякання.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

де:  $m_0$  — маса зразка полімеру до набрякання;

$m$  — маса зразка полімеру після набрякання

Згідно з сучасною теорією (М.П. Песков, С.Н. Ліпатов, А.Г. Кульман) процес набрякання відбувається в дві стадії. *Перша стадія* пов'язана з поглинанням малих кількостей розчинника, внаслідок чого об'єм майже не змінюється. Вважається, що молекули розчинника витрачаються на сольватацію макромолекул поверхневого ряду. Цей процес характеризується виділенням теплоти, що називається теплотою набрякання. На *другій стадії* відбувається поглинання більшої кількості розчинника, який в результаті дифузії проникає в міжмолекулярні порожнини макроструктур полімеру. Цей період супроводжується зростанням об'єму зразка ВМС внаслідок осмотичного всмоктування молекул розчинника.

В залежності від природи полімеру та властивостей розчинника процес набрякання може бути як обмеженим, так і необмеженим. *Обмежене набрякання* — це набрякання, при якому полімер поглинає певну кількість розчинника і не переходить у стадію розчинення. При обмеженому набряканні відбувається утворення еластичного гелю. До полімерів, що набрякають обмежено, відносяться такі ВМС, в структурі яких між макромолекулами існують певні хімічні зв'язки — “містки”. Наявність таких “містків” позбавляє полімер плинності, не дає можливості порушитись структурі ВМС, щоб перейти в розчин. Наприклад, обмеженим набряканням характеризується желатин, агар-агар і каучук (за нормальних умов). При цьому молекули розчинника проникають в структурні порожнини полімеру розсовують окремі ланцюги та згинають їх. Обмежене набрякання в природі

спостерігається при проростанні насіння, що закінчується розривом певних структур оболонки. В живому організмі такий вид набрякання спостерігається при запаленнях, утворенню набряків внаслідок укусів комах, опіку крапивою. Для зупинки паренхіматозних та капілярних крововиливів використовують губки (гемостатичні колагенові та желатинові), які добре всмоктують рідину, але зовсім не розчиняються (за нормальних умов).

Набрякання полімерів є вибіркоким. Згідно з теорією Менделєєва — подібне розчиняється в подібному — в полярних рідинах краще набрякають ВМС, до складу макромолекул яких входять полярні функціональні групи (—ОН, —NH<sub>2</sub>, —COOH...), а в неполярних — вуглеводневі полімери, наприклад, каучук в бензолі, толуолі.

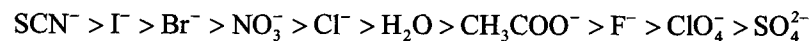
*Необмежене набрякання* відбувається також в дві стадії. Спочатку полімер поглинає рідину, а потім утворює з нею гомогенну систему. Цей процес самодовільний, відбувається зі збільшенням ентропії. Цей вид набрякання характерний для альбумінів, пектинів, крохмалю, желатини в гарячій воді, та целюлози в ацетоні.

На набрякання впливають такі фізико-хімічні фактори, як температура, рН середовища, наявність електолітів, тощо.

Так з підвищенням температури набрякання збільшується, зростає дифузія, що посилює розрихлення структури.

Досліди щодо впливу рН середовища на набрякання білків показали, що найменше набрякання відбувається в ізоелектричній точці, що обумовлено мінімальною сольватацією іоногенних груп.

Експериментальне вивчення щодо впливу деяких електолітів на процес набрякання показало, що дія іонів на цей процес пов'язана з сольватацією молекул ВМС. Максимальне набрякання спостерігається у присутності аніонів SCN<sup>-</sup> та Γ<sup>-</sup>, які практично не підлягають гідратації. В той же час, у присутності аніонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> та ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, що сильно гідратуються, набрякання білків майже відсутнє. Такі послідовності іонів щодо впливу на певний процес називають *ліотропними рядами*:



В ряду аніонів ті, що знаходяться за H<sub>2</sub>O пригнічують набрякання, заважають утворенню гідратної оболонки макромолекулами ВМС. Аніони, що стоять в ліотропному ряду до води, слабо гідратуються, сприяють послабленню міжмолекулярних взаємодій в макроструктурах, внаслідок чого зростає набрякання, яке може перейти в розчинення.

Аналогічний вплив встановлено для катіонів лужних металів:



Процес набрякання має важливе значення в процесах життєдіяльності рослин та тварин. Різноматні тканини організму поглинають велику кількість води, від чого залежить їх тургор. На набрякання і зневоднення основної речовини і колагену сполучної тканини зміна рН середовища та концентрація солей електролітів мають різний вплив. Якщо в сполучній тканині зростає концентрація водневих іонів, то її основна речовина набрякає мінімально, а колаген набрякає максимально. Набрякання має важливе значення в процесах старіння. Зневоднення тканин призводить до їх ущільнення, що впливає на проникненість мембран і метаболізм клітин. Зниження проникненості клітинних оболонок може порушити обмін речовин між клітиною та оточуючим середовищем.

### 8.5. Термодинамічна стійкість розчинів ВМС. Методи осадження білків

Висока гідрофільність біополімерів—основний фактор термодинамічної стійкості їх розчинів. Гідратації підлягають карбокси- та аміногрупи, а також інші полярні групи ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{S}-\text{S}-$ ), що входять до складу поліпептидів. Експериментально доведено, що найміцніше з макромолекулами пов'язаний моношар розчинника, однак взаємодія окремих ділянок молекул білків поширюється і на більш віддалені гідратні шари. Для розчинів біополімерів не характерне явище коагуляції. Але за допомогою розчинів солей білки можна виділити із системи. Цей процес називається **висолюванням**.

Для висолювання білків, як правило, використовують фосфати та сульфати лужних металів та амонію. В ізоелектричній точці білка висолювання найбільш ефективно і є одним із способів визначення ІЕТ. Механізм процесу висолювання обумовлений гідратацією іонів солей, що зменшує кількість води, яка взаємодіє з білком. Він залишається без гідратної оболонки і випадає в осад.

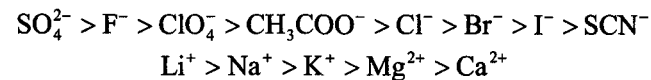
Для фракціонного осадження білків застосовують розчини солей різних концентрацій. В розчинах з низькою концентрацією електролітів осаджуються фракції білків з великою молекулярною масою, а найбільш легкі фракції осаджуються в концентрованих розчинах.

Осадження білків з розчинів також можливе при додаванні водовіднімаючих засобів: ацетону, етанолу, метанолу. Розчинність білків у таких розчинниках залежить також від додавання солей, що гідролізують і змінюють кислотність.

Процес висолювання треба проводити при низьких температурах, щоб запобігти денатурації білків.

Методом висолювання із сироватки крові було виділено більше 12 білків, застосовуючи суміші етанолу, солей лужних металів та амонію за умов охолодження до 268,15 К.

На процес висолювання білків впливають як аніони, так і катіони, які можна розташовувати в певні ліотропні ряди:



Вплив вказаних рядів іонів електролітів на процес висолювання біополімерів знаходиться в протилежній залежності до здатності їх гідратації.

Механізм коагуляції електролітами не співпадає з механізмом висолювання. Якщо висолювання відбувається в концентрованих розчинах електролітів, то коагуляція — в розведених. При цьому спостерігається протилежна залежність у впливі на процеси висолювання та коагуляції.

В розчинах ВМС може відбуватись **коацервація** — злиття гідратних оболонок декількох часток без об'єднання самих часточок.

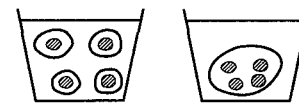


Рис. 8.3. Схема коацервації

Згідно з теорією Опаріна А.І. (про походження життя на Землі) цей процес відіграє важливу роль у виникненні білкових коацерватів із молекул білків. Об'єднанні шари, утворенні в результаті коацервації називаються коацерватами. В коацерватах часточки, які входять до їх складу, відділені моногідратними оболонками, що доводиться оборотністю процесу коацервації. За зміною умов (температури, рН, концентрацією електроліту) коацерватні об'єднання можуть порушуватись, внаслідок чого система стає однофазною. Так можна досягти повного осадження розчиненої речовини. При зливанні розчинів різних ВМС можуть виникнути комплексні коацервати. В результаті комплексної коацервації відбувається висолювання одного полімеру іншим.

**Денатурація** являє собою складний фізико-хімічний процес, який полягає в порушенні нативної макроструктури білка в результаті руйнування, в основному, нековалентних зв'язків. Денатурація може виникати при зміні температури, рН середовища, при додаванні хімічних речовин, при опроміненні УФ-світлом та рентгенівськими променями, при механіч-

ному впливі. При цьому змінюється біологічна активність білків та їх розчинність (наприклад, згортання яєчного білка при зварюванні яєць). Важливо, що первинна структура поліпептидів при денатурації не порушується.

Денатурація може бути:

– **оборотною** — якщо зміни в структурі білка, що виникли під впливом агресивного чинника, можуть бути відновлені. Такий процес називається **ренатурацією**.

– **необоротною** — якщо структура білка, що була порушена під впливом зовнішніх факторів, не може бути відновлена.

Зрозуміло, що в процесі денатурації білки втрачають гідрофільні властивості і набувають гідрофобні. При денатурації порушуються структура та розміри молекул, змінюється питома оптична активність білків, збільшується в'язкість їх розчинів тому, що глобулярна форма розкручується з утворенням лінійних молекул, зменшується розчинність білків та ступінь їх набрякання.

### 8.6. Осмос. Осмотичний тиск в розчинах ВМС

Із молекулярно-кінетичних властивостей розчинів ВМС найбільш виражені дифузія, в'язкість, осмотичний тиск та седиментація. Макромолекули ВМС мають розміри міцел золь, здатність до дифузії незначна, але визначення коефіцієнта дифузії  $D$  дає можливість знаходити молекулярні маси ВМС.

**Осмотичний тиск** розведених розчинів ВМС, як і розчинів низькомолекулярних сполук, описується рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = c(x)RT$$

З підвищенням концентрації розчинів ВМС осмотичний тиск підвищується швидше, ніж збільшується концентрація ВМС. Це відбувається тому, що завдяки великим розмірам та гнучкості макромолекула поводить себе у розчині як кілька більш коротких молекул, і тому роль кінетичного елемента відіграє не вся макромолекула, а відповідні її фрагменти. Чим гнучкіша молекула, тим за рівних інших умов вищий осмотичний тиск і тим більшим є відхилення його від рівняння Вант-Гоффа.

З ростом концентрації осмотичний тиск розчинів ВМС описується рівнянням Галлера:

$$\pi = \frac{\rho(x)}{M(x)} RT + K\rho^2(x),$$

де:  $\rho(x)$  — масова концентрація ВМС;  $M(x)$  — молекулярна маса;  $K$  — константа, що залежить від властивостей розчинника та ВМС.

Наведену залежність можна використовувати для визначення середньої молекулярної маси полімерів, якщо перетворити її в рівняння прямої, поділивши члени рівняння на  $\rho(x)$ :

$$\frac{\pi}{\rho(x)} = \frac{RT}{M(x)} + K\rho(x)$$

Осмометричний метод визначення молекулярних мас біополімерів полягає у вимірі осмотичного тиску розчинів різних концентрацій і побудові залежності  $\pi/\rho(x)$  від  $\rho(x)$ . Експериментальна пряма перетинає на осі ординат відрізок, рівний  $RT/M(x)$ . Підставляючи значення  $R$  і  $T$ , знаходять значення молекулярної маси. Тангенс кута нахилу прямої дорівнює значенню константи  $K$  (рис. 8.4).

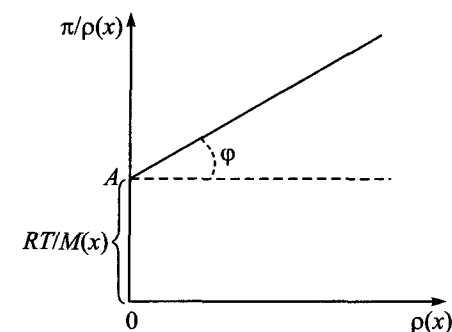


Рис. 8.4. Графічне визначення молекулярної маси полімерів осмометричним методом

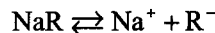
На осмотичний тиск розчинів ВМС істотно впливають температура і рН розчину. Підвищення температури підсилює дисоціацію іоногенних груп, що внаслідок своєї гідратації зв'язують частину розчинника і тим самим збільшують концентрацію розчину.

Вплив рН на осмотичний тиск розчинів біополімерів пов'язаний зі зміною співвідношення між позитивно і негативно зарядженими групами. В ізоелектричній точці осмотичний тиск буде мінімальним і відповідно буде збільшуватися при зсуві рН у кислу чи лужну область від ІЕТ.

Встановлено, що осмотичний тиск в клітині вищий, ніж в позаклітинній рідині. Підвищення осмотичного тиску в клітині порівняно з позаклітинним розчином Доннан з'ясував за допомогою іонної рівноваги по обидві сторони клітинної мембрани.

Розглянемо іонну рівновагу між клітиною та позаклітинним середовищем. Крізь клітинні мембрани, як відомо, можуть проникати тільки іони низькомолекулярних сполук (катиони металів, аніони неорганічних кислот, гідроксоаніони), і не можуть — аніони органічних кислот, білків тощо.

Припустимо, що в клітині міститься натрієва сіль білку, яка дисоціює за рівнянням:



Ззовні клітини знаходиться NaCl, як основний електроліт фізіологічних рідин, іони якого легко проходять крізь біомембрану, яка затримує аніони білків та ВМС.

Припустимо, що із міжклітинного простору в клітину перейшло  $X$  аніонів  $\text{Cl}^-$ , разом з якими до неї потрапить така ж кількість катіонів  $\text{Na}^+$ , щоб клітина залишилась електронейтральною. Після переходу іонів хлориду та натрію в клітину їх концентрація в ній стане:

$$[\text{Na}^+]_{\text{кл}} = C_{\text{кл}}(\text{Na}^+) + X(\text{Na}^+)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{кл}} = X(\text{Cl}^-)$$

А в позаклітинній рідині:

$$[\text{Na}^+]_{\text{пк}} = C_{\text{пк}}(\text{Na}^+) - X(\text{Na}^+)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{пк}} = C_{\text{пк}}(\text{Cl}^-) - X(\text{Cl}^-)$$

Під час рівноваги добутки молярних концентрацій іонів в клітині та за її межами за принципом електронейтральності стануть рівними:

$$[\text{Na}^+]_{\text{кл}}[\text{Cl}^-]_{\text{кл}} = [\text{Na}^+]_{\text{пк}}[\text{Cl}^-]_{\text{пк}}$$

$$(C_{\text{кл}} + X)X = (C_{\text{пк}} - X)^2$$

Із цього рівняння одержимо:

$$X = \frac{C_{\text{пк}}^2}{C_{\text{кл}} + 2C_{\text{пк}}}$$

Аналіз рівняння показує, що

1) якщо  $C_{\text{пк}} \gg C_{\text{кл}}$

$$X = \frac{C_{\text{пк}}^2}{2C_{\text{пк}}} = \frac{C_{\text{пк}}}{2},$$

тобто в клітину може перейти тільки половина іонів із ззовні.

2) якщо  $C_{\text{кл}} \gg C_{\text{пк}}$ , тобто в клітині іонів набагато більше, тоді дифузії їх в ній буде незначною і залежатиме від співвідношення  $C_{\text{кл}} : C_{\text{пк}}$

3) якщо  $C_{\text{пк}} = C_{\text{кл}}$ , то

$$X = \frac{C_{\text{пк}}^2}{C_{\text{кл}} + 2C_{\text{пк}}} = \frac{C_{\text{пк}}}{3}$$

В цьому випадку в клітину переходить третина іонів із міжклітинного простору.

Рівняння Доннана наведено для випадку, коли ззовні є сіль, а в середині клітини — тільки один із її іонів. Однак висновки не зміняться, якщо у білка та електроліту поза клітиною немає спільного іону.

Таким чином, при контакті клітини з розчином електроліту певна його частина завжди перейде в клітину, і тому осмотичний тиск, який залежить від концентрації іонів електроліту та від концентрації білка, в клітині завжди буде більший, ніж поза нею. Цей факт сприяє підтриманню тургора клітин.

Рівність добутків концентрацій різнозаряджених іонів по обидві сторони мембрани співпадає з рівністю сум числа іонів, тільки за відсутності в клітині білка. Якщо ж в клітині є білок, то суми концентрацій іонів по обидві сторони мембрани будуть неоднаковими, і це зумовить виникнення різниці потенціалу (мембранного потенціалу).

Розчини ВМС седиментаційно стійкі, що пояснюється невеликим коефіцієнтом дифузії та високим ступенем сольватації, а також низькою густиною розчиненої речовини.

За оптичними властивостями розчини ВМС відрізняються від колоїдних розчинів. Коефіцієнт заломлення розчинів ВМС, як правило, наближається до коефіцієнту заломлення дисперсійного середовища, тому розчини ВМС розсіюють світло слабкіше. Існують методи визначення молекулярної маси ВМС на основі вимірювань каламутності його розчину при розведенні. За інтенсивністю поглинання розчинами ВМС ультрафіолетових та інфрачервоних спектрів в молекулах полімерів визначають наявність спряжених зв'язків та певних атомних груп.

## 8.7. В'язкість розчинів ВМС

На відміну від істинних та колоїдних розчини ВМС відрізняються високою в'язкістю, що зумовлено будовою та значною сольватацією їх молекул, що пов'язує їх з молекулами розчинника. Розчини ВМС мало текучі, порівняно з рідинами, в яких вони розчинені.

В'язкість розчинів ВМС залежить від форми макромолекул. найбільший опір плинну рідини створюють лінійні часточки, що розташовані

поперек потоку. В'язкість зменшується, якщо молекули орієнтуються вздовж потоку. Експериментально доведено, що макромолекули розташовані в середині трубки та біля її стінок витікають з різною швидкістю. Якщо рух кожного з шарів є рівномірним, то такий потік називається *ламінарним*, а при завихреннях рух стає *турбулентним*. Ламінарний потік спостерігається лише для дуже розведених розчинів ВМС, описується законами Ньютона та Пуазейля, внаслідок чого такі розчини називають ньютонівськими. Фізіологічні рідини, які є сумішшю низькомолекулярних та високомолекулярних сполук, не відповідають ньютонівським.

На в'язкість розчинів ВМС впливають молекулярна маса та форма макромолекул ВМС. Тому за значеннями в'язкості розчинів ВМС розраховують часто середнє значення молекулярної маси ВМС. Прилади, що застосовують для виміру в'язкості називають віскозиметрами (рис.8.5).

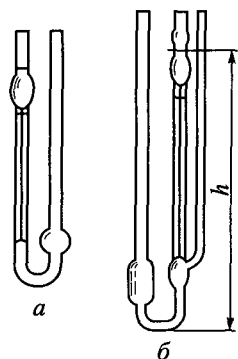


Рис. 8.5. Віскозиметри:

а — Оствальда; б — Убеллоде

Спочатку розраховують питому в'язкість розчину ВМС, вимірюючи окремо в'язкість розчинника та в'язкість розчину. Питому в'язкість знаходять за формулою:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

де:  $\eta_0$  — в'язкість розчинника;  $\eta$  — в'язкість розчину.

За М. Штаудінгером питома в'язкість розчинів жорстких макромолекул прямо пропорційно пов'язана з середньою молекулярною масою ВМС та масовою концентрацією розчину.

$$\eta_{\text{пит}} = kM(x)\rho(x),$$

де:  $k$  — константа для даного полімергомологічного ряду речовин;  $\rho(x)$  — масова концентрація;  $M(x)$  — молярна маса.

Якщо всі члени залежності поділити на  $\rho(x)$ , то одержана величина  $\eta_{\text{пит}}/\rho(x)$  називається *приведеною в'язкістю*. При  $\rho(x) \rightarrow 0$   $\lim \eta_{\text{пит}}/\rho(x) = [\eta]$  називають *характеристичною в'язкістю*. Тоді:

$$[\eta] = kM(x)$$

Для того, щоб розрахувати середню молярну масу ВМС  $M(x)$  необхідно виміряти в'язкість розчинника ( $\eta_0$ ), в'язкість розчинів ( $\eta$ ) не менше як для трьох різних концентрацій. На основі отриманих експериментальних даних розраховують приведену в'язкість  $\eta_{\text{пит}}/\rho(x)$  і будують графік залежності  $\eta_{\text{пит}}/\rho(x)$  від  $\rho(x)$ , який являє собою пряму, яка не проходить через початок координат.

Відрізок ОА, що відсікається прямою на осі ординат чисельно дорівнює характеристичній в'язкості  $[\eta]$ , за значенням якої розраховують середню молярну масу ВМС (рис.8.6):

$$M(x) = [\eta]/k$$

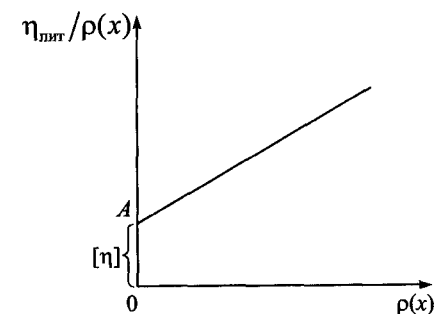


Рис. 8.6. Графік залежності приведеної в'язкості від масової концентрації розчину ВМС

Для розчинів гнучких макромолекул характеристична в'язкість розраховується за рівнянням Марка-Хевінка:

$$[\eta] = kM^\alpha(x)$$

де  $\alpha$  виражає гнучкість та ступінь згортання ланцюгу.

Експериментально встановлено, що характеристична в'язкість розчинів полімерів при переході від глобулярних до розгалужених та лінійних зростає, що пов'язано з просторовою будовою молекул та ступенем сольватації.

В'язкість розчинів білків залежить від рН середовища. В ізоелектричній точці розчини білків мають найменшу в'язкість, що обумовлено їх структурою та електронейтральністю. А при рН середовища, які відрізняються від ІЕТ, в'язкість розчинів білків зростає внаслідок переходу макромолекул в катіонну або аніонну форми, що викликає підвищення їх сольвататії.

### 8.8. Драгли, утворення та властивості

*Драгли — це нетекучі структуровані системи, що утворені в результаті міжмолекулярної взаємодії між макромолекулами полімерів, осередки просторових сіток яких заповнені молекулами дисперсійного середовища.*

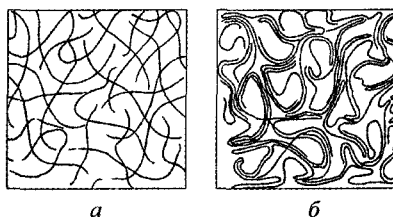


Рис. 8.7. Схема утворення драглів:

*а* — структура з окремих макромолекул; *б* — більш впорядкована структура драглів

За походженням драгли розрізняють:

- **природні** — цитоплазма живих клітин, шкіра, кришталік ока, тощо.
- **штучні** — з желатини, каучуку, агар-агару, синтетичний каучук, естери целюлози (нітроцелюлоза, ацетилцелюлоза, тощо).

Також драгли можна поділяти на **органічні** (шкіра, кришталік ока, осейн, крохмаль, агар-агар, целюлоза, протоплазма клітин) та **неорганічні** (мінерали-агати, халцедон, опал, тощо).

**Драглеутворення** — це своєрідна коагуляція, під час якої дисперсна фаза разом з дисперсійним середовищем утворюють структуровані системи.

Драгли можна одержати двома шляхами:

- драглюванням розчинів ВМС;
- набряканням сухих речовин у відповідних рідинах.

Процес переходу розчину ВМС в драгли називається **драглюванням**.

В процесі драглеутворення окремі подовжені макромолекули ВМС утворюють асоціати за рахунок донорно-акцепторних, електростатичних та водневих взаємодій рихлі структури (каркас), що займають весь об'єм розчину. Молекули дисперсійного середовища проникають в комірки цього каркасу, фіксуються там, що призводить до втрати рухливості системи. Зовнішньою ознакою утворення драглів являється втрата текучості розчину — він не виливається із склянки.

Утворені структури досить неміцні і під дією механічного впливу можуть переходити в розчин полімерів, а потім знову драглюватись. Процес руйнування драглів з наступним драглюванням називається **тиксотропія**. Для драглів характерним є процес старіння, що зумовлено агрегацією часточок, втратою еластичності, поділенням на фази, внаслідок виділення рідини. Розділення драглів на дві фази з виділенням рідини називається **синерезисом**.

На процес драглювання впливають концентрація розчину, природа макромолекул та дисперсійного середовища, температура, електроліти та рН середовища.

Процес драглювання не відбувається миттєво навіть при досягненні розчином певної температури і потребує для цього певного часу, необхідного для перегруповування макромолекул у в'язкій системі. Таке поступове драглеутворення має назву **дозрівання**.

Додавання електролітів до розчину ВМС по-різному діє на процес драглеутворення в залежності від їх концентрацій та хімічної природи. Аніони за впливом на драглеутворення можна розташувати в ряд:



Катіони мало впливають на процес драглеутворення.

Кислотність середовища впливає тільки на драглеутворення розчинів ВМС, для яких зі зміною рН відбуваються структурні перетворення молекул. Наприклад, на драглювання білків значно впливає рН середовища. Швидкість драглювання розчинів білків збільшується з наближенням рН розчину до ізоелектричної точки, яка відповідає однаковій кількості протилежних зарядів в молекулі білка.

Додавання неелектролітів, що сприяє дегідратації в більшості випадків, підвищує драглеутворення.

Процес драглювання залежить від просторової будови макромолекул ВМС. Добре піддаються процесу драглювання лінійні, ниткоподібні молекули полімерів. Глобулярні та фібрилярні майже не переходять в драгли.

Зі зростанням температури структура драглів порушується внаслідок підвищення рухливості часточок та дезагрегації високомолекулярних ком-

плексів. Зниження температури поліпшує драгливання в результаті зменшення розчинності часточок та підвищення їх агрегації.

Велике значення в цьому процесі відіграє концентрація розчину ВМС: підвищення концентрації збільшує кількість згтовхувань часточок в броуновському русі, внаслідок чого прискорюється процес драглеутворення.

Драгли та драглеутворення мають важливу роль у розвитку рослинних і тваринних організмів. До складу живих організмів входять драгли різного ступеня гідратації. Драглеподібні структури входять до складу рогових тканин, кісток, сполучної тканини, кристалику ока, суглобів, шкіри. Від концентрації драглеподібних структур в цих тканинах залежить їх еластичність. З віком драглеподібні структури вказаних тканин втрачають воду, що призводить до зниження їх тургору. В основі процесу тромбоутворення також лежить процес драгливання—перетворення фібриногену в фібрин під дією ферменту тромбіну.

В драглях, як і в розчинах, можуть відбуватись хімічні реакції, але більш повільніше, що пов'язано з підвищеною в'язкістю середовища.

Дифузія в драглях залежить від їх концентрації, структури, природи та концентрації дифундуючої речовини. Внаслідок відсутності конвекційних потоків реакції в драглях відбуваються без перемішування. Якщо реакція в драглях відбувається з утворенням нерозчинної речовини, то кристалізація протікає повільно. А осад структурується у вигляді спіралеподібних смуг на певній відстані з певним кроком.

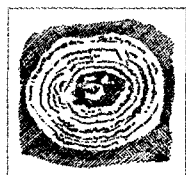


Рис. 8.8. Структура ниркового каменю змішаного складу

Прикладом може служити камнеутворення в нирках. Експериментальним шляхом було доведено, що структура ниркових каменів-шарувата, в центрі якої знаходяться урати, а зовні — шари фосфатів кальцію та магнія.

Оствальд запропонував пояснення щодо утворення періодичних нашарувань як результат періодичного перенасичення драглів нерозчинними речовинами.

### Завдання для самостійного контролю

1. Які сполуки називають високомолекулярними (ВМС)?
2. За якими ознаками класифікують ВМС?

3. За допомогою яких реакцій одержують ВМС?
4. В чому полягає різниця між поліелектролітами та поліамфолітами?
5. Який стан білка називають ізоелектричним?
6. Як визначають ізоелектричну точку поліамфолітів?
7. Яким чином можна виділити альбумін із суміші глутуліна ( $IET = 7$ ) і альбуміна ( $IET = 4,9$ )?
8. До якого електрода будуть рухатися частинки колагену ( $IET = 4$ ) при електрофорезі, якщо рН розчину дорівнює 5?
9. Якими методами визначають молярну масу полімерів?
  - а) вискозиметрії
  - б) кондуктометрії
  - в) потенціометрії
  - г) осмометрії
  - д) полярографії
10. При яких значеннях рН середовища процес драгливання буде найсильнішим?
  - а)  $pH > IET$
  - б)  $pH < IET$
  - в)  $pH = IET$
11. У якій формі знаходиться білок у розчині з  $pH > IET$ ?
  - а) у катіонній формі;
  - б) у аніонній формі;
  - в) у формі біполярного іона.

*Чим досконаліша техніка дослідження складу організмів, тим більшу кількість хімічних елементів знаходимо ми в них...*

*О.Є. Ферсман.*

## Розділ 9. Хімія біогенних елементів

- 9.1. Загальні відомості про біогенні елементи
  - 9.2. *s*-елементи. Біологічна роль, застосування в медицині
    - 9.2.1. Гідроген
    - 9.2.2. *s*-елементи I групи
    - 9.2.3. *s*-елементи II групи
  - 9.3. *p*-елементи. Біологічна роль, застосування в медицині
    - 9.3.1. *p*-елементи III групи
    - 9.3.2. *p*-елементи IV групи
    - 9.3.3. *p*-елементи V групи
    - 9.3.4. *p*-елементи VI групи
    - 9.3.5. *p*-елементи VII групи
  - 9.4. Загальна характеристика *d*-елементів
    - 9.4.1. *d*-елементи групи IB
    - 9.4.2. *d*-елементи групи IIB
    - 9.4.3. *d*-елементи групи VIB
    - 9.4.4. *d*-елементи групи VII B
    - 9.4.5. *d*-елементи групи VIIIB
      - 9.4.5.1. Родина феруму
      - 9.4.5.2. Платинові метали
- Завдання для самостійного контролю*

### Після вивчення розділу ви зможете:

- 1) дати визначення понять: біосфера, органоген, макроелемент, мікроелемент, біогенний елемент, біогеохімічна провінція;
- 2) класифікувати хімічні елементи за життєвою необхідністю, за концентрацією в органах та тканинах організму, за функціями в організмі;
- 3) наводити приклади синергічної та антагоністичної дії біогенних елементів у організмі;
- 4) сформулювати основні задачі екології людини в зв'язку із забрудненням довкілля неорганічними речовинами;
- 5) характеризувати загальні властивості *s*-, *p*-, *d*-елементів та залежність хімічних властивостей *s*-, *p*-, *d*-елементів від властивостей їх атомів;

- 6) за допомогою рівнянь реакцій описувати хімічні властивості найпоширеніших простих та складних сполук *s*-, *p*-, *d*-елементів; розкривати хімізм біологічної дії елементів;
- 7) прогнозувати токсичність дії іонів деяких елементів та першу допомогу при отруєннях ними; прогнозувати взаємозамінність іонів біогенних елементів в організмі.

### 9.1. Загальні відомості про біогенні елементи

Оболонка Землі, в межах якої живуть організми, називається **біосферою**. Поняття біосфери було запроваджено у 1875 р. Е. Зюссом. Найважливіші дослідження біосфери здійснив перший президент Академії Наук України В.І. Вернадський (1863—1945). Він розвинув поняття біосфери, включивши до неї не тільки організми, а й ту частину середовища, в якій вони живуть. Вивчення біосфери показало єдність хімічного складу організмів та їхнього неорганічного оточення. В.І. Вернадському належать також ідеї про **ноосферу**, таку стадію розвитку біосфери, на якій розумна діяльність людини робить планету пристосованою не тільки до задоволення його матеріальних потреб, але й дає можливість для її духовного удосконалювання.

Вивчаючи геохімічні перетворення в земній корі, В.І. Вернадський встановив, що зміни, які відбуваються у верхніх шарах земної кори, впливають певним чином на хімічний склад живих організмів. Дослідження хімічного складу земної кори, ґрунтів, морської води, рослин, тварин, людини показали, що в живих організмах, у тому числі і людському, наявні майже всі ті елементи, які є в земній корі та морській воді (табл. 9.1).

Таблиця 9.1

Вміст хімічних елементів (мас. частка, %) в земній корі, ґрунтах, морській воді, рослинах, тваринах (за В.І. Вернадським)

Елемент	Земна кора	Ґрунти	Морська вода	Рослини	Тварини
1	2	3	4	5	6
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	$5 \cdot 10^{-5}$	0,15	$1 \cdot 10^{-5}$
Al	7,45	7,12	$1 \cdot 10^{-6}$	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	5,0	3,8	$5 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,01
C	0,15	2,0	0,002	18	21
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1



Продовження таблиці 9.1

1	2	3	4	5	6
Mg	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03
Ti	0,6	0,46	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
N	0,02	0,1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,3	3,1
H	1,0	—	10,72	10	9,7
P	0,08	0,08	$5 \cdot 10^{-5}$	0,07	0,95
S	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Mn	0,09	0,085	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zr	0,04	0,62	—	$5 \cdot 10^4$	—
Sr	0,04	0,03	$1 \cdot 10^{-3}$	$10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ba	0,04	0,04	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
G	0,02	0,02	$1 \cdot 10^{-7}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	0,02	0,019	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
F	0,027	0,02	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$
V	0,03	0,01	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cl	0,048	0,01	1,89	$1 \cdot 10^{-2}$	0,08
Rb	0,03	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Co	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
B	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
J	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$
Mo	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
As	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
Br	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Th	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$
W	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
U	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	—	$1 \cdot 10^{-8}$
Se	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	—

Закінчення таблиці 9.1

1	2	3	4	5	6
Bi	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	—	$2 \cdot 10^{-6}$
Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
Ag	$1 \cdot 10^{-6}$	—	$1 \cdot 10^{-9}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	—	$4 \cdot 10^{-10}$	—	$1 \cdot 10^{-7}$
Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-12}$

Як видно з таблиці 9.1, відносно деяких елементів, наприклад оксигену, кальцію, цинку, можна сказати, що їх вміст в земній корі і в живих організмах корелюється, але цей факт не є закономірністю. Так, наприклад, у земній корі вміст силіцію та алюмінію великий, а в живих організмах — зовсім незначний. Навпаки, за вмістом у живих організмах карбон займає друге місце після оксигену, а в земній корі його небагато. Це ж саме можна сказати і відносно гідрогену, фосфору, сульфуру.

**Підвищений вміст елемента в організмі порівняно з навколишнім середовищем називають біологічним концентруванням хімічного елемента.**

Основа усіх живих систем складає шість елементів-органогенів. Це карбон, гідроген, оксиген, нітроген, фосфор, сульфур. Їх вміст в організмі сягає 97%.

Аналізуючи таблицю 9.1, можна дійти висновку, що геохімічні обставини у природному доборі елементів для побудови живих систем шляхом еволюції від неорганічних речовин до органічних, від неосяжного числа органічних сполук до кількох сотень їх, не відіграли суттєвої ролі.

З точки зору хімії природний добір елементів-органогенів можна пояснити їх здатністю утворювати хімічні зв'язки, з одного боку, достатньо міцні, тобто енергоємні, а з іншого, — достатньо лабільні, які б могли легко піддаватися гемолізу, гетеролізу, циклічному перерозподілу. Цим вимогам відповідає, в першу чергу, **карбон**. Його атоми утворюють міцні ковалентні зв'язки між собою або з атомами інших елементів. Ці зв'язки можуть бути одинарними чи кратними, завдяки таким зв'язкам карбон здатний утворювати спряжені чи кумульовані системи у вигляді відкритих чи замкнених ланцюгів, циклів.

На відміну від карбону елементи-органогени **гідроген** та **оксиген** лабільних зв'язків не утворюють, але їх наявність в органічній, у тому числі

біоорганічній молекулі визначає її здатність взаємодіяти з біорозчинником — водою. Крім того, водород та оксиген є носіями окисно-відновних властивостей живих систем, вони забезпечують єдність окисно-відновних процесів.

Нітроген, фосфор, сульфур, як і карбон, здатні утворювати лабільні зв'язки.

Серед природних сполук елементів-органогенів багато добре розчинних у воді, що і зумовлює засвоєння живими організмами цих елементів.

За вмістом в організмі людини хімічні елементи поділяють на *макро-* ( $>10^{-2}\%$ ) та *мікро-* ( $<10^{-2}\%$ ) елементи. Іноді елементи, які містяться в організмі в кількостях  $<10^{-12}\%$ , називають *ультрамікроелементами*.

Виходячи із значимості хімічних елементів для життєдіяльності людини, їх поділяють на такі групи:

1. *Незамінні елементи*. Вони постійно є в організмі людини, входять до складу його неорганічних та органічних сполук. Це H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V. Дефіцит вмісту цих елементів призводить до порушення життєдіяльності організму.

2. *Домішкові елементи*. Вони також постійно є в організмі людини. Але їх біологічна роль ще не завжди з'ясована або мало вивчена. Це Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, As, Ba, Ge, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, Ce, Se.

3. *Мікродомішкові елементи*. Вони знайдені в організмі людини, але відомостей ні про кількісний вміст, ні про біологічну функцію немає. Це Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb тощо.

*Хімічні елементи, необхідні для побудови та життєдіяльності клітин та організмів, називають біогенними.*

Фізіологічна роль біоелементів визначається їх фізико-хімічними властивостями, які, в свою чергу, зумовлені положенням елемента у періодичній системі Д.І. Менделєєва.

В організмі людини в значній кількості містяться легкі *s-* та *p-*елементи. Так до незамінних макроелементів належать *s-*елементи першого (H), третього (Na, Mg) та четвертого (K, Ca) періодів, а також *p-*елементи другого (C, N, O) та третього (P, S, Cl) періодів. Решта *s-* та *p-*елементів перших трьох періодів (Li, B, As, F) є домішковими фізіологічно активними елементами. Серед незамінних *s-* та *p-*елементів великих періодів можна назвати лише йод. Фізіологічно активних серед елементів великих періодів теж небагато. Це Sr, As, Se, Br.

Значення величин електронегативності (табл. 2) визначає форму існування елемента в живих системах. Так *s-*елементи I групи та *p-*елементи VII групи характеризуються відповідно дуже низькими та вельми високими значеннями електронегативностей і в живих організмах знаходяться у вигляді іонів: *s-*елементи — катіонів, а галогени — аніонів. Так, наприклад, хлорид-іон є основним аніоном плазми крові та шлункового соку, іон  $\text{Na}^+$  — основний катіон позаклітинних рідин, а іони  $\text{K}^+$  та  $\text{Mg}^{2+}$  — внутрішньоклітинних. Кальцій та магній містяться в кістковій та зубній тканинах у вигляді катіонів малорозчинних солей.

Серед *d-*елементів незамінними є, в основному, елементи IV періоду: Mn, Fe, Zn, Cu, Co. Встановлена фізіологічна роль і деяких інших *d-*елементів цього періоду: Ti, Cr, V.

*d-*елементи, що мають невисокі значення електронегативностей, схильні існувати в біосистемах у вигляді катіонів, а наявність вільних орбіталей в їх електронних оболонках сприяє утворенню ними комплексних сполук. У біосередовищах вони існують як комплекси з органічними молекулами. Так, іон  $\text{Fe}^{2+}$  як комплексоутворювач входить до складу гемоглобіну,  $\text{Co}^{3+}$  — до складу вітаміну  $\text{B}_{12}$ . Відомі біокомплекси і інших *d-*елементів

*d-*елементи V та VI періоду, за винятком молібдену, значної фізіологічної активності не проявляють. Молібден входить до складу окисно-відновних ферментів, що відіграють ключову роль у перебігу такого глобального біохімічного процесу, як фіксація азоту мікроорганізмами ґрунту.

Деякі *f-*елементи в домішкових кількостях виявлені в організмі людини. Як правило, вони високотоксичні, що пояснюється їх здатністю утворювати стійкі комплексні сполуки з біомолекулами; це може впливати на перебіг багатьох біохімічних реакцій.

Для характеристики властивостей елементів користуються такими фізичними величинами як атомні та іонні радіуси, енергії іонізації, спорідненість до електрону, електронегативність. З'ясувалось, що в біологічних системах атоми елементів, що мають близькі значення цих фізичних величин, здатні замінювати один одного. Важливим у цьому явищі є також схильність до утворення хімічних зв'язків з атомами одного і того ж елемента. Таке заміщення може супроводжуватися як підсиленням (*сінергізм*), так і пригніченням (*антагонізм*) фізіологічної активності елемента. Наприклад, подібність літію з натрієм обумовлює їх взаємозамінність, що, як правило, супроводжується синергізмом. Рубідій та цезій за своїми фізико-хімічними характеристиками ближчі до калію, в організмі вони теж можуть замінювати один одного. Кальцій за своїми

властивостями близький до стронцію та барію. Ці іони можуть замінювати кальцій в кістках, при цьому спостерігається як синергізм, так і антагонізм. Взаємозамінними є  $Mg^{2+}$  та  $Ca^{2+}$ . Сульфур та селен подібні за своїми фізико-хімічними властивостями і в біосистемах виступають як синергісти. Серед галогенів фтор сильно відрізняється від інших за електронегативністю і майже не бере участі у заміщенні атомів хлору, бром, йоду, тоді як три останні галогени близькі за властивостями і можуть замінювати один одного в організмі.

Людські органи накопичують біогенні елементи по-різному, і розподіляються вони між органами та тканинами організму нерівномірно. Більшість мікроелементів концентрується у печінці, кістках, м'язах. Їх називають основним *депо мікроелементів*. Деякі хімічні елементи проявляють специфічну спорідненість до того чи іншого органу. Так, наприклад, відомо, що йод концентрується у щитовидній залозі, фтор — в емалі зубів, алюміній, арсен — у волоссі та нігтях, молібден — в нирках, барій — у пігментній сітчатці ока.

Хімічні елементи в організмі людини виконують різноманітні функції.

Головна функція макроелементів — це побудова тканин організму, підтримка сталості осмотичного тиску, іонної рівноваги, кислотно-лужного балансу. Мікроелементи разом з гормонами, ферментами, вітамінами та іншими біологічно-активними молекулами беруть участь у процесах обміну речовин, розмноження, росту, незараженні токсичних речовин.

Мікроелементи впливають на процеси кровотворення, проникливості тканин та судин, на окисно-відновні процеси.

З віком вміст деяких елементів в організмі людини змінюється. Так відомо, що в період статевого дозрівання вміст цинку в організмі людини досягає максимального значення, потім поступово зменшується (глибина дефіциту цинку зростає з віком). У похилому віці в організмі людини спостерігається зменшення вмісту ванадію та хрому і підвищення вмісту кадмію та молібдену.

Експериментально встановлено, що багато соматичних, нервових, психічних, інфекційних захворювань супроводжується статистично достовірним порушенням оптимальної концентрації різних мікроелементів на субклітинному, клітинному та організменому рівнях. Так, при рахіті виникає порушення фосфорно-кальцієвого обміну, що призводить до зниження вмісту кальцію в організмі. При нефриті внаслідок порушення електролітного обміну зменшується вміст магнію та калію в організмі.

Виявлені захворювання пов'язані з нестачею чи надлишком елементів у організмі людини. Так, дефіцит міді у деяких регіонах є причиною онкологічних захворювань, дефіцит йоду — ендемічного зобу, надлишок

молібдену — ендемічної подагри, надлишок міді — хвороби Вільсона, дефіцит селена — ендемічної кардіоміопатії.

Закономірності, подібні до наведених, зумовлені тим, що в організмі людини підтримується баланс оптимальних концентрацій біогенних елементів — *хімічний гомеостаз*. Порушення цього балансу може призводити до різних захворювань.

*Хвороби, зумовлені аномальним вмістом деяких елементів у ґрунті та воді певних географічних місцевостей, називають ендемічними.*

О.П. Віноградов, послідовник В.І. Вернадського, ввів поняття *біогеохімічних провінцій* — географічних місцевостей, в ґрунтах яких вміст хімічних елементів відрізняється від середнього. В Україні існують біогеохімічні провінції зі зниженим чи підвищеним вмістом деяких елементів. Так, Карпати та Крим є геохімічними провінціями зі зменшеним вмістом йоду, Кіровоградщина — з підвищеним вмістом урану.

Встановлено, що недостатній вміст деяких хімічних елементів у ґрунті призводить до зменшення вмісту цих елементів в організмі людей, що живуть в цій місцевості, і, відповідно, до тих чи інших захворювань. Так, наприклад, дефіцит йоду в Центральній Африці зумовив захворювання на зоб майже 80% жінок дітородного віку та дітей, старших 5 років.

Інформація про вміст того чи іншого хімічного елемента в організмі людини важлива як для діагностики захворювання, так і для визначення напрямку його лікування.

Зміни вмісту металів, що виникають при деяких хворобах, як, наприклад, показано на моделях атеросклерозу, цукрового діабету, раку, туберкульозу, виразкової хвороби та інших, настільки явні та специфічні, що можуть використовуватися не лише з метою діагностики, а й для лікування.

Аналіз вмісту та співвідношення мікроелементів у організмі людини використовується і в судово-медичній експертизі. Наприклад, у разі алкогольного отруєння під впливом етилового спирту в печінці підвищується вміст кальцію, а натрію та калію стає менше. В серці та нирках, навпаки, вміст кальцію зменшується.

Бурхливий технічний розвиток цивілізації призвів не лише до створення сучасних технологій, а й до появи екологічних проблем.

*Екологія — наука, що вивчає взаємовідношення рослин, тварин із середовищем, в якому вони живуть.*

У 70-роках 20 століття виникла екологія людини, що вивчає закономірності взаємодії суспільства та навколишнього середовища та практичні проблеми його захисту.

Довкілля забруднюється двома шляхами: природно чи антропогенно, тобто внаслідок життєдіяльності людини.

Природні катастрофи — це землетруси, виверження вулканів тощо, сильно забруднюють довкілля. Вулканічні гази містять  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Наприклад, попіл вулкану Ірасу (Коста-Ріка, 1963 р.) був таким кислим ( $\text{pH} < 4$ ), що викликав кислотні опіки рослин та корозію металевих предметів.

Класичним прикладом природної катастрофи є виверження вулкану Кракатау (1883 р.), коли в повітря піднялось більш ніж  $18 \text{ км}^3$  гірських порід і попіл випав на площі  $827000 \text{ км}^2$ ; наступила майже повна темрява. Курява досягла стратосфери і поширилася по всій Землі, спричинивши незвично забарвлені сутінки.

У природних умовах утворюється значна кількість таких забруднювачів як оксид карбону (II) та оксиди нітрогену. Але природа за багато років пристосувалася до більшості природних забруднювачів і навчилася їх знешкоджувати. Так, оксиди нітрогену поступово перетворюються на нітрати, які засвоюються рослинами.

За роки технічного прогресу хід природних процесів змінився, і, передусім, ці зміни зумовлені використанням людством величезної кількості енергії, для видобутку якої витрачається значна кількість нафти.

У світі періодично відбуваються техногенні катастрофи з викидом чи виливом у повітря, воду чи ґрунт шкідливих речовин. Так, наприклад, найбільша ядерна аварія відбулася у Чорнобилі у суботу 26 квітня 1986 р. В результаті низки помилок обслуговуючого персоналу в реакторі накопичилася водяна пара, що вступила в реакцію з цирконієм, утворивши водень. Тиск газу в активній зоні реактора почав зростати і це, в решті решт, зумовило руйнування верхньої частини реактора. Зіткнувшись з повітрям, газоподібна суміш вибухнула і від полум'я загорівся графітовий уповільнювач, який горів кілька діб. Радіоактивні речовини з реактора попали в атмосферу і утворили радіоактивну хмару, розміри якої склали 30 км у ширину і 100 км у довжину.

Забруднення довкілля впливає на здоров'я людей. До організму людини забруднення, перш за все, попадають з водою, яку вона споживає, та з повітрям, яким дихає. Серед неорганічних забруднювачів води слід назвати нітрати та фосфати, які використовують у сільському господарстві як добрива; мінерали та хімікати — відходи промисловості; радіоактивні речовини, що попали у воду в результаті аварії на ЧАЕС.

Повітряний океан, що оточує Землю і який називають *атмосферою*, є сумішшю різних газів, основною складовою якої є  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$ , що разом складають  $\sim 99\%$ . У *тросфері*, а це найближчий до Земної поверхні шар атмосфери, можуть накопичуватися  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ .

Значна кількість  $\text{SO}_2$  надходить в атмосферу внаслідок промислової діяльності людини.  $\text{NO}$  утворюється в циліндрах двигунів внутрішнього згоряння.  $\text{NO}$  окиснюється до  $\text{NO}_2$ , який на прямому сонячному світлі може дисоціювати з утворенням  $\text{NO}$  та атомарного кисню. Атомарний кисень здатний утворювати з  $\text{O}_2$  озон,  $\text{O}_3$ .

$\text{CO}$  потрапляє в атмосферу, в основному, внаслідок неповного згоряння пального в автомобільних двигунах, хоч найголовнішою причиною отруєння людини  $\text{CO}$  є паління чи вдихання диму цигарок.

$\text{CO}_2$  потрапляє в атмосферу внаслідок природних процесів, а також в результаті господарчої діяльності людини. В останні роки різко збільшився вміст  $\text{CO}_2$  в атмосфері, що за даними вчених призвело до підвищення температури на планеті за останні 100 років на 1 градус.

У 1997 році в Кіото на Міжнародній конференції розвинені країни світу підписали угоду, за якої був встановлений ліміт на викиди промислових газів.

## 9.2. s-елементи. Біологічна роль, застосування в медицині

Елементи I A групи —  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Fr}$ , елементи II A групи —  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ra}$  та гідроген і гелій належать до блоку s-елементів. Електронна формула зовнішньої оболонки елементів I A групи і гідрогену —  $ns^1$ , а елементів II A групи і гелію —  $ns^2$ , де  $n$  — номер періоду.

Хімічні властивості s-елементів I A та II A груп подібні. s-елементи легко віддають валентні s-електрони, тобто вони — сильні відновники. При відриванні s-електронів утворюються стабільні іони з зовнішньою електронною оболонкою інертного газу, який їм передує. Радіуси іонів збільшуються в групах з ростом порядкового номеру елемента і зменшуються при переході від I A до II A групи. Близкість іонних радіусів  $\text{Li}^+$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{Ba}^{2+}$  відіграє важливу роль у біохімії цих металів.

s-елементи характеризуються малими значеннями енергій іонізації при великих радіусах атомів та іонів. В основному s-елементи утворюють сполуки з іонним типом зв'язку, за винятком гідрогену, для якого в сполуках навіть з елементами з найбільшою електронегативністю характерний

ковалентний зв'язок. Крім того частково ковалентний характер зв'язку спостерігається і в сполуках Li, Be, Mg. s-Елементи знаходяться в розчинах у вигляді гідратованих іонів  $E^{m+}(\text{H}_2\text{O})_x$ .

### 9.2.1. Гідроген

Гідроген за електронною конфігурацією атома  $1s^1$  відноситься до s-елементів, і його часто-густо включають до першої та сьомої А груп періодичної системи елементів. Гідроген, як і лужні метали, одновалентний і проявляє відновні властивості. Атоми лужних металів і гідроген, втрачаючи один електрон, повинні перетворюватися в позитивні іони. В дійсності, до іонного типу відносяться тільки кристалічні ґратки сполук лужних металів, але немає жодної сполуки, до складу якої входив би іон гідрогену ( $\text{H}^+$ ). Гідроген утворює сполуки з ковалентним типом зв'язку.

Спрощено записують, що кислоти містять  $\text{H}^+$ -іони, але насправді розчини кислот утворюють гідратовані іони  $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  або  $\text{H}_3\text{O}^+$ -іон гідроксонію. Відрізняє гідроген від лужних металів і його здатність проявляти окисні властивості. Так, в гідридах  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  тощо гідроген знаходиться у вигляді негативного іону  $\text{H}^-$ , що поріднює його з галогенами, які утворюють з металами галіди ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KF}$  тощо). Звичайно, вважати гідроген аналогом галогенів не можна, тому що він має ряд специфічних властивостей, зумовлених особливою структурою оболонки його атома — у гідрогена немає внутрішніх електронних рівнів. До деякої міри, гідроген має двоїсту хімічну природу. Він здатний утворювати сполуки зі ступенями окиснення +1 та -1. Властивості бінарних сполук гідрогену залежать від положення елементів у періодичній системі.

**Іонні гідриди** ( $\text{H}^-$ ) утворюють лужні та лужно-земельні метали —  $\text{KH}$ ,  $\text{CaH}_2$ . **Ковалентні гідриди** ( $\text{H}^{+1}$ ) утворюють елементи III—VII А груп періодичної системи. Серед них  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  — кислотні сполуки;  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  — основні;  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  — практично неполярні.

Гідриди d-елементів є **сполуками проникнення**. Вони утворюються шляхом заповнення воднем пустот в металічних ґратках металів.

Гідроген має три ізотопи: протій  $^1_1\text{H}$ , дейтерій  $^2_1\text{H}$  та тритій  $^3_1\text{H}$ .

Концентрація гідрогену в організмі людини — близько 10% у порівнянні з його вмістом у земній корі (1%) — свідчить про його виключну роль. В організмі людини гідроген міститься у вигляді різних сполук, зокрема води.

Хімічний зв'язок у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  утворюється двома  $sp^3$ -гібридними орбіталами атома оксигену ( $\angle 104,5^\circ$ ) та s-орбіталами атомів гідрогену. Ще дві  $sp^3$ -гібридні орбіталі оксигену містять неподілені електронні пари і утворюють негативний полюс молекули  $\text{H}_2\text{O}$ . Дипольний момент молекули 1,86 D. Така будова молекули води зумовлює її здатність утворювати водневі зв'язки. Неподілені електронні пари, в свою чергу, зумовлюють утворення донорно-акцепторних зв'язків з іншими сполуками, що мають вакантні орбіталі.

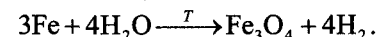
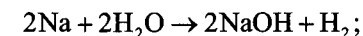
Завдяки водневим зв'язкам найважливіші властивості води:  $T_{\text{кпл}}$ ,  $T_{\text{пл}}$ , теплоємність, густина-аномальні. Так, температура кипіння значно вища і випадає із закономірного ряду залежності “температура кипіння — порядковий номер елемента” в сполуці  $\text{H}_2\text{E}$ . Аномальною є також зміна об'єму з підвищенням температури. Всі рідини зі зростанням температури монотонно збільшують об'єм. Вода ж має найменший об'єм та найбільшу густину не при  $0^\circ\text{C}$ , а при  $4^\circ\text{C}$ , тому що пухка структура льоду поступово переходить до більш компактною за рахунок потрапляння молекул  $\text{H}_2\text{O}$  до пустот кристалічної ґратки льоду.

Вода є полярним розчинником з високою діелектричною проникливістю (81). За кислотно-основними властивостями вода є протолітичним розчинником і проявляє як протонно-донорні, так і протонно-акцепторні властивості, тобто є амфопротонним розчинником. Вода є ізолюючим розчинником; так, наприклад,  $\text{HClO}_4$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в ній дисоційовані повністю, тоді як у диферентних розчинниках — це кислоти різної сили: у безводній оцтовій кислоті  $\text{HClO}_4$  сильніша за  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

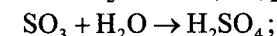
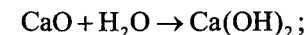
Вода — сполука стійка. Рівновага  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 572 \text{ кДж}$  тільки при  $200^\circ\text{C}$  містить 1,8% продуктів розпаду.

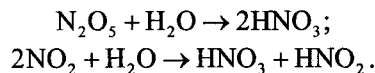
Вода є порівняно активною хімічною сполукою завдяки її здатності утворювати водневі, донорно-акцепторні зв'язки, високій полярності, здатності поляризувати та дисоціювати.

Активні метали взаємодіють з водою за кімнатної температури, менш активні — при нагріванні з виділенням  $\text{H}_2$ :

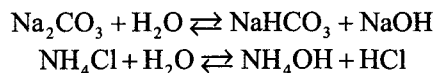


Оксиди з водою утворюють основи або кислоти:

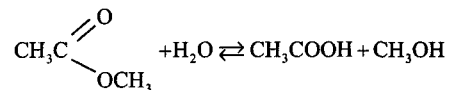




Взаємодія води з солями може супроводжуватися гідратацією та гідролізом:



Такого типу взаємодія відбувається і при розчиненні інших речовин, наприклад, органічних:



Можуть утворюватися гідрати або аква-комплекси:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

У зв'язаному стані розрізняють воду в кристалогідратах, гідрогелях, адсорбовану на поверхні твердих тіл та капілярно зв'язану.

Вода є найбільш поширеною на Землі сполукою. Водною покрита більша частина Земної поверхні, в атмосфері вона знаходиться у пароподібному стані, при охолодженні — конденсується.

В організмі дорослої людини міститься 65—67% води, у 4-х місячних ембріонів — 94%, у новонароджених — 74%. Найменше води міститься у кістках, найбільше (92%) у крові, де її вміст сталий за рахунок зменшення чи збільшення її вмісту у тканинах. Добова потреба людини у воді складає 2—3 літри. Основна її частина поступає з їжею, частина утворюється в організмі при окисненні білків, жирів, вуглеводів. Встановлено, що для видалення відходів життєдіяльності людського організму щоденно необхідно не менше 500 мл води. При недостатньому надходженні води до організму частина цих відходів залишається в організмі, що може призвести до його отруєння. Якщо без їжі людина може існувати до 30 діб, то без води смерть настає через 5—7 діб.

Дистильовану воду застосовують як розчинник фармпрепаратів. Для приготування ін'єкційних розчинів звичайна дистильована вода неприйнятна, бо містить живу та мертву мікрофлору — пірогенні речовини. Щоб їх позбутися, дистильовану воду переганяють ще раз у присутності перманганату калію. Така вода називається *апірогенною*, її треба використати впродовж доби.

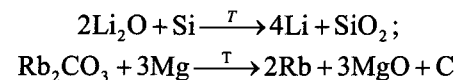
З лікувальною метою часто-густо застосовують *мінеральні води*. Це природні води складного хімічного складу, що містять мінеральні, радіоактивні речовини, збагачені газом.

## 9.2.2. s-елементи I групи

IA групу складають елементи  ${}_3\text{Li}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{37}\text{Rb}$ ,  ${}_{55}\text{Cs}$ ,  ${}_{87}\text{Fr}$ . Будова зовнішніх електронних рівнів —  $ns^1$ , де  $n$  (номер періоду) = 2, 3, 4, 5, 6, 7.

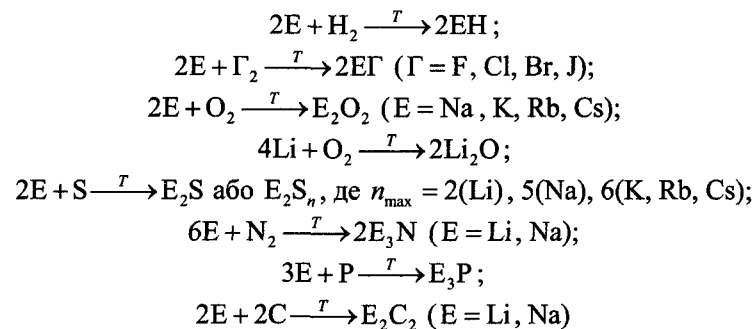
Групова назва — лужні метали.

Основний спосіб одержання літію, натрію та калію — електроліз розплавів їх хлоридів або гідроксидів. Застосовують також відновлення оксидів, хлоридів, карбонатів алюмінієм, силіцієм, кальцієм або магнієм при нагріванні у вакуумі, наприклад:



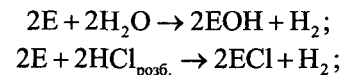
Всі лужні метали є сильними відновниками. Їх реакційна здатність зростає в ряду літій — цезій. Лужні метали енергійно реагують з більшістю неметалів, розкладають воду навіть за низької температури, активно реагують з розбавленими розчинами кислот. Комплексоутворення для іонів лужних металів нехарактерне. За деякими властивостями літій, як елемент другого періоду, суттєво відрізняється від інших елементів групи. Він ближчий до магнію, ніж до інших лужних металів.

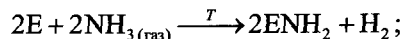
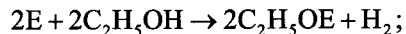
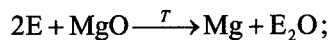
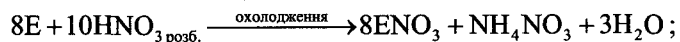
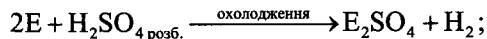
### Реакції з простими речовинами



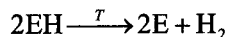
З іншими металами лужні метали утворюють сплави.

### Реакції з найважливішими реагентами

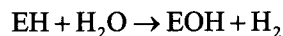




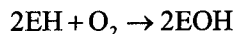
**Сполуки з гідрогеном.** Гідриди EH — безбарвні кристалічні речовини з іонною ґраткою, в якій аніоном є H<sup>-</sup>. Гідриди термічно розкладаються, не плавлячись:



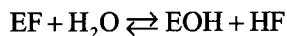
Гідриди лужних металів є сильними відновниками. Їх активність, як відновників, збільшується у ряду гідрид літію → гідрид цезію. Гідриди енергійно взаємодіють з водою:



Гідриди з легкістю окиснюються киснем, хлором та іншими окисниками:



**Галогеніди.** Усі галогеніди EG є безбарвними кристалічними речовинами, як правило, з іонною ґраткою. Галогеніди термічно стійкі. Гідролізують у водних розчинах тільки фториди:



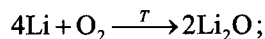
Йодиди, броміди та хлориди — відновники. Відновні властивості у ряду йодиди → хлориди зменшуються.

**Сполуки з киснем.** Сполуки лужних металів з киснем — це оксиди E<sub>2</sub>O, пероксиди E<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, надпероксиди EO<sub>2</sub>, озоніди EO<sub>3</sub> — кристалічні речовини з іонною ґраткою, термічно стійкі. До складу пероксидів входить діаманітний іон O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, надпероксидів — парамагнітний іон O<sub>2</sub><sup>-</sup>, озонідів — O<sup>3-</sup>.

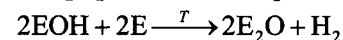
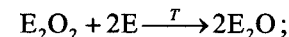
Одержують сполуки лужних металів з киснем:

оксиди –

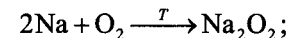
літію



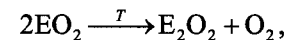
натрію, калію, рубідію, цезію



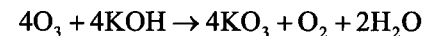
Пероксид натрію



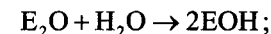
пероксиди калію, рубідію, цезію



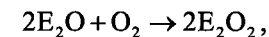
Озоніди



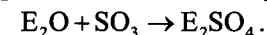
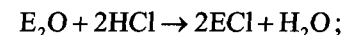
Оксиди лужних металів енергійно реагують з водою з утворенням лугів:



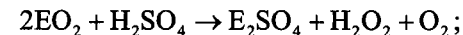
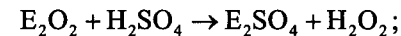
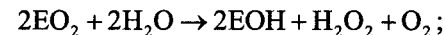
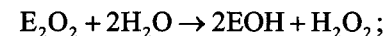
E<sub>2</sub>O, крім Li<sub>2</sub>O, взаємодіють з O<sub>2</sub> при кімнатній температурі, утворюючи пероксиди:



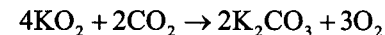
E<sub>2</sub>O реагують з кислотами та кислотними оксидами, утворюючи солі:



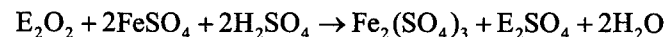
Пероксиди і надпероксиди взаємодіють з водою та з кислотами:



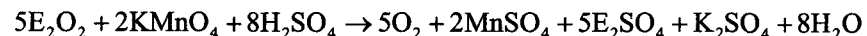
поглинають вуглекислий газ:



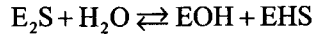
Пероксиди проявляють сильні окисні властивості:



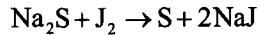
У реакціях із сильними окисниками пероксиди можуть бути відновниками:



**Бінарні сполуки з іншими елементами.** Сульфід  $E_2S$  — безбарвні кристалічні речовини з іонною ґраткою, добре розчиняються у воді, частково гідролізують:

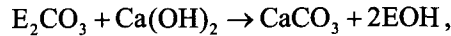


$E_2S$  є сильними відновниками:

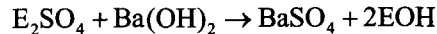


**Гідроксиди та їх похідні.** Гідроксиди  $EOH$  — безбарвні кристалічні сполуки, мають порівняно невисокі температури плавлення, термічно дуже стійкі. При високих температурах вони плавляться, не розкладаючись, тільки  $LiOH$  втрачає воду, утворюючи  $Li_2O$ .  $EOH$ , крім  $LiOH$ , дуже добре розчиняються у воді.

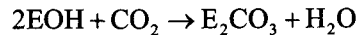
$NaOH$  та  $KOH$  одержують електролізом водних розчинів хлоридів. Крім цього, їх можна одержати:



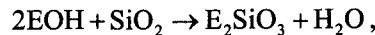
а  $LiOH$ ,  $RbOH$ ,  $CsOH$ :



Гідроксиди лужних металів — сильні електроліти. Вони енергійно поглинають із повітря вологу та  $CO_2$ :

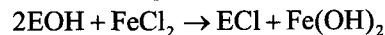
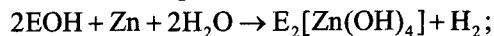
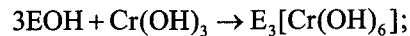
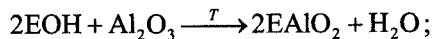
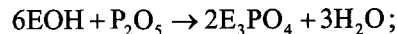


У розплавленому стані  $EOH$  розчиняють скло та фарфор:

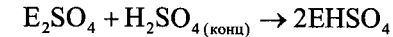


а тверді гідроксиди та їх концентровані розчини руйнують живі тканини.

Гідроксиди лужних металів реагують з кислотними та амфотерними оксидами, кислотами, амфотерними гідроксидами, з деякими неметалами, металами, солями:



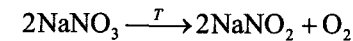
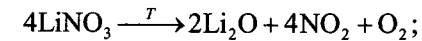
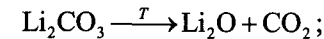
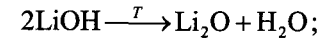
Для багатоосновних кислот відомі середні та кислі солі лужних металів. Утворення кислих солей є характерною особливістю цих металів:



Солі лужних металів, за винятком солей літію, як правило, добре розчиняються у воді, є сильними електролітами.

Розчинність солей лужних металів з підвищенням температури, як правило, зростає. В ряду  $Li$ — $Cs$  тенденція до утворення кристалогідратів солей зменшується, що зумовлено збільшенням радіусів іонів.

Оксигенвмісні сполуки літію при нагріванні розкладаються з утворенням  $Li_2O$  на відміну від аналогічних сполук інших лужних металів:



Серед  $s$ -металів 1 групи два життєво необхідних елемента —  $Na$ ,  $K$ . Кожен з них виконує певні функції і в деякій мірі є незамінним. Правда, замість іонів калію можна частково ввести іони рубідію і при цьому організм продовжує більш-менш нормально функціонувати, однак лише до певної міри.

Подібність літію з натрієм обумовлює їх взаємозамінність, причому, зазвичай вони є синергістами. Обидва накопичуються в позаклітинній рідині.

Натепер не спостерігається дефіциту натрію в організмі, а навпаки. На думку багатьох медиків, надлишковий вміст солей натрію викликає деякі патології: схильність до підвищення артеріального кров'яного тиску та відкладання уратів натрію в різноманітних тканинах (подагра).

Дефіцит солей калію (**гіпокаліємія**) зумовлений малим вмістом калію в харчових продуктах, отруєнням солями барію та деякими іншими причинами. Гіпокаліємія усувається прийомом різних солей калію: ацетату, оротату, аспарагінату тощо. Оскільки іони калію активують внутрішньоклітинні ферменти (зокрема фосфатази), що важливо для нормальної роботи м'язів серця, то присутність солей калію в організмі необхідна.

Слід звернути увагу на те, що сполуки натрію та калію мають багато спільних хімічних ознак, але дуже різняться за біохімічною поведінкою. Натрій і калій, як правило є антагоністами. Вони не лише виконують різні біологічні функції, але й локалізуються в різних місцях: калій концентрується всередині клітини, а натрій — переважно поза клітиною. Постійний градієнт концентрації натрію та калію підтримується за допомогою особливого високомолекулярного білка  $Na$ ,  $K$ -АТФази (“натрієво-калієвий іонний насос”).



Вміст натрію в організмі людини масою 70 кг становить близько 60г (2610 ммоль) — 0,08%. З цієї кількості 44% натрію знаходиться в позаклітинній рідині та 9% — у внутрішньоклітинній. Решта натрію знаходиться в кістковій тканині, яка є місцем депо іону  $\text{Na}^+$  в організмі. Близько 40% натрію, що міститься в кістковій тканині, бере участь в обмінних реакціях, і завдяки цьому скелет є або донором, або акцептором іонів натрію, що сприяє підтриманню їх сталої концентрації в позаклітинній рідині. Натрій — основний позаклітинний іон. В організмі людини натрій перебуває у вигляді його розчинних солей: хлориду, фосфату, гідрокарбонату. Натрій розподілений по всьому організмові: в спинномозковій рідині, очній рідині, соках травлення, жовчі, нирках, шкірі, кістковій тканині, легенях, мозку. Іони натрію відіграють важливу роль у забезпеченні сталості внутрішнього середовища людського організму: беруть участь у підтриманні сталого осмотичного тиску біорідини (осмотичного гомеостазу), у вигляді сполук з фосфорною кислотою (фосфатна буферна система  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) та органічними кислотами забезпечують кислотно-основну рівновагу.

Іони натрію регулюють водний обмін та впливають на роботу ферментів. Разом з іонами калію, магнію, кальцію, хлориду іон натрію бере участь у передачі нервових імпульсів через мембрани нервових клітин та підтримує нормальну збудливість м'язових клітин. Хлорид натрію є основним джерелом соляної кислоти для шлункового соку. Щоденна потреба організму в натрії складає 1 г, хоча середнє споживання цього елемента сягає 4—7 г. Безперервне надлишкове споживання  $\text{NaCl}$  сприяє виникненню гіпертонії.

Концентрація іонів  $\text{Na}^+$  всередині клітини приблизно в 15 разів менша, ніж в позаклітинній рідині. Навпаки, концентрація іонів  $\text{K}^+$  приблизно в 35 разів вища в клітині, ніж поза нею. Щоб підтримувати таку рівновагу, іони натрію повинні з клітини, де їх концентрація нижча, переміщуватися в позаклітинну рідину, де їх концентрація вища. Цей процес призводить до підвищення енергії Гіббса ( $\Delta G > 0$ ), а це означає, що самодовільно він відбуватися не може. Нормальний розподіл іонів забезпечується роботою натрій-калієвих насосів. Ці насоси, які забезпечують перенесення іонів через мембрану проти градієнта концентрації і підтримують цей градієнт, потребують великої затрати енергії. Натрій-калієвий градієнт обумовлює виникнення різниці потенціалів на клітинній мембрані. За рахунок гідролізу однієї молекули АТФ три іони натрію виводяться з клітини, а два іони калію потрапляють всередину клітини. Такий дисбаланс електричних зарядів є причиною виникнення різниці потенціалів на плазматичній мембрані, на-

приклад, нервових волокнах. При цьому внутрішня сторона мембрани заряджається негативно по відношенню до її зовнішньої поверхні.

Вміст калію в організмі людини масою 70 кг складає близько 160 г (4090 ммоль) — 0,23%. Калій є основним внутрішньоклітинним катіоном. З загальної кількості калію, що міститься в організмі, 98% знаходиться всередині клітин, і лише близько 2% — в позаклітинній рідині.

Іони калію відіграють важливу роль у фізіологічних процесах — скороченні м'язів, нормальному функціонуванні серця, проведенні нервових імпульсів. Іони  $\text{K}^+$  є активаторами ферментів, що знаходяться всередині клітин. Іони калію утворюють комплексні сполуки з антибіотиком-валіноміцином, який відіграє велику роль у транспорті іонів калію в мітохондрії. Доросла людина вживає з їжею 2—3 г калію за добу. При калієвому виснаженні приймають  $\text{KCl}$  4—5 разів на день по 1 г.

Близькістю іонних радіусів калію та рубідію пояснюється аналогія в поведінці їхніх іонів, а близькість радіусів іонів  $\text{K}^+$  та  $\text{Tl}^+$  призводить до того, що введення солей калію при отруєнні солями талію прискорює виведення останнього з організму. Іони рубідію, цезію та калію в організмі можуть заміщувати один одного.

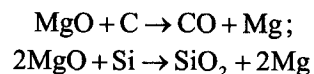
Літій за своїми біохімічними властивостями різко відрізняється від інших лужних металів. Механізм його фізіологічної дії до цього часу не з'ясований. Дія його на ферментні системи подібна до дії магнію, тобто і в біохімічних властивостях діє правило діагональної схожості хімічних елементів періодичної системи.

### 9.2.3. s-елементи II групи

II A групу складають елементи  ${}_4\text{Be}$ ,  ${}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}_{38}\text{Sr}$ ,  ${}_{56}\text{Ba}$ ,  ${}_{88}\text{Ra}$ . Будова зовнішніх електронних рівнів —  $ns^2$ ,  $\uparrow\downarrow$ , де  $n$  (номер періоду) = 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Групова назва елементів Ca, Sr, Ba, Ra — лужноземельні метали.

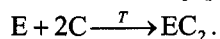
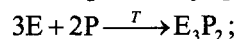
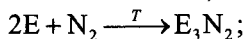
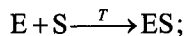
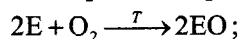
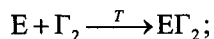
Берилій, магній, кальцій одержують електролізом розплавів їх хлоридів. Застосовують також відновлення оксидів та фторидів вуглецем, алюмінієм або силіцієм:



Всі метали групи II A є сильними відновниками, з легкістю реагують з більшістю неметалів, інтенсивно розкладають воду (крім Be та Mg), роз-

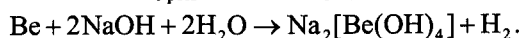
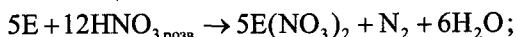
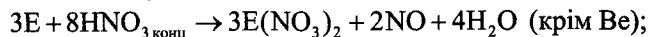
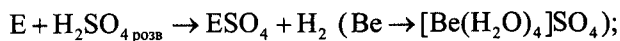
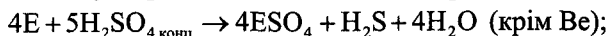
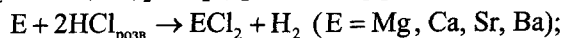
чиняються у кислотах. Берилій — амфотерний метал, він реагує і з кислотами, і з лугами. Хімічна активність зростає від берилію до радію. За хімічними властивостями Be відрізняється від інших елементів групи. Mg також у більшості випадків відрізняється від лужноземельних металів.

### Реакції з простими речовинами



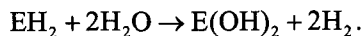
З іншими металами утворюються сплави.

### Реакції з найважливішими реагентами

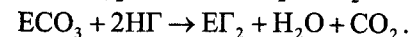
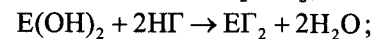
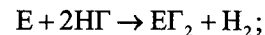


**Сполуки з воднем.** Гідриди лужноземельних металів  $EH_2$  — безбарвні кристалічні речовини з іонною ґраткою. Гідриди берилію та магнію — тверді полімерні сполуки.

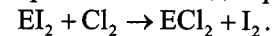
Гідриди  $EH_2$  — сильні відновники, розкладаються водою:



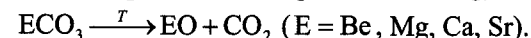
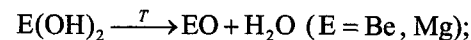
**Галогеніди.** Всі галогеніди  $EF_2$  — безбарвні кристалічні речовини з іонною ґраткою; термічно стійкі; як правило, добре розчиняються у воді. Одержують  $EF_2$  дією  $HF$  на метал, гідроксид чи карбонат відповідного металу:



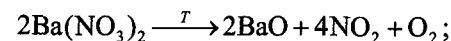
Броміди та йодиди проявляють властивості відновників:



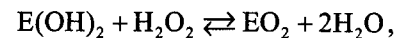
**Сполуки з киснем.** Оксиди  $EO$  та пероксиди  $EO_2$  ( $BeO_2$  не одержано) — безбарвні порошкоподібні речовини.  $EO$ , крім  $BaO$ , одержують термічним розкладом карбонатів або гідроксидів:



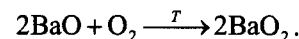
Оксид барію — термічним розкладом нітрату:



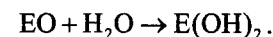
Пероксиди, крім  $BaO_2$ , одержують дією  $H_2O_2$  на гідроксиди:



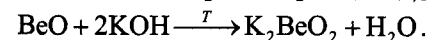
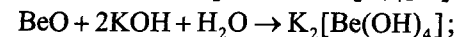
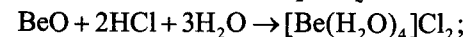
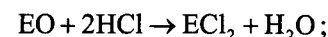
а пероксид барію — за реакцією:



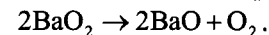
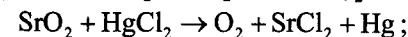
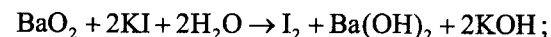
Оксиди магнію, кальцію, стронцію, барію — основні оксиди, оксид берилію — амфотерний. Хімічна активність оксидів збільшується у ряду  $BeO$ — $BaO$ . Всі оксиди, крім  $BeO$ , реагують з водою, оксид магнію — тільки з гарячою водою:



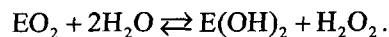
Оксиди вступають у взаємодію з кислотами, а  $BeO$  — ще і з лугами:



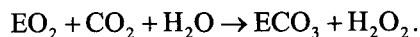
Пероксиди  $EO_2$  проявляють властивості і окисників, і відновників, схильні до реакцій диспропорціювання:



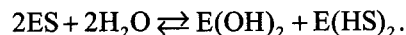
При розчиненні у воді гідролізують:



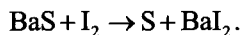
Розкладаються кислотами, навіть вугільною:



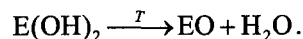
**Бінарні сполуки з іншими елементами.** Сульфіді ES — іонні кристали, термічно стійкі, розчинні у воді — гідролізують:



Здатність до гідролізу збільшується у ряду BaS — BeS. Сульфіді берилію та магнію гідролізують повністю. ES є відновниками:

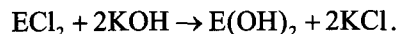


**Гідроксиди та їх похідні.** E(OH)<sub>2</sub> — кристалічні речовини з іонними ґратками, розкладаються при нагріванні з утворенням оксидів:

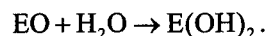


Розчинність у воді відносно невелика і збільшується від Be(OH)<sub>2</sub> до Ba(OH)<sub>2</sub>.

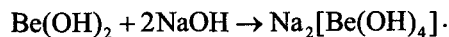
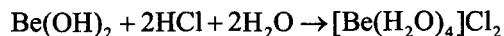
Гідроксиди берилію та магнію одержують дією лугів на розчинну сіль металу:



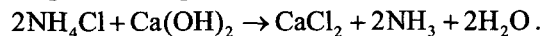
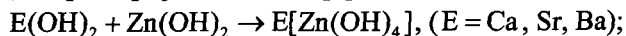
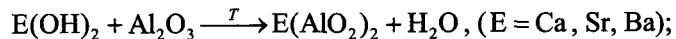
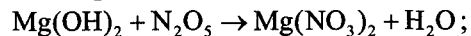
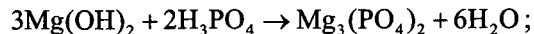
Гідроксиди кальцію, стронцію, барію — взаємодією оксидів з водою:



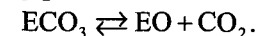
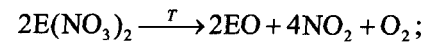
Be(OH)<sub>2</sub> — амфотерний гідроксид:



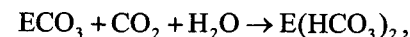
Гідроксид магнію — слабка основа, гідроксиди кальцію, стронцію, барію — сильні основи.



Нітрати та карбонати, сульфати металів II A групи розкладаються при нагріванні:



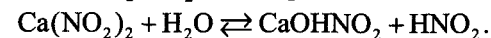
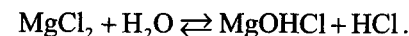
При дії води та вуглекислого газу на карбонати лужноземельних металів утворюються гідрокарбонати:



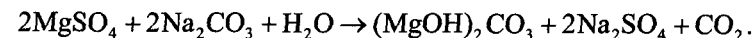
які при нагріванні знову утворюють карбонати:



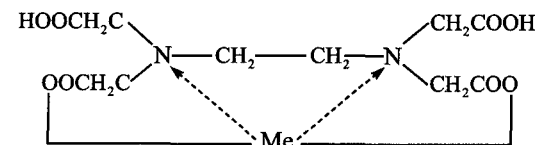
У водних розчинах солі берилію, магнію, а також солі кальцію, стронцію та барію, утворені слабкими кислотами, гідролізують, наприклад:



У зв'язку з високою здатністю катіонів Be<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> до гідролізу при дії карбонатів лужних металів на розчинні солі Be<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> осаджуються гідроксокарбонати берилію та магнію:



Вміст у природній воді іонів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> зумовлює її **твердість**. Твердість виражають сумою мілімоль — еквівалентів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> в 1 літрі води. Воду з твердістю більше 8 ммоль/л вважають твердою і не застосовують у побуті та промисловості без її пом'якшення. В основі визначення твердості води лежить утворення внутрішньокмплесних сполук іонів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> з комплексоном — трилоном Б:



Розрізняють тимчасову твердість води, зумовлену вмістом гідрокарбонатів, та постійну, пов'язану з наявністю інших розчинних солей кальцію та магнію.

Від тимчасової твердості води позбавляються нагріванням води:



Від постійної — додаванням Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, при цьому утворюються малорозчинні CaCO<sub>3</sub>, (MgOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Вико-

ристовують також метод іонного обміну — тверду воду пропускають через катіоніт, що міняє  $\text{Na}^+$  або  $\text{H}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ .

s-елементи II A групи входять до складу біомолекул, зв'язуючись через атом кисню з аніонами поліфосфатів, фосфатів, карбонатів, карбонових кислот. Магній утворює з білками та нуклеїновими кислотами сполуки, які мають зв'язок  $\text{Mg}—\text{N} \ll$ .

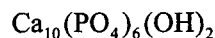
Схожість фізико-хімічних характеристик іонів  $\text{Be}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  обумовлюють їхню взаємозамінність.  $\text{Mg}$  та  $\text{Be}$  є антагоністами. Іон  $\text{Be}^{2+}$  пригнічує активність багатьох з тих ферментів, активність яких підсилює іон  $\text{Mg}^{2+}$ , наприклад, у його комплексах з нуклеїновими кислотами та іншими біолігандами. При отруєнні солями берилію вводять надлишок солей магнію.

Іон  $\text{Mg}^{2+}$  є комплексоутворювачем в пігменті зелених рослин — хлорофілі — біонеорганічній сполуці, яка відіграє важливу роль у процесі фотосинтезу.

Іони магнію активують багато ферментів (фосфатази, кінази тощо), фіксують конформації протеїнів. Добова потреба людини в магнії зазвичай задовольняється за рахунок питної води та раціональної дієти. Солі магнію (сульфат, аспарагінат, карбонат, глюконат тощо) входять до складу багатьох медичних препаратів.

Ще більші розбіжності, ніж між натрієм та калієм, спостерігаються між магнієм та кальцієм. Іон  $\text{Ca}^{2+}$ , як правило, антагоніст іона  $\text{Mg}^{2+}$ . При тривалому надходженні до організму надлишку солей магнію спостерігається підсилена виділення кальцію з кісткової тканини та деяких білків. Синергізм іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  проявляється в активації деяких ферментів, однак іон  $\text{Mg}^{2+}$  здебільшого є активатором внутрішньоклітинних ферментів, а іон  $\text{Ca}^{2+}$  — позаклітинних.

Кальцій входить до складу кісток, деяких сполучних тканин, а також позаклітинних рідин. Кристалічний мінерал гідроксилапатит



— основна речовина кісткової та зубної тканин. Надлишок кальцію в більш зрілому віці спричиняє появу відкладень у різних частинах організму, а саме утворення камінців. При швидкому рості кісток і взагалі при швидкому розвитку організму дітям призначають всередину різні розчинні солі кальцію — глюконат, хлорид, лактат, пантотенат. Надлишок кальцію обережно (щоб уникнути гіпокальціємії) виводять із організму за допомогою солей етилендіамінотетраоцтової кислоти та її похідних.

Оскільки мікроелементи стронцій та барій за своїми фізико-хімічними характеристиками схожі з кальцієм, то, потрапляючи до організму, вони можуть заміщувати іони кальцію в кістковій тканині. Стронцій належить до домішкових мікроелементів. Його вміст в організмі —  $10^{-3}\%$ . Концентрується стронцій у кістках, частково заміщуючи кальцій. Важливу роль відіграє стронцій у процесах остеогенезу. При введенні в організм радіоактивного ізотопу  $^{90}\text{Sr}$  встановлено, що він найбільше накопичується в тих місцях, де проходить інтенсивний остеогенез. Визначення вмісту стронцію в плазмі та еритроцитах використовують для діагностики та прогнозування захворювань лейкозом. Радіоактивний ізотоп  $^{90}\text{Sr}$ , який утворюється при ядерних вибухах, викликає променеву хворобу. Він уражає кісткову тканину, а особливо кістковий мозок. Накопичення  $^{90}\text{Sr}$  в атмосфері та організмі людини сприяє розвитку лейкемії та раку кісток. Разом з тим радіоактивні ізотопи  $^{89}\text{Sr}$  та  $^{90}\text{Sr}$  застосовують в променевій терапії при лікуванні кісткових пухлин.

Розчинні та особливо леткі сполуки берилію дуже токсичні. Іон берилію характеризується малим радіусом, утворює міцні зв'язки з O-донорами, він інгібує багато ферментів, особливо лужні фосфатази. Берилійові токсикози лікуються застосуванням детоксикантів — лігандів, які містять O-донорні атоми.

Токсичні також розчинні сполуки барію. Механізм дії іонів барію полягає в тому, що вони конкурують з іонами калію (бо мають близькі за величиною радіуси) та зумовлюють гіпокаліємію. Іони барію можуть проникати в кісткові тканини, викликаючи ендемічні захворювання. Як антидоти застосовують розчини солей калію, основу яких складає правильна діагональна схожість хімічних елементів.

### 9.3. p-елементи. Біологічна роль, застосування в медицині

До p- відносять 30 елементів IIIA—VIIIA груп періодичної системи. p-елементи входять до II та III малих періодів, а також до четвертого — шостого великих періодів. У елементів IIIA групи з'являється перший електрон на p-орбіталі. В інших групах IVA—VIIIA відбувається послідовне заповнення p-підрівня до 6 електронів.

Серед p-елементів є ті, що можуть бути як катіонами, так і аніонами (Al, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi) або лише аніонами (B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, At). Всі катіони, за винятком  $\text{Al}^{3+}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ), мають будову зовнішньої електронної оболонки  $(n-1)d^{10}$ , або  $(n-1)d^{10}ns^2$ , де n

— номер періоду. Підвищеною стійкістю характеризується зовнішня електронна оболонка елементів VI періоду, оскільки  $6s^2$  електронам передують  $4f^{14}5d^{10}$ , які екранують ядро. Іони з конфігурацією зовнішнього шару  $(n-1)d^{10}$  та особливо  $(n-1)d^{10}ns^2$  взаємодіють лише з лігандами, що містять донорні атоми кисню або сульфуру, але не реагують з *N*-донорними лігандами. Звідси деяка подібність іонів  $K^+$  та  $Tl^+$ , а також  $Pb^{2+}$  та іонів лужноземельних металів  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ .

У періодах зліва направо атомні ( $r_a$ ) та іоні ( $r_i$ ) радіуси *p*-елементів зі збільшенням заряду ядра зменшуються, енергії іонізації ( $E_i$ ) та спорідненості до електрону ( $E_{en}$ ) в цілому збільшуються, електронегативність (ЕН) зростає, окисна активність простих речовин та неметалеві властивості підсилюються. У групах з ростом порядкового номеру елемента радіуси атомів та однотипних іонів загалом збільшуються. Енергія іонізації при переході від  $2p$ -елементів до  $6p$ -елементів зменшується, тому що в міру зростання числа електронних оболонок підсилюється екранування ядер електронами, які передують зовнішнім. Зі збільшенням порядкового номера *p*-елемента в групі неметалеві властивості послаблюються, а металеві — підсилюються. На властивості *p*-елементів та їх сполук впливають як поява нових підрівнів на зовнішній електронній оболонці, так і заповнення підрівнів внутрішніх електронних оболонок. Властивості *p*-елементів другого періоду В, С, N, О, F різко відрізняються від властивостей елементів інших періодів. Так, починаючи з *p*-елементів третього періоду, з'являється вільний *d*-підрівень, на який можуть переходити електрони з *s*-, *p*-підрівней при збудженні атомів. Повністю заповнений  $3d$ -підрівень у *p*-елементів четвертого періоду Ga, Ge, As, Se, Br, обумовлює їх відмінність від елементів третього періоду. Максимальне заповнення  $4f$ -підрівня в шостому періоді аналогічним чином позначається на відмінності властивостей *p*-елементів шостого та п'ятого періодів.

У періоді зліва направо у *p*-елементів зменшується здатність до утворення позитивно заряджених іонів із зарядом, що відповідає номеру групи, та збільшується здатність до утворення негативно заряджених іонів із зарядом, що дорівнює різниці (8 — номер групи). Деякі *p*-елементи утворюють двохатомні молекули  $E_2$  різної стійкості. Найбільш стійкі двохатомні молекули елементів другого періоду —  $N_2$ ,  $O_2$  та  $F_2$ . При переході від IIIA до IVA та VA — груп стійкість молекул зростає, а потім при переході до VIIA групи — зменшується. В групах згори донизу міцність зв'язку E — E зменшується.

*p*-елементи II періоду — нітроген, кисень та флуор — проявляють яскраво виражену здатність брати участь в утворенні водневих зв'язків.

Елементи II та наступних періодів цю властивість втрачають. Подібність *p*-елементів III періоду та *p*-елементів наступних періодів полягає, в основному, лише в будові зовнішніх електронних оболонок та тих валентних станів, які виникають за рахунок неспарених електронів у незбуджених атомах. Бор, карбон та особливо нітроген дуже відрізняються від решти елементів своїх підгруп (дається взначи наявність *d*- та *f*-підрівнів). При переході від *p*-елементів II періоду до *p*-елементів III та наступних періодів зберігаються всі типи зв'язків, характерні для елементів II періоду і з'являються більш різноманітні типи хімічних зв'язків. У цьому напрямку збільшується здатність елементів утворювати комплексні сполуки та зростають координаційні числа. Так, якщо *p*-елементи другого періоду мають у сполуках координаційні числа 2, 3, 4, то *p*-елементи наступних періодів можуть мати координаційні числа 5, 6, 7, 8 та навіть 12. У групі згори донизу стійкість максимально позитивного ступеню окиснення для *p*-елементів зменшується, а зростає стійкість нижчих ступенів окиснення. Так, наприклад, для карбону стійкий ступінь окиснення +4, а для плюмбуму +2, для алюмінію +3, а для талію +1.

Фізичні властивості простих речовин *p*-елементів значно відрізняються, у групах та періодах змінюються не монотонно. Характер таких змін не завжди легко зв'язати з будовою електронних оболонок атомів, типом хімічного зв'язку, координаційним числом.

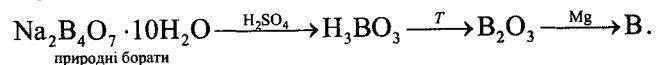
Отже, у *p*-елементів розбіжності у властивостях сусідніх елементів як в середині групи, так і в періоді виражені значно яскравіше, ніж у *s*-елементів. Так, порівняння хімічних властивостей аналогічних сполук елементів IVA групи дозволяє зробити висновок: крім істотної розбіжності хімічних властивостей при переході від С до Si, спостерігається менш виражена розбіжність властивостей при переході від Ge до Sn, тобто властивості похідних Ge та Si, маючи між собою багато спільних рис, значно відрізняються від властивостей похідних Sn та Pb. Всі *p*-елементи та особливо *p*-елементи II та III періодів (С, N, P, О, S, Se, Cl) утворюють чисельні сполуки між собою та з *s*-, *d*- та *f*-елементами. Більшість відомих на землі сполук — це сполуки *p*-елементів.

### 9.3.1. *p*-елементи III групи

IIIA групу складають елементи  ${}_6B$ ,  ${}_{13}Al$ ,  ${}_{31}Ga$ ,  ${}_{49}In$ ,  ${}_{89}Tl$ . Будова зовнішніх електронних рівнів  $ns^2np^1$ ,  $\uparrow\downarrow \uparrow$  — де *n* (номер періоду) = 2,

3, 4, 5, 6.

Бор одержують з природної сировини за схемою:



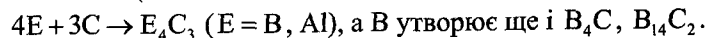
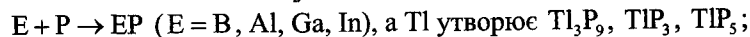
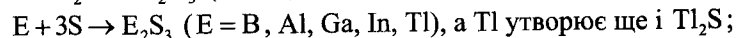
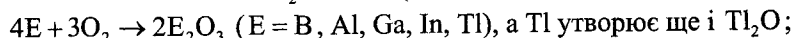
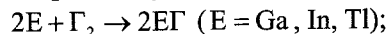
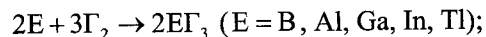
Інші елементи одержують електролізом солей.

За хімічними властивостями бор — типовий неметал, Al, Ga, In і Tl — метали. За звичайних умов бор інертний, але при високих температурах він активно реагує з киснем, сульфуром, нітрогеном, карбоном. У кислотах, що не є окисниками, бор не розчиняється.

Алюміній — більш-менш активний метал, однак, міцна оксидна плівка захищає його від окиснення киснем повітря. З галогенами він реагує за звичайних умов, з сульфуром, нітрогеном та карбоном — при високих температурах. Взаємодіє з кислотами та лугами.

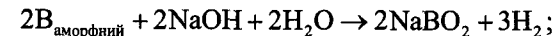
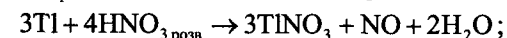
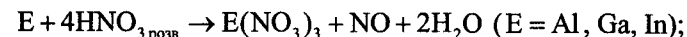
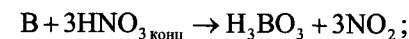
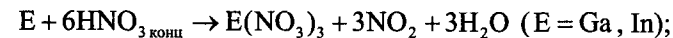
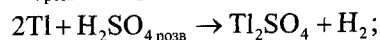
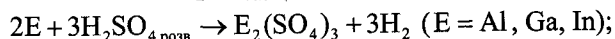
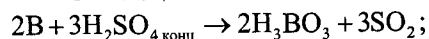
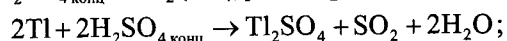
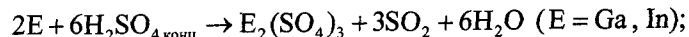
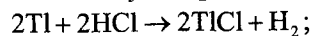
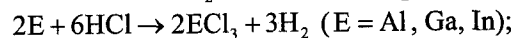
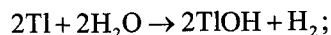
Ga, In і Tl за хімічними властивостями близькі до алюмінію, незважаючи на те, що луги на талій не діють.

#### Реакції з простими речовинами



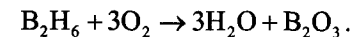
З металами бор утворює бориди, наприклад  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$  тощо, а Al, Ga, In, Tl — сплави.

#### Реакції з найважливішими реагентами

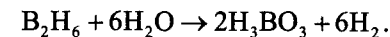


**Сполуки з воднем.** Найбільш поширеними водневими сполуками елементів IIIA групи є водневі сполуки бору, або борани, складу  $\text{B}_2\text{H}_6$  (найбільш стійкі),  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  тощо. Борани утворюються при дії кислоти на борид магнію. Вони дуже реакційно здатні.

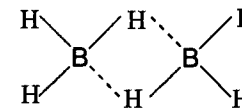
З киснем реагують з вибухом:



Розкладаються водою:



У молекулах боранів існує трицентровий електронно-дефіцитний зв'язок між атомами бору, утворений за допомогою водневих містків:

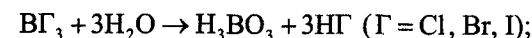


Молекула  $\text{B}_2\text{H}_6$  являє собою два тетраедра, що з'єднані вздовж ребра.

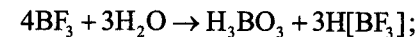
Існує гідрид алюмінію, який має полімерну будову —  $(\text{AlH}_3)_n$ .

**Галогеніди.** Всі елементи IIIA групи утворюють з усіма галогенами —  $\text{EF}_3$ . Для талію ще відомі галогеніди складу  $\text{TlG}$ .

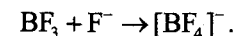
Галогеніди бору — типові галогенангідриди ( $\text{BF}_3$  та  $\text{BCl}_3$  — газы,  $\text{BBr}_3$  — рідина,  $\text{BI}_3$  — тверда речовина), розкладаються водою:



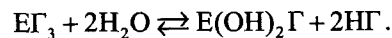
Гідроліз  $\text{BF}_3$  відбувається за рівнянням:



$\text{BF}_3$  взаємодіє з фторидами з утворенням комплексного іону:



Галогеніди інших елементів — солі, добре розчинні у воді (крім фторидів), сильно гідролізують:

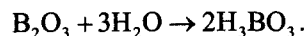


Галогеніди утворюють комплексні сполуки, наприклад,  $K_3[InBr_6]$ ,  $K[AlCl_4]$ .

Галогеніди талію  $TlГ_3$  — окисники, а  $TlГ$  — типові солі, у водних розчинах не гідролізують.  $TlF$ , на відміну від  $TlF_3$ , добре розчиняється у воді.

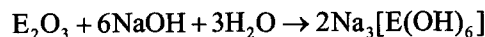
**Оксиди.** Елементи III A групи утворюють оксиди  $E_2O_3$ , а талій — ще і  $Tl_2O$ . Всі оксиди є твердими речовинами.

$B_2O_3$  — кислотний оксид, розчиняється у воді з утворенням ортоборної кислоти:

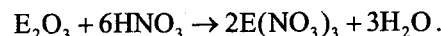


Інші оксиди  $E_2O_3$  у воді не розчиняються.

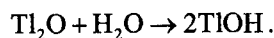
$Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  та  $In_2O_3$  — амфотерні: взаємодіють з лугами:



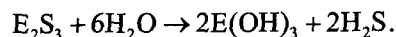
та з кислотами:



$Tl_2O_3$ ,  $Tl_2O$  — основні оксиди.  $Tl_2O$  розчиняється у воді з утворенням сильної основи  $TlOH$ :



**Бінарні сполуки з іншими елементами.** Елементи III A групи утворюють сульфідні  $E_2S_3$ , а талій — ще і  $Tl_2S$ . Сульфідні бору, алюмінію, галію повністю гідролізують;



Сульфідні індію та талію  $E_2S_3$  не взаємодіють ні з водою, ні з кислотами.

Елементи III A групи утворюють сполуки з нітрогеном — нітриди  $EN$ . Алмазоподібна модифікація  $BN$  більш тверда та термостійка, ніж алмаз.

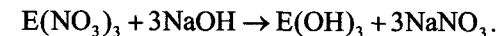
Фосфіди  $EP$  — стійкі сполуки, мають властивості напівпровідників.

З карбідів найбільше значення має карбід бору  $B_4C$ . Це хімічно інертна сполука, тверда, як алмаз, добре проводить електричний струм.

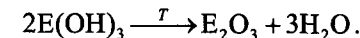
**Гідроксиди та їх похідні.** Всі елементи III A групи утворюють гідроксиди  $E(OH)_3$ , а талій — ще і  $TlOH$ . Хімічні властивості гідроксидів зі

збільшенням порядкового номеру елемента закономірно змінюються:  $H_3BO_3$  — кислота,  $Al(OH)_3$ ,  $Ga(OH)_3$ ,  $In(OH)_3$  — амфотерні гідроксиди,  $Tl(OH)_3$  — основа,  $TlOH$  — сильна, розчинна у воді основа.

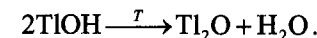
Гідроксиди алюмінію, галію, індію та талію одержують дією лугів на розчинні солі:



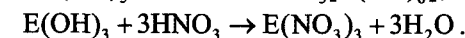
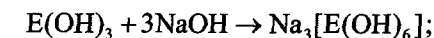
Ці гідроксиди термічно нестійкі:



Гідроксид  $Tl(I)$  також розкладається при нагріванні:



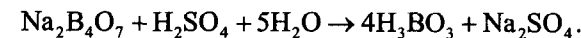
Амфотерні гідроксиди алюмінію, галію та індію взаємодіють з лугами та кислотами:



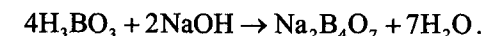
Солі сильних кислот розчиняються у воді та частково гідролізують. Розчинні солі слабких кислот гідролізують повністю:



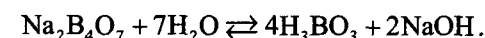
Ортоборну кислоту  $H_3BO_3$  одержують або розчиненням у воді оксиду, або витисненням її з тетраборату натрію сильними кислотами:



$H_3BO_3$  — дуже слабка кислота. При нейтралізації її лугами утворюються солі не ортоформи, а поліборних кислот, зокрема тетраборної  $H_2B_4O_7$ , яка у вільному стані не існує:



Внаслідок гідролізу  $Na_2B_4O_7$  утворюється  $H_3BO_3$ :



При нагріванні  $H_3BO_3$  втрачає воду:



В організмі елементи IIIA групи перебувають у ступені окиснення +3. Зі сполук елементів IIIA групи найбільший інтерес становлять оксигеновмісні сполуки бору та алюмінію як звичайні, так і комплексні.

Бор належить до домішкових мікроелементів. Відомо, що бор входить до складу зубів та кісток, вірогідно, у вигляді малорозчинних солей борної кислоти. Надлишок бору шкідливий для організму. Є відомості про те, що великий надлишок бору пригнічує амілази, протейнази, зменшує активність адреналіну. Припускається, що зниження активності адреналіну, який є похідним поліфенолу, пов'язане з його взаємодією з ортоборною кислотою.

Давно відомо, що бор необхідний вищим рослинам, однак дані про його біологічну роль суперечливі. Дослідження, проведені в останні роки, показали, що бор є необхідним елементом для деяких тварин. Встановлено, що він бере участь у вуглеводнофосфатному обміні, взаємодіє з низкою біологічно активних сполук (вуглеводами, ферментами, вітамінами, гормонами). Разом з тим, вживання харчових продуктів з великим вмістом бору порушує в організмі обмін вуглеводів та білків, що призводить до виникнення ендемічних кишкових захворювань — ентеритів.

Алюміній, як і бор, належить до домішкових мікроелементів. Добове вживання алюмінію дорослою людиною складає 47 мг. Алюміній впливає на розвиток епітеліальної та сполучної тканин, на регенерацію кісткової тканини, обмін фосфору, ферментативні процеси. Здебільшого катіон  $Al^{3+}$  заміщує іони  $E^{2+}$  — активатори ферментів, наприклад, іони  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ .

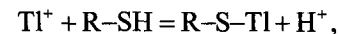
Таке заміщення можливе через подібність деяких властивостей іонів  $Al^{3+}$  та  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Наприклад, іони  $Al^{3+}$  та  $Mg^{2+}$  мають близькі радіуси, однакові координаційні числа — 6. У іонів  $Al^{3+}$  та  $Ca^{2+}$  — близькі енергії іонізації ( $\Delta E_i = 12,2$  кДж/моль), однакові координаційні числа — 6.

Надлишок алюмінію в організмі гальмує синтез гемоглобіну, тому що через досить високу комплексуючу здатність алюміній блокує активні центри ферментів, які беруть участь у кровотворенні. Є відомості про те, що алюміній може каталізувати реакцію трансамінування. Солі алюмінію та оксигеновмісних кислот розчинні у воді, за винятком ортофосфату алюмінію  $AlPO_4$ . Утворення малорозчинного фосфату відіграє важливу роль у життєдіяльності організмів. Засвоєння фосфору організмом слабшає в присутності катіонів  $Al^{3+}$  внаслідок утворення в кишечнику малорозчинного ортофосфату алюмінію. В живих організмах алюміній утворює з біолігандами (оксикислотами, поліфенолами, вуглеводами, ліпідами) хелатні комплексні сполуки. Зазвичай зв'язки з органічними лігандами відбуваються через атоми кисню.

Галій — домішковий мікроелемент. Його біологічна роль, так само як і індію, майже не з'ясована. Немає достеменних даних і щодо наявності індію в живих організмах. Враховуючи близькість фізико-хімічних властиво-

стей алюмінію, індію та галію, можна прогнозувати подібність їх біологічної дії. Ймовірно, індію, як і алюміній, потрапляючи до організму, накопичується у кістковій та інших тканинах у вигляді малорозчинного фосфату.

Іон талію  $Tl^+$  схильний утворювати стійкі комплексні сполуки з сульфурвмісними лігандами:



тому він дуже токсичний, оскільки пригнічує активність ферментів, що містять тіогрупи — SH. Навіть дуже незначні кількості  $Tl^+$ , потрапляючи до організму, спричиняють випадіння волосся. Через близькість радіусів  $K^+$  та  $Tl^+$  вони здатні заміщати один одного в ферментах. Іони  $K^+$  та  $Tl^+$  є синергістами. Синергізм талію та калію проявляється в тому, що, як і іони  $K^+$ , іони  $Tl^+$  накопичуються в еритроцитах. Як протиотруту при отруєннях іонами  $Tl^+$  застосовують сульфурвмісний ліганд — амінокислоту цистеїн  $HS-CH_2CH(NH_2)COOH$ .

Слід зазначити, що біологічна роль p-елементів IIIA-групи вивчена недостатньо. Разом з тим можна стверджувати, що їх біологічна активність пов'язана головним чином зі здатністю до утворення нерозчинних фосфатів та комплексних сполук з лігандами, що містять кисень.

### 9.3.2. p-елементи IV групи

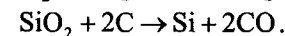
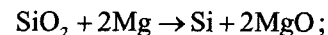
IV A групу складають  ${}_6C$ ,  ${}_{14}Si$ ,  ${}_{32}Ge$ ,  ${}_{50}Sn$ ,  ${}_{82}Pb$ .

Будова зовнішніх електронних рівнів:  $ns^2np^2$ ,  $\uparrow\downarrow$   $\uparrow$   $\uparrow$  —, де n

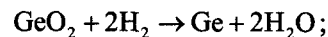
(номер періоду) = 2, 3, 4, 5, 6.

Карбон відомий з давніх часів. Його можна одержати нагріванням деревини без доступу повітря, неповним згорянням органічних сполук. Карбон утворює чотири алотропних модифікації: графіт, алмаз, карбін, фулерен. Графіт та алмаз зустрічаються у природі, але їх можна одержати і штучно.

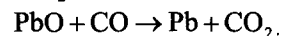
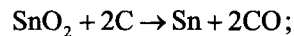
Силіцій одержують відновленням  $SiO_2$ :



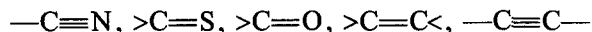
Ge, Sn, Pb — відновленням їх оксидів:







За хімічними властивостями карбон та його сполуки різко відмінні від інших елементів групи та їх похідних. Карбон є типовим неметалічним елементом. Як проста речовина, а також у сполуках з киснем, нітрогеном, сульфуром карбон здатний утворювати кратні зв'язки типу:

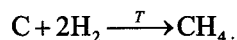


Для силіцію та германію сполук з такими кратними зв'язками не знайдено. Станум і плумбум утворюють сполуки, характерні для металів.

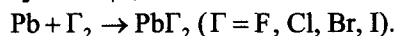
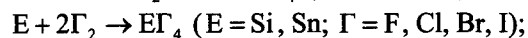
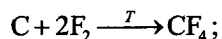
За звичайних умов карбон інертний, інші елементи — достатньо активні і взаємодіють з багатьма речовинами.

### Реакції з простими речовинами

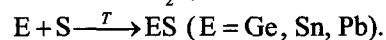
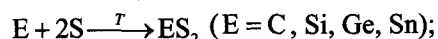
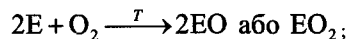
З воднем реагує безпосередньо тільки карбон:



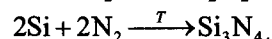
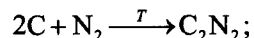
З галогенами взаємодіють всі елементи. Карбон — тільки з флуором:



Взаємодіють з киснем, сульфуром:

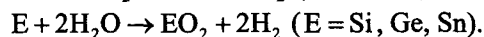
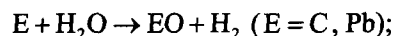


З нітрогеном — карбон і силіцій:



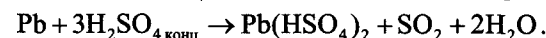
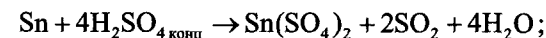
З металами карбон утворює карбіди, силіцій — силіциди, а інші елементи групи — сплави.

### Реакції з найважливішими реагентами

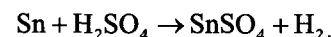


Силіцій з кислотами не взаємодіє.

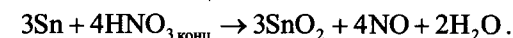
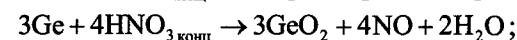
Ge, Sn, Pb реагують з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



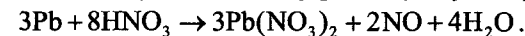
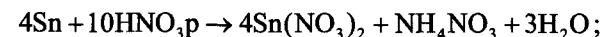
З розбавленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагує лише станум:



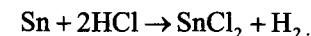
З концентрованою  $\text{HNO}_3$  реагують C, Ge, Sn:



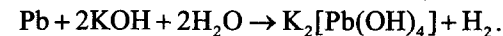
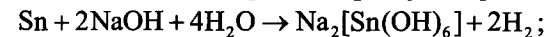
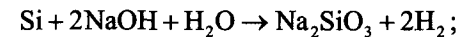
З розбавленою  $\text{HNO}_3$  — Sn, Pb:



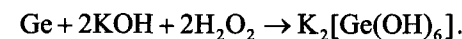
З соляною кислотою — Sn:



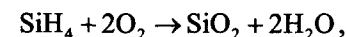
З розчинами лугів реагують Si, Sn, Pb:



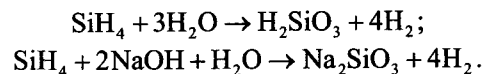
Ge розчиняється в лугах тільки при наявності окисників, наприклад  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



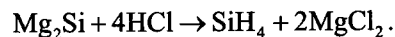
**Сполуки з воднем.** Відомі водневі сполуки типу  $\text{EH}_4$ . Це гази, їх стійкість у ряду  $\text{CH}_4$ – $\text{PbH}_4$  зменшується, а здатність відновлювати збільшується. Метан хімічно інертний, інші гази — дуже реакційноздатні, наприклад силан,  $\text{SiH}_4$ , самозаймається на повітрі:



реагує з розчинами лугів, водою при кімнатній температурі:

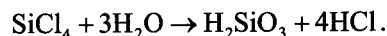


Метан існує у природі; водневі сполуки силіцію, германію, стануму та плумбуму утворюються при дії кислот на сплави цих елементів з магнієм, наприклад:

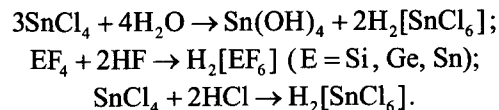


**Галогеніди.** Карбон та силіцій утворюють з усіма галогенами галогеніди тільки одного типу  $\text{EG}_4$ . Германій, станум, плумбум — двох типів:  $\text{EG}_4$  та  $\text{EG}_2$ .

Більшість  $\text{EG}_4$  є рідинами або твердими речовинами, як правило, молекулярної будови. Галогеніди карбону хімічно інертні.  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , крім того, малотоксичні, їх використовують як фреони в холодильних агрегатах. Галогеніди інших елементів у водному розчині сильно гідролізують:

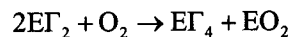


Гідроліз супроводжується утворенням комплексів:

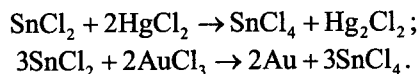


$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  — сильна кислота, не діє на скло, її солі — фторосилікати, розчинні у воді.

Галогеніди германію, стануму та плумбуму типу  $\text{EG}_2$  — солі, окиснюються киснем повітря:



$\text{SnCl}_2$  — один з найпоширеніших відновників:



**Оксиди.** Для всіх елементів IVA групи відомі оксиди типу  $\text{EO}$  та  $\text{EO}_2$ . Оксиди  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  — гази, решта — тверді речовини.

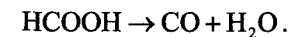
Кислотно-основні та окисно-відновні властивості оксидів змінюються зі збільшенням номеру елементу:

Ступінь окиснення елементу	Оксиди		
	$\text{CO}$ $\text{SiO}$		$\text{GeO}$ $\text{SnO}$ $\text{PbO}$
	несолетворні		амфотерні
+2		←	основні властивості зростають
		←	здатність відновлювати зростає
	$\text{CO}_2$ $\text{SiO}_2$		$\text{GeO}_2$ $\text{SnO}_2$ $\text{PbO}_2$
	кислотні		амфотерні
+4		←	кислотні властивості зростають
		→	здатність окиснювати зростає

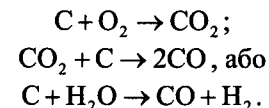
Найбільш сильним відновником є  $\text{CO}$  при високій температурі. Відновлення оксидів металів за допомогою  $\text{CO}$  використовують у металургії.

$\text{CO}$  — отруйний “чадний” газ. Гемоглобін, зв’язаний з  $\text{CO}$ , втрачає здатність переносити  $\text{O}_2$ .

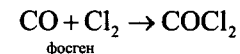
В лабораторії  $\text{CO}$  одержують:



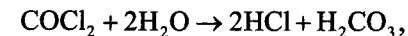
У промисловості  $\text{CO}$  одержують:



$\text{CO}$  проявляє схильність до реакцій приєднання завдяки валентній ненасиченості:



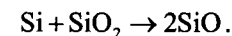
$\text{COCl}_2$  — дуже отруйний газ, у воді гідролізує:



тобто  $\text{COCl}_2$  — хлорангідрид вугільної кислоти.

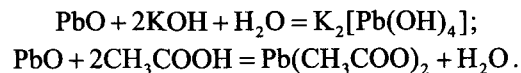
$\text{CO}$  є лігандом у комплексних сполуках — карбонілах, наприклад,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

$\text{SiO}$  утворюється за реакцією:

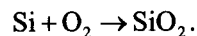


$\text{SiO}$  — термодинамічно нестійкий оксид.

$\text{GeO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$  — оксиди з амфотерними властивостями:

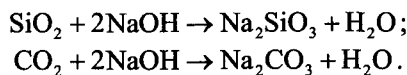


SiO<sub>2</sub> одержують:

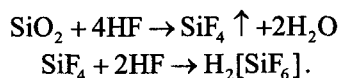


SiO<sub>2</sub> існує у вигляді кількох модифікацій — звичайною формою є α-кварц.

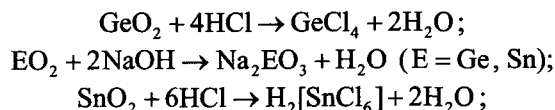
CO<sub>2</sub> і SiO<sub>2</sub> — кислотні оксиди:



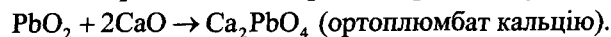
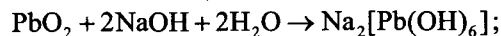
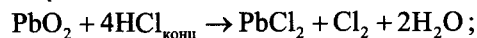
SiO<sub>2</sub> реагує з HF:



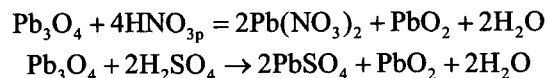
GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> — амфотерні оксиди:



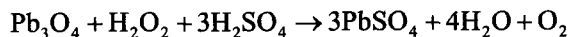
PbO<sub>2</sub> + 4HCl<sub>розв</sub> → PbCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (за низьких температур);



Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — сіль Pb<sub>2</sub>(PbO<sub>4</sub>) — зустрічається у природі (сурик), отруйна. Реагує з розбавленими H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>:



Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — окисник:

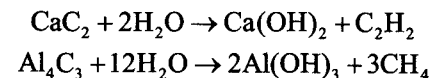


Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> застосовують як оранжево-червоний пігмент при виготовленні фарб, емалей, глазури, кришталю.

**Бінарні сполуки з іншими елементами.** Карбон та силіцій утворюють з менш електронегативними елементами карбіди та силіциди відповідно.

Карбіди ділять на три групи: солеподібні, карбіди проникнення та ковалентні карбіди. До перших відносять карбіди активних металів: Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>,

CaC<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> тощо. При взаємодії з водою утворюються гідроксиди та відповідні вуглеводні:

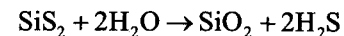


Карбіди проникнення характеризуються високою твердістю, високими температурами плавлення, хімічною стійкістю. Мають змінний склад.

Ковалентними карбідами є SiC, B<sub>4</sub>C.

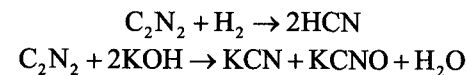
Силіциди мають склад, що не відповідає звичайним ступеням окиснення елементів: Mg<sub>2</sub>Si, FeSi, Cr<sub>3</sub>Si тощо. Це тверді тугоплавкі електропровідні сполуки.

Сульфіди відомі для всіх елементів групи. Вони не розчинні у воді та в розбавлених кислотах, крім SiS<sub>2</sub>, який руйнується водою:

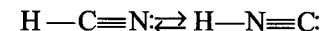


З нітрогеном карбон та силіцій утворюють при дуже високих температурах сполуки — диціан C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> та нітрид силіцію (IV) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> відповідно.

C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> — отруйний газ, дуже реакційноздатний, вступає у реакції, аналогічні реакціям галогенів:

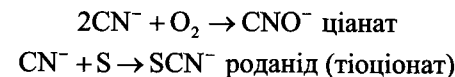


Ціанід гідрогену — отруйна рідина. У водному розчині — слабка кислота (синильна). Молекула HCN має лінійну будову, існує у двох таутомерних формах:



Солі HCN — ціаніди гідролізують у водних розчинах. Іон CN<sup>-</sup> входить як ліганд у ціанідні комплекси d-елементів, наприклад K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>4</sub>] тощо.

Ціаніди проявляють відновні властивості:

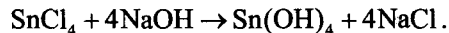
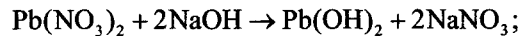


HSCN — рідина, розчиняється у воді, утворюючи сильну роданідну (тіоціанатну) кислоту.

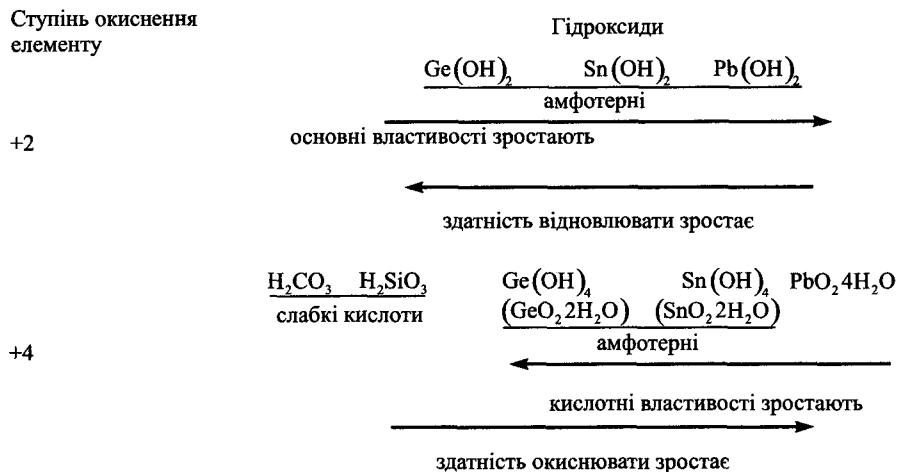
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — тверда стійка речовина, має напівпровідникові властивості.

**Гідроксиди та їх похідні.** Всі гідроксиди, крім  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , — тверді, мало розчинні у воді речовини.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  у вільному стані не одержана, відома лише у водних розчинах.

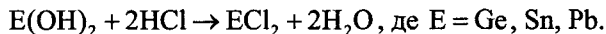
Гідроксиди елементів IVA групи одержують непрямим шляхом:



Окисно-відновні та кислотно-основні властивості гідроксидів наведені нижче:



Амфотерні гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_2$  здатні реагувати і з лугами, і з кислотами:



Солей, до складу яких входить катіон  $\text{E}^{2+}$ , існує багато, більшість з них під час розчинення у воді гідролізує.

Соли  $\text{Sn}^{2+}$  та  $\text{Ge}^{2+}$  — сильні відновники, окиснюються у розчинах навіть киснем повітря:

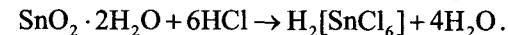


$\text{H}_2\text{CO}_3$  — слабка двоосновна кислота, утворює середні та кислі солі.

$\text{H}_2\text{SiO}_3$  — умовна формула силікатних кислот складу  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Ці кислоти слабкіші за вугільну.

Водні розчини  $\text{GeO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  мають слабкокисло реакцію, розчиняються у воді з утворенням колоїдних розчинів, проявляють амфотерні властивості:



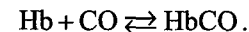
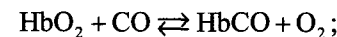
$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  гідролізують з утворенням дуже нестійкої  $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ , яка розкладається з утворенням  $\text{PbO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Соли оксигеновмісних кислот з катіоном  $\text{E}^{4+}$  нехарактерні.

Карбон проявляє схильність до утворення довгих гомоланцюгів. Молекули, що містять зв'язки між двома атомами карбону, можуть мати лінійну, розгалужену та циклічну будову. Різні органічні молекули, що містять з'єднані між собою атоми карбону з різними замісниками, утворюють величезну кількість біомолекул. Маючи проміжне значення електро-негативності, карбон утворює малополярні зв'язки з життєво важливими елементами — воднем, киснем, нітрогеном, сульфуром та ін. Решта ж елементів цієї групи утворюють зв'язки переважно через атом кисню, а плумбум- через сульфур. Схильність плумбуму утворювати зв'язки з атомами сульфуру визначає його токсичну дію (блокування сульфгідрильних груп білків).

Оксид карбону (II) — чадний газ — продукт неповного окиснення карбону. Як це не парадоксально, одним із джерел  $\text{CO}$  є сама людина, організм якої виробляє та виділяє в навколишнє середовище (з повітрям, яке видихає) за добу близько 10 мл  $\text{CO}$ . Це так званий ендогенний оксид карбону (II), який утворюється в процесі кровотворення.

Проникаючи з повітрям у легені,  $\text{CO}$  швидко проходить через альвеолярно-капілярну мембрану, розчиняється в плазмі крові, дифундує в еритроцити та вступає в зворотну хімічну взаємодію як з оксигемоглобіном  $\text{HbO}_2$ , так і з гемоглобіном  $\text{Hb}$ :



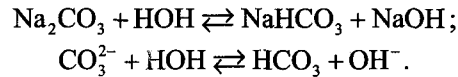
Карбонілгемоглобін, який утворюється, не здатний приєднувати до себе кисень, через що стає неможливим перенос кисню від легенів до тканин. Висока хімічна спорідненість оксиду карбону (II) до двовалентного феруму є основною причиною взаємодії  $\text{CO}$  з гемоглобіном. Можна припустити, що й інші біонеорганічні сполуки, що містять іони  $\text{Fe}^{2+}$ , мають реагувати з  $\text{CO}$ .

Оскільки реакція оксигемоглобіну з чадним газом частково зворотна, тому підвищення в дихальному середовищі парціального тиску  $\text{O}_2$  буде

прискорювати дисоціацію карбонільгемоглобіну та виділення CO з організму (рівновага зсувається вліво за принципом Ле Шательє).

Натепер існують лікувальні препарати, що застосовуються як антидоти при отруєнні організму CO. Наприклад, введення відновленого заліза різко прискорює видалення CO з організму у вигляді, вірогідно, карбонілу феруму. Дія цього препарату заснована на здатності CO виступати в ролі ліганда у різноманітних комплексах.

Оксид карбону (IV) CO<sub>2</sub> постійно утворюється в тканинах організму в процесі обміну речовин та відіграє важливу роль у регуляції дихання та кровообігу. CO<sub>2</sub> є фізіологічним стимулятором дихального центру. Великі концентрації CO<sub>2</sub> (понад 10%) викликають сильний ацидоз — зниження рН крові, задуху та параліч дихального центру. Розчин CO<sub>2</sub> являє собою вугільну кислоту, розчини солей якої внаслідок гідролізу мають лужну реакцію (рН > 7), наприклад:



Гідрокарбонатна буферна система (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) є головною буферною системою плазми крові, яка забезпечує підтримку кислотно-основного гомеостазу.

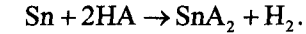
Силіцій належить до домішкових мікроелементів. Оскільки природний оксид силіцію (IV) погано розчиняється у воді, то в організм людини силіцій потрапляє не стільки через тракт травлення, скільки повітряним шляхом через легені у вигляді пилоподібного SiO<sub>2</sub>. При вдиханні пилу, який містить SiO<sub>2</sub>, виникає силікоз. З порушенням обміну силіцію пов'язують появу гіпертонії, ревматизму, виразкової хвороби, малокрів'я. Встановлено, що силіцій знаходиться в шкірі, в хрящах, у зв'язках ссавців та входить до складу мукополісахаридів, де він міцно зв'язаний ефірними зв'язками з гідроксидними групами вуглеводів.

На відміну від карбону в складі біомолекул силіцій з'єднаний лише з атомами кисню (зв'язок Si—O), оскільки енергія цього зв'язку суттєво вища за енергію зв'язків Si—H, Si—C, Si—S тощо.

Метаболізм сполук силіцію та германію в живих організмах має взаємний вплив, що зумовлено подібністю хімічних властивостей цих елементів. Відносно багаті на германій сойові боби, чай, алое, женьшень. Чимало германію в деяких лікарських рослинах, особливо в тих, що здавна застосовуються в народній медицині Сходу. Тому було зроблено припущення, що існує певний зв'язок між вмістом германію в рослинах та їх фармакологічними властивостями. Відзначено широкий спектр біологічної дії

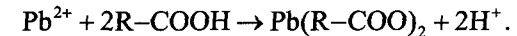
низки сполук германію: нейротропної, анальгезуючої, гіпотензивної, фунгіцидної, бактерицидної, протівірусної, антималярійної, антирадіаційної та протипухлинної.

За вмістом в організмі людини (10<sup>-4</sup>%) станум належить до мікроелементів. Відомості про його біологічну роль суперечливі. Станум потрапляє до організму людини з кислими продуктами, консервованими в бляшаних банках, вкритих шаром стануму. В кислому середовищі станум розчиняється та потрапляє в кров, проявляючи токсичну дію:



Однак у дослідях на пацюках встановлено, що станум у малих кількостях проявляє стимулюючу дію на ріст пацюків. Це дає підстави припускати його необхідність і для людини. Безумовно, з'ясування біологічної ролі цього мікроелементу потребує додаткового вивчення.

Плюмбум та його сполуки, особливо органічні, дуже токсичні. Вступаючи в реакцію з цитоплазмою мікробних клітин та тканин, іони плюмбуму утворюють драглеподібні альбумінати. В невеликих дозах солі плюмбуму проявляють в'язучу дію, викликаючи драглефікацію білків. Утворення драглів заважає проникненню мікробів всередину клітин та зменшує запальну реакцію. На цьому заснована дія свинцевих примочок. Зі збільшенням концентрації іонів Pb<sup>2+</sup> утворення альбумінатів набуває незворотного характеру, альбумінати білків накопичуються у поверхневих тканинах:

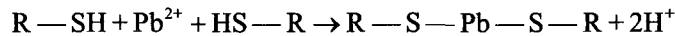


Тому препарати плюмбуму (II) призначають виключно для зовнішнього застосування, оскільки, всмоктуючись в шлунково-кишковому тракті або дихальних шляхах, вони виявляють високу токсичність. Сполуки плюмбуму впливають на синтез білка, енергетичний баланс клітини та її генетичний апарат. Багато фактів говорять на користь денатураційного механізму токсичної дії. Встановлено, що плюмбум — один з тих елементів, присутність якого в продуктах харчування впливає на розвиток карієсу. Існують численні докази накопичення плюмбуму в рослинах та тканинах тварин і людини в результаті повсякденного забруднення навколишнього середовища плюмбумом. З їжею, водою, атмосферним повітрям людина щодоби поглинає до 100 мкг плюмбуму. Плюмбум депонується в основному в кістках (до 90%) у формі важкорозчинного фосфату Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:

Масова частка плюмбуму в організмі людини 10<sup>-6</sup>%. Безпечним для людини вважають добове надходження 0,2—2 мг плюмбуму.

Іони Pb<sup>2+</sup> є більш активними комплексоутворювачами у порівнянні з катіонами інших елементів IVA групи. Вони утворюють стійкі комплекси

з біолігандами. Іони  $Pb^{2+}$  здатні взаємодіяти та блокувати сульфгідрильні групи — SH білків в молекулах ферментів:



Іони  $Pb^{2+}$  беруть участь у синтезі порфіринів, що регулюють синтез гема гемоглобіну та інших біомолекул.

Іони  $Pb^{2+}$  можуть витіснити інші катіони  $Me^{2+}$ , інгібуючи металоферменти.

Отже p-елементи IV групи істотно відрізняються між собою як за вмістом в організмі людини, так і за біологічною дією. Макроелемент карбон відіграє чільну роль в життєдіяльності організмів; мікроелемент силіцій, вірогідно, є життєво необхідним; мікроелемент германій, можливо, виконує певну фізіологічну роль в організмі, в той час як станум та, особливо, плюмбум є токсичними домішковими елементами.

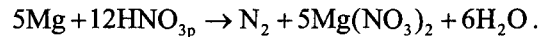
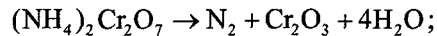
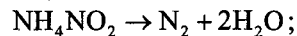
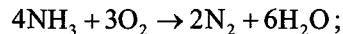
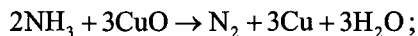
### 9.3.3 p-елементи V групи

VA групу складають  ${}_7N$ ,  ${}_{15}P$ ,  ${}_{33}As$ ,  ${}_{51}Sb$ ,  ${}_{83}Bi$ .

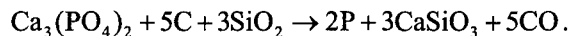
Будова зовнішніх електронних рівнів —  $ns^2np^3$ . Для  ${}_7N$   $\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow\uparrow \\ 2s \quad 2p \end{array}$ ,

для решти елементів:  $\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow\uparrow \\ ns \quad np \end{array}$  — — — — —, де  $n$  (номер періоду) = 3, 4, 5, 6.

У промисловості нітроген одержують ректифікацією рідкого повітря. В лабораторії:



Фосфор одержують в електричних печах за реакцією:



У разі швидкої конденсації парів під водою утворюється білий фосфор. Червоний фосфор утворюється з білого при нагріванні у відсутності повітря, чорний — з білого нагріванням його при високому тиску.

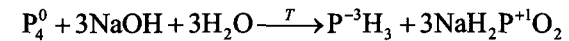
Арсен отримують розкладом природної сполуки арсенопіриту. Стибій, арсен, бісмут одержують з природних сульфідів.

Нітроген і фосфор — типові неметали, стибій, арсен мають металічні та неметалічні модифікації, бісмут — метал.

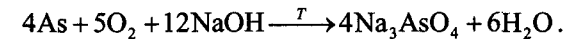
Молекулярний азот хімічно малоактивний, за кімнатної температури реагує тільки з літєм. При активації молекул (нагрівання, електричний розряд, каталізатор та ін.) азот окиснює багато металів і неметалів, утворюючи нітриди; сам окиснюється лише фтором та киснем.

P, As, Sb, Bi мають більш високу хімічну активність. Вони можуть і відновлюватися, і окиснюватися: з легкістю реагують з неметалами — оксигеном, сульфуром, галогенами тощо, з багатьма металами. Не взаємодіють з кислотами-неокисниками, при нагріванні реагують з кислотами-окисниками.

При нагріванні у воді та у розчинах лугів білий та червоний фосфор диспропорціуює



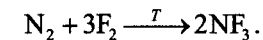
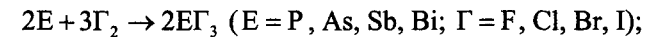
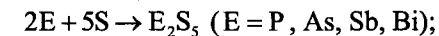
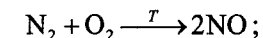
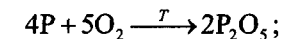
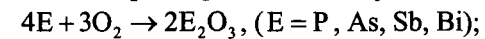
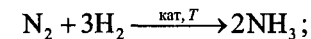
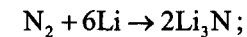
Стибій та бісмут стійкі до води та лугів. Арсен у воді не розчиняється, з а лугами при наявності окисників сплавляється:



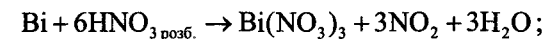
При переході від арсену до бісмуту стабілізується більш низький ступінь окиснення +3; хімічний зв'язок у сполуках стає більш іонним.

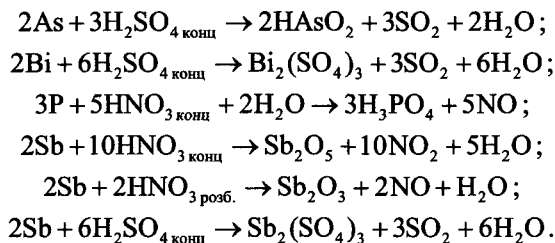
#### Реакції з простими речовинами

З лужними та лужноземельними металами утворюють нітриди, фосфіди, арсеніди, стибіди, бісмутиди складу  $Me_3^+E$  або  $Me_3^+E_2$ . З іншими металами утворюють сполуки змінного складу  $Me_xE_y$ .



#### Реакції з найважливішими реагентами





З соляною кислотою не реагують.

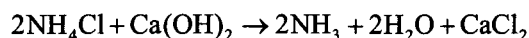
**Сполуки з гідрогеном.** Для елементів групи VA відомі водневі сполуки складу  $\text{EH}_3$ . Для нітрогену, крім того, ще і  $\text{N}_2\text{H}_4$  (гідразин) та  $\text{HN}_3$  (азотистоводнева або азидна кислота), а для фосфору —  $\text{P}_2\text{H}_4$  (дифосфін).

$\text{EH}_3$  — отруйні (крім  $\text{NH}_3$ ) гази, малорозчинні у воді (крім  $\text{NH}_3$ ).  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  — термічно нестійкі.

Аномальна поведінка  $\text{NH}_3$  пов'язана з асоціацією молекул за рахунок водневих зв'язків.

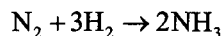
$\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{P}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$  — рідини.  $\text{N}_2\text{H}_4$  та  $\text{HN}_3$  — вибухонебезпечні сполуки, а  $\text{P}_2\text{H}_4$  — самозапалюється у повітрі.

У лабораторії  $\text{HN}_3$  одержують дією лугів на солі амонію:

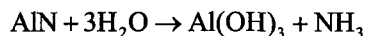


У промисловості:

1. Синтезом з простих речовин за умов:  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $P = 30$  МПа (1000 ат), каталізатор — губчатий ферум з активуючими домішками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  тощо):



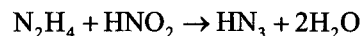
2. Дією води на нітриди активних металів:



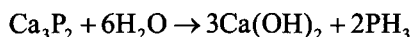
Гідразин можна одержати окисненням  $\text{NH}_3$ :



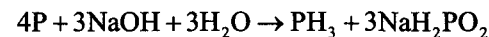
$\text{HN}_3$  — за реакцією:



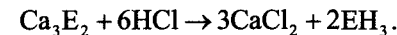
$\text{PH}_3$  — розкладом фосфідів водою, кислотами:



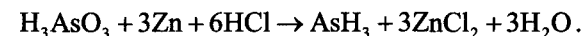
або взаємодією білого фосфору з концентрованим розчином луку:



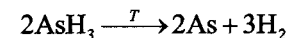
$\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  — одержують дією кислот на сполуки елементів з металами:



$\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  можна одержати відновленням сполук елементів гідрогеном під час його виділення:

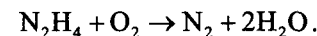


Арсин утворюється при наявності у розчині будь-якої сполуки арсену. На цьому базується реакція Марша для виявлення арсену:

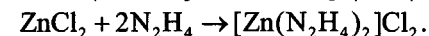
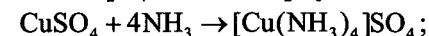
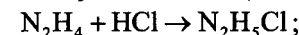
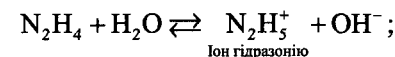


Утворюється “арсенове дзеркало” — чорний блискучий шар арсену.

$\text{EH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{P}_2\text{H}_4$  — сильні відновники:



Для  $\text{NH}_3$  та  $\text{N}_2\text{H}_4$  характерні реакції приєднання за рахунок донорно-акцепторної взаємодії:  $\text{NH}_3$  та  $\text{N}_2\text{H}_4$  як ліганди входять до складу багатьох комплексних сполук, реагують з водою, кислотами:

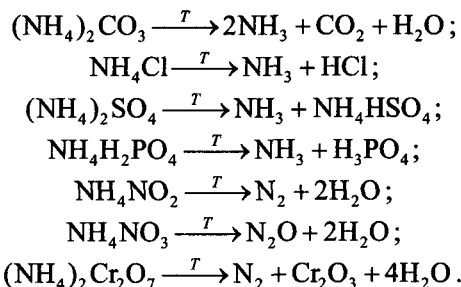


Здатність до реакцій приєднання в ряду  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  послаблюється.  $\text{AsH}_3$  та  $\text{SbH}_3$  не утворюють комплексних сполук, з водою та кислотами не реагують.  $\text{PH}_3$  з водою не взаємодіє, але з сильними кислотами утворює солі фосфонію:

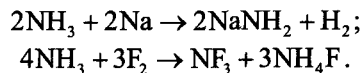


$\text{PH}_3$  також входить до складу деяких комплексних сполук як ліганд.

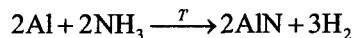
При нагріванні солі амонію розкладаються. Характер розкладу залежить від аніону: якщо сіль утворена легкою кислотою, то продуктом розкладу є кислота та амоніак, які при охолодженні можуть знову з'єднуватися, утворюючи вихідну сіль. Якщо кислота багатоосновна, нелетка, не є окисником, то утворюються амоніак та кисла сіль амонію (або кислота). Якщо ж сіль амонію утворена кислотою, аніон якої сильний окисник, то розклад солі супроводжується окисненням амоніаку до вільного азоту чи до оксидів нітрогену:



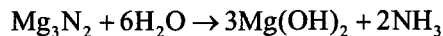
Для амоніаку характерні також реакції заміщення атомів гідрогену атомами металів, галогенів, гідроксидом:



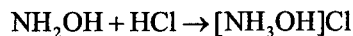
При заміщенні трьох атомів гідрогену утворюються нітриди:



Нітриди активних металів розкладаються водою:



При заміщенні двох атомів гідрогену утворюються іміди, а одного — аміди. Продуктом заміщення одного атому гідрогену гідроксильною групою є гідроксиламін  $\text{N}^{-1}\text{H}_2\text{OH}$ . Це кристалічна речовина, сильний відновник, хоч може бути і окисником. У розчині — слабка основа:



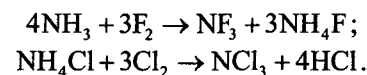
$\text{HN}_3 \left( \overset{+5}{\text{N}} \overset{-3}{\text{N}}_2 \right)$  — у розчині слабка одноосновна азидна кислота. Її солі, азиди, як правило, вибухонебезпечні; так,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  використовують як детонатор.

**Сполуки з галогенами.** Відомі сполуки з галогенами складу  $\text{EG}_3$  і  $\text{EG}_5$  (крім нітрогену).

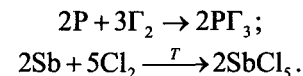
Сполуки з галогенами	N	P	As	Sb	Bi
$\text{EG}_3$	$\text{NG}_3$ ( $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ )	$\text{PG}_3$ ( $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	$\text{AsG}_3$	$\text{SbG}_3$	$\text{BiG}_3$
$\text{EG}_5$	—	$\text{PG}_5$ ( $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )	$\text{AsF}_5$	$\text{SbF}_5, \text{SbCl}_5$	$\text{BiF}_5$

$\text{EG}_3$  та  $\text{EG}_5$  — гази, рідини, тверді речовини, мають низькі температури плавлення, крім  $\text{BiG}_3$ , — твердих речовин з високими температурами плавлення.  $\text{NG}_3$ , крім  $\text{NF}_3$ , — вибухонебезпечні речовини.

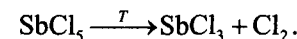
Одержують  $\text{NG}_3$  взаємодією галогенів з аміаком чи солями амонію:



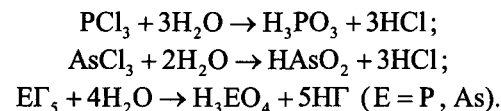
$\text{EG}_3$ ,  $\text{EG}_5$  ( $E = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) — синтезом із простих речовин:



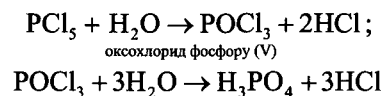
$\text{EG}_3$  можна одержати термічним розкладом  $\text{EG}_5$ :



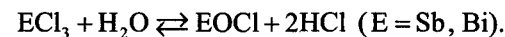
$\text{PG}_3$ ,  $\text{AsG}_3$ ,  $\text{EG}_5$  — галогенангідриди, гідролізують:



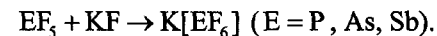
Гідроліз  $\text{PCl}_5$  відбувається ступінчато:



$\text{SbG}_3$ ,  $\text{BiG}_3$  — солі, гідролізують з утворенням оксосолей:



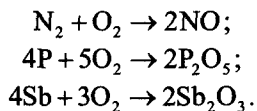
$\text{EG}_3$ , крім  $\text{NG}_3$  та  $\text{EG}_5$ , схильні до комплексоутворення:



**Оксиди.** Для нітрогену відомі оксиди, що відповідають всім ступеням окиснення — від +1 до +5. Для P, As, Sb, Bi — оксиди складу  $\text{E}_2\text{O}_3$  та  $\text{E}_2\text{O}_5$ .



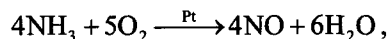
NO, E<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E = As, Sb, Bi), P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> можна одержати синтезом з простих речовин:



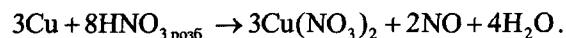
N<sub>2</sub>O одержують термічним розкладом NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>:



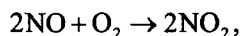
NO одержують у промисловості окисненням аміаку:



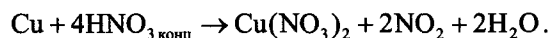
а в лабораторії — відновленням розбавленої азотної кислоти міддю:



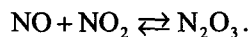
NO<sub>2</sub> одержують у промисловості окисненням NO киснем повітря:



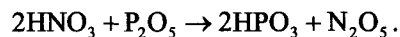
а в лабораторії:



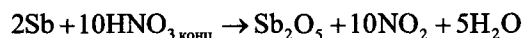
N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — за реакцією:



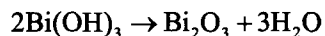
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — дегідратацією HNO<sub>3</sub> фосфорним ангідридом:



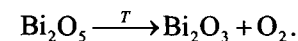
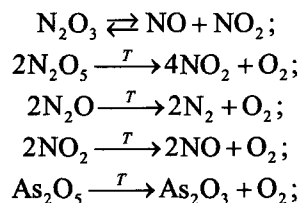
As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — окисненням простих речовин:



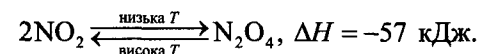
або прокалюванням гідроксидів:



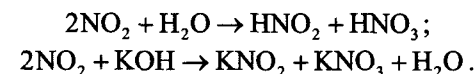
Всі оксиди, крім NO, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, термічно нестійкі:



NO<sub>2</sub> за низьких температур димеризується:

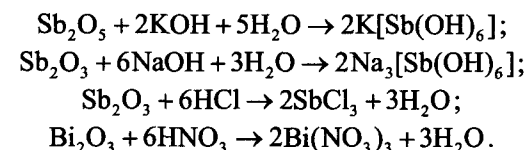


N<sub>2</sub>O та NO з водою не реагують; NO<sub>2</sub>, розчиняючись у воді та лугах, диспропорціонує:



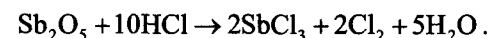
Оксиди N(III, V), P(III, V), As(III, V), взаємодіючи з водою, утворюють відповідні кислоти.

Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> розчиняється у лугах, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — у лугах та в соляній кислоті, а Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — у кислотах:

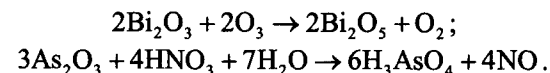


Всі оксиди нітрогену — окисники, найбільш сильний окисник N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

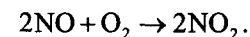
Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — сильний окисник у кислому середовищі:



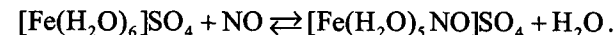
NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E = As, Sb, Bi) окиснюються дією сильних окисників:



Характерною властивістю NO є легкість взаємодії з киснем за звичайних умов:



NO схильний до комплексоутворення. Як ліганд входить до складу деяких комплексних сполук:



**Бінарні сполуки з іншими елементами.** Елементи групи VA утворюють багато сполук з сульфуром. Для нітрогену та фосфору найбільш стійкі S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> та P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>; для арсену, стибію, бісмуту найбільш характерні спо-

луки складу  $E_2S_3$  та  $E_2S_5$ . Всі сполуки з сульфуром, крім  $S_4N_4$ , — забарвлені, тверді речовини, не розчинні у воді;  $S_4N_4$  — темно-червона рідина.

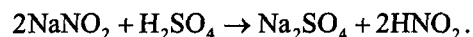
**Гідроксиди та їх похідні.** Для всіх елементів групи VA відомі гідроксиди, що відповідають ступеням окиснення +3 та +5 (крім бісмуту), а для фосфору — ще і +1 та +4 (табл. 9.2).

Таблиця 9.2

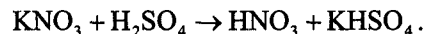
## Деякі властивості гідроксидів елементів VA групи

Ступінь окиснення	Гідроксид	Назва	Кислотно-основні властивості
+1	$H_3PO_2$	Гіпофосфітна (фосфорнуватиста) кислота	кислота середньої сили
+3	$HNO_2$	Нітритна (азотиста) кислота	кислота середньої сили
	$H_3PO_3$	Ортофосфітна (фосфориста) кислота	кислота середньої сили
	$HAsO_2$	Метаарсениста кислота	слабкі амфотерні властивості з перевагою кислотних
	$Sb(OH)_3$	Гідроксид Sb(III)	амфотерні властивості з перевагою основних
	$Bi(OH)_3$	Гідроксид Bi(III)	слабка основа
+5	$HNO_3$	Нітратна (азотна) кислота	сильна кислота
	$HPO_3$	Метафосфатна (метафосфорна) кислота	кислота середньої сили
	$H_4P_2O_7$	Пірофосфатна (пірофосфорна) кислота	кислота середньої сили
	$H_3PO_4$	Ортофосфатна (ортофосфорна) кислота	кислота середньої сили
	$H_3AsO_4$	Ортоарсенатна кислота	кислота середньої сили
	$H_3SbO_4$ ( $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ )	Стибатна кислота	слабка кислота

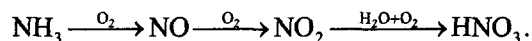
Одержують  $HNO_2$  дією сильних кислот на нітрити:



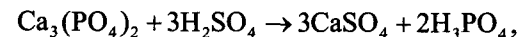
Азотну кислоту у лабораторії одержують дією концентрованої  $H_2SO_4$  на нітрат калію:



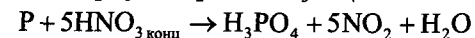
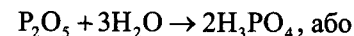
У промисловості — за схемою:



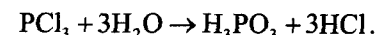
$H_3PO_4$  у промисловості одержують із фосфатів:



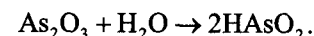
а в лабораторії:



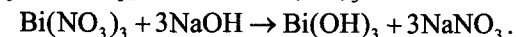
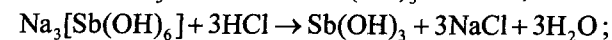
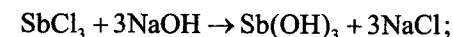
$H_3PO_3$  одержують гідролізом хлориду фосфору (III):



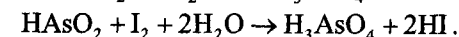
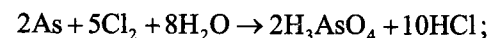
$HAsO_2$  — за реакцією:



$Sb(OH)_3$ ,  $Bi(OH)_3$  одержують дією кислот та лугів на відповідні солі:



$H_3AsO_4$  та  $H_3SbO_4$  — окисненням арсену, стибію або їх сполук сильними окисниками:



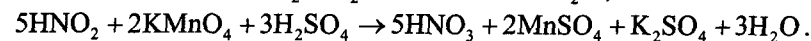
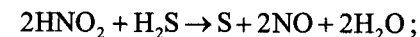
При дії на Sb сильних окисників утворюється гідратований осад  $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ , який називають сурм'яною кислотою.

Кислотний характер гідроксидів, як і оксидів, тим сильніший, чим менший порядковий номер елементу та вищий ступінь його окиснення.  $HNO_3$  — сильна кислота,  $Bi(OH)_3$  — слабка основа.

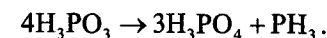
$HNO_2$  — існує тільки у розбавлених розчинах та у газовому стані. Це кислота середньої сили.  $HNO_2$  диспропорціює:



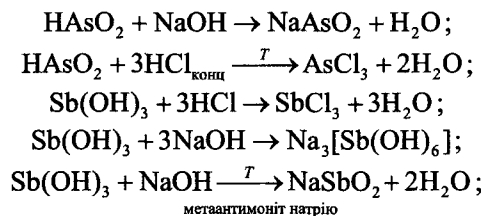
проявляє властивості і відновника, і окисника:



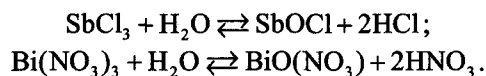
$H_3PO_3$  — тверда речовина, у розчині — двоосновна кислота середньої сили. Вона диспропорціює:



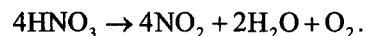
$\text{HAsO}_2$  та  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  — проявляють амфотерні властивості, причому у  $\text{HAsO}_2$  превалюють кислотні, а у  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  — основні властивості:



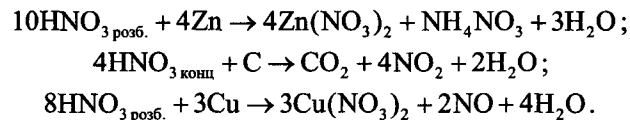
Соли  $\text{Sb}^{3+}$  та  $\text{Bi}^{3+}$  сильно гідролізують:



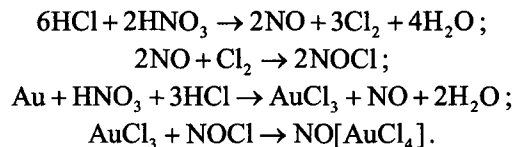
$\text{HNO}_3$  — рідина, сильна кислота, нестійка:



$\text{HNO}_3$  — сильний окисник, окиснює майже всі метали та неметали. Концентрована  $\text{HNO}_3$  на холоді “пасивує” Al, Fe, Cr, Ni. Продукти відновлення  $\text{HNO}_3$  залежать від її концентрації, природи відновника, температури, але, як правило, утворюється суміш продуктів відновлення:

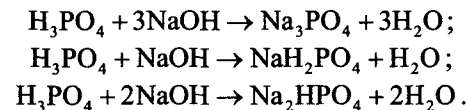


Суміш  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HCl}$  (1:3), що називається “царською горілкою”, розчиняє Au, Pd, Pt, Os, Ru завдяки наявності у розчині хлору та хлористого нітрозилу, які активно взаємодіють з цими металами:

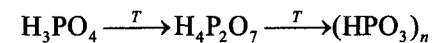


Серед фосфорних кислот, у складі яких є  $\text{P}^{+5}$ , найбільше значення мають ортофосфорна та поліфосфорні кислоти. Їх загальна формула  $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_3\text{PO}_4$  — тверда речовина, у розчині — кислота середньої сили, утворює середні та кислі солі:



Серед поліфосфорних кислот найпоширеніші  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  та поліметафосфорні кислоти  $(\text{HPO}_3)_n$ :



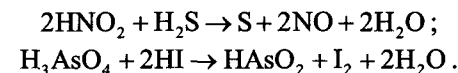
У водному розчині поліфосфорні кислоти поступово перетворюються у  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

$\text{H}_3\text{AsO}_4$  — тверда речовина, у розчині — кислота середньої сили.

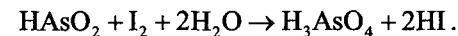
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  у воді не розчиняється, проявляє властивості слабкої кислоти:



$\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  відновлюються дією сильних відновників:



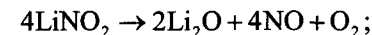
$\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{HAsO}_2$  є сильними відновниками:



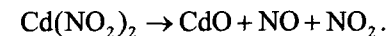
Серед похідних гідроксидів найбільше практичне значення мають солі азотистої, азотної та ортофосфорної кислот. Всі нітрити, крім  $\text{AgNO}_2$ , і нітрати добре розчиняються у воді. Ортофосфати, крім однозаміщених та солей лужних металів і амонію, у воді нерозчинні.

Нітрити, нітрати, гідро- і дигідрофосфати при прожарюванні розкладаються:

нітрити лужних металів:

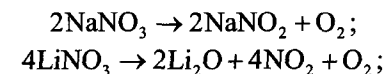


нітрити інших металів:



Різні випадки термічного розкладу нітратів:

нітрати лужних металів, крім  $\text{LiNO}_3$ :



нітрати лужноземельних і важких металів:



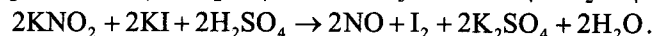
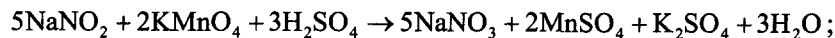
нітрати благородних та напівблагородних металів:



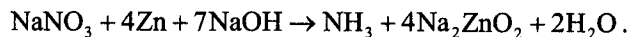
термічний розклад нітрату амонію.



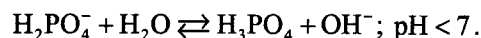
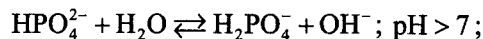
Нітрити, як і  $\text{HNO}_2$ , і окиснюються, і відновлюються:



У розплавленому стані у лужному середовищі нітрати є сильними окисниками:



У водних розчинах нітрити та розчинні фосфати гідролізують. Реакція середовища при гідролізі середніх фосфатів лужних металів є лужною, при гідролізі гідрофосфатів — слабколужною, а дигідрофосфатів — кислою:



Нітроген належить до макроелементів. Однак небагато організмів здатні засвоювати газоподібний азот.

Рослини можуть використовувати як джерела нітрогену розчинні нітрати, а для тварин необхідний аміак та амінокислоти. Із засвоєнням рослинами нітрогену виникає проблема виснаження ґрунтів. Тому, через необхідність внесення в ґрунт азотних добрив, вже на початку ХХ століття були вжиті заходи щодо використання атмосферного повітря для отримання сполук нітрогену, так звана азотфіксація.

На сьогодні синтез амоніаку з водню та азоту — основний спосіб зв'язування атмосферного азоту. Однак такий спосіб азотфіксації дуже енергоємний, отже, дорогий. Тому останнім часом багато вчених досліджують можливість зв'язування атмосферного азоту за допомогою різноманітних комплексних сполук.

Цікавою в біологічному аспекті є одна істотна властивість азоту — його розчинність у воді майже така, як і у кисню. Присутність надлишку азоту в крові може бути причиною розвитку кесонної хвороби. При швид-

кому підніманні водолазів відбувається різке падіння тиску — відповідно падає розчинність азоту в крові (закон Генрі), і бульбашки азоту, що виходять з крові, закупорюють дрібні судини. Це може призвести до паралічу та смерті.

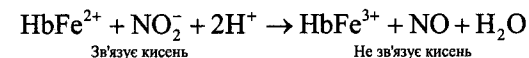
Разом з киснем, гідрогеном та карбоном нітроген утворює життєво важливі сполуки — амінокислоти — біоорганічні речовини, що відіграють роль будівельних блоків для утворення білків — основи життя.

Сам амоніак, у свою чергу, в організмі людини є одним з продуктів метаболізму амінокислот та білків, що потрапляють з їжею або присутні в самій клітині як запасні речовини. Причина токсичної дії амоніаку на мозок до кінця не з'ясована. В крові при  $\text{pH} = 7,4$  амоніак майже повністю перебуває у вигляді іонів амонію. Іони амонію, не зважаючи на те, що вони в крові перебувають у великому надлишку, не можуть проникати крізь клітинні мембрани, в той час як нейтральні молекули  $\text{NH}_3$  легко проходять крізь мембрани та можуть впливати на мозок.

До числа токсичних відносяться й сполуки нітрогену з киснем. При виробництві азотної кислоти та деяких інших речовин утворюються нітрозні гази, що являють собою суміш оксидів нітрогену:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ . При контакті цих газів з вологою поверхнею легенів утворюється азотиста та азотна кислоти, які уражають легені, що призводить до набряків та інших розладів. При отруєнні нітрозними газами в крові, крім того, утворюються нітрати та нітрити.

Нітрити до останнього часу додавали як консерванти до ковбас, сосисок та інших м'ясних продуктів. Хоча консерванти додають в дуже мізерних кількостях, існує думка, що вони небезпечні для людини. Одна з причин отруйних властивостей азотистої кислоти та нітритів полягає в тому, що вони є дезамінуючими агентами, сприяють окисненню аміногруп нуклеїнових основ. Особливо сильну дію виявляє азотиста кислота, що утворюється з органічних попередників, наприклад, нітрозамінів, а також з нітросполук. При цьому змінюється структура нуклеїнових основ ДНК та їх здатність до утворення водневих зв'язків, тобто відбуваються пошкодження в ДНК.

Токсична дія нітритів проявляється і в тому, що за їх участю гемоглобін перетворюється в метгемоглобін, який не здатний зв'язувати та переносити кисень:



Метгемоглобін утворюється при дії окисників: оксидів нітрогену, нітритів, аніліну. Вміст у крові метгемоглобіну може також підвищуватися

при деяких гемоглобінопатіях, пов'язаних із спадковою відсутністю ферменту редуктази, що відновлює його в гемоглобін. Крім того, метгемоглобін утворюється при прийомі великих доз деяких лікарських засобів, наприклад, сульфаніламідних препаратів.

Метгемоглобін містить іон тривалентного феруму  $Fe^{3+}$ , втрачає здатність переносити кисень від легенів до тканин, тому утворення його в крові у великих кількостях супроводжується гіпоксидним станом. Невелика кількість метгемоглобіну в нормі може спонтанно утворюватися в еритроцитах, але дія редуктаз відновлює його в гемоглобін. При токсичній метгемоглобінемії плазма крові і сеча набувають коричневого кольору.

Лікують метгемоглобінемію метиленовим синім або аскорбіновою кислотою, які відновлюють його в гемоглобін.

Смерть від нестачі кисню можна попередити своєчасним підвищенням парціального тиску кисню, тобто вдиханням чистого кисню.

Отже, потрапляючи в кров, нітрити викликають кисневу недостатність. Разом з тим в дуже незначних кількостях деякі неорганічні нітрити (сполуки типу  $R-O-N=O$ ) та органічні нітрати ( $R-O-NO_2$ ) покращують коронарний кровообіг та застосовуються для профілактики ішемічної хвороби серця, для припинення приступів стенокардії (тринітрат гліцерину, тощо).

За вмістом в організмі людини фосфор, як і нітроген, належить до макроелементів, органогенів та відіграє виключно важливу роль в обміні речовин. Живі організми не можуть обходитися без фосфору. Значення фосфору полягає в тому, що моносахариди та гліцирин не можуть бути використані клітинами як джерело енергії без попереднього фосфорилування.

Обмін фосфору в організмі тісно пов'язаний з обміном кальцію. Це підтверджується зменшенням кількості неорганічного фосфору при збільшенні вмісту кальцію в крові (антагонізм). Добова потреба людини у фосфорі складає 1,3 г. Фосфор настільки поширений в харчових продуктах, що випадки його явної недостатності (фосфатний голод) практично невідомі. Однак далеко не весь фосфор, що міститься в харчових продуктах, може засвоюватися, оскільки цей процес залежить від багатьох факторів: рН, співвідношення між вмістом кальцію та фосфору в їжі, наявності в їжі жирних кислот, але, в першу чергу, — від вмісту вітаміну *D*.

З біологічної точки зору надзвичайно важливими є біонеорганічні похідні дифосфорної кислоти  $H_4P_2O_7$ , та невиділеної у вільному вигляді трифосфорної кислоти  $H_3P_3O_{10}$ . Це аденозиндифосфорна кислота (АДФ) та аденозинтрифосфорна кислота (АТФ). При рН 7,4 АТФ та АДФ існу-

ють практично у вигляді аніонів  $ATP^{4-}$  та  $ADP^{3-}$ , тобто їх фосфатні групи повністю іонізовані. Багато реакцій біосинтезу відбувається завдяки переносу фосфатних груп від високоенергетичного до низькоенергетичного акцептора.

Подібно до аніонів поліфосфорних кислот іони  $ATP^{4-}$  та  $ADP^{3-}$  гідролізують. В результаті взаємодії з однією молекулою води  $ATP^{4-}$  гідролізує до аніону аденозиндифосфату  $ADP^{3-}$  та гідрофосфат-іону  $HPO_4^{2-}$ . АДФ та АТФ утворюють з катіонами металів комплексні солі. Так, у внутрішньоклітинній рідині АДФ та АТФ присутні, головним чином, у вигляді комплексів з магнієм:  $MgATP^{2-}$  та  $MgADP^-$ . У ферментативних реакціях фосфоролування, в яких АТФ бере участь як донор фосфатної групи, активною формою АТФ є комплекс  $MgATP^{2-}$ .

Фосфатна буферна система є однією з основних буферних систем крові ( $HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$ ). Разом з тим слід відзначити, що деякі фосфорорганічні сполуки (ФОС), що містять зв'язок  $C-P$ , є сильними нервово-паралітичними отрутами, входять до складу бойових отруйних речовин. Використовуються як пестициди. Токсичним є й білий фосфор, що зумовлено його доброю розчинністю в жирах, а отже, здатністю проникати крізь мембрани клітин, а також його високою реакційною активністю. Решта алотропних модифікацій фосфору внаслідок їх нерозчинності — нетоксичні.

На відміну від фосфору, в якого токсичні лише сполуки фосфору (III), арсен токсичний і в ступені окиснення +5. Це обумовлено тим, що в організмі людини арсен (V) легко відновлюється до арсену (III). Механізм токсичної дії пояснюють здатністю арсену блокувати сульфгідрильні групи —  $-SH$  ферментів та інших біологічно активних сполук.

Крім того, арсен заміщує йод, селен, фосфор. Порушуючи біохімічні процеси метаболізму в організмі, він є антиметаболітом цих елементів. Смертельна доза для людини складає близько 0,1—0,3 г арсену. При гострому отруєнні оксидом арсену (III)  $As_2O_3$  смерть настає приблизно через 70 годин. Арсен накопичується в кістках та волоссі і на протязі кількох років не виводиться з них повністю. Ця особливість використовується в судовій експертизі для з'ясування питання про отруєння сполуками арсену. Визначення арсену в біологічному матеріалі проводять за реакцією Марша. Реакція Марша дуже чутлива і дозволяє визначити  $7 \cdot 10^{-7}$  г арсену.

Однак сполуки арсену не лише вбивають, але й допомагають.  $As_2O_3$  використовують зовнішньо при хворобах шкіри. В стоматологічній практиці  $As_2O_3$  застосовують для некрозу м'яких тканин зуба. Крім того, цей препарат призначають в мікродозах (0,001 г на прийом) при некрозів'ї,

виснаженні, нервозності. Цікаво, що організм може звикнути до  $As_2O_3$ , якщо його вводити поступово, збільшуючи дозу. В медичній практиці застосовують і інші сполуки арсену, наприклад  $Na_2HASO_4$ .

Фізіологічна роль стибію, вочевидь, подібна арсену. Іони арсену  $As^{3+}$ , стибію  $Sb^{3+}$  та, в меншій мірі, бісмуту  $Bi^{3+}$  є синергістами. Так, відомо, що в біогеохімічних провінціях з надлишком арсену в організмах збільшується вміст не лише арсену, але й стибію. При цьому обидва елементи накопичуються в щитовидній залозі мешканців, пригнічують її функцію та викликають ендемічний зоб. Синергізм арсену та стибію зумовлений їх здатністю до утворення сполук з сульфурвмісними лігандами. Водорозчинні сполуки стибію, потрапляючи до організму, проявляють токсичну дію, схожу до дії сполук арсену. Бісмут більш схильний зв'язуватися з лігандами, що містять аміногрупи. Так, сполуки бісмуту пригнічують дію ферментів аміно- та карбоксиполіпептидази. Токсичні водорозчинні сполуки бісмуту. Наприклад, для собак смертельна доза складає 6 мг на 1 кг маси. Однак, потрапляючи в травний тракт, більшість сполук стибію та бісмуту практично не виявляють отруйної дії. Це обумовлено тим, що солі  $Sb$  (III) та  $Bi$  (III) у травному тракті піддаються гідролізу з утворенням малорозчинних продуктів, які не всмоктуються через стінки шлунково-кишкового тракту.

Порівнюючи біохімічні властивості елементів VA групи, можна зробити такі висновки. Для нітрогену в біомолекулах характерні зв'язки з карбонем та гідрогеном; фосфор зв'язується через кисень; арсен, стибій та бісмут — через кисень та сульфур. Це обумовлює відсутність взаємозаміщення нітрогену та фосфору, а також цих елементів арсеном, стибієм та бісмутом. Нітроген та фосфор є елементами, незамінними для всіх живих організмів. Можливо, незамінним елементом є і арсен, в той час як необхідність стибію та бісмуту для живих організмів не встановлена. Арсен, стибій та бісмут є синергістами, вони блокують сульфгідрильні групи біолігандів, у великих дозах дуже токсичні. В той же час позитивна біологічна роль мікрокількостей арсену дає підстави вважати, що стибій та бісмут, можливо, в тій чи іншій мірі також можуть бути корисними для живих організмів.

### 9.3.4. p-елементи VI групи

До складу VIA групи входять  ${}_8O$ ,  ${}_{16}S$ ,  ${}_{34}Se$ ,  ${}_{52}Te$ ,  ${}_{84}Po$ . Будова зовнішніх електронних рівнів —  $ns^2 np^4$ . Для кисню —  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ ;  
 $2s \quad 2p$

для решти елементів:  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow \dots \dots \dots$ , де  $n$  — (номер періоду) = 3, 4, 5, 6.

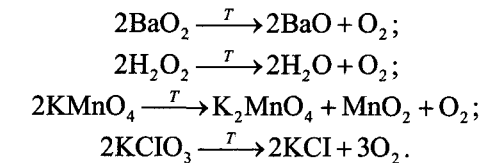
Кисень — найбільш розповсюджений елемент. У вільному стані  $O_2$  знаходиться у повітрі ( $\omega(O_2) = 23\%$ ). Крім  $O_2$  у верхніх шарах атмосфери є озон  $O_3$ . Максимальна концентрація  $O_3$  знаходиться на висоті  $\approx 25$  км. Цей озоновий шар утворюється із  $O_2$  під дією ультрафіолетового випромінювання Сонця. Озоновий шар затримує жорстке сонячне випромінювання, дія якого шкідлива для всіх організмів.

У природі зустрічається у великій кількості самородний сульфур. Він існує в кількох алотропних формах: за кімнатної температури стабільний жовтий ромбічний сульфур.

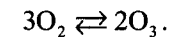
$Se$ ,  $Te$  зустрічаються як домішки у сульфідних рудах.

У промисловості кисень одержують ректифікацією рідкого повітря, електролізом води.

В лабораторії:

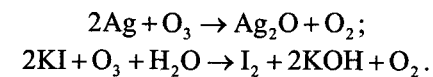


$O_3$  одержують в озонаторах із  $O_2$  дією тихого електричного розряду:



Сульфур у промисловості одержують із газів металургійних та коксових печей, із самородного сульфур; селен і телур — переробкою відходів електролітичної очистки кольорових металів.

Кисень має високу хімічну активність. Він безпосередньо взаємодіє з усіма простими речовинами, крім галогенів, благородних металів  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$  та благородних газів.  $O_3$  — дуже сильний окисник; в реакціях за його участю, як правило, утворюється  $O_2$ :

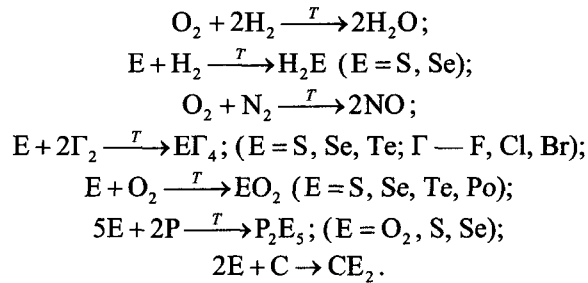


Кисень окиснюється тільки флуором, а  $S$ ,  $Se$ ,  $Te$ ,  $Po$ , на відміну від кисню, можуть і окиснюватися, і відновлюватися. Вони з легкістю окиснюються киснем та галогенами. В ряду  $S—Po$  здатність окиснюватися збільшується, а відновлюватися — зменшується.

Якщо кип'ятити S, Se, Te у розчинах лугів, то вони диспропорціують. З кислотами-неокисниками не реагують; при нагріванні реагують з кислотами — окисниками. Ро взаємодіє з кислотами як типовий метал.

S, Se, Te можуть розчинятися у розчинах своїх аніонів  $E^{2-}$ , утворюючи поліаніони  $E_n^{2-}$ .

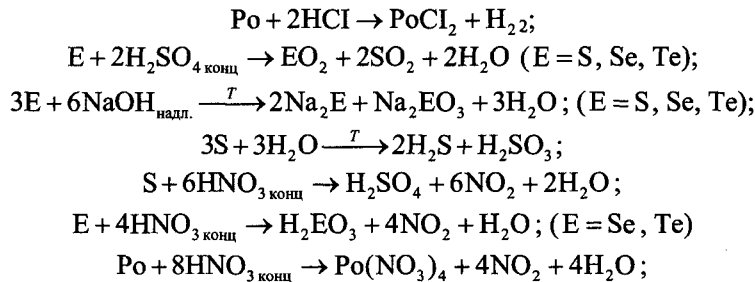
### Реакції з простими речовинами



З металами елементи VIA групи утворюють оксиди, сульфіді, селеніді, телуридиди. Більшість селенідів та телуридів є напівпровідниками.

Найбільш активні лужні метали (K, Rb, Cs) утворюють з киснем надпероксиди  $EO_2$ , а натрій — пероксид  $Na_2O_2$ .

### Реакції з найважливішими реагентами



Сполуки з киснем та їх властивості наводяться в хімії кожного елемента.

Кисень утворює чотири типи сполук: оксиди, що мають у своєму складі  $O^{2-}$ ; пероксиди:  $—O—O—$ ; надпероксиди — в їх структурі є іон  $O_2^-$  та озоніди, які містять  $O_3^-$ . Іони  $O_2^-$  та  $O_3^-$  можна вважати молекулами

$O_2$  та  $O_3$ , що приєднали по одному електрону. Надпероксиди та озоніди утворюють тільки найбільш активні лужні метали K, Rb, Cs.

За хімічними властивостями оксиди поділяють на солетворні та несолетворні. Солетворні, в свою чергу, — на основні, наприклад CaO, BaO, MgO (утворюють солі, взаємодіючи з кислотами); кислотні, наприклад  $CO_2$ ,  $SO_3$  (утворюють солі з основами) та амфотерні, наприклад  $Al_2O_3$ , ZnO. Амфотерні оксиди взаємодіють з утворенням солей і з кислотами, і з основами.

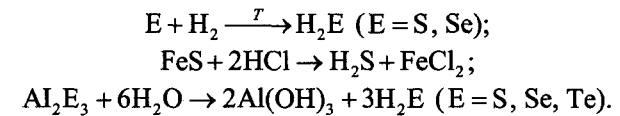
Несолетворні оксиди, наприклад CO,  $N_2O$ , NO, SiO — за звичайних умов солей не утворюють.

Існують солеподібні оксиди ( $Fe_3O_4$ , або  $Fe^{+2}Fe^{+3}(FeO_2)_2$ ,  $Pb_3O_4$ , або  $Pb_2^{+2}Pb^{+4}O_4$ ). Деякі оксиди d-елементів є нестехіометричними сполуками.

**Сполуки з воднем.** Сполуки з воднем  $H_2E$ , крім  $H_2O$  та  $H_2Po$  — отруйні гази. Температури плавлення, кипіння, густина води не підпорядковуються загальній закономірності зміни цих властивостей у ряду  $H_2S—H_2Po$ . Аномальні властивості води пояснюються малим розміром молекул води та утворенням водневих зв'язків між ними.

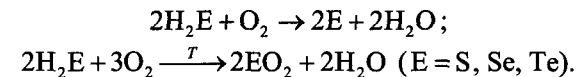
Відомі вищі водневі сполуки: для сульфуру — полісульфіди складу  $H_2S_n$  ( $n = 2—9$ , частіше 2), для кисню — пероксид водню  $H_2O_2$ .

$H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  одержують або прямим синтезом, або дією розбавлених кислот чи води на сполуки елементів з металами:

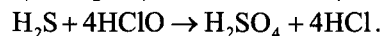
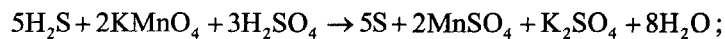


Водні розчини  $H_2E$  ( $E = S, Se, Te$ ) — слабкі двоосновні кислоти.  $H_2S$  і  $H_2Se$  утворюють кислі та середні солі,  $H_2Te$  — тільки середні.  $H_2O$  — дуже слабкий амфотерний електроліт.

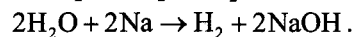
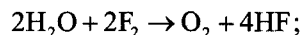
$H_2E$ , крім  $H_2O$ , — сильні відновники, з легкістю окиснюються киснем повітря за звичайної температури до простих речовин, а при спалюванні — до діоксидів. Відновна активність у ряду  $H_2S—H_2Se—H_2Te$  зростає.



При окисненні  $H_2S$  у розчині іншими окисниками утворюється або вільна сірка, або іон  $SO_4^{2-}$ :

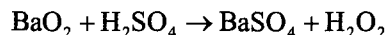


$\text{H}_2\text{O}$  може окиснюватися до  $\text{O}_2$  дією сильних окисників ( $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_3$  та ін.) і відновлюватися до  $\text{H}_2$  дією сильних відновників (активні метали тощо):

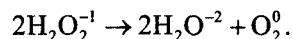


Молекули  $\text{H}_2\text{O}$  можуть входити до складу кристалогідратів та бути лігандами в аквакомплексах, наприклад:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

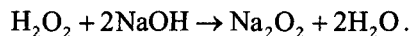
$\text{H}_2\text{O}$  одержують дією сірчаної кислоти на пероксиди металів:



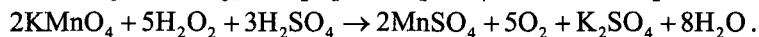
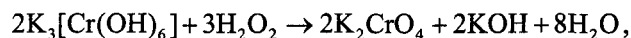
$\text{H}_2\text{O}_2$  — нестійка сполука, диспропорціює:



Розклад стає більш швидким при освітленні, нагріванні, у присутності каталізаторів ( $\text{MnO}_2$ , оксиди  $d$ -елементів, вугілля тощо). У водному розчині  $\text{H}_2\text{O}_2$  — дуже слабка кислота, утворює солі:



$\text{H}_2\text{O}_2$  проявляє властивості і окисника, і відновника:

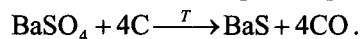
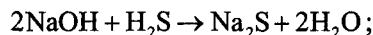


Молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$ , як і  $\text{H}_2\text{O}$ , можуть бути лігандами у складі комплексних сполук, наприклад  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{O}_2)]^{3+}$ .

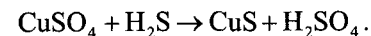
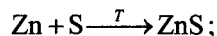
**Сполуки з металами.** Найбільше практичне значення мають сполуки оксигену та сульфурі.

Для сульфурі відомі сульфіді та полісульфіді.

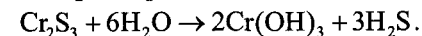
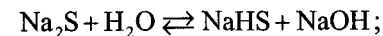
Розчинні сульфіді — сульфіді лужних, лужноземельних металів і амонію — одержують нейтралізацією основ сірководневою кислотою та відновленням сульфатів вугіллям:



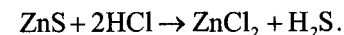
Нерозчинні сульфіді одержують синтезом із простих речовин (сульфіді меркурію та аргентуму — за кімнатних умов) або за реакцією обміну:



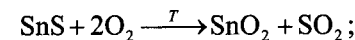
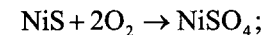
У водних розчинах сульфіді гідролізують, деякі, наприклад,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , — необоротно:



Більшість нерозчинних у воді сульфідів розчиняється у кислотах-неокисниках:

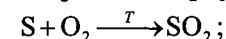
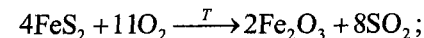


Всі сульфіді — відновники:

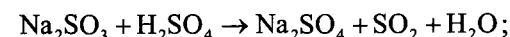


**Сполуки з оксигеном.** Ступеню окиснення +4 відповідають діоксиди  $\text{EO}_2$ , ступеню окиснення +6 — триоксиди  $\text{EO}_3$ . Оксид  $\text{Po}$  (VI) —  $\text{PoO}_3$  — нестійкий. Відомий нестійкий оксид сульфурі (II) —  $\text{SO}$ :  $2\text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}$ .

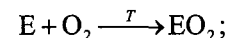
$\text{SO}_2$  у промисловості одержують випалюванням сірчистих руд або спалюванням сульфурі:



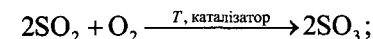
у лабораторії  $\text{SO}_2$  одержують дією сильних кислот на сульфіді:



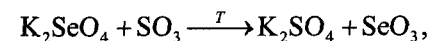
$\text{SeO}_2$  і  $\text{TeO}_2$  одержують синтезом з простих речовин:



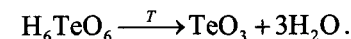
оксид  $\text{S}$  (VI) одержують каталітичним окисненням  $\text{SO}_2$ :



$\text{SeO}_3$  — кип'ятінням  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  з  $\text{SO}_3$ :

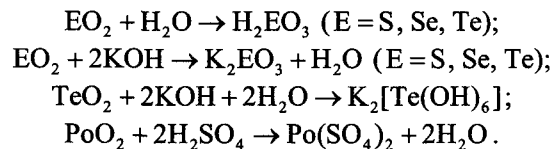


$\text{TeO}_3$  — зневодненням  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ :



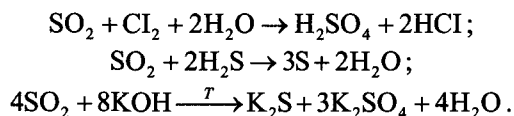
За хімічним характером  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{EO}_3$  — кислотні оксиди;  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{PoO}_2$  — амфотерні:



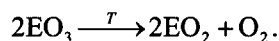


$\text{TeO}_2$ ,  $\text{PoO}_2$  погано розчиняються у воді.

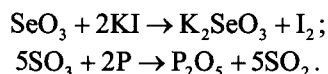
$\text{EO}_2$ , в залежності від умов, можуть окиснюватися, відновлюватися, диспропорціювати:



$\text{EO}_3$  при нагріванні розкладаються:

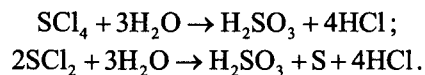


$\text{SeO}_3$  та  $\text{SO}_3$  — сильні окисники:



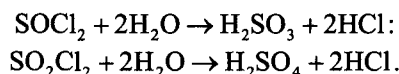
**Сполуки з галогенами.** Для сульфуру і селену найбільш характерні галогеніди типу  $\text{E}_2\text{G}_2$ , для телура —  $\text{TeG}_2$ .

Відомо багато сполук сульфуру з галогенами. Найбільше значення має  $\text{SF}_6$  — це інертний за звичайних умов газ. Інші галогеніди сульфуру під дією води гідролізують і диспропорціують:



Відомі оксогалогеніди сульфуру — хлористий тіоніл  $\text{SOCl}_2$  та хлористий сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

$\text{SOCl}_2$  та  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  — отруйні рідини, у воді повністю гідролізують:



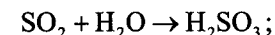
Галогеніди селену за хімічними властивостями подібні до галогенідів сульфуру.

Галогеніди телуру більш подібні до солей, ніж до галогенангідридів.

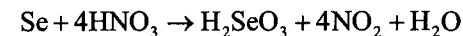
Галогеніди полонію — солі.

**Гідроксиди та їх похідні.** Оксидам  $\text{EO}_2$  і  $\text{EO}_3$  відповідають гідроксиди складу  $\text{H}_2\text{EO}_3$  і  $\text{H}_2\text{EO}_4$ , а  $\text{TeO}_3$  —  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .

$\text{H}_2\text{SO}_3$  одержують розчиненням  $\text{SO}_2$  у воді:

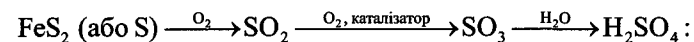


$\text{H}_2\text{SeO}_3$  і  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  — окисненням Se і Te концентрованою  $\text{HNO}_3$ :



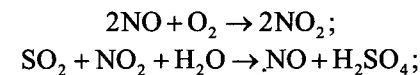
або розчиненням  $\text{SeO}_3$  та  $\text{TeO}_3$  у воді.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  одержують у промисловості окисненням  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  та подальшим розчиненням  $\text{SO}_3$ . Схема одержання:

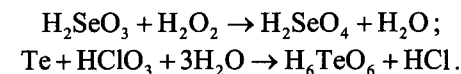


1) контактний спосіб: каталізатор — Pt або оксиди ванадію. Одержують кислоту будь-якої концентрації з незначним вмістом домішок.  $\text{SO}_3$  поглинають концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , утворюється олеум. Сірчану кислоту з  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\%$  одержують, змішуючи олеум з розбавленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

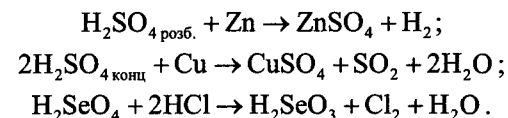
2) нітрозний спосіб: каталізатор — оксиди нітрогену. Кінцевий продукт містить 78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



$\text{H}_2\text{SeO}_4$  і  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — окисненням простих речовин або сполук E (IV) сильними окисниками:

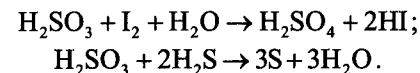


Водні розчини  $\text{H}_2\text{EO}_3$  (крім  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ),  $\text{H}_2\text{EO}_4$  і  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — кислоти. Телуриста кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  має амфотерні властивості.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  у розбавлених розчинах є сильними кислотами.  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{к}}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — сильні окисники:

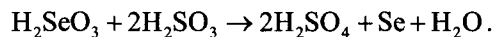


Суміш  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  і  $\text{HCl}$  розчиняє Au і Pt.

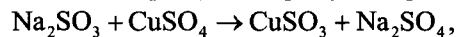
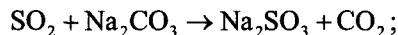
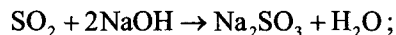
$\text{H}_2\text{SO}_3$  проявляє відновні властивості, але може бути відновлена дією сильних відновників:



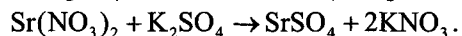
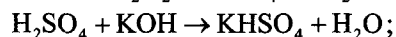
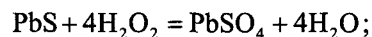
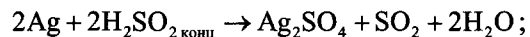
Для  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  і  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  окисні властивості більш характерні, ніж для  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :



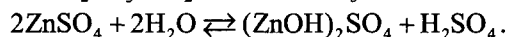
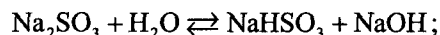
Серед похідних гідроксидів найбільше значення мають сульфіти та сульфати. Сульфіти утворюються при взаємодії  $\text{SO}_2$  з розчинами лугів або карбонатів у результаті реакцій обміну:



Сульфати утворюються як результат окиснення металів  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а також окисненням сульфідів, нейтралізацією основ сірчаною кислотою, у результаті реакцій обміну:



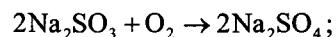
Розчинні у воді сульфіти та сульфати слабких основ гідролізують:



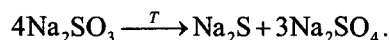
Сульфіти розкладаються під дією сильних кислот:



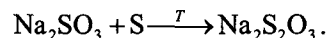
Водні розчини сульфитів мають відновні властивості:



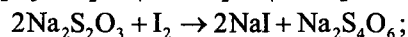
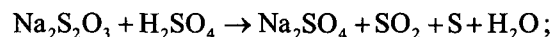
При нагріванні сульфіти диспропорціонують:



При нагріванні розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  з сульфуром утворюється тіосульфат натрію:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з легкістю розкладається кислотами, є сильним відновником:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  є сіллю тіосірчаної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Це сильна, але нестійка кислота.

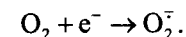
Іони  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  можуть бути лігандами у комплексних сполуках, наприклад  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

Оксиген належить до макроелементів. Він незамінний і належить до числа найважливіших елементів, які складають основу живих систем, тобто є органогеном. Оксиген входить до складу всіх життєво важливих органічних речовин — білків, жирів, вуглеводів. Без кисню неможливі чисельні надзвичайно важливі життєві процеси: наприклад, дихання, окиснення амінокислот, жирів, вуглеводів. Тільки небагато мікроорганізмів, що називаються анаеробними, можуть обійтися без кисню. У вищих тварин кисень потрапляє у кров, з'єднується з гемоглобіном, утворюючи оксигемоглобін-сполуку, що легко дисоціює. З потоком крові ця сполука потрапляє в капіляри різних органів. Тут кисень відщеплюється від гемоглобіну та через стінки капілярів дифундує в тканини. Зв'язок між гемоглобіном та киснем неміцний і здійснюється за рахунок донорно-акцепторної взаємодії з іоном  $\text{Fe}^{2+}$ .

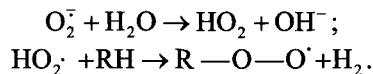
Завдяки донорно-акцепторній взаємодії з іонами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  кисень утворює комплекси  $\text{Hb}(\text{Fe}^{2+})\text{O}_2$ ,  $\text{He}(\text{Cu}^{2+})\text{O}_2$ , де  $\text{Hb}$  — гемоглобін,  $\text{He}$  — гемоціанін. Маючи дві неподілені пари електронів, кисень виступає в цих координаційних сполуках у ролі донору.

У стані спокою людина вдихає приблизно  $0,5 \text{ м}^3$  повітря за годину, але лише  $1/5$  кисню, що вдихається з повітрям, утримується в організмі. Однак надлишок кисню ( $4/5$ ) необхідний для створення високої його концентрації в крові, яка забезпечує достатню швидкість дифузії кисню через стінки капілярів. Таким чином, за добу людина фактично вживає близько  $0,1 \text{ м}^3$  кисню. В тканинах кисень використовується для окиснення різних речовин. Ці реакції в решті решт призводять до утворення основних продуктів метаболізму: оксиду карбону (IV), води та створення запасу енергії ( $\Delta G = -2888 \text{ кДж/моль}$ ).

Фагоцитарні (захисні) функції організму також пов'язані з наявністю кисню. Зменшення вмісту кисню в організмі знижує його захисні властивості. В фагоцитах (клітинах, що здатні захоплювати та перетравлювати сторонні тіла)  $\text{O}_2$  відновлюється до супероксид-аніон-радикалу  $\text{O}_2^-$ :



$\text{O}_2^-$  ініціює радикально-ланцюгові процеси окиснення сторонніх органічних речовин  $\text{RH}$ , захоплених фагоцитами:



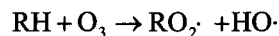
При нестачі кисню ці процеси уповільнюються, в результаті чого знижується опір організму інфекціям.

Саме такі перетворення мають місце при променевому ураженні, коли вибитий  $\gamma$ -квантом із молекули води електрон захоплюється молекулою кисню плазми крові. Це явище *кисневого ефекту* при радіолізі біосередовищ значно посилює дію опромінювання.

Кисень застосовують для вдихання при хворобливих станах, що супроводжуються кисневою недостатністю (гіпоксією), захворюваннями дихальних шляхів, серцево-судинної системи, отруєннях оксидом карбону (II) CO, синильною кислотою HCN.

Озон  $\text{O}_3$  — алотропна модифікація кисню. Невеликий домішок його в повітрі створює відчуття приємної свіжості та благодійно впливає на стан людини, особливо легеневих хворих. При застосуванні кисню  $\text{O}_2$  та озону  $\text{O}_3$  слід враховувати їх токсичність, що обумовлена інтенсифікацією процесів окиснення в організмі.

Окиснювальна дія озону на органічні речовини пов'язана з утворенням радикалів:



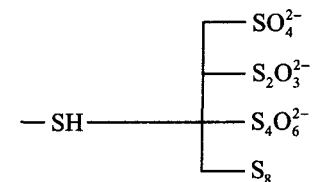
Радикали  $\text{RO}_2 \cdot$  та  $\text{HO} \cdot$  ініціюють радикально-ланцюгові реакції з біоорганічними молекулами — ліпідами, білками, ДНК. Такі реакції спричиняють пошкодження та загибель клітин. Власне озон вбиває мікроорганізми, які містяться в повітрі та воді. На цьому засноване застосування озону для стерилізації питної води та води плавальних басейнів.

Найбільш поширений на Землі оксид — оксид гідрогену, вода. За 70 років життя людина випиває близько 25000 кг води. Завдяки своїй структурі вода має унікальні властивості. В живому організмі вона є розчинником органічних та неорганічних сполук, бере участь в процесах іонізації молекул розчинених речовин. Вода є не лише середовищем, в якому відбуваються біохімічні реакції, але й сама інтенсивно бере участь в гідролітичних процесах.

Сульфур — макроелемент. Як і кисень, він життєво необхідний. Добова потреба дорослої людини в сульфурі  $\approx 4$ —5 г. Сульфур входить до складу багатьох біомолекул: білків, амінокислот (цистеїну, цистину, метіоніну тощо), гормонів (інсуліну), вітамінів ( $\text{B}_1$ ). Багато сульфур міститься у волоссі, кістках, нервовій тканині.

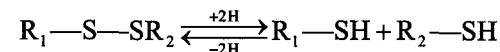
Для сульфу характерне утворення стійких гомоланцюгів. Утворення гомоланцюгів атомами сульфу характерне й для його сполук, які відіграють суттєву роль у процесах життєдіяльності. Так, в молекулах амінокислот — цистину є дисульфідний місток  $-\text{S}-\text{S}-$ . Ця амінокислота відіграє важливу роль у синтезі білків та пептидів.

Характерним для сульфу є утворення сульфідної (сульфгідрильної, тіолової) групи  $-\text{SH}$ , що присутня в амінокислоті — цистеїні, білках, ферментах. В живих організмах сульфур, який входить до складу амінокислот, окиснюється:

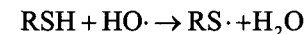


Сірчана кислота, що утворюється в організмі, бере участь у детоксикації отруйних сполук — фенолу, крезолу, індолу, які виробляються в кишечнику мікробами із амінокислот. Сірчана кислота зв'язує також багато чужорідних для організму сполук (*ксенобіотиків*) — лікарських препаратів.

При окисненні тіолових груп можливе утворення дисульфідних зв'язків та, навпаки, при відновленні зв'язків  $-\text{S}-\text{S}-$  утворюються HS — групи, тобто ці переходи оборотні:



До деякої міри цей оборотний перехід захищає організм від радіаційних уражень. Під впливом іонізуючого опромінення внаслідок радіолізу води в організмі утворюються вільні радикали, в тому числі й дуже активні  $\text{H} \cdot$  та  $\text{HO} \cdot$ , які ініціюють процеси окиснення. Сульфідні групи вступають в реакції з цими вільними радикалами:



Радикали  $\text{RS} \cdot$ , що утворюються, малоактивні. Тим самим попереджується дія активних радикалів на нуклеїнові кислоти та інші біомолекули.

Низка білків, що містять цистеїн і важливий кофермент А, до складу якого входить  $\beta$ -аміноетанол, мають сульфідні (тіолові) групи —  $\text{SH}$  і ведуть себе як біоорганічні похідні сірководню. Деякі фотосинтезуючі бактерії, наприклад, зелені сірчані бактерії, як джерело донора гідрогену використовують сірководень:



Ці бактерії виділяють сульфур — продукт окиснення  $\text{H}_2\text{S}$ . Сірководень — дуже токсична речовина, тому що є інгібітором ферменту цитохромоксидази, який переносить електрони по дихальному ланцюгу.  $\text{H}_2\text{S}$  блокує перенесення електронів з цитохромоксидази на кисень.

Оксиди сульфуру (IV, VI) також належать до токсичних речовин. На вищих тварин оксид  $\text{SO}_2$  діє, перш за все, як подразник слизової оболонки дихальних шляхів. Цей газ є токсичним і для рослин. У промислових районах, де спалюється багато вугілля, яке містить велику кількість сполук сульфуру, в атмосферу виділяється  $\text{SO}_2$ . Розчиняючись у волозі, яка є на листях рослин,  $\text{SO}_2$  утворює розчин сірчистої кислоти, яка, в свою чергу, окиснюється до сірчаної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Атмосферна волога з розчиненими  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  випадає у вигляді **кислотних дощів**, що призводять до загибелі рослин.

Селен належить до мікроелементів. Нестача селену спричиняє зменшення концентрації ферменту глутатіонпероксидази що, в свою чергу, призводить до окиснення ліпідів та сірковмісних амінокислот. В активному центрі глутатіонпероксидази міститься залишок амінокислоти — селеноцистеїну. Цей фермент разом з трипептидом-глутатіоном захищає клітини від руйнівної дії органічних пероксидів  $\text{ROOH}$  і пероксиду гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Є відомості про те, що компенсація нестачі селену в організмі шляхом додавання в раціон пацюків селеніту натрію  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  запобігала некрозові тканин.

Добре відома також здатність селену захищати організм від отруєння ртуттю  $\text{Hg}$  та кадмієм  $\text{Cd}$ . Виявилось, що селен сприяє зв'язуванню цих токсичних металів з іншими активними центрами, а саме з тими, на які їх токсична дія не впливає. Цікавим є факт взаємозв'язку між високим вмістом селену в раціоні й низькою смертністю від раку.

У великих дозах селен токсичний. Розклад сполук селену в організмі тварин призводить до виділення високотоксичного диметилселену  $\text{CH}_3\text{—Se—CH}_3$ , що має часниковий запах.

Токсична дія селенітів  $\text{Me}^{2+}\text{SeO}_3$  та селенатів  $\text{Me}^{2+}\text{SeO}_4$  на сільськогосподарських тварин давно відома. Пов'язані з селеном захворювання худоби спостерігалися в місцях, де в ґрунті в підвищених кількостях присутні ці солі. В живих організмах селенати та сульфати — антагоністи. Так, введення сульфатів призводить до виведення з організму надлишку селеновмісних сполук.

Телур виявлений в живих організмах. Норма його вмісту в органах та тканинах не визначена. Залишається не з'ясованим і питання про те, чи віді-

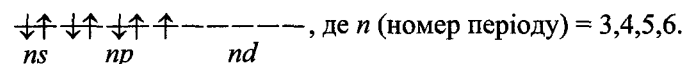
грає він якусь біологічну роль в живих організмах. Відомо лише, що введення в організм надлишку телуру призводить до інгібування ферментів, що посягаються, як і у випадку селену, заміщенням сульфуру в тілових групах.

Дані про вплив полонію на живі організми відсутні.

Отже, елементи VIA групи утворюють в біомолекулах зв'язки з різними елементами, в тому числі й один з одним. Для оксигену характерні зв'язки  $\text{O—H}$ ,  $\text{O—C}$ ,  $\text{O—Me}$ ,  $\text{O—P}$ ,  $\text{O—O}$ ; для сульфуру —  $\text{S—H}$ ,  $\text{S—C}$ ,  $\text{S—Me}$ ,  $\text{S—S}$ ,  $\text{S—O}$ ,  $\text{S—Se}$ ; для селену —  $\text{Se—H}$ ,  $\text{Se—Me}$ ,  $\text{Se—C}$ ,  $\text{Se—Se}$ ,  $\text{Se—O}$ . Оксиген сильно відрізняється за фізико-хімічними характеристиками від сульфуру та селену. В той же час схожість фізико-хімічних характеристик: радіусів іонів  $\text{E}^{2-}$ , координаційних чисел (3, 4), — обумовлює взаємозаміщення сульфуру та селену в сполуках. Так, селен може заміщувати сульфур в активних центрах ферментів. Заміна сульфідної групи —  $\text{SH}$  на селенідну —  $\text{SeH}$  змінює перебіг біохімічних процесів в організмі. Селен може виступати як синергіст, так і як антагоніст сульфуру. Слід підкреслити, що оксиген та сульфур — життєво необхідні макроелементи, селен — фізіологічно активний, а біологічна дія телуру та полонію вивчена недостатньо.

### 9.3.5. p-елементи VII групи

До складу групи входять  ${}^9\text{F}$ ,  ${}^{17}\text{Cl}$ ,  ${}^{35}\text{Br}$ ,  ${}^{53}\text{I}$ ,  ${}^{85}\text{At}$ . Будова зовнішніх електронних рівнів атомів:  $\text{F}$ :  $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow$ ; для решти:



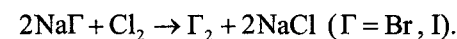
В основі майже всіх способів одержання вільних галогенів лежить окиснення їх негативно заряджених іонів різними окисниками або дією електричного струму.

У промисловості галогени одержують:

$\text{F}_2$  — електролізом розплаву  $\text{KF}\cdot\text{HF}$ ;

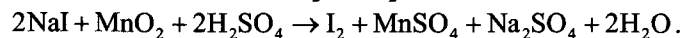
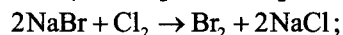
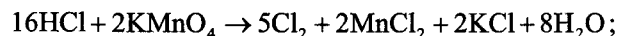
$\text{Cl}_2$  — електролізом водних розчинів хлоридів лужних металів;

$\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  — окисненням бромідів та йодидів природної води хлором:



Лабораторні способи одержання галогенів:

$\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  — окиснення сильними окисниками концентрованої соляної кислоти, бромідів, йодидів:



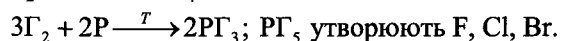
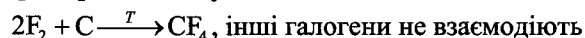
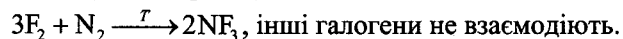
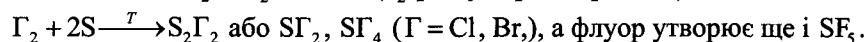
Хімічна активність простих речовин галогенів дуже велика. Вони проявляють властивості сильних окисників, енергійно реагують з металами, більшістю неметалів, окиснюють складні речовини. Окисна здатність зменшується у ряду  $\text{F}_2$ — $\text{At}_2$ .

$\text{F}_2$  — один з найсильніших окисників. З більшістю простих речовин активно реагує за звичайних умов, окиснює інертні гази (Kr, Xe, Rn) і такі стійкі сполуки як  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ . На відміну від інших галогенів реагує з нітрогеном та карбоном.

$\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{At}_2$  окиснюються дією сильних окисників,  $\text{Cl}_2$  — тільки флуором.

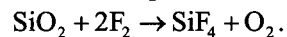
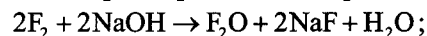
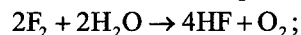
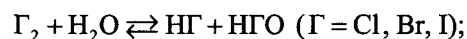
Для  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  характерні реакції диспропорціонування. Здатність диспропорціювати в ряду  $\text{Cl}_2$ — $\text{I}_2$  зменшується.

#### Реакції з простими речовинами

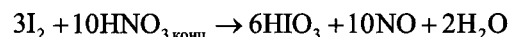


З металами при нагріванні утворюють солі  $\text{Me}^+\text{Г}$ ,  $\text{Me}^{+2}\text{Г}_2$  тощо.

#### Реакції з найважливішими реагентами

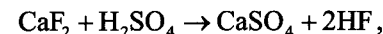


З соляною, сірчаною та розбавленою азотною кислотами галогени не реагують. З концентрованою азотною кислотою реагує лише  $\text{I}_2$ :

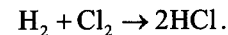


**Гідриди.** Сполуки галогенів з водородом, HG (крім HF), — гази, добре розчинні у воді. HF — рідина, з водою змішується необмежено. Температури кипіння та плавлення у ряду HCl — HI підвищуються. Аномальна поведінка HF пояснюється асоціацією молекул  $(\text{HF})_n$  за рахунок водневих зв'язків.

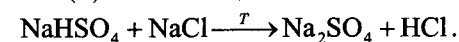
HF одержують дією на плавиковий шпат концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



HCl — синтезом із простих речовин:



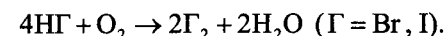
У лабораторії HCl одержують дією концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на кухонну сіль:



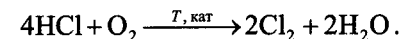
HBr та HI одержують гідролізом броміду та йодиду фосфору:



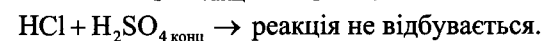
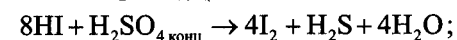
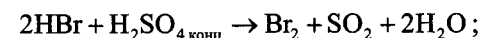
HГ — відновники за рахунок  $\text{Г}^-$ . Сила відновників у ряду HCl—HI збільшується. HBr та HI окиснюються киснем повітря:



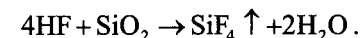
HCl окиснюється киснем тільки при нагріванні у присутності каталізатора:



HBr та HI відновлюють концентровану  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



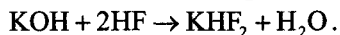
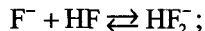
Фтороводень руйнує кварц та скло:



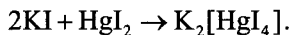
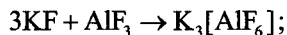
Розчин фтороводню (плавикову кислоту) зберігають у поліетиленовому посуді.

Водні розчини HG — кислоти.

HF — кислота середньої сили. У розбавлених розчинах HF існує рівновага:

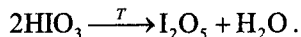
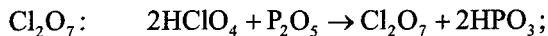
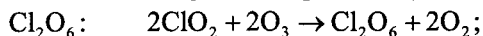
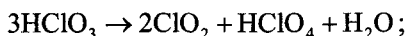
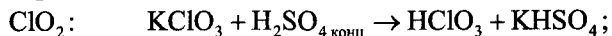


$\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  — сильні кислоти, утворюють солі, галогеніди. Галогеніди лужних та лужноземельних металів реагують з галогенідами інших елементів з утворенням комплексних сполук:

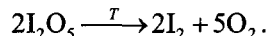


**Сполуки з киснем.** За звичайних умов стійкі такі сполуки галогенів з киснем:  $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ .  $\text{F}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}_2\text{O}$  — гази;  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  — рідини;  $\text{I}_2\text{O}_5$  — тверда речовина.

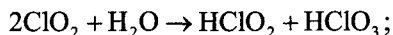
Сполуки галогенів з киснем, крім  $\text{I}_2\text{O}_5$ , термодинамічно нестійкі. Через нестійкість їх не можна одержати безпосередньо взаємодією простих речовин. Оксиди галогенів одержують непрямим шляхом:



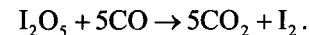
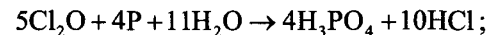
Оксиди галогенів вибухають при нагріванні, а  $\text{Cl}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  розкладаються за звичайних умов:



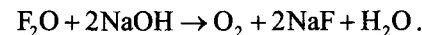
Всі сполуки галогенів з киснем, за винятком  $\text{F}_2\text{O}$ , — кислотні оксиди.  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$  при взаємодії з водою утворюють відповідні кислоти.  $\text{ClO}_2$  і  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  при взаємодії з водою диспропорціують і утворюють дві кислоти. Аналогічно відбувається і взаємодія з лугами:



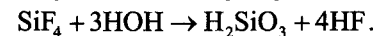
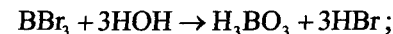
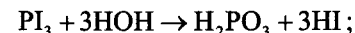
Оксигенні сполуки галогенів — сильні окисники:



Сильні окисні властивості  $\text{F}_2\text{O}$  обумовлені присутністю атома  $\text{O}^{+2}$ :

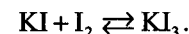


**Бінарні сполуки з іншими елементами.** Галогени з менш електро-негативними елементами утворюють галогеніди. Зв'язок  $\text{E}-\text{G}$  в ряду фторид — хлорид — бромід — йодид послаблюється, зменшується стійкість сполук. Галогеніди можуть бути іонними та ковалентними сполуками. Ковалентні галогеніди — галогенангідриди — гідролізують:



Відомі міжгалогенні сполуки, наприклад  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_7$ . Їх одержують синтезом із простих речовин. Всі вони — окисники.

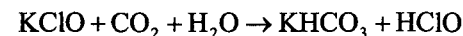
Існують міжгалогенні та полігалогенні іони, наприклад  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{I}_3^-$ . Завдяки утворенню у розчині полійодидів  $\text{I}_2$  добре розчиняється у розчині  $\text{KI}$ :



**Оксигеновмісні кислоти галогенів та їх похідні.** Формули відомих оксигеновмісних кислот галогенів наведені у таблиці 9.3.

Всі кислоти добре розчиняються у воді.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  відомі у вільному стані, решта існує лише у розбавлених водних розчинах.

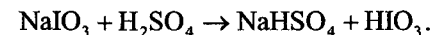
$\text{HClO}$  і  $\text{HBrO}$  одержують дією кислот на гіпохлорити та гіпоброміти:



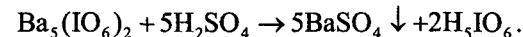
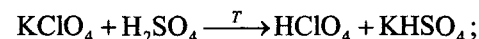
$\text{HGO}_3$  ( $\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) одержують окисненням галогенів сильними окисниками:



або дією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на хлорати, бромати, йодати:



$\text{HClO}_4$  та  $\text{H}_5\text{IO}_6$  — дією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на солі цих кислот:



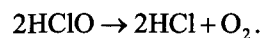
$\text{HIO}$  — слабкий амфотерний електроліт з переважно основними властивостями;  $\text{H}_5\text{IO}_6$  — п'ятиосновна кислота, що утворює середні та кислі солі.

Таблиця 9.3

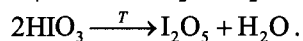
## Деякі властивості оксигеновмісних кислот галогенів

Ступінь окиснення галогенів	Формула кислоти	Назва кислоти	Кислотно-основні властивості	Назва солей
+1	HClO	Гіпохлоритна (хлорнуватиста)	Слабка кислота	Гіпохлорити
	HBrO	Гіпобромітна (бромнуватиста)	Слабка кислота	Гіпоброміти
	HOI	Гіпойодитна (йоднуватиста)	Амфотерні властивості	Гіпойодити
+3	HClO <sub>2</sub>	Хлоритна (хлориста)	Кислота середньої сили	Хлорити
+5	HClO <sub>3</sub>	Хлоратна (хлорнувата)	Сильна кислота	Хлорати
	HBrO <sub>3</sub>	Броматна (бромнувата)	Сильна кислота	Бромати
	HO <sub>3</sub>	Йодатна (йоднувата)	Кислота середньої сили	Йодати
+7	HClO <sub>4</sub>	Перхлоратна (хлорна)	Сильна кислота	Перхлорати
	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	Перйодатна (йодна)	Слабка кислота	Перйодати

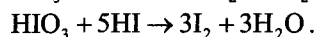
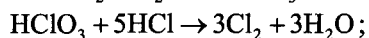
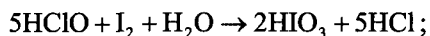
Оксигеновмісні кислоти галогенів нестійкі. HClO розкладається дією світла:



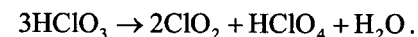
HClO<sub>4</sub>, HO<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> — при нагріванні:



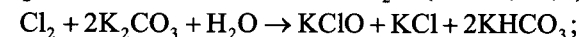
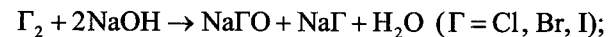
Оксигеновмісні кислоти — сильні окисники. Їх окисна здатність зростає зі зниженням ступеню окиснення та атомного номеру галогену:



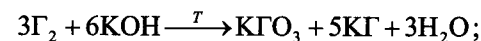
Для HGO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub> характерне диспропорціонування:



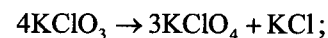
Соли оксигеновмісних кислот MeGO одержують взаємодією галогенів з холодними розчинами лугів, соди, поташу:



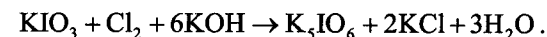
солі MeGO<sub>3</sub> одержують дією галогенів на гарячі розчини лугів:



MeClO<sub>4</sub> — помірним нагріванням відповідних хлоратів:



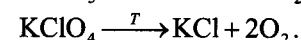
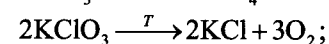
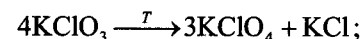
Me<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> — окисненням йодатів хлором:



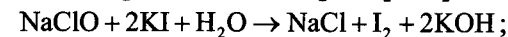
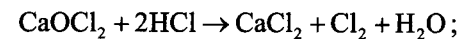
Соли оксигеновмісних кислот галогенів більш стійкі, ніж відповідні кислоти. Їх стійкість зростає зі збільшенням ступеню окиснення галогенів. Так, гіпохлорити та хлорити нестійкі, диспропорціують у розчинах за звичайних умов:



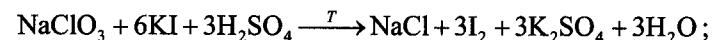
Хлорати та перхлорати розкладаються при нагріванні:



Окисні властивості солей збільшуються зі зменшенням ступеню окиснення галогенів. Солі HGO — сильні окисники у будь-якому середовищі:



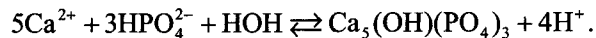
MeGO<sub>3</sub> — сильні окисники тільки у кислому середовищі та при нагріванні:



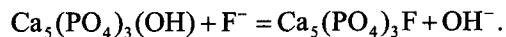
MeClO<sub>4</sub> у розчинах не проявляють окисних властивостей.

За вмістом в організмі людини хлор (0,15%) відноситься до макроелементів, а решта галогенів є мікроелементами (вміст  $\approx 10^{-5}\%$ ). Галогени у вигляді різноманітних сполук входять до складу тканин людини та тварин.

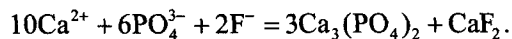
Маса фтору в організмі людини складає близько 7 мг ( $\approx 10^{-5}\%$ ). Нестача фтору в організмі спричиняє карієс зубів. Мінеральну основу зубних тканин — дентину — складають гідроксилапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , хлорапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  і фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Утворення гідроксилапатиту (гідроксофосфату кальцію) можна виразити схемою:



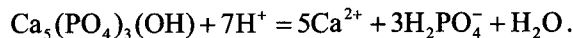
Фторид-іон легко заміщує гідроксид-іон у гідроксилапатиті, утворюючи захисний емалевий шар більш твердого фторапатиту:



Крім того, фторид-іони сприяють осадженню фосфату кальцію, прискорюючи процес ремінералізації (утворення кристалів):



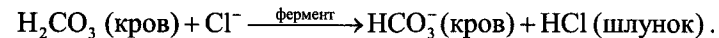
Карієс розпочинається з утворення на поверхні зуба пошкодженої ділянки емалі у вигляді плями. Під дією кислот, що виробляються бактеріями, відбувається розчинення гідроксилапатитного компоненту емалі:



Збагачення питної води фтором, тобто фторування води, з метою доведення вмісту фтору до норми (1 мг/л), призводить до значного зниження захворювання населення карієсом зубів, але надлишок фтору шкідливий. При підвищенні вмісту фтору у питній воді зубна емаль стає крихкою, руйнується. Захворювання, що виникає в цьому випадку, називається **флюорозом** (фторозом). У багатьох біохімічних процесах флуор виступає інгібітором, блокуючи активні центри ферментів, що містять  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та іони інших металів.

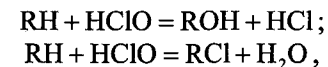
В організмі людини міститься близько 100 г хлору (мас. частка 0,15%). Газоподібний  $\text{Cl}_2$ , що є сильним окисником, — отруйна речовина, яка викликає подразнення слизових оболонок ока, носа, гортані, тяжке ураження легенів. Гранично допустима концентрація газоподібного хлору в повітрі 0,001 мг/л. Щодо біологічної ролі хлорид-іонів, то вони активують деякі ферменти, створюють сприятливе середовище для дії протеолітичних ферментів шлункового соку, беруть участь у підтримці осмотичної рівноваги.

$\text{Cl}^-$  присутній в організмі в макро кількостях. Соляна (хлоридна) кислота є необхідним компонентом шлункового соку; її масова частка складає близько 0,3%. Для утворення соляної кислоти в шлунку необхідний  $\text{NaCl}$  (кухонна сіль). Соляна кислота утворюється за схемою:



Соляна кислота шлункового соку разом із пепсином необхідна для переведення неактивного ферменту пепсиногену в активну форму — пепсин. Пепсин забезпечує травлення білків шляхом гідролітичного розщеплення пептидних зв'язків.

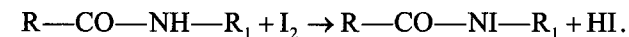
Гіпохлоритна (хлорнуватиста) кислота — сильний окисник, її вмістом пояснюється бактерицидна та відбілююча дія хлорної води. Атомарний оксиген, що виділяється при розкладанні  $\text{HClO}$ , знебарвлює барвники і вбиває мікроби. Гіпохлоритна кислота реагує з органічними сполуками  $\text{RH}$ :



тобто як окисник і як хлоруюча речовина  $\text{HClO}$  руйнує (денатурує) білки, з яких складаються мікроорганізми.

Маса бромю в організмі людини становить близько 7 мг ( $\approx 10^{-5}\%$ ). Є дані, що сполуки бромю пригнічують функцію щитовидної залози та посилюють активність кори наднирників. До дії іонів  $\text{Br}^-$  найбільш чутливою є центральна нервова система. При введенні в організм бромід-іони сприяють відновленню порушеної рівноваги між процесами збудження та гальмування. Вони легко всмоктуються в шлунково-кишковому тракті. Токсичність їх невисока, однак внаслідок повільного виведення з організму (30—60 діб) вони можуть накопичуватися, що спричиняє розвиток хронічного отруєння, яке називається **“бромізмом”**.

Йод належить до числа незамінних біогенних елементів, і його сполуки відіграють важливу роль у процесі обміну речовин. Йод впливає на синтез деяких білків, жирів, гормонів щитовидної залози — трийодтироніну та тироксину. Йод, так само, як і хлор, замінює гідрогенні атоми біля атомів нітрогену в молекулах білків мікроорганізмів, що призводить до їх загибелі:



В організмі людини міститься близько 25 мг ( $4 \cdot 10^{-5}\%$ ) йоду. Більше половини його припадає на щитовидну залозу, що секретує гормони тироксин і трийодтиронін. Знижена активність щитовидної залози (**гипотиреоз**) може бути зумовлена зменшенням її здатності накопичувати йодид-іони, а також з недостатнім вмістом йоду в харчових продуктах (**ендемичний зоб**).

Аналіз біохімічних властивостей галогенів показує, що бром та хлор зазвичай знаходяться в організмі у вигляді гідратованих іонів  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , а флуор та йод — у зв'язаному стані: йод утворює сполуки зі зв'язком



C—I, а флуор зв'язується з металами (Ca, Mg, Fe). За фізико-хімічними характеристиками та схильністю до координації з біогенними елементами флуор істотно відрізняється від інших галогенів: він майже не бере участі в заміщенні іонів хлориду, бромиду та йодиду. Cl, Br, I близькі за властивостями, та заміщують один одного в організмі, виявляючи при цьому як синергізм, так і антагонізм.

Отже, більшість елементів *p*-блоку є неметалами. Всі вони можуть входити до складу органічних молекул і брати участь у створенні живих тканин. Шість елементів (C, N, O, P, S, Cl) знаходяться в організмі у великих кількостях, п'ять (F, Si, As, Se, I) — життєво важливі для людини, бор — суттєво необхідний для вищих рослин. Значення бромю для людини не до кінця з'ясоване. Метали цього блоку елементів не належать до життєво важливих. У медицині застосовують сполуки бісмуту. Разом з тим більшість металів *p*-блоку проявляють надмірну токсичність. Найбільш небезпечні для людини широко поширені у промисловості сполуки плюмбуму, що порушують нормальний синтез порфірину, необхідного для подальшого синтезу гемоглобіну та інших гемопротеїнів.

#### 9.4. Загальна характеристика *d*-елементів

До *d*-блоку належать 32 елементи періодичної системи, вони входять у 4—7-й великі періоди. *d*-елементи називають ще перехідними. Ця назва пояснюється їх перехідним положенням між *s*-елементами, що починають кожний період, та *p*-елементами, що його завершують. У відповідності до ємності *d*-орбіталей в кожному великому періоді є 10 перехідних елементів.

В атомів ІІВ групи з'являється перший електрон на *d*-орбіталі. У наступних В групах відбувається заповнення *d*-підрівня до 10 електронів. Будова валентних електронних оболонок атомів *d*-блоку описується загальною формулою  $(n-1)d^a ns^b$ , де  $a=1\div 10$ ,  $b=1\div 2$ . Хімічний зв'язок у сполуках перехідних елементів здійснюється електронами цих орбіталей. Всі перехідні елементи — метали.

У періодах із зростанням заряду ядра збільшення радіусу атомів відбувається досить повільно, непропорційно до числа електронів, що заповнюють оболонку атомів. Така “непропорційна” зміна радіусів пояснюється лантаноїдним стисканням, а також проникненням *ns*-електронів під *d*-електронний шар (діє принцип найменшої енергії). Атомні радіуси перехідних елементів значно менші за радіуси *s*- і *p*-металів того ж періоду.

Особливості хімічних властивостей *d*-елементів дозволяють розглядати їх як єдину групу. До цих особливостей належать:

1) всі *d*-елементи відрізняються від *s*-елементів меншою відновною властивістю та більшою хімічною інертністю;

2) для більшості *d*-елементів характерне проявлення двох або більше ступенів окиснення, майже однакових за термодинамічною стійкістю в звичайних умовах, тобто характерна велика різноманітність окисно-відновних реакцій;

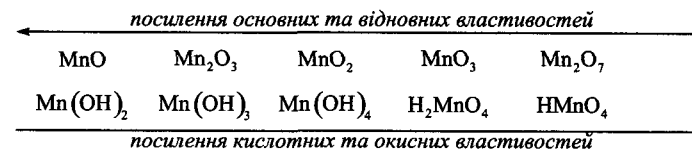
3) сполуки багатьох *d*-елементів у вищих ступенях окиснення виявляють кислотні властивості, а в низьких — слабкоосновні;

4) найхарактернішою особливістю *d*-металів є здатність утворювати різні комплексні сполуки, чимало з яких стійкі у водних розчинах.

Зі збільшенням порядкового номеру елемента стійкість вищого ступеню окиснення в періоді зменшується, а в групі зростає. Зменшення стійкості вищого ступеню окиснення в періоді зумовлене ефектом *d*-стискання. Збільшення стійкості вищих ступенів окиснення в підгрупах зумовлене більш ефективним екрануванням валентних *ns та  $(n-1)$  *d*-електронів від дії позитивного заряду ядра.*

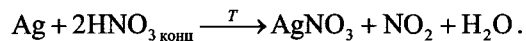
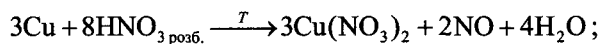
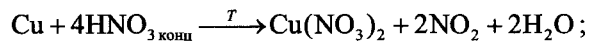
У групах В (згори донизу) зменшуються металічні та відновні властивості елементів. У розчинах *d*-елементи з вищим ступенем окиснення представлені аніонами, зазвичай оксигеновмісними. При цьому сполуки з вищим ступенем окиснення проявляють кислотні та окисні властивості. Нижчий ступінь окиснення обумовлює основні властивості, йому відповідає катіонна форма *d*-елементів. Амфотерні властивості характерні для сполук із проміжними ступенями окиснення.

Тенденція в зміні кислотно-основних та окисно-відновних властивостей сполук *3d*-металів з різними ступенями окиснення наочно простежується на прикладі сполук мангану:



У вищих ступенях окиснення перехідні метали втрачають всі валентні *s*- та *d*-електрони, а відтак — і специфічні властивості *d*-металів. Їх сполуки стають за хімічними властивостями схожими на аналогічні сполуки *p*-елементів тих же груп. Їм відповідають аналогічні емпіричні формули оксидів, кислот та солей. Спостерігаються однакові зміни кислотно-основних та окисних властивостей.

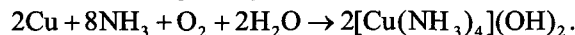
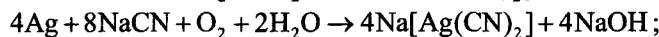
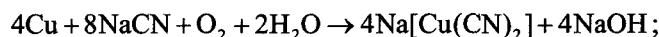




Найкращим розчинником для золота є насичений хлором розчин  $\text{HCl}$  та “царська горілка” ( $\text{HNO}_{3\text{ конц}} + 3\text{HCl}_{\text{конц}}$ ):



По відношенню до лугів за відсутності окисників  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  стійкі. Для них характерні реакції комплексоутворення:



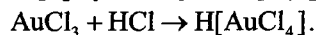
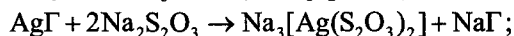
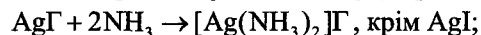
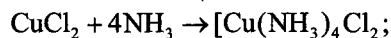
$\text{Cu}$  та  $\text{Ag}$  проявляють високу каталітичну активність.

**Бінарні сполуки.** В бінарних сполуках елементи 1В групи проявляють ступені окиснення +1, +2, +3. Сполуки вищих ступенів окиснення забарвлені.

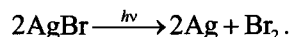
**Галогеніди.** Відомі такі галогеніди елементів 1В групи:



Більшість галогенідів схильна до комплексоутворення з галогеноводневими кислотами, галогенідами, а деякі галогеніди  $\text{E}(\text{I})$  — також і з іонами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  та  $\text{CN}^-$ :



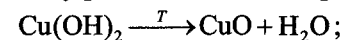
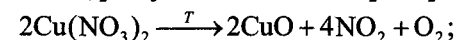
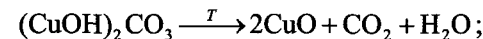
Галогеніди  $\text{Ag}(\text{I})$  чутливі до дії світла:



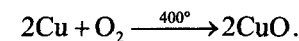
**Оксиди.** Елементи 1В групи утворюють такі оксиди:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Всі оксиди тверді, забарвлені сполуки, практично нерозчинні у воді. Оксиди  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  та  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  — нестійкі.

$\text{CuO}$  одержують:

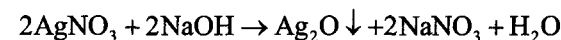
– термічним розкладом основного карбонату, нітрату чи гідроксиду  $\text{Cu}(\text{II})$ :



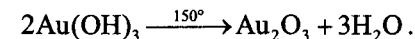
– окисненням купрум(II) при нагріванні:



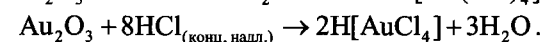
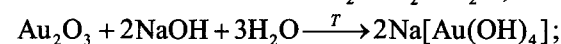
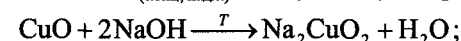
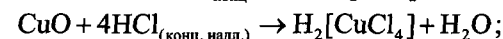
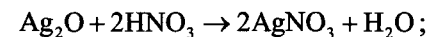
$\text{Ag}_2\text{O}$  — за реакцією:



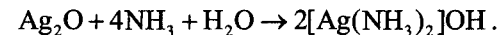
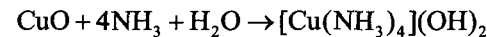
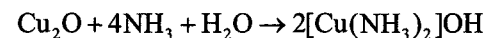
$\text{Au}_2\text{O}_3$  — за реакцією:



$\text{Ag}_2\text{O}$  — основний оксид; оксиди купрум(II) та золота проявляють амфотерні властивості:  $\text{Cu}_2\text{O}$  і  $\text{CuO}$  мають сильно виражені основні властивості, а  $\text{Au}_2\text{O}_3$  — переважно кислотні. При взаємодії з лугами вони утворюють купрати та гідроксоаурати, з надлишком галогеноводневих кислот — галогенідні комплекси:

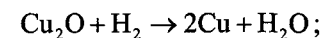


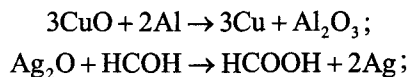
Оксиди  $\text{E}(\text{I})$  і  $\text{CuO}$  легко розчиняються у водному розчині  $\text{NH}_3$ :



$\text{CuO}$  — розчиняється у склі, емалях, надаючи їм зелено-синього забарвлення.

$\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  — проявляють властивості окисників:



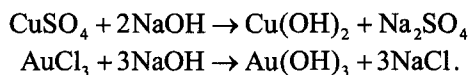


Внаслідок відновлення аміачних комплексів Ag(I) альдегідами, глюкозою тощо Ag виділяється у вигляді блискучого осаду, який міцно закріплюється на поверхні скла (реакція “срібного дзеркала”).

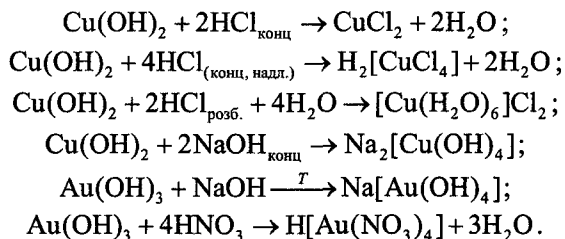
**Гідроксиди та їх похідні.** Відомі гідроксиди Cu(I), Cu(II) та Au(III). AgOH існує тільки в дуже розбавленому розчині та вже при виділенні з нього розкладається на Ag<sub>2</sub>O та H<sub>2</sub>O.

За звичайних умов гідроксиди Cu та Au — тверді забарвлені речовини, практично нерозчинні у воді, термічно нестійкі.

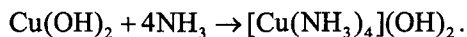
Cu(OH)<sub>2</sub> та Au(OH)<sub>3</sub> одержують за загальним методом одержання нерозчинних гідроксидів:



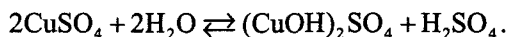
Гідроксиди Cu та Au проявляють амфотерні властивості, AgOH — сильна основа. При взаємодії гідроксидів Cu та Au з лугами утворюються аніонні комплекси: гідроксокупрати та гідроксоаурати. Розчиняючись у кислотах, Cu(OH)<sub>2</sub> може утворювати і катіонні, і аніонні комплекси; Au(OH)<sub>3</sub> — тільки аніонні:



Гідроксиди Cu розчиняються у водному розчині NH<sub>3</sub> з утворенням амінокомплексів:

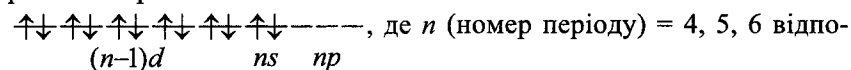


Серед катіонних комплексів купруму амінокомплекси найбільш стійкі. Аквакомплекси [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> зумовлюють блакитний колір водних розчинів солей Cu(II) та їх кристалогідратів. Солі Cu(II) у водному розчині частково гідролізують з утворенням малорозчинних основних солей:



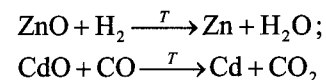
### 9.4.2. Елементи групи II В

II В групу складають елементи <sub>30</sub>Zn, <sub>48</sub>Cd, <sub>80</sub>Hg. Будова зовнішніх електронних шарів атомів:

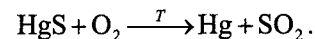


відно.

Цинк та кадмій одержують хімічним відновленням ZnO, CdO карбонном, гідрогеном, CO тощо:

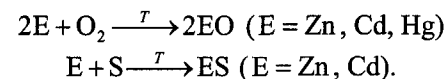


та електролізом розчинів ZnSO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>. Ртуть — прожарюванням кіноварі HgS:

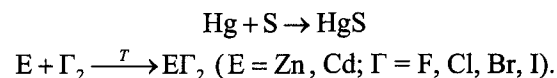


Хімічна активність металів у ряду Zn — Hg зменшується. Zn, Cd та їх сполуки подібні: Zn та Cd проявляють один ступінь окиснення +2. Hg суттєво від них відрізняється. Це зумовлено особливою стійкістю 6s<sup>2</sup>-конфігурації. Ртуть — єдиний метал, що за звичайних умов перебуває у рідкому стані. Hg утворює катіон Hg<sup>2+</sup>, стійкий у водних розчинах. У сполуках Hg (II) частка ковалентного зв'язку значна, більшість солей Hg (II) — слабкі електроліти. Hg розчиняється тільки в кислотах-окисниках, а Zn та Cd витісняють водень із розчинів кислот.

#### Реакції з простими речовинами

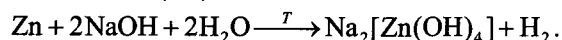
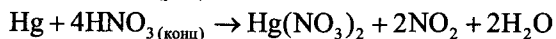
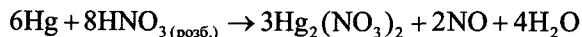
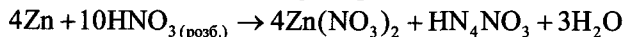
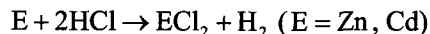
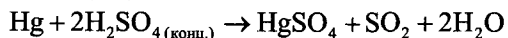
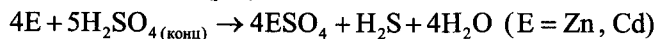


Hg реагує з S за звичайних умов:



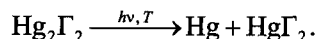
Hg взаємодіє з галогенами за звичайних умов — спочатку утворюються галогеніди Hg<sub>2</sub>Γ<sub>2</sub>, а вже потім HgΓ<sub>2</sub>.

З іншими металами Zn, Cd, Hg утворюють сплави. Сплави ртуті називають амальгамами.

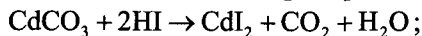
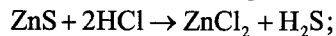
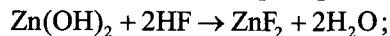
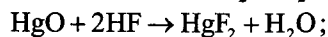
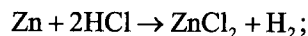
**Реакції з найважливішими реагентами:**

**Галогеніди.** Ступеню окиснення +2 відповідають галогеніди  $EG_2$ . Відомі галогеніди Hg(I) —  $Hg_2G_2$  ( $G = F, Cl, Br, I$ ). Тривіальні назви  $Hg_2Cl_2$  та  $HgCl_2$  — каломель та сулема відповідно.  $EG_2$ , як правило, безбарвні кристалічні речовини. Крім  $HgBr_2$ ,  $HgI_2$  та фторидів, всі інші галогеніди  $EG_2$  добре розчиняються у воді.

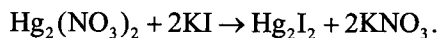
$Hg_2G_2$  — тверді речовини різноманітного забарвлення ( $Hg_2F_2$  та  $Hg_2I_2$  — жовті,  $Hg_2Cl_2$  — білий), мало розчинні у воді, нестійкі, розкладаються, диспропорціуючи, під дією світла чи нагрівання:



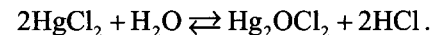
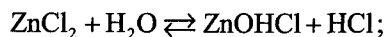
$EG_2$  одержують прямим синтезом або розчиненням у галогеноводневих кислотах металів, оксидів, гідроксидів, сульфідів, карбонатів:



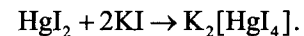
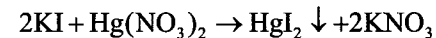
$Hg_2G_2$  — взаємодією розчинів солей Hg (I) з галогенідами лужних металів:



У водних розчинах  $EG_2$  гідролізують з утворенням гідроксогалогенідів та оксогалогенідів:

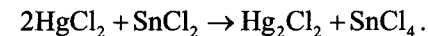


З галогенідами лужних та лужноземельних металів  $EG_2$ , крім  $HgF_2$ , утворюють комплекси  $[EG_4]^{2-}$  та  $[EG_6]^{4-}$ . Найбільш стійкі  $[HgBr_4]^{2-}$  та  $[HgI_4]^{2-}$ :

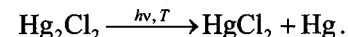
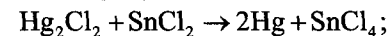
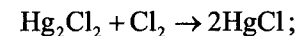


При дії розчину  $NH_3$  на  $ZnG_2$  та  $CdG_2$  утворюються аміні комплекси  $[E(NH_3)_4]G_2$ .

Галогеніди Hg(II) проявляють властивості окисників:

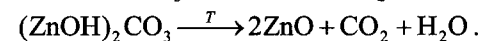
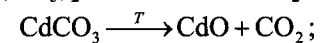
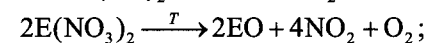
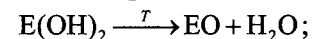
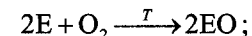


Галогеніди Hg(I) в залежності від умов можуть окиснюватися, відновлюватися, диспропорціювати:

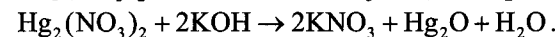
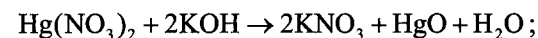


**Оксиди.** Ступеню окиснення +2 відповідають оксиди EO. Відомий оксид Hg(I)  $Hg_2O$ . Оксиди EO та  $Hg_2O$  — кристалічні сполуки різного кольору ( $ZnO$  — білий,  $CdO$ ,  $Hg_2O$  — чорні,  $HgO$  — червоний чи оранжевий в залежності від дисперсності), практично нерозчинні у воді; оксиди Hg термічно нестійкі.

EO ( $E = Zn, Cd$ ) одержують прямим синтезом чи прожарюванням гідроксидів, нітратів, карбонатів:

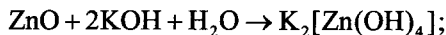
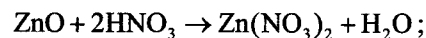


Оксиди Hg — взаємодією розчинів солей Hg з лугами:

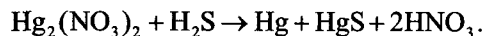


Оксиди Hg проявляють основні властивості;  $ZnO$  — амфотерний,  $CdO$  — переважно основний. При взаємодії EO з кислотами утворюються

стійкі аквакомплекси  $[E(H_2O)_4]^{2+}$  та  $[E(H_2O)_6]^{2+}$ . З лугами ZnO утворює гідроксокомплекси  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ :



**Сполуки з іншими елементами.** Відомі сполуки E (II) з сульфуром ES. Сульфід Hg (I) нестійкий, диспропорціює в момент утворення:

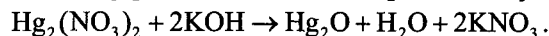
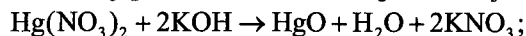
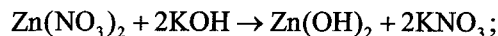


ES — кристалічні речовини різного кольору (ZnS — білий, CdS — жовтий, HgS — чорний при осадженні із розчинів та — червоний за умов високотемпературного синтезу); практично нерозчинні у воді, термічно стійкі.

**Гідроксиди та їх похідні.** Відомі гідроксиди E(OH)<sub>2</sub> для цинку та кадмію. Гідроксиди Hg(I) та Hg(II) нестійкі та розкладаються в момент утворення.

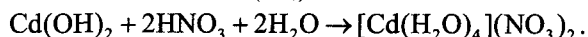
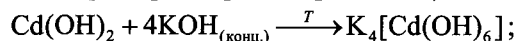
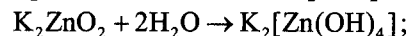
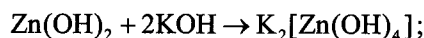
Zn(OH)<sub>2</sub> та Cd(OH)<sub>2</sub> — білі кристалічні речовини (Zn(OH)<sub>2</sub> може бути і аморфним), практично нерозчинні у воді, термічно нестійкі.

Одержують E(OH)<sub>2</sub> дією лугів на розчини солей:

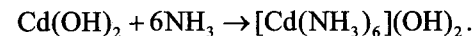
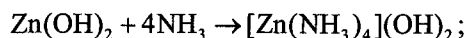


При одержанні Zn(OH)<sub>2</sub> треба уникати надлишку луку.

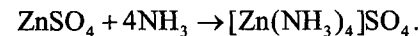
Zn(OH)<sub>2</sub> — типова амфотерна сполука; амфотерні властивості Cd(OH)<sub>2</sub> виражені дуже слабо. При взаємодії з лугами утворюються гідроксокомплекси  $[E(OH)_4]^{2-}$ ,  $[E(OH)_6]^{4-}$ , з кислотами — аквакомплекси  $[E(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[E(H_2O)_6]^{2+}$ :



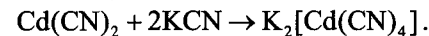
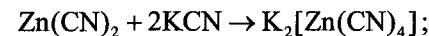
E(OH)<sub>2</sub> з легкістю розчиняються в NH<sub>3</sub>, утворюючи амінокомплекси; найбільш стійкими з них є  $[E(NH_3)_4]^{2+}$  та  $[E(NH_3)_6]^{2+}$ :



Більшість галогенідів, сульфати, нітрати та деякі інші солі цинку добре розчиняються у воді. Завдяки стійкій конфігурації  $(n-1)d^{10}$  більшість сполук E (II) безбарвні. При дії NH<sub>3</sub> на розчини солей E(II) утворюються амінокомплекси:

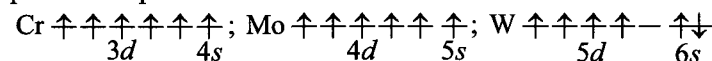


Серед аніонних комплексів найбільш стійкі ціанідні:

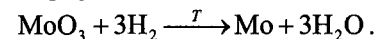
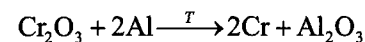


### 9.4.3. Елементи групи VIB

VI В групу складають елементи  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$ ,  ${}_{74}\text{W}$ . Будова зовнішніх електронних шарів атомів:



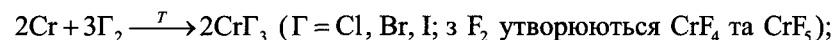
Одержують Cr, Mo, W переробкою природних сполук, кінцевим продуктом якої, як правило, є оксиди Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, які і відновлюють різними відновниками за високих температур:

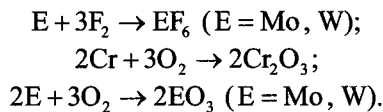


Дуже чисті метали одержують електролізом розплавів, а у випадку хрому — розчинів їх сполук.

Незважаючи на те, що Cr, Mo та W у ряду напруг знаходяться перед водородом, з хімічної точки зору це малоактивні елементи, тому що на їх поверхні утворюється тонка захисна плівка оксидів. При нагріванні та видаленні захисної плівки вони здатні взаємодіяти з багатьма елементами. В ряду Cr—W хімічна активність зменшується, при цьому за більшістю фізичних та хімічних властивостей Mo та W подібні між собою і в певній мірі відрізняються від хрому.

#### Реакції з простими речовинами:

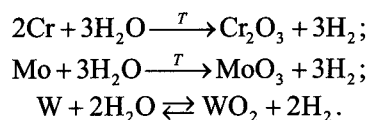




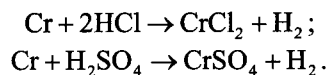
При нагріванні з карбоном утворюються карбіди  $Cr_7C_3$ ,  $MoC_2$ ,  $MoC$ ,  $W_2C$ ,  $WC$ ; з нітрогеном — нітриди  $CrN$ ,  $Mo_3N$ ,  $Mo_2N$ ,  $MoN$ ,  $WN_2$ ; з фосфором — фосфіди  $Cr_3P$ ,  $MoP$ ,  $MoP_2$ ,  $Mo_3P$ ,  $WP$ ,  $WP_2$ ; з сульфуром — сульфіди  $Cr_2S_3$ ,  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $Mo_2S_5$ ,  $MoS_3$ ,  $WS_2$ ,  $WS_3$ .

З іншими металами утворюються сплави.

### Реакції з найважливішими реагентами:



З  $HCl$  та  $H_2SO_4$  (розб.) реагує тільки хром:

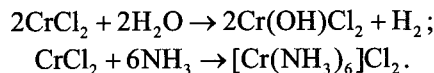


**Бінарні сполуки.** У бінарних сполуках  $Cr$ ,  $Mo$  та  $W$  проявляють всі ступені окиснення від +1 до +6, однак найбільш стійкими для  $Cr$  є +3 та +6,  $Mo$  — +4 та +6, а  $W$  — +6. Сполуки з вищими ступенями окиснення елементів, як правило, є ковалентними, проявляють кислотні властивості. Зі зменшенням ступеню окиснення кислотний характер сполук послаблюється.

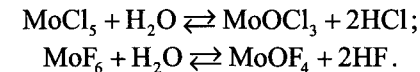
Крім сполук, що відповідають певним ступеням окиснення, для  $Cr$ ,  $Mo$  та  $W$  відомо багато “нестехіометричних” сполук з  $O$ ,  $S$ ,  $N$ ,  $P$  та іншими елементами.

**Галогеніди.** Найбільше значення із галогенідів  $Cr$ ,  $Mo$  та  $W$  мають фториди та хлориди. Більшість з них одержують прямою взаємодією металів з галогенами. Хром утворює лише ди-, три- та тетрагалогеніди, а молібден та вольфрам — ще і вищі: пента- та гексагалогеніди.

Більшість галогенідів з низькими ступенями окиснення елементів є сильними відновниками, з легкістю утворюють комплексні сполуки.



Галогеніди елементів у вищих ступенях окиснення, як правило, леткі сполуки з ковалентним типом зв'язків; гідролізують у воді з утворенням оксогалогенідів:

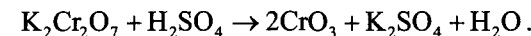


**Оксиди.** Елементи VI В групи утворюють багато оксидів, що відповідають основним ступеням окиснення:  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_2$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $CrO_3$ ;  $Mo_2O_3$ ,  $MoO_2$ ,  $Mo_2O_5$ ,  $MoO_3$ ;  $WO_2$ ,  $W_2O_5$ ,  $WO_3$ .

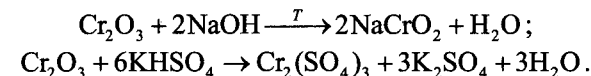
Крім наведених, відомі оксиди “нестехіометричного” складу, наприклад:  $Cr_3O_8$ ,  $W_{18}O_{19}$ ,  $Mo_{17}O_{47}$  тощо.

Всі оксиди за звичайних умов — тверді речовини. Для хрому найбільш стійким є  $Cr_2O_3$ , для  $Mo$  та  $W$  —  $MoO_3$ ,  $WO_3$ . В ряду  $Cr$ — $W$  термодинамічна стійкість кислотних оксидів  $EO_3$  зростає.

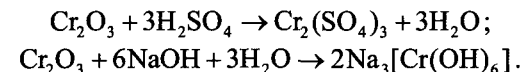
Безпосередньою взаємодією металів з киснем можна одержати тільки  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$  та  $WO_3$ . Інші оксиди одержують як результат різних хімічних процесів: розкладу оксигенвмісних сполук, відновленням чи окисненням інших оксидів тощо:



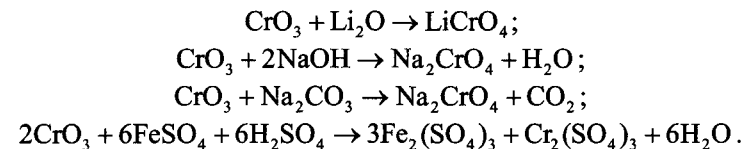
Оксиди елементів у невисоких ступенях окиснення — сильні відновники, мають основний характер. Збільшення ступеню окиснення елемента в оксиді супроводжується підсиленням кислотних властивостей. Так, у ряду  $CrO$  (основний) —  $Cr_2O_3$  (амфотерний) —  $CrO_3$  (кислотний).



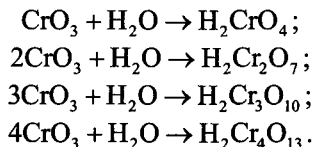
У високодисперсному стані (аморфна модифікація)  $Cr_2O_3$  розчиняється в кислотах та лугах:



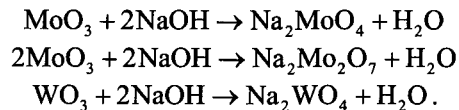
$CrO_3$ , як і  $MoO_3$  та  $WO_3$ , — типовий кислотний оксид з властивостями дуже сильного окисника:



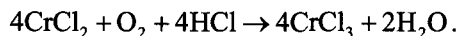
Із всіх оксидів у воді розчиняється тільки  $CrO_3$ , утворюючи ізополіхромові кислоти  $H_2Cr_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ). Чим більша концентрація  $CrO_3$  у воді, тим більший ступінь конденсації кислоти:



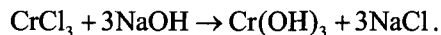
Кислотний характер  $\text{MoO}_3$  та  $\text{WO}_3$  проявляється при їх розчиненні у лугах:



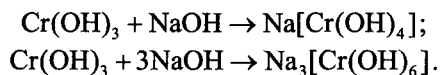
**Гідроксиди та їх похідні.** Із гідроксидів типу  $\text{E}(\text{OH})_2$  відома тільки малорозчинна основа  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , яку одержують дією на розчини солей  $\text{Cr}^{2+}$  лугами у відсутності кисню.  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  та солі  $\text{Cr}^{2+}$  — сильні відновники і вже на повітрі окиснюються до сполук  $\text{Cr}^{3+}$ :



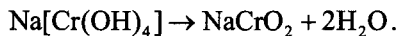
Гідроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  осаджується з розчинів солей  $\text{Cr}^{3+}$  дією лугів у вигляді зелено-сірого драглистого осаду:



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  проявляє амфотерні властивості та при взаємодії з лугами утворює гідроксокомплекси складу  $\text{Me}_n^+[\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$ ,  $n = 1, 2, 3$  і зростає зі збільшенням концентрації луку:

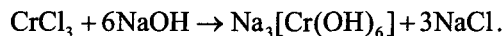


При прожарюванні ці солі втрачають воду і утворюють безводні хроміти:

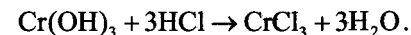
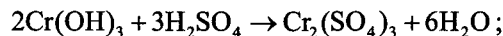


$\text{NaCrO}_2$  є сіллю не існуючої у вільному стані метахромітної кислоти  $\text{NaCrO}_2$ .

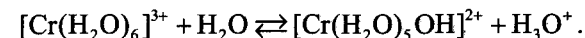
Гідроксохромати (III) також можна одержати, діючи надлишком луку на солі  $\text{Cr}^{3+}$ :



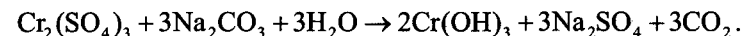
Розчиняючись у кислотах,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  утворює солі хрому (III):



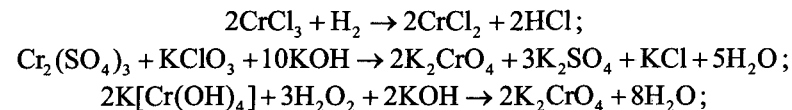
У водних розчинах  $\text{Cr}^{3+}$  існує тільки у вигляді  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , який частково гідролізує:



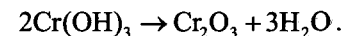
Солі слабких кислот гідролізують повністю, тому добути з водного розчину сульфід, карбонат хрому (III) неможна:



У кислому середовищі сполуки хрому (III) можуть відновлюватися до сполук хрому (II), у лужному середовищі — окиснюються до сполук хрому (VI):



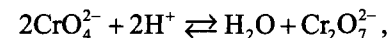
При нагріванні  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  перетворюється у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :



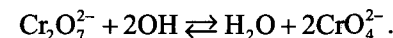
Існує малорозчинний у воді та кислотах  $\text{Mo}(\text{OH})_3$ , він є сильним відновником — розкладає  $\text{H}_2\text{O}$  з виділенням  $\text{H}_2$ .

Хромово  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  та дихромово  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислоти є електролітами середньої сили, існують тільки у водних розчинах. Але солі, що відповідають їм, — жовті хромати (аніон  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) та оранжеві дихромати (аніон  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) — є стійкими, їх можна виділити із розчинів.

У кислому середовищі хромат-іон переходить у дихромат-іон:

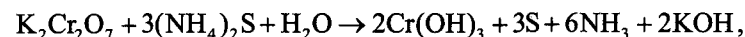


і навпаки, під дією лугів дихромат-іон перетворюється у хромат:

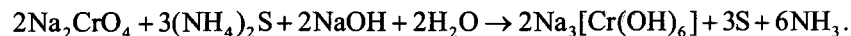


Це так звана хромат — дихроматна рівновага.

Хромати, особливо дихромати, — сильні окисники. Продуктами відновлення є похідні хрому (III). У нейтральному середовищі утворюється, як правило,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :

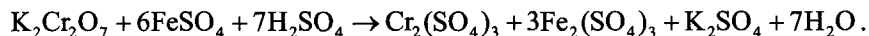
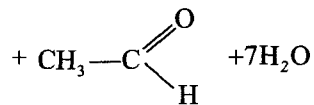
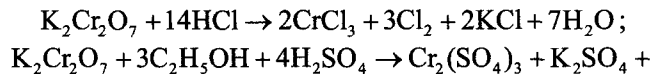


у лужному — гідроксохромати (III):



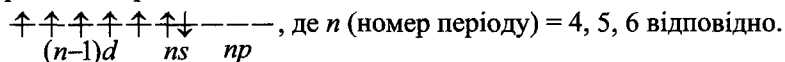


Але найбільша окисна здатність проявляється у кислому середовищі:

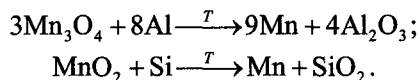


#### 9.4.4. Елементи групи VII В

VII В групу складають елементи  ${}_{25}\text{Mn}$ ,  ${}_{43}\text{Tc}$ ,  ${}_{75}\text{Re}$ . Будова зовнішніх електронних шарів атомів:



Манган одержують термічним відновленням оксидів чи галогенідів за допомогою  $\text{H}_2$ , Na, Mg, Al, C, Si:



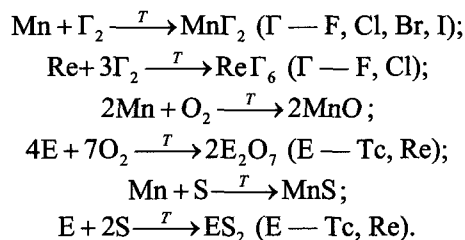
Використовують також електроліз водного розчину  $\text{MnSO}_4$ .

Хімічна активність елементів зменшується від Mn до Re: Mn в ряду напруг металів знаходиться до водню, а Tc та Re — після нього.

Mn, Tc, Re взаємодіють з багатьма реагентами, проявляючи ступені окиснення від +2 до +7. Взаємодію підсилює нагрівання та подрібнення.

У вологому повітрі порошкоподібні елементи окиснюються за звичайних умов.

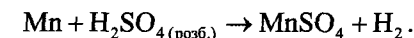
#### Реакції з простими речовинами:



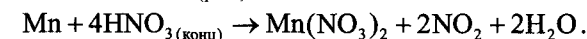
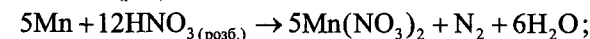
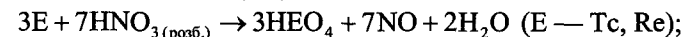
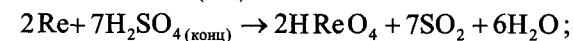
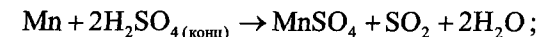
При нагріванні за певних умов манган реагує з нітрогеном та карбонем, утворюючи нітриди  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{N}_2$  та карбіди  $\text{Mn}_3\text{C}$ . З фосфором реагують Mn та Re.

#### Реакції з найважливішими реагентами:

При нагріванні Mn реагує з розбавленими кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) з утворенням солей мангану (II) та водню:



З  $\text{HNO}_3$ , концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагують всі метали VII В групи:



**Бінарні сполуки.** У бінарних сполуках Mn, Tc, Re проявляють ступені окиснення від +2 до +7. Стійкість сполук з низькими ступенями окиснення (+2, +3, +4) від Mn до Re зменшується, а з високими (+6, +7) — збільшується. Сполуки  $\text{Mn}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$  є сильними окисниками, а сполуки Tc та Re з низькими ступенями окиснення — сильні відновники.

**Галогеніди.** Для Mn відомі тільки галогеніди з нижчими ступенями окиснення; їх стійкість зменшується в ряду  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ . У технеція та ренія — більш стійкі галогеніди з елементами у вищих ступенях окиснення; більшість з них мають ковалентний тип зв'язків, леткі.

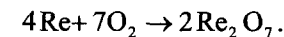
**Оксиди.** Для мангану і ренія відомі оксиди  $\text{EO}$ ,  $\text{E}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EO}_2$ ,  $\text{EO}_3$ ,  $\text{E}_2\text{O}_7$ ; для технецію —  $\text{TcO}_2$  та  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ .

Крім рідкого  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , всі оксиди за звичайних умов — тверді речовини. Більшість з них є “нестехіометричними” сполуками, і наведені формули тільки приблизно відповідають їх складу. Всі вони напівпровідники.

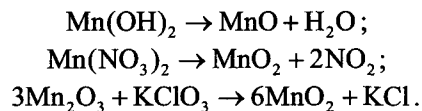
Оксиди Mn у ступенях окиснення +2, +3, +4 можна одержати безпосередньою взаємодією елемента з киснем за схемою:



При взаємодії Tc та Re з киснем утворюються тільки  $\text{E}_2\text{O}_7$ :

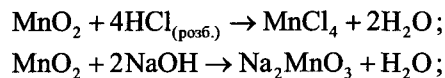


Як правило, оксиди одержують термічним розкладом гідроксидів, солей, відновленням чи окисненням певних сполук:

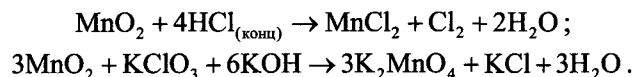


Оксиди Mn, Tc та Re, крім  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$  та  $\text{E}_2\text{O}_7$ , малорозчинні у воді. Оксиди з елементами в нижчих ступенях окиснення проявляють основні властивості, а у вищих — кислотні.

$\text{MnO}_2$  проявляє амфотерні властивості. При дії кислот та лугів утворює нестійкі солі мангану (IV):



$\text{MnO}_2$  проявляє як властивості окисника, так і відновника:



У порошкоподібному стані  $\text{MnO}_2$  каталізує термічний розклад  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ; окиснення  $\text{NH}_3$  до  $\text{HNO}_3$ ; перетворення оцтової кислоти в ацетон та проявляє значні адсорбційні властивості: поглинає хлор, оксид сульфуру (IV).

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  — нестійка сполука, вибухає, розкладаючись:



$\text{Mn}_2\text{O}_7$  — дуже сильний окисник. У присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за звичайних умов окиснює різні похідні карбону.

$\text{Tc}_2\text{O}_7$  та  $\text{Re}_2\text{O}_7$  — стійкі сполуки, слабкі окисники.

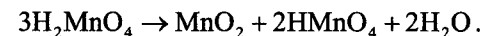
**Гідроксиди та їх похідні.** Зі збільшенням ступеню окиснення елементів хімічний характер гідроксидів змінюється від типового основного до типового кислотного. При цьому елементи можуть входити до складу солей і як катіони, і як аніони відповідних кислот.

Гідроксиди, що відповідають ступеням окиснення елементів +2, +3, +4, є малорозчинними осадами, часто змінного складу, основного характеру, а гідроксиди, що відповідають ступеням окиснення елементів +6, +7, — типові кислоти, добре розчинні у воді.

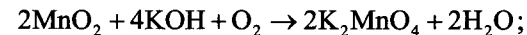
Кислоти  $\text{H}_2\text{EO}_4$  нестійкі:



У водному розчині диспропорціують:



Солі  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  — манганати — одержують, сплавляючи  $\text{MnO}_2$  з лугами в присутності кисню чи інших окисників:



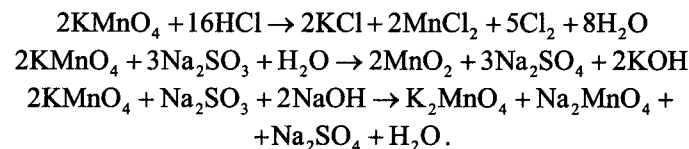
Манганати стійкі тільки в лужному середовищі.

Кислоти  $\text{HEO}_4$  — більш стійкі, але у вільному стані виділена тільки технецієва кислота  $\text{HTcO}_4$ .  $\text{HEO}_4$  — сильні кислоти.

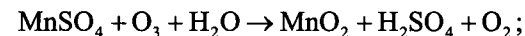
Перманганати — стійкі сполуки, при нагріванні розкладаються:



У водних розчинах є сильними окисниками, продукти відновлення яких визначаються реакцією середовища:



Солі  $\text{Mn}^{2+}$  у кислому та нейтральному середовищі стійкі проти дії таких окисників як  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ , але окиснюються сильнішими окисниками:



Для  $\text{Mn}^{2+}$  комплексоутворення менш характерне, ніж для іонів інших *d*-елементів, що пояснюється електронною будовою  $d^5$  іона  $\text{Mn}^{2+}$ .

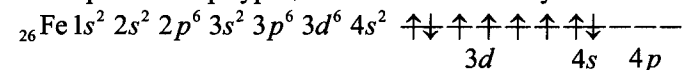
У водних розчинах утворюється аквакомплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Відомі нестійкі ціанідні  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  та галогенідні комплекси  $[\text{MnF}_6]^{4-}$ .

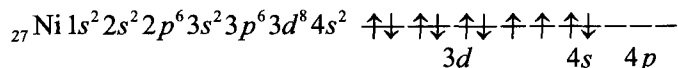
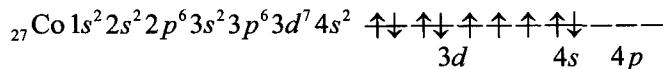
## 9.4.5. Елементи групи VIIIВ

### 9.4.5.1. Родина феруму

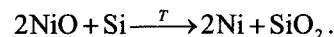
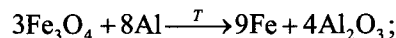
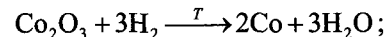
Родину феруму складають елементи  ${}_{26}\text{Fe}$ ,  ${}_{27}\text{Co}$ ,  ${}_{28}\text{Ni}$ .

Електронні конфігурації атомів в основному стані:

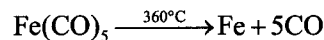




Fe, Co, Ni одержують термічним відновленням їх оксидів водородом, оксидом карбону (II), карбоном, алюмінієм та іншими відновниками:



Дуже чисті метали одержують розкладом карбонілів:



або електролізом водних розчинів відповідних солей.

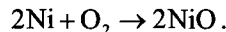
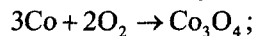
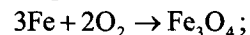
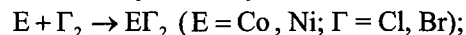
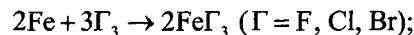
Ферум, кобальт, нікель — це метали із середньою хімічною активністю, яка зменшується в ряду Fe — Ni.

Fe, Co, Ni взаємодіють при нагріванні з багатьма неметалами. Особливо активно взаємодія відбувається у вологому повітрі та за умови, що Fe, Co, Ni сильно подрібнені.

З більшістю неметалів Fe, Co, Ni утворюють сполуки змінного складу та тверді розчини, багато з яких є металоподібними.

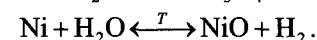
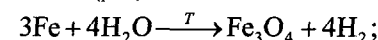
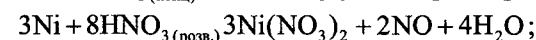
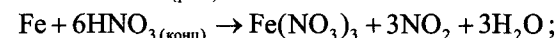
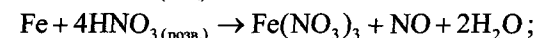
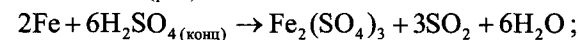
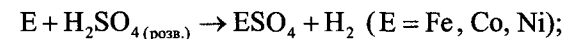
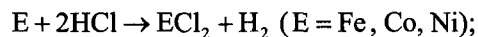
З розведеними кислотами-неокисниками Fe, Co (Ni при нагріванні) реагують з виділенням водороду. Концентровані  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{HNO}_3$  пасивують поверхню металів, але при нагріванні взаємодія відбувається. З лугами метали не реагують.

#### Реакції з простими речовинами



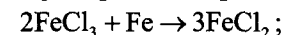
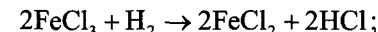
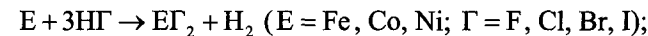
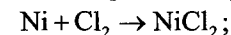
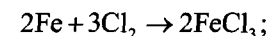
З іншими металами утворюють сплави.

#### Реакції з найважливішими реагентами



**Бінарні сполуки.** У бінарних сполуках Fe, Co, Ni проявляють тільки два ступені окиснення: +2 та +3, при цьому у ферума більш стійкі сполуки  $\text{Fe}^{3+}$ , а у нікеля —  $\text{Ni}^{+2}$ . У кобальта існують сполуки в обох ступенях окиснення, але більш характерні  $\text{Co}^{+2}$ .

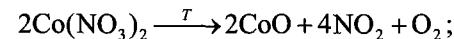
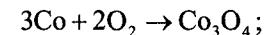
**Галогеніди.** Галогеніди Fe, Co та Ni утворюються як при безпосередній взаємодії металів з галогенами (в основному при нагріванні), так і при термічному розкладі більш складних сполук, а також при взаємодії металів з НГ та в результаті інших процесів:

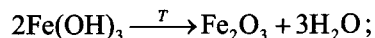
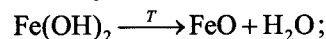
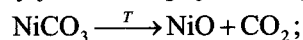
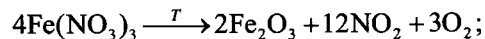


Відомі фториди, хлориди, броміди, йодиди феруму (II), кобальту (II) та нікелю (II). Із галогенідів металів у ступені окиснення +3 відомі лише  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ . Стійкість галогенідів у ряду фториди — йодиди зменшується. Ni стійкий проти дії  $\text{F}_2$ . Сполука  $\text{NiF}_2$ , що утворюється, нелетка, створює на поверхні металу захисну плівку. З нікелю виготовляють апаратуру, що працює в атмосфері  $\text{F}_2$ .

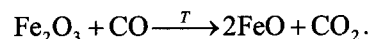
**Оксиди.** Fe, Co та Ni утворюють оксиди типу EO,  $\text{E}_2\text{O}_3$  та  $\text{E}_3\text{O}_4$  (E = Fe, Co). Оксиди  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}_2\text{O}_3$  нестійкі. Всі оксиди є твердими речовинами з великою часткою нестехіометричності, нерозчинні у воді.

Оксиди Fe, Co та Ni утворюються як при безпосередньому окисненні металів, так і в результаті термічного розкладу карбонатів, нітратів, гідроксидів:

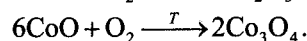
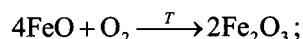




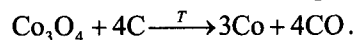
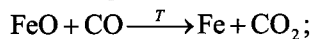
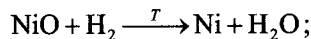
Оксиди типу EO можна одержати відновленням оксидів  $\text{E}_2\text{O}_3$  гідрогеном чи CO:



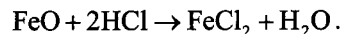
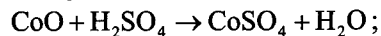
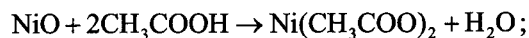
При нагріванні оксиди EO легко переходять в оксиди типу  $\text{E}_2\text{O}_3$  чи  $\text{E}_3\text{O}_4$ :



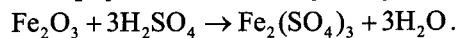
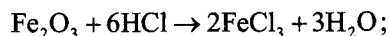
При нагріванні з відновниками ( $\text{H}_2$ , CO, C тощо) оксиди EO,  $\text{E}_2\text{O}_3$ ,  $\text{E}_3\text{O}_4$  відновлюються до металів:



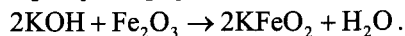
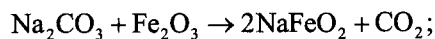
Оксиди EO проявляють основні властивості, реагують з кислотами з утворенням солей  $\text{E}^{2+}$ :



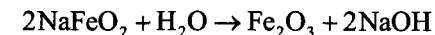
Із оксидів  $\text{E}_2\text{O}_3$  стійким є лише  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Він зустрічається у природі у вигляді мінералу гематиту.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — амфотерний оксид з переважно основними властивостями, що проявляються в реакціях його з кислотами:



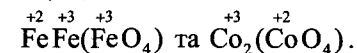
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  також сплавляється з лугами та карбонатами лужних металів з утворенням метаферитів, проявляючи при цьому кислотні властивості:



Метаферити повністю руйнуються водою:



Оксиди  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Co}_3\text{O}_4$  вважають солями

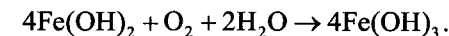


$\text{Fe}_3\text{O}_4$  зустрічається в природі у вигляді мінерала магнетита.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  стійкий до дії хімічних реагентів, при нагріванні розчиняється у кислотах:

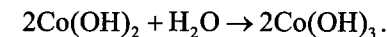


$\text{Co}_3\text{O}_4$  використовують для виготовлення скла, що поглинає ультрафіолетове проміння.

**Гідроксиди та їх похідні.** При додаванні лугів до розчинів, що містять  $\text{E}^{2+}$ , в осад випадають гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_2$ . Гідроксид феруму (II) киснем повітря легко окиснюється до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



$\text{Co}(\text{OH})_2$  окиснюється під дією більш сильних, ніж  $\text{O}_2$ , окисників:



$\text{Ni}(\text{OH})_2$  ще більш стійкий і окиснюється тільки сильними окисниками:

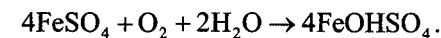


Гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_2$  розчиняються у кислотах, а під дією дуже концентрованих лугів утворюють гідросокомплекси типу  $\text{Na}_2[\text{E}(\text{OH})_4]$ , ( $\text{E} = \text{Fe}, \text{Co}$ ).

При нагріванні без доступу повітря  $\text{E}(\text{OH})_2$  перетворюються в оксиди EO.

Розчинні солі  $\text{E}^{2+}$  гідролізують, утворюючи різноманітні продукти, в тому числі поліядерні комплекси, склад яких залежить від умов гідролізу.

Найважливішою із солей  $\text{E}^{2+}$  є  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — залізний купорос. При зберіганні під дією вологого повітря  $\text{Fe}^{2+}$  поступово окиснюється до  $\text{Fe}^{3+}$ :



Подібний процес відбувається і з іншими солями  $\text{Fe}^{2+}$ .

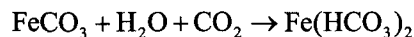
Солі  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  стійкі до дії окисників.

В результаті дії сульфідів амонію на розчини солей  $\text{E}^{2+}$  випадають осаді ES, які легко розчиняються в розбавлених кислотах, навіть таких слабких як оцтова.

$\text{Fe}(\text{HS})_2$  та  $\text{FeOHHS}$  є складовими частинами деяких лікувальних грязей.

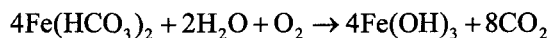
У природі зустрічається дисульфід феруму  $\text{FeS}_2$  — пірит, у вузлах кристалічної ґратки якого знаходяться іони  $\text{Fe}^{2+}$  та  $(\text{S}_2)^{2-}$ .

Під дією розчинних карбонатів на солі  $\text{Fe}^{2+}$  утворюється осад  $\text{FeCO}_3$ , який розчиняється в надлишку  $\text{CO}_2$ :



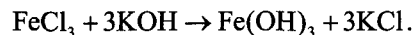
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  присутній у природних водах.

Залізобактерії, що мешкають великими колоніями у водопровідних трубах, поглинають із оточуючого середовища солі  $\text{Fe}^{2+}$  та кисень і продуктують  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



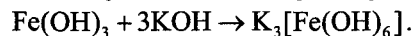
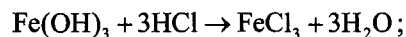
У природі ця реакція стала джерелом утворення в деяких місцевостях покладів залізної руди.

Гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  утворюється під дією лугів чи  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) на розчині солей  $\text{Fe}^{3+}$ :

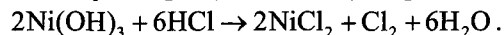
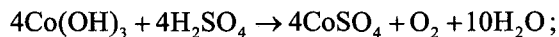


$\text{Co}(\text{OH})_3$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  одержують окисненням  $\text{Co}(\text{OH})_2$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

$\text{E}(\text{OH})_3$  (скоріше  $\text{E}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) є слабкими малорозчинними у воді основами.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  проявляє амфотерні властивості:



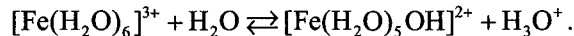
Під дією сильних кислот  $\text{Co}(\text{OH})_3$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  відновлюються:



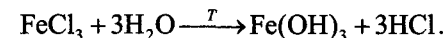
При нагріванні  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  розкладається з утворенням стійкого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Co}(\text{OH})_3$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  утворюють відповідно:  $\text{CoO}$  і  $\text{NiO}$ .

Солі  $\text{Fe}^{3+}$  гідролізують у більшій мірі, ніж солі  $\text{Fe}^{2+}$ .

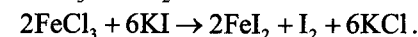
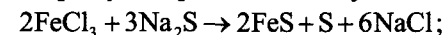
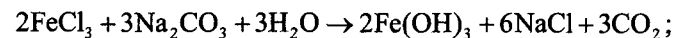
При розчиненні у воді  $\text{FeCl}_3$  утворюються октаедричні аквакомплекси  $\text{Fe}^{3+}$ , які внаслідок гідролізу перетворюються на гідроксоаквакомплекси:



Кінцевим продуктом гідролізу є  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , який і утворюється в колоїдному стані при нагріванні чи розведенні  $\text{FeCl}_3$ :

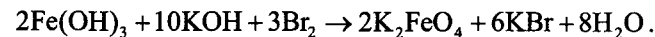


Відомі кристалогідрати:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Внаслідок гідролізу або окисних властивостей  $\text{Fe}^{3+}$  деякі солі  $\text{Fe}^{3+}$  одержати неможливо, наприклад:

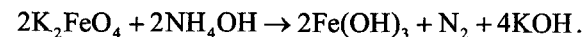


На відміну від  $\text{Co}$  та  $\text{Ni}$  для феруму, крім ступенів окиснення +2, +3, характерний ще і +6.

При окисненні  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  у сильнолужному середовищі утворюються ферати:



Ферати є дуже сильними окисниками:



Відомо багато координаційних сполук  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  та  $\text{Ni}$ . Ферум менш схильний до утворення комплексних сполук, ніж кобальт та нікель.

У водних розчинах  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  утворюють аквакомплекси  $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Для  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  поряд із координаційним числом 6 характерне і координаційне число 4.

Найбільш стійкими комплексами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  є ціанідні. Вони утворюються при додаванні ціанідів лужних металів до розчину солей  $\text{E}^{2+}$ :



У лабораторії використовують  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , який називають жовтою кров'яною сіллю. Сильна кислота  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  відома у вільному стані.

$\text{Ni}^{2+}$  утворює ціанідні комплекси з координаційним числом 4:



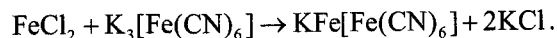
Іон  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  має плоску квадратну структуру.

Відомі комплекси  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ . Найбільш чисельні комплекси  $\text{Co}^{3+}$ , найменш —  $\text{Ni}^{3+}$ .

У комплексних сполуках  $\text{Co}^{3+}$  має координаційне число 6. Це октаедричні комплекси. Лігандами можуть бути іони — ціанід, галогенід, тіо-

сульфат, нітрит, нітрат тощо, або нейтральні молекули, наприклад,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , етилендіамін.

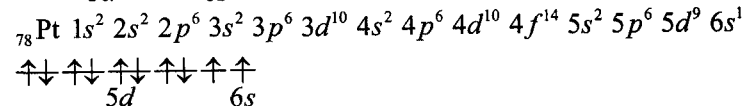
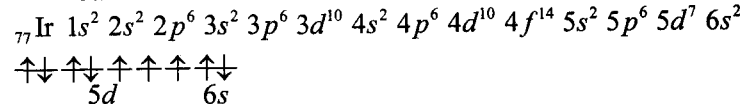
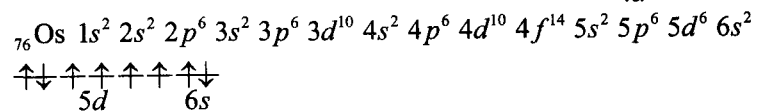
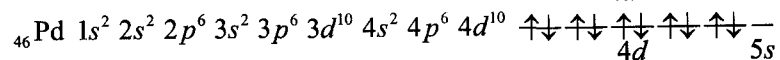
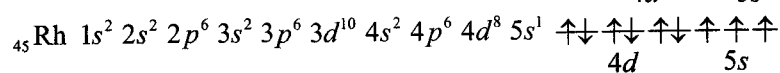
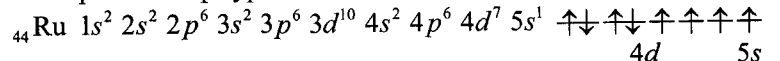
При дії  $\text{NH}_3$  на розчини солей  $\text{Fe}^{3+}$  амінокомплексів не утворюються. Для  $\text{Fe}^{3+}$  стійкими є ціанідний комплекс  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , який називають червоною кров'яною сіллю.  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — сильна кислота. Реакцію обміну  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  з солями феруму(II) з утворенням турнбулевої сині використовують в аналітичній хімії:



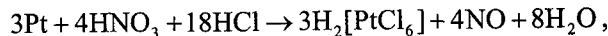
### 9.4.5.2. Платинові метали

До платинових металів належать елементи  $_{44}\text{Ru}$ ,  $_{45}\text{Rh}$ ,  $_{46}\text{Pd}$ ,  $_{76}\text{Os}$ ,  $_{77}\text{Ir}$ ,  $_{78}\text{Pt}$ .

Електронні конфігурації атомів в основному стані:

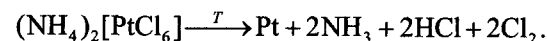


Платинові метали одержують переробкою руд, що містять ці метали. Переробка складається з багатьох хімічних операцій, найважливіша з яких — обробка “царською горілкою”. При цьому Pt, Rh, Pd переходять у розчин:



а Os, Ir та Ru залишаються в осаді.

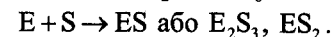
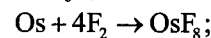
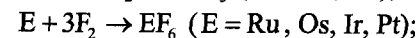
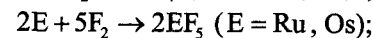
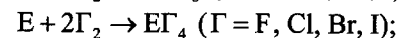
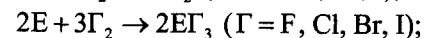
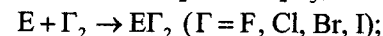
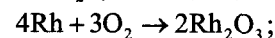
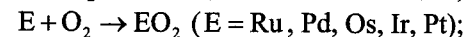
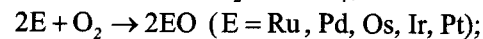
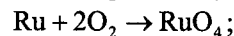
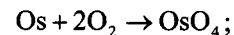
З розчину Pt осаджують у вигляді малорозчинного комплексу  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , який розкладається при нагріванні:



Платинові метали одержують також відновленням їх оксидів або інших сполук.

Хімічні властивості платинових металів подібні: низька реакційна здатність (за звичайних умов тільки Os реагує з киснем), висока стійкість до дії багатьох реагентів, велика розманітність ступенів окиснення у сполуках та схильність до утворення чисельних координаційних сполук. Всі платинові метали — слабкі відновники.

### Реакції з простими речовинами

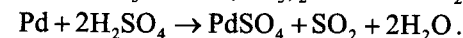
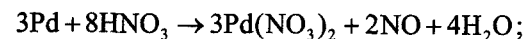


З  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  та С платинові метали утворюють тверді розчини.

З іншими металами утворюють сплави.

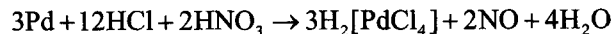
### Реакції з найважливішими реагентами

З концентрованими азотною та сірчаною кислотами при нагріванні реагують всі платинові метали, крім Pt та Ir:

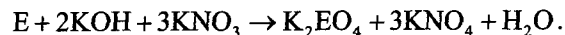


В “царській горілці” розчиняються Pt, Rh, Pd:



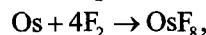
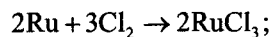


Платинові метали реагують з лугами у присутності окисників:

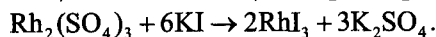


**Бінарні сполуки.** У бінарних сполуках платинові метали проявляють різні ступені окиснення — від +2 до +8 (Ru, Os). Тенденція до вияву вищих ступенів окиснення зменшується зліва направо у періоді. Сполуки платинових металів у вищих ступенях окиснення, як правило, ковалентні. З багатьма неметалами вони утворюють сполуки змінного складу та тверді розчини.

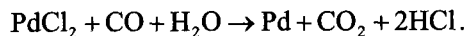
**Галогеніди.** Найбільш вивченими є фториди та хлориди платинових металів. Їх одержують як синтезом із простих речовин при нагріванні:



так і в результаті інших процесів:

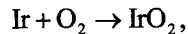
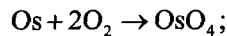


Галогеніди — леткі ковалентні сполуки, мало розчинні у воді та інших розчинниках, часто є сильними окисниками:

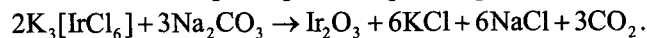
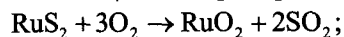
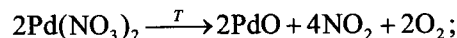


Цю реакцію використовують для виявлення в повітрі CO.

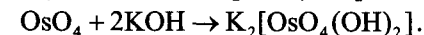
**Оксиди.** Відомі такі оксиди платинових металів:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}$ ,  $\text{Os}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RhO}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RhO}_2$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{IrO}_3$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{Pd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{Pt}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PtO}_3$ . Вони утворюються як при безпосередній дії кисню на метали:



так і в результаті інших реакцій:

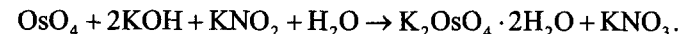


Крім  $\text{RuO}_4$  та  $\text{OsO}_4$ , оксиди платинових металів мало розчинні у воді. В кислотах розчиняються  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_3$ .  $\text{RuO}_4$  та  $\text{OsO}_4$  розчиняються в лугах:



Найбільш стійкими оксидами є  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$ .

Оксиди  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{PdO}$  — сильні окисники:

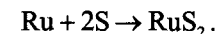


Водний розчин  $\text{OsO}_4$  використовують для забарвлення біологічних препаратів, що вивчаються під мікроскопом при ідентифікації жирів, які відновлюють  $\text{OsO}_4$  до  $\text{OsO}_2$  (жовтий колір  $\text{OsO}_4$  змінюється на синій  $\text{OsO}_2$ ).

Пари  $\text{OsO}_4$  та  $\text{RuO}_4$  дуже токсичні, діють на слизові оболонки очей та органів дихання.

**Сполуки з іншими елементами.** Платинові метали при нагріванні утворюють сульфідні, арсенідні, фосфідні.

Найбільш вивченими є сульфідні. Прямою взаємодією металів з сіркою одержують сульфідні:  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{OsS}_2$ ,  $\text{RhS}$ ,  $\text{IrS}$ ,  $\text{IrS}_2$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{PtS}$ :



Дією сірководню на галогеніди  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  можна одержати сульфідні:  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ,  $\text{IrS}_3$ ,  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{PtS}_2$ .

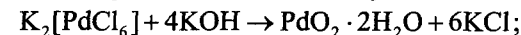
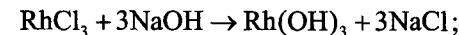
Сульфідні платинових металів нерозчинні у воді. Деякі з них розчиняються в лугах —  $\text{RuS}_2$ ; в  $\text{HNO}_3$  —  $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{PtS}_2$ ; в  $\text{K}_2\text{S}$  —  $\text{IrS}$ ,  $\text{PtS}_2$ .

Платинові метали розчиняють  $\text{N}_2$  та  $\text{C}$ , утворюючи тверді розчини.

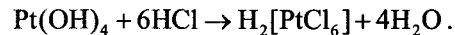
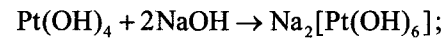
З багатьма металами, у тому числі між собою, вони утворюють різні сплави, які мають високу корозійну стійкість і застосовуються для виготовлення хімічного посуду, електродів, термопар, хірургічних інструментів, зубних протезів, ювелірних прикрас, каталізаторів.

Із сплаву  $\text{Pt}$  з  $\text{Ir}$  (10%) виготовлений еталонний метр.

**Гідроксиди та їх похідні.** Металам у ступенях окиснення +2, +3, +4 відповідають гідроксиди типу  $\text{E}(\text{OH})_2$ ,  $\text{E}(\text{OH})_3$  —  $(\text{E}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{E}(\text{OH})_4$  —  $(\text{EO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ . Це, як правило, тверді, малорозчинні у воді речовини. Одержують їх дією лугів на солі відповідних металів:

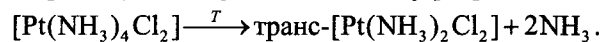
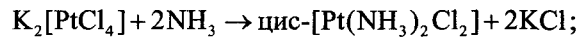
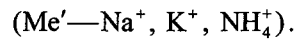


Гідроксиди  $E(OH)_2$ ,  $E(OH)_3$ ,  $E(OH)_4$  проявляють слабкі основні властивості,  $Pt(OH)_4$  — амфотерні:



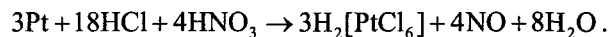
Відомо багато комплексних сполук платинових металів. Їх іони у розчинах знаходяться тільки у вигляді комплексів.

Як правило, комплекси платинових металів обмінюють ліганди на інші частинки, що містяться у зовнішній сфері. Це дає змогу синтезувати велику кількість різнолігандних комплексів. Найчастіше вихідними речовинами є галогенокомплекси:  $Me'_2[RuCl_6]$ ,  $Me'_2[OsCl_6]$ ,  $Me'_3[PhCl_6]$ ,  $Me'_2[IrCl_6]$ ,  $Me'_2[PdCl_4]$ ,  $Me'_2[PtCl_4]$ ,  $Me'_2[PtCl_6]$

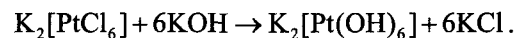


Комплекси Pd (II) та Pt (II) найчастіше мають квадратно-плоску геометрію,  $dsp^2$ -гібридизацією атомних орбіталей комплексоутворювача.

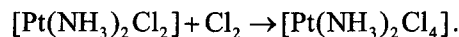
Існує багато різноманітних стійких комплексів Pt (IV). У результаті взаємодії Pt з “царською горілкою” утворюється платинохлороводнева кислота  $H_2[PtCl_6]$ :



Відомі її солі  $Me'_2[PtCl_6]$  ( $Me' — Na^+, K^+, NH_4^+$ ). З них одержують гідроксоплатинати (IV):



Комплекси з амоніаком одержують заміною  $Cl^-$  в аніоні  $[PtCl_6]^{2-}$  на  $NH_3$  або окисненням комплексів Pt (II):



### Біохімічні властивості d-елементів

d-елементи належать до мікроелементів. Метали-мікроелементи мають певні спільні властивості:

- 1) вони досить розповсюджені, тобто доступні для засвоєння з ґрунту;
- 2) мають високу комплексоутворюючу здатність стосовно до різних донорних атомів, мають різні стійкі ступені окиснення і легко переходять з одного ступеню окиснення в інший.

Ці властивості мікроелементів забезпечують їх активну участь в найважливіших процесах, що проходять у клітинах:

- 1) ферментативний каталіз реакцій синтезу та реакцій клітинної енергетики;
- 2) перенос електронів, іонів, молекул і молекулярних ферментів;
- 3) регулювання активності механізмів і систем клітини.

Вільних іонів d-металів в організмі не існує, найчастіше в біохімічних реакціях d-елементи беруть участь у вигляді біонеорганічних комплексів металів.

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

**Купрум** є необхідним мікроелементом рослинних та тваринних організмів. На даний час відомо близько 25 купрумвмісних білків та ферментів.

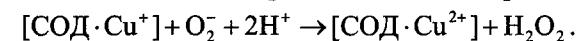
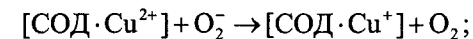
Частина ферментів каталізує взаємодію кисню з субстратом. Вони входять до групи так званих оксигеназ.

Є велика група купрумвмісних білків, які катализують окисно-відновні реакції з переносом протонів чи електронів безпосередньо від речовини, що окиснюється, на молекулярний кисень — це так звані оксидази. Для них характерна висока спорідненість до кисню, а також високе значення окисно-відновних потенціалів. До оксидаз належить найважливіший дихальний фермент цитохромоксидаза (ЦХО), який каталізує заключний етап тканинного дихання.

Дуже важливим купрумвмісним білком плазми крові ссавців є церулоплазмін (ЦП) (“блакитна” оксидаза).

Виконуючи транспортну функцію, ЦП регулює баланс купруму та забезпечує виведення надлишку купруму з організму.

Відомі купрумвмісні білки, наприклад, супероксиддисмутаза (СОД), яка прискорює реакцію розкладання супероксид іону  $O_2^-$ . Цей іон, вступаючи у взаємодію з органічними компонентами клітини, руйнує її:



Таким чином, СОД переводить супероксид — іон  $O_2^-$  у пероксид гідрогену, який є відносно слабкішим окисником і швидко розкладається в організмі під дією фермента каталази.

Купрум разом із ферумом беруть участь у кровотворенні. При дефіциті купруму в організмі порушується обмін феруму між плазмою крові та еритроцитами, що може призвести до руйнування еритроцитів. У дослідях на тваринах показано, що нестача купруму призводить до важких відхи-



лень в обміні речовин: мідна анемія (лизуха), екзотична атаксія тощо. Потреба людини в купруму (2—3 мг на добу) повністю забезпечується їжею.

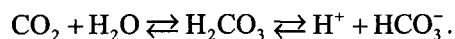
Відома хвороба Коновалова-Вільсона, що пов'язана з надлишковим вмістом купруму в організмі. Вважається, що надлишок купруму утворюється внаслідок порушення синтезу церулоплазміну, а тому не забезпечується виведення надлишку купруму, що надходить з їжею.

У великих концентраціях розчинні солі купруму токсичні. Сульфат купруму (II) (мідний купорос) масою до 2 г викликає сильне отруєння з можливим летальним наслідком. Це пояснюється тим, що купрум утворює з білками нерозчинні біонеорганічні хелати — альбуміни, тобто згортає білки.

**Цинк** входить до складу більш як 40 металоферментів, що каталізують гідроліз пептидів, білків, деяких ефірів і альдегідів. Постійний ступінь окиснення визначає його роль в реакціях гідролізу, що відбуваються без перенесення електронів.

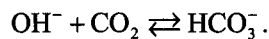
Одним з найбільш вивчених є цинквмісний фермент — карбоангідраза. Цей фермент крові міститься в еритроцитах і зустрічається в трьох формах, що відрізняються активністю. Фермент складається приблизно з 260 амінокислотних залишків і являє собою біонеорганічний комплекс, у якому координаційне число цинку дорівнює 4 — три координаційні місця зайняті амінокислотними залишками, четверта орбіталь цинку зв'язує воду (або групу — OH).

Наявність цинку у ферменті — необхідна умова каталітичної активності карбоангідрази, яка забезпечує гідратацію CO<sub>2</sub>:



Єдиної думки про механізм дії ферменту немає.

За іншими даними цинк координує гідроксильну групу, яка бере участь у процесі гідратації (механізм “цинк — гідроксид”):



Інший цинквмісний фермент — карбоксипептидаза (КОП) існує в декількох формах, які розрізняються числом амінокислотних залишків і молярною масою. Карбоксипептидаза бере участь у реакціях гідролізу пептидних зв'язків. Механізм дії КОП також до кінця не з'ясований.

Існують ферменти, які беруть участь у гідролізі дипептидів, вони називаються дипептидазами, і до їхнього складу обов'язково входить цинк. Цинк входить до складу гормону інсуліну, що впливає на вміст цукру в крові. Найбільш багаті на цинк м'ясо, печінка, молоко, яйця.

**Манган** необхідний для нормального перебігу процесів у тваринних та рослинних організмах. В організмі манган утворює комплекси з білка-

ми, нуклеїновими кислотами (РНК і ДНК) та амінокислотами. Ці комплекси є складовою частиною металоферментів (аргіназа, холінестераза, фосфоглюкомутаза, піруваткарбоксилаза тощо).

Доведено, що, беручи участь у біохімічних процесах, манган, як правило, не змінює свого ступеню окиснення. Це, вірогідно, пов'язане з тим, що в організмі немає сильних окисників, а також з тим, що ліганди, за рахунок хелатного ефекту і поля лігандів, стабілізують стан мангану (II).

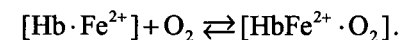
Аргіназа як фермент приймає участь у циклі сечовиноутворення, фосфоглюкомутаза — у вуглеводному обміні на стадії розкладу глікогену.

Манган є учасником у синтезі вітамінів С і В, синтезі хлорофілу. Відомо, що переносником і акумулятором хімічної енергії в організмі є система АТФ—АДФ. Існують такі ферментативні реакції, в яких роль донора фосфатних груп виконує комплекс MnATP<sup>2-</sup>. Отже, манган бере участь у такому життєвоважливому процесі, як акумуляція та перенесення енергії в організмі. Добова потреба в мангану 5—7 мг, вона задовольняється їжею. Найбільш багаті на манган чай, буряк, морква, печінка, картопля.

Перманганати є для організму отрутами.

Більша частина **феруму** сконцентрована в гемоглобіні крові (≈70%). Ферум входить до складу ферментів (цитохромів, каталази, пероксидази тощо.). У зв'язаній формі ферум знаходиться в деяких білках, що виконують роль переносників феруму.

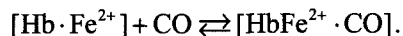
Однією з найбільш важливих внутрішньокмплесних природних сполук феруму є гемоглобін. Це складний білок, який містить небілкову (простетичну) групу — гем, масова частка якої ≈4%. Простетична група — це біокмплес феруму (II) з поліциклічною органічною речовиною — порфірином. Ця група і носить назву гем (від грецького “гема” — кров). Гем має плоску будову. В гемі іон феруму (II) утворює чотири зв'язки з атомами нітрогену донорних груп у площині порфіринового кільця. П'ятий зв'язок іон феруму утворює з атомом нітрогену імідазольної групи гістидину — амінокислотного залишку глобіну. Іон феруму (II) в гемі має і шосту орбіталь, яка в гемоглобіні використовується в процесі зв'язування кисню. Ця ж орбіталь бере участь в утворенні зв'язку з оксидом карбону (II). Фізіологічна функція гемоглобіну полягає в здатності зворотно зв'язувати кисень і переносити його від легенів до тканин. Гемоглобін, що приєднав кисень, називається оксигемоглобіном, а гемоглобін який віддав кисень — дезоксигемоглобіном.



Гемоглобін має структуру, що характеризується найменшою спорідненістю до електрона, в ній атоми феруму гему виступають над площи-

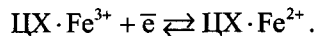
ною порфіринового кільця. В той же час в оксигемоглобіні атоми феруму знаходяться в площині порфіринового кільця.

Гемоглобін взаємодіє також з оксидом карбону (II) (чадний газ), утворюючи макроциклічний комплекс — карбонілгемоглобін:



При вдиханні оксиду карбону (II) більша частина гемоглобіну переходить в карбонілгемоглобін, що порушує перенесення кисню від легенів до тканин та викликає отруєння організму.

Існує група ферумвмісних ферментів, які каталізують процес переносу електронів у мітохондріях; це так звані цитохроми (ЦХ). Всього відомо  $\approx 50$  цитохромів. Найбільш вивчений цитохром С. Перенесення електронів в окисно-відновному ланцюзі за участю цього ферменту здійснюється за рахунок зміни стану феруму:



Фермент пероксидаза прискорює реакції окиснення органічних речовин пероксидом гідрогену.

В органах та тканинах є так званий депонований ферум, який використовується при дефіциті феруму. Депонується він при допомозі білка — феритину з молекулярною масою 460000, який є біокластером. Нестача феруму та кобальту в організмі призводить до порушення синтезу гемоглобіну. Це викликає захворювання крові — *анемію*.

В організмі ферум може транспортуватися у вигляді амінокислотних комплексів, що утворюються за рахунок координаційного зв'язку атома феруму з атомами нітрогенпептидних груп. Утворення таких біонеорганічних комплексів робить можливим проходження іонів через клітинні мембрани.

**Кобальт** у ролі мікроелемента виконує різноманітні функції, оскільки утворює каталітично активні центри багатьох ферментів, необхідних для синтезу ДНК та метаболізму амінокислот. Деякі з його комплексів з білками є переносниками молекулярного кисню.

В організмі кобальт знаходиться у вигляді вітаміну  $\text{B}_{12}$ . За своїм складом вітамін  $\text{B}_{12}$  ( $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$ ) — біонеорганічна комплексна сполука порфіринового ряду, в якій комплексуютьвачем є  $\text{Co}^{3+}$ . В молекулі вітаміну  $\text{B}_{12}$  кобальт має координаційне число 6, що відповідає  $d^2sp^3$ -гібридизації його атомних орбіталей. Існують ферментативні системи, в складі яких діє не вільний вітамін  $\text{B}_{12}$ , а так звані  $\text{B}_{12}$  — коферменти (кофактори). **Кофактор** — активна частина ферменту, яка легко від-

діляється. Неактивна білкова частина, що залишається, називається *апоферментом*. У ролі кофермента  $\text{B}_{12}$  бере участь у двох процесах:

- 1) переносі метильних  $\text{CH}_3$ -груп (реакції метилювання);
- 2) переносі іонів гідрогену.

Кобальт впливає на вуглеводний, мінеральний, білковий, жировий обмін, а також бере участь у процесі кровотворення. Ізотоп радіоактивного кобальту  $^{60}\text{Co}$  знайшов застосування у лікуванні злоякісних пухлин, а комплекс кобальту з ніотиною кислотою (коамід) — у лікуванні анемії.

Відомо, що ферменти, які містять **молібден**, беруть участь у реакціях, пов'язаних з перенесенням оксогруп. Це обумовлено здатністю молібдену утворювати міцні оксокомплекси  $[\text{MoO}(\text{оксалат})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2]^{2-}$  або  $[\text{MoO}_3(\text{en})_2]$ , де en — етилендіамін. Молібден не утворює в біологічних системах стійких катіонів у низьких ступенях окиснення. В організмі він існує виключно у формі комплексів, в яких ступінь окиснення Mo +5 та +6. В комплексах молібден зв'язаний, зазвичай, з атомом кисену.

Молібден входить до складу ферментів, які каталізують окисно-відновні реакції в рослинних та тваринних організмах. До них належать ксантиндегідрогеназа, ксантинооксидаза, альдегідоксидаза. Ці ферменти каталізують реакції, пов'язані з перенесенням кисену. Ксантинооксидаза каталізує окиснення ксантину киснем у сечову кислоту.

За участю молібдену відбувається відщеплення електронів та протонів від субстрату.

Важлива роль відводиться Mo в процесі м'якої фіксації азоту повітря. Ферменти, що містять молібден, каталізують процеси перетворення молекулярного азоту в аміак та інші продукти, що містять нітроген. Саме тому молібден є важливим для рослинних організмів.

**Ванадій** входить до складу одного з найважливіших ферментів азотфіксуючих мікроорганізмів ґрунту, що відновлює молекулярний азот до аміаку — ванадійнітрогенази.

Як мікроелемент **хром** вивчений ще недостатньо, але його суттєва біогенна роль в рослинних та тваринних організмах не викликає сумнівів. Він входить до складу деяких ферментів, які здійснюють окисно-відновні реакції в клітинах. Хром входить також до складу пепсину, що розщеплює білки в травному тракті тварин, бере участь в регуляції засвоєння глюкози тканинами тварин. Хром, який міститься в дріжджах у вигляді комплексу з ніотиною кислотою та аліфатичними амінокислотами, вважають “фактором толерантності до глюкози”, необхідним для нормального вуглеводного обміну в організмі людини. Його дія полягає в підсиленні гіпоглікемічної дії інсуліну.

Металеві деталі, які містять хром, не виявляють помітної токсичної дії, але металевий пил подразнює тканини легенів, що може призвести до захворювання. Відомо, що сполуки хрому (VI) значно токсичніші за сполуки хрому(III). Всі сполуки хрому викликають подразнення шкіри, які призводять до виникнення дерматитів. Також є дані про те, що похідні хрому (VI) виявляють канцерогенні властивості.

**Нікель** у порівнянні із ферумом і кобальтом відіграє більш скромну роль в організмі. Однак є дані, що нікель, подібно кобальту бере участь в кровотворенні, впливає на вуглеводний обмін. Для  $Ni^{2+}$  характерне утворення комплексів з амінокислотами, карбоновими кислотами та іншими біологічно активними сполуками, які мають N- або O-донорні групи. Вочевидь, через утворення чисельних комплексів нікель стимулює синтез амінокислот у клітині, прискорює регенерацію білків плазми крові, нормалізує вміст гемоглобіну у крові.

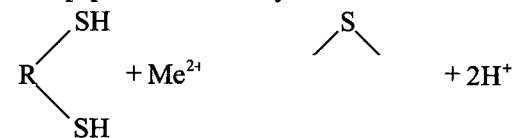
**Аргентум** — домішковий мікроелемент рослинних та тваринних організмів. Як і більшість важких металів, цей елемент не відіграє важливої ролі, але, як і всі важкі метали, потрапляючи до організму, проявляє токсичну дію: з'єднуючись з білками, що містять сульфур, аргентум інактивує ферменти, руйнує та коагулює білки, утворюючи нерозчинні альбумінати. Ця ж властивість утворювати альбумінати зумовлює бактерицидні властивості аргентуму та його сполук. Вже при вмісті аргентуму  $10^{-8}$  ммоль/л вода має бактерицидну дію. Всі препарати аргентуму, що використовуються в медицині, є препаратами зовнішньої дії, застосування яких засноване на в'яжучих, припалюючих та бактерицидних властивостях. З неорганічних сполук найширше з цією метою застосовують нітрат аргентуму (ляпіс).

Біонеорганічні комплекси аргентуму з білками — протеїнати, є колоїдними розчинами. Колоїдні препарати аргентуму не викликають осадження білків тканин; вони використовуються для лікування кон'юнктивітів, інфекційних захворювань слизових оболонок, венеричних захворювань та хвороб шкіри. Із колоїдних препаратів аргентуму найбільш відомі протаргол (білковий комплекс аргентуму) та коларгол (колоїдний аргентум). У невеликих кількостях застосовується для отримання сплавів (купрум, аргентум, станум), що використовуються в стоматології. При надходженні до організму великих доз розчинних солей аргентуму може стати гостре отруєння, яке супроводжується відмиранням слизової оболонки шлунково-кишкового тракту. Перша допомога при отруєнні — промивання шлунка хлоридом натрію: нерозчинний хлорид аргентуму, що при цьому утворюється, виводиться з організму.

Висока токсичність сполук **кадмію** пояснюється, перш за все, витісненням іонами кадмію іонів цинку з багатьох ферментів, а також конкуре-

нцією з іонами кальцію в кісткових тканинах (іони кальцію та кадмію мають близькі за розміром радіуси).

Токсичність сполук **ртуті** вища за токсичність сполук кадмію. Вже в невеликих дозах ртуть вражає мозок та нервову систему. Сулема ( $HgCl_2$ ) — одна з найсильніших отрут. Серйозні отруєння викликає також газоподібна металічна ртуть. Сполуки Cd та Hg викликають порушення білкового обміну, що призводить до виведення білків плазми нирками (протеїнурія). Токсична дія пояснюється ще і тим, що іони цих металів взаємодіють з сульфуром сульфгідрильних груп білків, ферментів та деяких амінокислот. Блокування сульфгідрильних груп призводить до пригнічення активності ферментів та коагуляції білків за схемою:



Найбільш токсичні ті сполуки, що проникають крізь мембрану в клітину.

Огляд біохімічних властивостей, що як біогенні d-елементи, так і інші важкі метали, мів ще остаточно не з'ясовано. Практиці у вигляді різних сполук, призводять до ряду патологій.

Застосування сполук перехідних елементів як лікарських препаратів ґрунтується на їх кислотно-основних, окисно-відновних властивостях та здатності утворювати комплексні сполуки, що беруть участь в різноманітних біохімічних реакціях.

### Завдання для самостійного контролю

1. Які існують класифікації хімічних елементів, що входять до живих організмів?
2. В якому стані знаходяться в організмі d-елементи?
3. В українських Карпатах у ґрунтах фіксують незначний вміст йоду. Які хвороби зумовлює дефіцит цього елементу?
4. Як називають підвищений вміст елемента в організмі порівняно з навколишнім середовищем? Як можна пояснити значний вміст у живому організмі порівняно із земною корою карбону?
5. Навести приклади синергізму та антагонізму в біосистемах елементів, подібних за хімічними властивостями.
6. Які органи називають депо мікроелементів?
7. Як змінюється вміст цинку в організмі людини з віком?
8. Які хвороби називають ендемічними?
9. Що вивчає екологія? Навести приклади природних та техногенних катастроф.

10. Що є найголовнішою причиною отруєння людини CO?
11. Охарактеризувати хімічні властивості HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Написати відповідні рівняння реакцій.
12. З якими з металів реагує розбавлена H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Al, Cu, Ag, Zn, Fe? Написати рівняння відповідних реакцій.
13. Які з реакцій, представлених схемами, є окисно-відновні:
 
$$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4;$$

$$\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnOHCl} + \text{HCl};$$

$$\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2?$$
 Підібрати коефіцієнти.
14. Яка сполука мангану широко використовується у медицині та лабораторіях? Завдяки яким властивостям? Як веде себе ця сполука, реагуючи з Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> у середовищах з різним значенням pH? Написати рівняння відповідних реакцій.
15. Чи можуть існувати разом у розчині такі речовини: а) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та CaCl<sub>2</sub>; б) FeCl<sub>3</sub> та SnCl<sub>2</sub>; в) FeCl<sub>3</sub> + K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; г) KOH та Cl<sub>2</sub>; д) KNO<sub>3</sub> та NaOH; е) KHSO<sub>4</sub> та NaOH; є) Be(OH)<sub>2</sub> та NaOH?
16. Навести приклади реакцій, що характеризують кислотно-основну та окисно-відновну природу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S.
17. Запропонувати спосіб розділення суміші порошоків: а) Be та Mg; б) Zn та Cd.
18. Навести рівняння реакцій, що відбуваються при пом'якшенні води, що містить Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>.
19. Які з наведених формул зображують хлорне вапно? Негашене вапно? Гашене вапно: а) CaCl<sub>2</sub>; б) Ca(ClO)<sub>2</sub>; в) CaOCl<sub>2</sub>; г) Ca(OH)<sub>2</sub>; д) CaCO<sub>3</sub>; е) Ca(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; є) CaO?
20. Що таке гіпс? Які сполуки утворюються при його термічній обробці?
21. Які з наведених сполук гідролізують: Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub>, PI<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KCH<sub>3</sub>COO, NaOH, KClO? Написати рівняння гідролізу.
22. Написати рівняння реакцій взаємодії Zn, Al, Si, Sn, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> з розчинами лугів.
23. Які сполуки утворюються при проходженні через водний розчин аміаку таких газів: CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>? Написати рівняння відповідних реакцій.
24. Назвати всі відомі оксиди нітрогену, сульфуру, феруму, хлору, хрому, арсену та охарактеризувати їх кислотно-основні властивості.
25. Які сполуки утворюються при нагріванні CaCO<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub>?
26. Завдяки яким властивостям P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> може реагувати з H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>? Написати рівняння реакцій.
27. Як можна одержати O<sub>3</sub>? Які особливості перебігу окисно-відновних реакцій за участю O<sub>3</sub>? Навести приклади.

28. Навести приклади реакцій, в яких сульфур є відновником, окисником, де він диспропорціює.
29. З якої причини сульфід деяких металів не утворюється у водному середовищі?
30. Як реагують H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та HNO<sub>3</sub> з металами? Навести приклади реакцій.
31. Як змінюється здатність утворювати зв'язки у ряду HF—HI? Як змінюється сила відновників у ряду HF—HI?
32. Який склад хлорної, бромної та йодної води?
33. В яких речовинах розчиняється Au? Які хімічні реакції при цьому відбуваються?
34. Чому хлорид срібла розчиняється в надлишку аміаку, а йодид срібла не розчиняється? Як діє на бромід срібла тіосульфат натрію? Написати рівняння відповідних реакцій.
35. Які реакції відбуваються при дії надлишку луку на ZnCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub>? Написати рівняння реакцій.
36. Як перевести хромати лужних металів у дихромати і навпаки?
37. Як з NiSO<sub>4</sub> можна отримати гідроксид нікелю (III)?
38. Які сполуки утворюються при взаємодії галогенідів Pt (IV) з галогенідами лужних металів? Як змінюється заряд комплексного іону при дії аміаку на утворені комплекси? Написати рівняння реакцій.
39. Чи будуть утворюватися кристали оксалату кальцію у біологічній рідині, якщо вона містить 0,005 моль/л іонів Ca<sup>+</sup> та 0,001 моль/л іонів C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>?
 
$$D_{\text{P}_{\text{Ca}_2\text{O}_4}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 / \text{л}^2.$$
40. Моршинська мінеральна вода має загальну мінералізацію 360 г/л. Який об'єм води треба взяти для приготування 250 мл води для споживання, в якій концентрація солей повинна бути 3,5 г/л?
41. Визначити масову частку заліза в гемоглобіні крові, якщо середня молекулярна маса гемоглобіну 62000, а його склад виражається формулою: C<sub>3032</sub>O<sub>872</sub>N<sub>780</sub>S<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>.
42. Які галогени є незамінними елементами?
43. Чому в медицині використовують водний розчин I<sub>2</sub> з домішкою KI?
44. Якими галогенами можна витіснити Br<sub>2</sub> із розчинів KBr?
45. В яких органах здебільш концентруються Si, Ca, B, As?
46. Написати схему хімічного рівняння:
  - а) утворення HCl в шлунку;
  - б) розчинення зубної емалі в кислих розчинах;
  - в) токсичної дії CO, NO<sub>2</sub>; г) блокування сульфгідрильних груп ферментів іонами Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>; д) потрапляння Sn з бляшаних банок до організму.
47. Пояснити, чому Tl<sup>+</sup> та K<sup>+</sup> є синергістами.
48. Яку роль відіграє для організму факт поганої розчинності AlPO<sub>4</sub>?
49. На чому засноване застосування NaHCO<sub>3</sub> як антацидного засобу?
50. Чому препарати плombsу призначають виключно для зовнішнього застосування?
51. Антиметаболітом яких елементів в організмі є арсен? Якою є чутливість реакції Марша і для чого її використовують? Написати рівняння реакції Марша.
52. Чому, являючись отруйними для організму, солі Sb<sup>3+</sup> та Bi<sup>3+</sup>, потрапляючи до нього через травний тракт, практично не виявляють отруйної дії? Написати рівняння відповідних реакцій.

53. На чому засноване застосування  $O_3$  для стерилізації питної води та води плавальних басейнів?
54. Яку роль відіграє  $H_2SO_4$ , що утворюється в організмі?
55. Навести схеми захисту організму від дії радіаційних уражень за участю сульфурвмісних амінокислот.
56. На чому заснована здатність Se захищати організм від отруєння Hg та Cd?
57. Яку функцію в організмі виконують оксидази? Який d-елемент вміщують оксидази? Яку функцію виконують церулоплазмін, супероксиддисмутаза?
58. Назвати найважливіші ферменти, до складу яких входить Zn.
59. На чому засноване промивання шлунка розчином NaCl при отруєнні  $Ag^+$ ?
60. Для чого використовують колоїдні препарати Ag в медицині? На чому засноване їх використання?
61. Назвати комплексоутворювач у вітаміні  $B_{12}$ .
62. Як пояснити, чому манган, який знаходиться в організмі у вигляді  $Mn^{2+}$ , беручи участь у біохімічних процесах, не змінює ступеню окиснення?
63. Яку властивість повинна мати сполука, що використовується як протиотрута перманганату?
64. Яку роль виконує Mo у складі молібденвмісних ферментів?
65. Через атоми яких елементів відбувається координація лігандів з металами-комплексоутворювачами в біокомплексах?

## Предметний покажчик

Абсорбція 217	Аурум 411
Автокаталіз 90	Аурум, гідроксиди 414
Агрегат міцели 258	Аурум, оксиди 413
Адигивність 283	Ацидоз 169, 368
Адсорбент 218	Берилій 346
Адсорбтив 218	Берилій, біологічна роль 350
Адсорбційна терапія 223	Берилій, гідрид 346
Адсорбція 211	Берилій, гідроксид 348
Адсорбція гранична 212	Берилій, оксид 347
Адсорбція іонообмінна 230	Біогеохімічна провінція 333
Адсорбція вибіркова 228	Біоенергетика 57
Адсорбція фізична 219	Біокластер(и) 50
Адсорбція хімічна 219	Біокомплекс(и) 51
Аерозоль 290	Біополімери 304
Активність 138	Біополімери, структура 307
Активоване вугілля 218	Біосфера 327
Акцептор 28, 49	Бісмут 371
Алкалоз 169	Бісмут, біологічна роль 386
Алюміній 353	Бісмут, гідроксид 378
Алюміній, біологічна роль 358	Бісмут, оксиди 377
Алюміній, гідрид 355	Бор 354
Алюміній, гідроксид 357	Бор, біологічна роль 358
Алюміній, оксид 356	Бор, борани 355
Аніоніт 231	Бор, борати 357
Антагонізм 331	Бор, карбід 356
Антидот 46, 99	Бор, оксид 356
Антиоксидант 85	Бор, ортоборна кислота 357
Аплікаційна сорбція 225	Бром 399
Аргентум 413	Бром, біологічна роль 407
Аргентум, біологічна роль 444	Бром, бромати 403
Аргентум, оксид 413	Бром, бромоводень 401
Арсен 371	Бром, гіпоброміти 403
Арсен, арсин 372	Буферна ємність 163
Арсен, біологічна роль 385	В'язкість 319
Арсен, кислоти 378	В'язкість, питома 320
Арсен, оксиди 376	В'язкість, приведена 320

- В'язкість, характеристична 321  
 Валентність 28  
 Висолювання 314  
 Вівідіаліз 248  
 Відновник 200  
 Вода 102, 337  
 Вода апірогенна 338  
 Вода мінеральна 338  
 Вода, твердість 349  
 Водневий показник 142  
 Водний баланс 103  
 Вольфрам 119  
 Вольфрам, оксиди 421  
 Галій 354  
 Галій, біологічна роль 358  
 Галій, гідроксид 357  
 Галій, оксид 356  
 Гемоглобін 441, 367  
 Гемоглобін, карбонілгемоглобін 367, 443  
 Гемоглобін, метгемоглобін 383  
 Гемоглобін, оксигемоглобін 98, 367, 395, 441  
 Гемоліз 132  
 Гемосорбція 223  
 Германій 359  
 Германій, біологічна роль 368  
 Германій, гідроксиди 366  
 Германій, оксиди 363  
 Гетерокоагуляція 284  
 Гібридизація 33, 51  
 Гідрат 107  
 Гідратація 107  
 Гідроген 336  
 Гідроген, водневий з'язок 337  
 Гідроген, гідриди 336  
 Гідроліз солі 149  
 Гіпотиреоз 407  
 Гомеостаз, загальний 177  
 Гомеостаз, окисно-відновний 204  
 Гомеостаз, хімічний 333  
 Гранула 258  
 Групи елементів 20  
 Групи елементів, побічна 20  
 Групи елементів, головна 20  
 Денатурація 315  
 Дентатність 44  
 Депо мікроелементів 332  
 Десорбція 221  
 Дисперсійне середовище 241  
 Дисперсна фаза 241  
 Дифузія 250  
 Дифузний шар 255, 258  
 Диціан 364  
 Діаліз 247  
 Добуток концентрації іонів 141, 177  
 Добуток розчинності 169  
 Довжина зв'язку 23  
 Донор 28, 49  
 Драглеутворення 322, 323  
 Драглі 322  
 Ебуліометрія 132  
 Екологія 333  
 Екстракція 119  
 Електорофореграма 269  
 Електричний диполь 30  
 Електрод 186  
 Електрод визначення 188  
 Електрод другого роду 189  
 Електрод, іонообмінний 190  
 Електрод, іонселективний 191  
 Електрод першого роду 189  
 Електрод, нормальний водневий 187  
 Електрод, окисно-відновний 191  
 Електрод, порівняння 188  
 Електрод, скляний 190  
 Електродіаліз 248  
 Електрокінетичні явища 256, 263  
 Електронегативність 22  
 Електронна конфігурація 17  
 Електронна хмара 14  
 Електроосмос 264  
 Електрофорез 264  
 Електрофоретична рухливість 267  
 Електрофоретичне гальмування 265  
 Елементи 19  
 Елементи *d*- 19  
 Елементи *f*- 19  
 Елементи *p*- 19  
 Елементи *s*- 19  
 Елементи біогенні 330  
 Елементи-аналоги 20  
 Емульгатори 294  
 Емульгатори, гідрофільні 295  
 Емульгатори, гідрофобні 295  
 Емульсія 294  
 Ендемічний зуб 407  
 Енергія активації 87  
 Енергія внутрішня 59  
 Енергія Гельмгольца 75  
 Енергія Гіббса 72  
 Енергія електрична 57  
 Енергія зв'язку 25  
 Енергія іонізації 21  
 Енергія механічна 57  
 Енергія поверхнева 207  
 Енергія спорідненості до електрону 22  
 Енергія тепла 57  
 Ензим 91  
 Ентальпія 61  
 Ентеросорбція 227  
 Ентропія 70  
 Ентропія активації 89  
 Ефект сольовий 314  
 Ефект тепловий 62  
 Ефект тепловий, стандартний 62  
 Ефект хелатний 46  
 Ефективний заряд 30  
 Еферентна медицина 223  
 Ємність обмінна 231  
 Закон Вант-Гоффа 125, 251  
 Закон Генрі-Дальтона 114  
 Закон Гесса 63  
 Закон Гесса, наслідки 66  
 Закон діючих мас 81  
 Закон Кулона 20  
 Закон Нернста 118, 235  
 Закон періодичний 18  
 Закон Рауля 120  
 Закон розведення Оствальда 138  
 Закон Сеченова 116  
 Закон термодинаміки другий 69  
 Закон термодинаміки перший 59  
 Закон термодинаміки третій 72  
 Закон Фіка 250  
 Зв'язок  $\delta$ - 29  
 Зв'язок  $\lambda$ - 29  
 Зв'язок  $\sigma$ - 29  
 Зв'язок водневий 40  
 Зв'язок делокалізований 37  
 Зв'язок іонний 37  
 Зв'язок ковалентний 25  
 Зв'язок металічний 39  
 Зв'язок хімічний 23  
 Звикання золь 284  
 Золь 243, 242  
 Ізоелектрична точка 261  
 Ізоелектрична точка білків 310  
 Ізоелектричний стан білків 309  
 Ізоелектричний стан гранули золя 257  
 Ізомерія 47

- Ізоосмія 130  
 Ізотерма адсорбції Ленгмюра 214  
 Ізотерма адсорбції Фрейндліха 222  
 Ізотерма поверхневого натягу 208, 209  
 Інгібітор 91  
 Індиферентні електроліти 260  
 Індій 354  
 Індій, біологічна роль 359  
 Індій, гідроксид 357  
 Індій, оксид 356  
 Іоніт 190, 230  
 Іонна сила 139  
 Іонний добуток води 141  
 Іонообмінник 230  
 Іонообмінні смоли 230  
 Йод 399  
 Йод, біологічна роль 407  
 Йод, гіпойодити 404  
 Йод, йодати 404  
 Йод, йодоводень 401  
 Йод, оксид 402  
 Йод, періодати 404  
 Кадмій 415  
 Кадмій, біологічна роль 444  
 Кадмій, гідроксид 418  
 Кадмій, оксид 417  
 Карбон 359  
 Карбон, біологічна роль 329, 367  
 Карбон, вугільна кислота 366  
 Карбон, гідрокарбонати 349  
 Карбон, карбіди 364  
 Карбон, оксиди 363  
 Каталіз 89  
 Каталіз гетерогенний 90  
 Каталіз гомогенний 90  
 Каталіз мікрогетерогенний 91  
 Каталіз ферментативний 90
- Каталізатор 90  
 Катіоніт 230  
 Квантові числа 14  
 Кесонна хвороба 115, 382  
 Кислотні дощі 398  
 Кислотний показник 97  
 Кисневий ефект 396  
 Кільця Лізеганга 322  
 Кінетичні фактори стійкості 274, 286  
 Коагулююча дія 277  
 Коагулююча здатність 277, 278  
 Коагуляція 272  
 Коагуляція, взаємна 284  
 Коагуляція, еритроцитів 289  
 Коагуляція, концентраційна 279  
 Коагуляція, нейтралізаційна 279  
 Коагуляція, повільна 280  
 Коагуляція, швидка 280  
 Коагуляція, явна 280  
 Коалесценсія 294  
 Коацервати 315  
 Коацервація 315  
 Кобальт 428  
 Кобальт, біологічна роль 442  
 Кобальт, гідроксиди 431, 432  
 Кобальт, оксиди 429  
 Коефіцієнт активності 138  
 Коефіцієнт ізотонічний 126  
 Коефіцієнт розчинності 110  
 Коефіцієнт температурний 86  
 Колігативна властивість 120  
 Колоїдний захист 286, 287  
 Комплекс активований 88  
 Комплексні сполуки 42  
 Комплексон 46  
 Комплексоутворювач 42  
 Констаната Больцмана 70
- Констаната гідролізу 151  
 Констаната дисоціації 135  
 Констаната ебуліометрична 123  
 Констаната кріометрична 121  
 Констаната Міхаеліса 93  
 Констаната нестійкості комплексної сполуки  
 Констаната рівноваги 95  
 Констаната стійкості комплексної сполуки 97  
 Констаната швидкості реакції 81  
 Конус Тіндаля 253  
 Концентрація, масова 112  
 Концентрація, молярна 112  
 Концентрація, молярна еквівалента 112  
 Кріометрія 132  
 Ксенобіотики 397  
 Купрум 411  
 Купрум, біологічна роль 439  
 Купрум, гідроксиди 414  
 Купрум, оксиди 412  
 Кут з'язку 25  
 Ліганд(и) 42  
 Ліганди, макроциклічні 46  
 Лізис 132  
 Лікворсорбція 225  
 Лімфосорбція 225  
 Ліотропний ряд 323, 315, 311  
 Лужні метали 339  
 Лужні метали, біологічна роль 343  
 Лужні метали, гідриди 340  
 Лужні метали, гідроксиди 342  
 Лужні метали, гіпокаліємія 343  
 Лужні метали, надпероксиди 340  
 Лужні метали, озоніди 340  
 Лужні метали, оксиди 340  
 Лужні метали, пероксиди 340  
 Лужноземельні метали 345
- Лужноземельні метали, біологічна роль 350  
 Лужноземельні метали, гідриди 346  
 Лужноземельні метали, гідроксиди 348  
 Лужноземельні метали, оксиди 347  
 Лужноземельні метали, пероксиди 347  
 Магній 345  
 Магній, біологічна роль 350  
 Магній, гідрид 346  
 Магній, гідроксид 348  
 Магній, оксид 347  
 Макроелемент 330  
 Манган 424  
 Манган, біологічна роль 440  
 Манган, гідроксиди 426  
 Манган, манганати 427  
 Манган, оксиди 425  
 Манган, перманганати 427  
 Межа ковзання 257  
 Мембрана біологічна 215  
 Метали життя 439  
 Металоферменти 51, 92  
 Метод(и), валентних зв'язків 27  
 Метод(и) електронного балансу 201  
 Метод(и), іонно-електронний 201  
 Метод(и), калориметричний 68  
 Метод(и), одержання дисперсних систем 246  
 Метод(и), одержання дисперсних систем, диспергаційні 245  
 Метод(и), одержання дисперсних систем, конденсаційні 246  
 Метод, осмометричний 317  
 Метод(и), хроматографічні 233, 237  
 Механізм висолювання 314  
 Механізм коагулюючої дії електролітів 278

- Механізм розчинення ВМС 312  
Мікроелемент 330  
Міцела 258, 259  
Молекули, дифільні 297  
Молекулярність реакції 82  
Молібден 419  
Молібден, біологічна роль 443  
Молібден, оксиди 421  
Моляльність 112  
Молярна маса 112, 133  
Молярна маса ВМС 304  
Молярна маса еквівалента 112, 203  
Набрякання 312  
Набрякання, необмежене 312  
Набрякання, обмежене 313  
Насиченість зв'язку 28  
Неіндиферентні електроліти 262  
Нікель 427  
Нікель, біологічна роль 444  
Нікель, гідроксиди 431  
Нікель, оксиди 429  
Нітроген 370  
Нітроген, аміак 372  
Нітроген, аміди 374  
Нітроген, біологічна роль 330, 382  
Нітроген, гідразин 372  
Нітроген, гідроксиламін 374  
Нітроген, іміди 374  
Нітроген, кислоти 378  
Нітроген, нітрати 381  
Нітроген, нітриди 374  
Нітроген, нітрити 381  
Нітроген, оксиди 376  
Нітроген, солі амонію 374  
Ноосфера 327  
Озон 387  
Окисник 200  
Оксиген 329, 387  
Оксиген, пероксид гідрогену 390  
Опалесценція 253  
Орбіталь 14  
Орбіталь, гібридна 33  
Орбіталь, незв'язуюча 34  
Органоген 329  
Органозоль 243  
Осмоляльність 129  
Осмоз 251, 317  
Пасти 293  
Пептизація 245, 285  
Пептизація адсорбційна 245, 285  
Пептизація хімічна 245, 285  
Період напівперетворення 83  
Періоди елементів 19  
Підвищення температури кипіння 122  
Піни 295  
Плазмоліз 132  
Плазмсорбція 224  
Платинові метали 424  
Платинові метали, гідроксиди 437  
Платинові метали, комплекси 438  
Платинові метали, оксиди 436  
Плюмбум 360  
Плюмбум, біологічна роль 369  
Плюмбум, гідроксиди 366  
Плюмбум, оксиди 363  
Поверхнева активність 209, 220  
Поверхневий натяг 208  
Поверхневий шар 207, 212, 215  
Поверхнево-активні речовини 208, 212  
Поверхнево-активні речовини, аніонні 297  
Поверхнево-активні речовини, катіонні 297  
Поверхнево-активні речовини, колоїдні 297  
Поверхнево-інертивні речовини 208  
Поверхнево-неактивні речовини 208  
Подвійний електричний шар 186, 228, 229, 254, 255  
Полімери 304, 305  
Поріг коагуляції 277  
Порошки 292  
Порядок реакції 82  
Потенціал 185  
Потенціал біоелектричний 194  
Потенціал дифузійний 193  
Потенціал дії 195  
Потенціал електродний 186  
Потенціал електрокінетичний 257, 260, 268  
Потенціал компромісний 198  
Потенціал мембранний 194  
Потенціал окисно-відновний 192  
Потенціал протікання 265  
Потенціал седиментації 266  
Потенціал спокою 195  
Потенціал фазовий 194, 256  
Потенціалвизначальний шар 254, 257  
Потенціалвизначальні іони 255, 258  
Правило Вант-Гоффа 86  
Правило витіснення 220  
Правило Дюкло-Граубе 209  
Правило Ключковського 17  
Правило Панета-Фаянса 228  
Правило Ребіндера 220  
Правило Хунда 17  
Правило Шилова 220  
Правило Шульце-Гарді 277  
Принцип Ле Шательє 97  
Принцип невизначеності Гейзенберга 13  
Принцип Паулі 16  
Протиіони 255  
Процес(и) відновлення 200  
Процеси ізобарні 57, 61  
Процеси ізотермічні 57  
Процеси ізохорні 57, 61  
Процеси несамодовільні 73  
Процеси окиснення 200  
Процеси самодовільні 70  
Радіус атома 20  
Радіус орбітальний 20  
Реакція Марша 373, 385  
Реакція (і) внутрішньомолекулярні, окисно-відновні 202  
Реакція (і) гетерогенні 79  
Реакція (і) гідролізу 149  
Реакція (і) гомогенні 79  
Реакція (і) -диспропорціювання 202  
Реакція (і) екзотермічні 57, 88  
Реакція (і) ендотермічні 57, 88  
Реакція (і) каталітичні 90  
Реакція (і) ланцюгові 85  
Реакція (і) міжмолекулярні, окисно-відновні 202  
Реакція (і) обміну 176  
Реакція (і) оборотні 95  
Реакція (і) окисно-відновні 198  
Реакція (і) паралельні 84  
Реакція (і) послідовні 84  
Реакція (і) протолітичні 147  
Реакція (і) розчинення 105  
Реакція (і) середовища 104  
Реакція (і) супряжені 84  
Реакція (і) фотохімічні 86  
Реній 424  
Реакція Марша 373, 385  
Реній 424  
Реній, оксиди 424  
Рівновага адсорбційна 221  
Рівняння Арреніуса 88  
Рівняння Вант-Гоффа 124  
Рівняння Галлера 316



Рівняння Гельмгольца-Смолуховського 266  
 Рівняння Гендерсона-Гассельбаха 158, 160  
 Рівняння Гіббса 72, 211  
 Рівняння де Бройля 13  
 Рівняння Доннана 318  
 Рівняння Ейнштейна 251  
 Рівняння кінетичне 82  
 Рівняння Ленгмюра 213  
 Рівняння Нернста 187  
 Рівняння Петерса 191  
 Рівняння Релея 250  
 Рівняння Смолуховського 266  
 Рівняння термохімічне 62  
 Рівняння Фрейндліха 221  
 Рівняння Шишковського 209  
 Рівняння Шредінгера 14  
 Рівняння Штаудінгера 321  
 Рідина ньютонівська 320  
 Робота 59  
 Розчин(и) 104  
 Розчин буферний 156  
 Розчин гіпертонічний 129  
 Розчин гіпотонічний 129  
 Розчин ідельний 121  
 Розчин ізотонічний 129  
 Розчин насичений 105, 106, 169  
 Розчин ненасичений 105  
 Розчин пересичений 105  
 Розчин фізіологічний 129  
 Розчини ВМС 304  
 Розчинність 110, 117  
 Розчинність білків 308  
 Розчинність газів 113  
 Розчинність малорозчинних електролітів 173  
 Розчинність рідин 117  
 Розчинність твердих речовин 117

Ртуть 415  
 Ртуть, біологічна роль 445  
 Ртуть, оксиди 417  
 Ряд(и) ліотропний 229, 261, 278  
 Ряд(и) ліотропний висолонання 315  
 Ряд(и) ліотропний коагулюючої здатності 261, 278  
 Ряд(и) напруг 188  
 Світлорозсіяння 252  
 Седиментація 251  
 Селен 387  
 Селен, біологічна роль 398  
 Селен, кислоти 393  
 Селен, оксиди 391  
 Сенсibiliзація 288  
 Силікоз 368  
 Силіцій 359  
 Силіцій, оксиди 363  
 Силіцій, біологічна роль 368  
 Силіцій, силікатні кислоти 366  
 Силіцій, силани 361  
 Синергізм 283, 331  
 Синерезис 323  
 Система буферна 156  
 Система буферна ацетатна 156  
 Система буферна білкова 167  
 Система буферна гемоглобінова 167  
 Система буферна гідрокарбонатна 165  
 Система буферна оксигемоглобінова 167  
 Система буферна фосфатна 166  
 Система відкрита 58  
 Система гетерогенна 58  
 Система гомогенна 58  
 Система дисперсна 241  
 Система дисперсна грубодисперсна 242  
 Система дисперсна колоїдна 242

Система дисперсна ліофільна 243  
 Система дисперсна ліофобна 243  
 Система закрита 58  
 Система ізольована 58  
 Система термодинамічна 58  
 Система фізична 58  
 Система хімічна 58  
 Сольватація 106  
 Сольове розчинення 299  
 Сорбент 218  
 Сорбція 218  
 Сполуки, високомолекулярні 304  
 Стала Планка 13  
 Станум 360  
 Станум, біологічна роль 369  
 Станум, гідроксиди 366  
 Станум, оксиди 363  
 Стереохімія 32  
 Стійкість дисперсних систем агрега-тивна 271, 273  
 Стійкість дисперсних систем кінетична 272  
 Стійкість дисперсних систем седиментаційна *див. кінетичну*  
 Структура біологічної мембрани 215  
 Ступінь гідролізу 151  
 Ступінь дисоціації 134  
 Ступінь дисперсності 242  
 Ступінь набрякання 312  
 Ступінь окиснення 32  
 Сульфур 387  
 Сульфур, біологічна роль 396  
 Сульфур, кислоти 393  
 Сульфур, оксиди 391  
 Сульфур, полісульфіди 390  
 Сульфур, сульфіді 390  
 Сульфур, тіосульфати 394  
 Суспензії 292  
 Талій 354

Талій, біологічна роль 359  
 Талій, гідроксиди 356  
 Талій, оксиди 356  
 Телур 387  
 Телур, біологічна роль 398  
 Телур, кислоти 393  
 Телур, оксиди 391  
 Температура замерзання 212, 127  
 Температура кипіння 122  
 Теорія адсорбції Ленгмюра 213  
 Теорія адсорбції Фрейндліха 221  
 Теорія Арреніуса 145  
 Теорія БЕТ 217  
 Теорія Бренстеда і Лоурі 145  
 Теорія будови ПЕШ 254  
 Теорія Вернера 42  
 Теорія ДЛФО 275  
 Теорія електrolітичної дисоціації 134  
 Теорія Льюїса 148  
 Теорія Міхаеліса-Ментен 93  
 Теплота 59, 61  
 Теплота згоряння 63  
 Теплота набрякання 312  
 Теплота розчинення 310  
 Теплота утворення 62  
 Термодинамічні фактори стійкості 273  
 Термодинамічні фактори стійкості, електростатичний 273  
 Термодинамічні фактори стійкості, ентропійний 274, 286  
 Термодинамічні фактори стійкості сольватний 273, 286  
 Термохроматографія 236  
 Технецій 242  
 Технецій, гідроксиди 427  
 Технецій, оксиди 425  
 Тиксотропія 323

Тиск насиченої пари 120  
 Тиск осмотичний 124  
 Тиск осмотичний колоїдних розчинів 251  
 Тиск осмотичний розчинів ВМС 311  
 Тиск розклинюючий 275  
 Ультрафільтрація 249  
 Фермент(и) 90  
 Ферум 427  
 Ферум, біологічна роль 441  
 Ферум, гідроксиди 431  
 Ферум, оксиди 429  
 Флуороз 406  
 Фосфор 370  
 Фосфор, біологічна роль 384  
 Фосфор, кислоти 378  
 Фосфор, оксиди 376  
 Фосфор, фосфін 372  
 Фтор 399  
 Фтор, біологічна роль 406  
 Фтор, оксид 402  
 Фтор, фтороводень 401  
 Функція термодинамічна 58  
 Функція хвильова 14  
 Хемосорбція 219  
 Хлор 399  
 Хлор, біологічна роль 406  
 Хлор, гіпохлорити 403  
 Хлор, оксиди 402  
 Хлор, перхлорати 403  
 Хлор, хлорати 403  
 Хлор, хлорити 403  
 Хлор, хлороводень 401  
 Хром 419  
 Хром, біологічна роль 443  
 Хром, гідроксиди 422  
 Хром, оксиди 421  
 Хром, хромові кислоти 423  
 Хроматографія адсорбційна 234  
 Хроматографія аналітична 234  
 Хроматографія афінна 236  
 Хроматографія газо-адсорбційна 234  
 Хроматографія газова 233  
 Хроматографія газо-рідинна 234  
 Хроматографія гель-проникна 235  
 Хроматографія іонообмінна 235  
 Хроматографія капілярна 234  
 Хроматографія колонкова 234  
 Хроматографія осадова 236  
 Хроматографія паперова 234  
 Хроматографія площинна 234  
 Хроматографія препаративна 234  
 Хроматографія рідинна 234  
 Хроматографія розподільча 235  
 Хроматографія тонкошарова 234  
 Цинк 415  
 Цинк, біологічна роль 440  
 Цинк, гідроксид 418  
 Цинк, оксид 417  
 Чадний газ 363  
 Частка масова 111  
 Частка молярна 111  
 Частка об'ємна 111  
 Частокіл Ленгмюра 212  
 Число захисне 286  
 Число золоте 286  
 Число координаційне 43  
 Число обертів ферменту 94  
 Шар адсорбційний 258  
 Шар мономолекулярний поверхневий 213  
 Швидкість коагуляції 280, 281  
 Швидкість хімічної реакції 79  
 Явище неправильних рядів 281  
 Ядро міцели 258

## Список літератури

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. Учебн. для ВУЗов. — 4-е изд., испр. — М.: Высшая школа, Изд. центр “Академия”, 2001. — 743 с.
2. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
3. *Голуб А.М.* Загальна та неорганічна хімія: Навч. посібник. — К.: Вища школа — 416 с.
4. *Евстратова К.И., Кунина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 488 с.
5. *Зайчик А.Ш., Чурилов Л.П.* Основы патохимии. — Спб.: Элби, 2000. — 687 с.
6. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1989. — 238 с.
7. *Зеленин К.Н.* Химия. — Спб: Специальная литература, 1997. — 686 с.
8. *Кононский А.И.* Физическая и коллоидная химия. — К.: Вища школа. Головное изд-во, 1986. — 312 с.
9. *Мороз А.С., Ковальова А.Г.* Фізична та колоїдна хімія. — Львів: Світ, 1994. — 280 с.
10. *Неділько С.А., Попель П.П.* Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи: Навч. посібник. — К.: Либідь, 2001. — 400 с.
11. *Общая химия/ Под. ред. Ю.А. Ершова.* — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Высшая школа, 2000. — 556 с.
12. *Основы колоїдної хімії/ За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна.* — Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2004. — 300 с.
13. *Рейтер Л.Г., Степаненко О.М., Басов В.П.* Теоретичні розділи загальної хімії: Навч. посібник. — К.: Каравела, 2003. — 344 с.
14. *Садовничая Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я.* Биофизическая химия. — Киев: Вища школа, 1986. — 270 с.
15. *Системная энзимотерапия. Теоретические основы, опыт клинического применения.* Под. ред. К.Н. Вермеенко, В.Н. Коваленко. — К.: Морион, 2000 — 320 с.
16. *Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В.* Загальна та неорганічна хімія: у 2-х ч. — К.: Педагогічна преса, 2000. — ч. 2. — 770 с.; 2003. — ч. 1. — 518 с.
17. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1975. — 512 с.
18. *Фримантл М.* Химия в действии: в 2-х т., Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — т. 1. — 528 с.; т. 2. — 620 с.
19. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.— М.: Химия, 1989. — 462 с.
20. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Алимину Е.А.* Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 2004. — 446 с.
21. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. — М.: Мир, 1976 — 600 с.

Наукове видання

# Медична хімія

**Підручник для вузів**

Під загальною редакцією академіка АН Вищої школи,  
доктора хімічних наук, професора В.О. Калібабчук

Верстка та художнє оформлення:  
Видавництво "Інтермед"

Підписано до друку 29.12.2005. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Папір офсетний. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 26,74.  
Обл.-вид. арк. 18,22. Завод І. Тираж 500. Зам. 2912-1.

Видавець ТОВ "Інтермед", м. Київ, вул. М. Раскової, 23, оф. 503.

Тел./факс: 517-7-444.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єкта видавничої справи  
ДК № 1361 від 20.05.2003 р.

# ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII						
1	<b>H</b> 1s <sup>1</sup> 1,0079 ГІДРОГЕН ВОДЕНЬ	1											(H)	<b>He</b> 1s <sup>2</sup> 4,0026 ГЕЛІЙ	2	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>Порядковий номер</span> <span>Символ елемента</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">26</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Fe</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span>Розподіл електронів по підшарівках, що забудовуються</span> <span>3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup></span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ФЕРУМ ЗАЛІЗО</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">55,847</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span>Назва елемента</span> <span>Атомна маса</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span>Традиційна назва простої речовини</span> </div>					
2	<b>Li</b> 2s <sup>1</sup> 6,941 ЛІТІЙ	3	<b>Be</b> 2s <sup>2</sup> 9,01218 БЕРИЛІЙ	4	<b>B</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> 10,81 БОР	5	<b>C</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> 12,011 КАРБОН ВУГЛЕЦЬ	6	<b>N</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 14,0067 НІТРОГЕН АЗОТ	7	<b>O</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 15,999 ОКСИГЕН КИСЕНЬ	8	<b>F</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> 18,998 ФЛУОР ФТОР	9	<b>Ne</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 20,179 НЕОН			10			
3	<b>Na</b> 3s <sup>1</sup> 22,99 НАТРІЙ	11	<b>Mg</b> 3s <sup>2</sup> 24,305 МАГНІЙ	12	<b>Al</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> 26,982 АЛЮМІНІЙ	13	<b>Si</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> 28,086 СИЛІЦІЙ КРЕМНІЙ	14	<b>P</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> 30,974 ФОСФОР	15	<b>S</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> 32,066 СУЛЬФУР СІРКА	16	<b>Cl</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> 35,453 ХЛОР	17	<b>Ar</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 39,948 АРГОН			18			
4	<b>K</b> 4s <sup>1</sup> 39,098 КАЛІЙ	19	<b>Ca</b> 4s <sup>2</sup> 40,078 КАЛЬЦІЙ	20	<b>Sc</b> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 44,956 СКАНДІЙ	21	<b>Ti</b> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 47,90 ТИТАН	22	<b>V</b> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 50,941 ВАНАДІЙ	23	<b>Cr</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> 51,996 ХРОМ	24	<b>Mn</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 54,938 МАНГАН МАРГАНЕЦЬ	25	<b>Fe</b> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 55,847 ФЕРУМ ЗАЛІЗО			26	<b>Co</b> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 58,933 КОБАЛЬТ	27	<b>Ni</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 58,70 НИКОЛ НИКЕЛЬ
	<b>Cu</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> КУПРУМ МІДЬ 63,546	<b>Zn</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> ЦИНК 65,38	<b>Ga</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> 69,72 ГАЛІЙ	<b>Ge</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> 72,59 ГЕРМАНІЙ	<b>As</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> 74,921 АРСЕН МИШ'ЯК	<b>Se</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> 78,96 СЕЛЕН	<b>Br</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> 79,904 БРОМ	<b>Kr</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 83,80 КРИПТОН													
5	<b>Rb</b> 5s <sup>1</sup> 85,468 РУБІДІЙ	<b>Sr</b> 5s <sup>2</sup> 87,62 СТРОНЦІЙ	<b>Y</b> 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 88,906 ІТРІЙ	<b>Zr</b> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 91,22 ЦИРКОНІЙ	<b>Nb</b> 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> 92,906 НІОБІЙ	<b>Mo</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 95,94 МОЛИБДЕН	<b>Tc</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> [99] ТЕХНЕЦІЙ	<b>Ru</b> 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 101,07 РУТЕНІЙ	<b>Rh</b> 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup> 102,905 РОДІЙ	<b>Pd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup> 106,4 ПАЛАДІЙ											
	<b>Ag</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> АРГЕНТУМ СРІБЛО 107,868	<b>Cd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> КАДМІЙ 112,41	<b>In</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> 114,82 ІНДІЙ	<b>Sn</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> 118,71 СТАНУМ ОЛОВО, ЦИНА	<b>Sb</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> 121,75 СВІБІЙ	<b>Te</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> 127,60 ТЕЛУР	<b>I</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> 126,904 ІОД ЙОД	<b>Xe</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 131,29 КСЕНОН													
6	<b>Cs</b> 6s <sup>1</sup> 132,91 ЦЕЗІЙ	<b>Ba</b> 6s <sup>2</sup> 137,33 БАРІЙ	<b>*La</b> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 138,905 ЛАНТАН	<b>Hf</b> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 178,49 ГАФНІЙ	<b>Ta</b> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 180,948 ТАНТАЛ	<b>W</b> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 183,85 ВОЛЬФРАМ	<b>Re</b> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 186,207 РЕНІЙ	<b>Os</b> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 190,2 ОСМІЙ	<b>Ir</b> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 192,22 ІРИДІЙ	<b>Pt</b> 5d <sup>8</sup> 6s <sup>1</sup> 195,09 ПЛАТИНА											
	<b>Au</b> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> АУРУМ ЗОЛОТО 196,967	<b>Hg</b> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> МЕРКУРІЙ РТУТЬ 200,59	<b>Tl</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> 204,37 ТАЛІЙ	<b>Pb</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> 207,2 ПЛЮМБУМ СВИНЕЦЬ, ОЛИВО	<b>Bi</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> 208,9804 БІСМУТ БІСМУТ	<b>Po</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> [209] ПОЛОНІЙ	<b>At</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> [210] АСТАТ	<b>Rn</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> [222] РАДОН	У квадратних дужках зазначено масове число найбільш стабільного ізотопу данного елемента.												
7	<b>Fr</b> 7s <sup>1</sup> [223] ФРАНЦІЙ	<b>Ra</b> 7s <sup>2</sup> 226,0254 РАДІЙ	<b>**Ac</b> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> [227] АКТИНІЙ	<b>Rf</b> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> [261] РЕЗЕРФОРДІЙ	<b>Db</b> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup> [262] ДУБНІЙ	<b>Sg</b> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> [263] СИБОРГІЙ	<b>Bh</b> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> [262] БОРІЙ	<b>Hs</b> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> [265] ГАСІЙ	<b>Mt</b> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> [266] МАЙТНЕРІЙ	<b>Uun</b> 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> [272] УНУНІЛІЙ											

### \*Лантаноїди

58 <b>Ce</b> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 140,12 ЦЕРІЙ	59 <b>Pr</b> 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 140,908 ПРАЗЕОДИМ	60 <b>Nd</b> 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 144,24 НЕОДИМ	61 <b>Pm</b> 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> [145] ПРОМЕТІЙ	62 <b>Sm</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 150,4 САМАРІЙ	63 <b>Eu</b> 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 151,96 ЄВРОПІЙ	64 <b>Gd</b> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 157,25 ГАДОЛІНІЙ	65 <b>Tb</b> 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> 158,925 ТЕРБІЙ	66 <b>Dy</b> 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 162,50 ДИСПРОЗІЙ	67 <b>Ho</b> 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> 164,93 ГОЛЬМІЙ	68 <b>Er</b> 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 167,28 ЕРБІЙ	69 <b>Tm</b> 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> 168,93 ТУЛІЙ	70 <b>Yb</b> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 173,04 ІТЕРБІЙ	71 <b>Lu</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 174,97 ЛЮТЕЦІЙ
--	---	---	--	---	--	--	--	---	---	---	---	---	---

### \*\*Актиноїди

90 <b>Th</b> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> 232,038 ТОРІЙ	91 <b>Pa</b> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> [231] ПРОТАКТИНІЙ	92 <b>U</b> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 238,029 УРАН	93 <b>Np</b> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> [237] НЕПУНІЙ	94 <b>Pu</b> 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> [244] ПЛУТОНІЙ	95 <b>Am</b> 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> [243] АМЕРИЦІЙ	96 <b>Cm</b> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> [247] КЮРІЙ	97 <b>Bk</b> 5f <sup>8</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> [247] БЕРКЛІЙ	98 <b>Cf</b> 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> [251] КАЛІФОРНІЙ	99 <b>Es</b> 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup> [252] ЕЙНШТЕЙНІЙ	100 <b>Fm</b> 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup> [257] ФЕРМІЙ	101 <b>Md</b> 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup> [258] МЕНДЕДІВІЙ	102 <b>No</b> 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup> [259] НОБЕЛІЙ	103 <b>Lr</b> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> [260] ЛОУРЕНСІЙ
---	---	---	---	--	--	---	---	---	---	--	--	---	---

Міністерство охорони здоров'я України  
Національний медичний університет  
імені О.О. Богомольця



# Медична хімія

Під загальною редакцією  
професора В.О. Калібабчук

Київ 2006