

В.А. Калибабчук
Л.И. Грищенко
В.И. Галинская

С.М. Гождзинский
Т.А. Овсянникова
В.А. Самарский



Медицинская ХИМИЯ

Учебник



ББК 24я73+5я73
М-42
УДК 61:54(075.8)

Авторы:

*В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская,
С.М. Гождинский, Т.А. Овсянникова, В.А. Самарский*

Рецензенты:

В.В. Огурцов, доцент, заведующий кафедрой общей, био-неорганической, физколлоидной химии (Львовский национальный медицинский университет имени Даниила Галицкого);
В.К. Яцимирский, лауреат Государственной премии Украины, академик АН Высшей школы Украины, доктор химических наук, профессор (Национальный университет имени Тараса Шевченко);
Н.М. Антραπεва, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой общей химии Национального аграрного университета

Переклад з українського видання **Медицина хімія** / За ред. В.О. Калібабчук. — К.: Інтермед, 2006.

Медицинская химия: учеб. / В.А. Калибабчук, М-42 Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. В.А. Калибабчук. — К.: Медицина, 2008. — 400 с.

ISBN 978–966–8144–90–5

Изложены теоретические основы биоэнергетики и кинетики биохимических реакций; описаны свойства растворов и их роль в протекании биохимических процессов; приведены современные представления об электродных процессах; освещены особенности поверхностных явлений и их роль в жизнедеятельности организма, свойства дисперсных систем и растворов биополимеров. Особое внимание уделено биогенным элементам и их свойствам, рассмотренным с позиции современных представлений о строении атомов, молекул и химической связи.

Затронуты актуальные аспекты проблем экологии.

Для студентов высших учебных заведений III – IV уровней аккредитации медицинских, фармацевтических, биологических и экологических специальностей.

ББК 24я73+5я73

ISBN 978–966–8144–90–5

© В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко,
В.И. Галинская, С.М. Гождинский,
Т.А. Овсянникова, В.А. Самарский,
2008
© Издательство “Медицина”, 2008

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВСТУПЛЕНИЕ	9
Раздел 1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	13
1.1. Квантово-механическая модель атома	14
1.2. Строение электронных оболочек атомов	18
1.3. Периодический закон Д.И. Менделеева. Структура периодической системы элементов	20
1.4. Периодичность свойств химических элементов	21
1.5. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики ..	24
1.6. Ковалентная связь	27
1.7. Ионная связь	39
1.8. Металлическая связь	40
1.9. Водородная связь	42
1.10. Комплексные соединения	43
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	54
Раздел 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ	59
2.1. Предмет термодинамики	60
2.2. Термодинамические системы. Термодинамические функции	61
2.3. Первый закон термодинамики	62
2.4. Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения	65
2.5. Законы термохимии	66
2.6. Использование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов	70
2.7. Второй закон термодинамики	71
2.8. Уравнение Гиббса	76
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	80

Раздел 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИКИ БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	82
3.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс	85
3.2. Молекулярность и порядок реакции	86
3.3. Простые и сложные реакции	88
3.4. Зависимость скорости реакции от температуры	90
3.5. Катализ	93
3.6. Химическое равновесие. Константа равновесия	98
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>104</i>
Раздел 4. РАСТВОРЫ И ИХ РОЛЬ В БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	106
4.1. Современные представления о растворах	107
4.2. Величины, характеризующие количественный состав растворов	116
4.3. Растворимость газов в жидкостях	118
4.4. Растворимость жидкостей и твердых веществ в жидкостях	123
4.5. Коллигативные свойства разбавленных растворов	126
4.6. Растворы электролитов	141
4.7. Диссоциация воды	148
4.8. Теории кислот и оснований	154
4.9. Буферные растворы	165
4.10. Реакции осаждения и растворения	179
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>190</i>
Раздел 5. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ФИЗИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ	195
5.1. Электродные потенциалы	195
5.2. Классификация электродов	198
5.3. Диффузионные и мембранные потенциалы	204
5.4. Биоэлектрические потенциалы	205
5.5. Окислительно-восстановительные реакции	209
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>215</i>
Раздел 6. ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ОРГАНИЗМЕ	217
6.1. Поверхностное натяжение жидкостей. Поверхностная активность	218

6.2. Адсорбция на границе жидкость—газ и жидкость—жидкость	221
6.3. Ориентация молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое	223
6.4. Уравнение адсорбции Ленгмюра	224
6.5. Строение биологических мембран	227
6.6. Полимолекулярная адсорбция	228
6.7. Адсорбция из растворов на твердой поверхности	229
6.8. Закономерности адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности	231
6.9. Основы адсорбционной терапии	234
6.10. Адсорбция электролитов	239
6.10.1. Избирательная адсорбция	240
6.10.2. Ионообменная адсорбция	242
6.11. Хроматографические методы анализа	244
6.11.1. Принципы классификации хроматографических методов	245
6.11.2. Применение хроматографии в биологии и медицине	248
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>249</i>

Раздел 7. ФИЗИКОХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

252

7.1. Классификация дисперсных систем	254
7.2. Методы получения коллоидных систем	257
7.2.1. Методы диспергации	257
7.2.2. Методы конденсации	258
7.3. Методы очистки коллоидных систем	259
7.4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	262
7.5. Оптические свойства коллоидных систем	265
7.6. Двойной электрический слой. Строение коллоидных частичек	267
7.6.1. Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала. Явление перезарядки коллоидных частичек	273
7.6.2. Электрокинетические явления	276
7.7. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	285
7.7.1. Факторы устойчивости дисперсных систем	286
7.7.2. Теория коагуляции и устойчивости дисперсных систем	288
7.7.3. Механизм коагулирующего действия электролитов	292
7.7.4. Кинетика коагуляции	294
7.7.5. Особые случаи коагуляции	295

7.7.6. Пептизация как процесс, обратный процессу коагуляции	302
7.7.7. Коагуляция в биологических системах	303
7.8. Аэрозоли	304
7.9. Порошки	306
7.10. Суспензии	307
7.11. Пасты	308
7.12. Эмульсии	308
7.13. Пены	310
7.14. Коллоидные поверхностно-активные вещества	311
Вопросы и задания для самоконтроля	314
Раздел 8. ФИЗИКОХИМИЯ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ	318
8.1. Биологические макромолекулы	320
8.3. Изoeлектрическое состояние белков	323
8.4. Растворы ВМС и их свойства	325
8.5. Термодинамическая устойчивость растворов ВМС. Методы осаждения белков	329
8.6. Осмос. Осмотическое давление в растворах ВМС	331
8.7. Вязкость растворов ВМС	335
8.8. Студни, их образование и свойства	337
Вопросы и задания для самоконтроля	340
Раздел 9. ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	342
9.1. Общие сведения о биогенных элементах	342
9.2. s-Элементы. Биологическая роль, применение в медицине	351
9.3. p-Элементы. Биологическая роль, применение в медицине	359
9.4. Общая характеристика d-элементов	379
Вопросы и задания для самоконтроля	389
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	393
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	394

Понимаемые в глубоком смысле химия и медицина неотделимы.

М.В. Ломоносов

Не только сам врач может применять в деле все, что необходимо, но и больной, и все, кто его окружают, и все внешние обстоятельства должны оказывать содействие врачу в его деятельности.

Гиппократ

Предисловие

Основы преподавания химии для медиков были заложены в XIX ст. русским химиком М.М. Зининым. Медицину в те времена изучали преимущественно в университетах, и потому курс химии для медиков представлял собой адаптированную к потребностям медицины модель университетского химического курса: отдельные разделы неорганической, аналитической, органической, физической и коллоидной химии.

С 2005—2006 учебного года в учебный план высших медицинских учреждений, разработанный в соответствии с условиями вхождения в Болонский процесс, введен курс медицинской химии, который может служить основой дальнейшего изучения медиками физиологии, фармакологии, анестезиологии, санитарии и гигиены.

Целью предлагаемого учебника является наполнение содержанием программы курса “Медицинская химия”. В основу учебника положен многолетний опыт преподавания бионеорганической, физической и коллоидной химии на кафедре общей химии Национального медицинского университета имени А.А. Богомольца.

Учебник состоит из девяти разделов.

В первом разделе (Л.И. Грищенко, В.А. Калибабчук) изложены принципы, на основе которых химические свойства веществ можно прогнозировать, исходя из строения атомов и молекул. Цель второго раздела (В.А. Калибабчук) — определение границ применения термодинамики к живому организму на основе системных знаний химической термодинамики. В третьем разделе (В.А. Калибабчук) описаны методы прогнозирования протекания химических превращений во времени в разных условиях, в частности физиологических. Четвертый раздел (С.М. Гождинский) посвящен теории ра-

створов и связан с широким применением знаний о них в практической медицине. В пятом разделе (Л.И. Грищенко, В.А. Калибачук) рассмотрены механизм возникновения электродных потенциалов и представление о биопотенциалах. В шестом разделе (В.И. Галинская) изложены основные закономерности поверхностных явлений, их биологическая роль и физико-химические основы применения адсорбентов в медицинской практике. В седьмом разделе (В.А. Самарский, Т.А. Овсянникова) описаны свойства дисперсных систем, к которым относят многие жидкости и ткани организма. Восьмой раздел (В.А. Самарский) посвящен физико-химическим свойствам растворов высокомолекулярных соединений, в частности биополимеров. В девятом разделе (Л.И. Грищенко) приведена биологическая роль биогенных элементов.

Разделы начинаются с перечня вопросов, определяющих их проблематику, и формулирования умений, которыми может овладеть студент после усвоения материала раздела. В конце разделов приведены вопросы и задания для самоконтроля знаний.

В учебнике использована номенклатура ИЮПАК, в соответствии с правилами которой каждое вещество получает систематическое название, полностью отображающее его состав. Таких равноценных названий может быть несколько.

Правила ИЮПАК разрешают использование небольшого количества несистемных, специальных названий, таких, как вода, аммиак, аммоний. На практике применяют и тривиальные названия, например соляная кислота, гашеная известь, сода и т.п.

На форзаце учебника помещена периодическая система элементов Д.И. Менделеева, в которой приведены названия химических элементов и простых веществ.

Искреннюю благодарность авторы учебника высказывают Т.А. Лысенко, Н.А. Симонец, В.Л. Слипчук, О.В. Власовой за техническую помощь в подготовке издания.

Авторы признательны заведующему кафедрой общей, бионеорганической, физколлоидной химии доценту В.В. Огурцову (Львовский национальный медицинский университет имени Даниила Галицкого), академику АН Высшей школы Украины, доктору химических наук, профессору В.К. Яцимирскому (Национальный университет имени Тараса Шевченко) и заведующей кафедрой общей химии Национального аграрного университета, доктору химических наук, профессору Н.М. Антрапцевой за внимательное рецензирование.

Все замечания и пожелания, направленные на улучшение учебника, будут восприняты с благодарностью.

Авторы

Вступление

С давних пор человек наблюдал химические явления в природе и старался использовать их для улучшения условий своего существования.

К истокам химии как науки относят атомистические представления о строении вещества, разработанные древнегреческими философами, которые в своем богатом наследии оставили нам философию природы, со временем послужившую фундаментом современной науки.

Термин “химия” пришел к нам от арабов, превративших его в “алхимию”. Этот период развития химии, который сейчас называют периодом алхимии, длился с III по XV ст. От алхимиков современная наука унаследовала исключительно ценный метод работы — эксперимент.

Реформу алхимии начал в XV ст. Т. Парацельс. В результате возникло новое направление — применение химии в медицине — ятрохимия (греч. *ятрос* — врач). Т. Парацельс (1493—1541) считал, что настоящая цель химии состоит не в получении золота, а в приготовлении лекарств, поскольку здоровый организм содержит четко определенные количества химических веществ, а болезни возникают в случае их изменения.

Превращение химии в науку произошло лишь тогда, когда значительных успехов достигла математика, и с ее помощью физики (Р. Бойль, Э. Мариотт, Г. Кавендиш, Дж. Пристли, А. Авогадро, С. Канниццаро) фундаментально изучили газы. Сочетание результатов исследования газов с огромным опытом алхимиков и ятрохимиков стало важнейшим этапом в становлении химии как отдельной области естественных наук.

Большой вклад в развитие химии внесли медики. Кроме упомянутого Парацельса (настоящее имя — Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм) это и немецкий врач Г.Е. Шталь (1659—

1734), предложивший теорию флогистона, и французский физиолог А.Ф. Фуркруа (1755—1809), который способствовал утверждению антифлогистонной теории. Его перу принадлежат 11 томов “Системы химических знаний”.

Шведский фармацевт К.В. Шееле (1742—1786) разработал способы получения азота и кислорода, многих минеральных и органических кислот, в частности синтезировал из CO_2 , C и NH_3 синильную кислоту, описал ее запах и даже вкус!

Немецкий судебный врач Ю.Р. Майер (1814—1878) по праву считается вместе с Д. Джоулем (1818—1889) основателем термодинамики. Оказывая медицинскую помощь морякам, он обратил внимание на то, что венозная кровь пациентов в тропиках имеет более светлую окраску, чем у жителей Германии. Майер объяснил этот факт тем, что в венах жителей тропиков остается больше кислорода и, соответственно, оксигемоглобина, чем у жителей холодных стран. Снижение затрат кислорода является результатом замедления биологического окисления, так как для поддержания постоянной температуры тела в тропиках расходуется меньшее количество пищи. Судебный врач Майер сделал вывод: теплота сгорания пищи расходуется на поддержание постоянной температуры тела и на выполнение мышечной работы.

Из 109 научных работ выдающегося русского врача-физиолога И.М. Сеченова (1829—1905) 40 посвящены применению в медицине химических методов исследования. Он детально изучил, как переносится CO_2 из ткани в кровь и из нее в легкие. И.М. Сеченова можно считать основателем современной медицинской химии.

XX столетие ознаменовалось существенными изменениями в области методов химических и физико-химических исследований. Прежде всего это касается рентгеноструктурного анализа, с помощью которого начали изучать строение кристаллических веществ и геометрию молекул. Метод рентгеновской спектроскопии нашел применение в определении энергии орбиталей и эффективных зарядов. Такие спектроскопические методы, как ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, гамма-резонансная спектроскопия, начали активно использоваться для исследования строения веществ, кинетики и механизмов реакций. Развитие оптических исследовательских методов, в частности электронной и инфракрасной спектроскопии, спектрополяриметрии, масс-спектроскопии, открыло новые возможности в химическом анализе.

Практическое применение результатов химических исследований привело к возникновению ряда новых химических дисциплин, в том числе медицинской химии.

Медицинская химия изучает химические основы процессов жизнедеятельности живого организма, которые подчиняются основным химическим закономерностям.

Большинство процессов, происходящих в живом организме, объясняется на основании теоретических положений неорганической, физической и коллоидной химии. Например, изменение структуры и функций клеток крови в растворах кровезаменителей объясняется законами осмотического давления; распределение ионов электролитов между клетками и внешней средой — законами мембранного равновесия Доннана; механизм передачи нервных импульсов — положениями теории электролитической диссоциации; постоянство концентрации ионов H^+ в биологических жидкостях (крови, лимфе, ликворе) в значительной мере зависит от наличия в их составе буферных систем. Учение об окислительно-восстановительных потенциалах позволяет объяснить протекание многих реакций в организме, обусловленных поступлением и затратой энергии. Особенности физикохимии поверхностных явлений помогают трактовать механизм действия фармацевтических препаратов, объяснять явления фагоцитоза и иммунитета. Не менее важную роль играют законы кинетики и катализа, которые дают возможность понимать закономерности протекания ферментативных и фармакокинетических процессов. Теоретические положения коллоидной химии помогают понять роль факторов устойчивости дисперсных систем организма в процессе его жизнедеятельности.

Медицинская химия изучает строение и реакционную способность наиболее важных биологически активных молекул, теорию химической связи в комплексных соединениях биометаллов с биолигандами и роль биогенных элементов в жизнедеятельности организма. Она изучает процессы, происходящие на молекулярном и субмолекулярном уровнях, поскольку именно здесь и следует искать причину возникновения разных форм заболеваний и специфичность наследственных признаков.

Знание законов химии дает возможность медику целенаправленно влиять на обмен веществ клинически здорового и больного организмов, что в конечном итоге служит залогом улучшения качества жизни.

Ни одна из наук не открыла перед человечеством такие широкие перспективы и не сделала для него больше, чем химия. За по-

следние десятилетия химия обеспечила человечество множеством самых необходимых вещей и предметов комфорта, которые улучшили качество жизни людей, дали возможность жить в чистоте и высокопрофессионально лечиться.

Прогресс современной медицины во многом обусловлен достижениями в химии. Положительный эффект врачебной деятельности на 70 % определяется наличием лекарственных препаратов, большинство которых синтезировано химиками.

Успехи во внедрении электронно-вычислительной техники дали возможность разработать программы, предусматривающие, какие из новых химических структур могут быть особенно эффективными в их фармакологическом применении.

В настоящее время в практической медицине (для диагностики и лечения) повсеместно используются методы, основанные на теоретических разработках физической и коллоидной химии. К ним относятся гемодиализ, гемосорбция, гемофильтрация, препаративный электрофорез клеток и др.

Медицинская химия обеспечивает многогранной информацией дисциплины таких профилей, как медико-биологический (биохимия, физиология, биоорганическая химия, фармакология, медицинская и биологическая физика) и клинический (патологическая физиология, клиническая биохимия, гигиена, токсикология, терапия, анестезиология, физиотерапия, реаниматология и др.). В свою очередь, эти дисциплины как источник первичной информации должны влиять на развитие медицинской химии.

Широкое применение химии в медицине еще раз подчеркивает мудрость мысли бывшего студента Киево-Могилянской академии, великого русского ученого М.В. Ломоносова: "...медик без довольного познания химии совершенен быть не может".

Наука имеет свои храмы, каждый из которых возведен усилиями нескольких архитекторов и большим числом рабочих.

Г. Льюис

Когда в музыке внезапно замолкают басы, полновластно господствующие в мире, создается впечатление, что исчез злой дух. То, что раньше казалось неуправляемым, теперь, словно какими-то чарами, упорядочилось.

Л. Больцман

Раздел 1

Строение атомов, химическая связь и строение молекул

- 1.1. Квантово-механическая модель атома
- 1.2. Строение электронных оболочек атомов
- 1.3. Периодический закон Д.И. Менделеева. Структура периодической системы элементов
- 1.4. Периодичность свойств химических элементов
- 1.5. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики
- 1.6. Ковалентная связь
- 1.7. Ионная связь
- 1.8. Металлическая связь
- 1.9. Водородная связь
- 1.10. Комплексные соединения

Вопросы и задания для самоконтроля

После изучения раздела вы сможете:

- 1) трактовать основные положения квантово-механической модели атома;
- 2) интерпретировать квантовые числа; описывать состояние электрона в атоме с помощью квантовых чисел;
- 3) составлять электронные формулы атомов в основном и возбужденном состояниях;
- 4) формулировать принцип минимальной энергии, принцип Паули, правила Хунда и Клечковского;
- 5) объяснять структуру периодической системы элементов, местонахождение *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов;
- 6) предусматривать свойства элемента в связи с его положением в периодической системе элементов;

- 7) классифицировать химические связи; пользоваться экспериментальными характеристиками химических связей; объяснить способы образования ковалентной связи;
- 8) оценить валентность, координационное число, степень окисления атомов в молекулах; различать полярные и неполярные ковалентные связи;
- 9) трактовать геометрию структур с ковалентным типом связей с привлечением концепции гибридизации атомных орбиталей;
- 10) объяснить на примерах влияние водородной связи на физические и химические свойства веществ;
- 11) отличать комплексные соединения от других соединений; объяснить состав и строение комплексных соединений;
- 12) привести примеры использования комплексонов в медицине и объяснить механизм их действия как антидотов.

1.1. Квантово-механическая модель атома

Основой современной теории строения атома являются законы и положения квантовой (волновой) механики — раздела физики, который изучает движение микрочастиц (электронов, протонов и др.).

В соответствии с квантово-механическими представлениями движущимся микрообъектам присуща двойственная природа: они являются частичками, обладая при этом волновым характером движения, т. е. микрообъекты имеют одновременно *корпускулярные и волновые свойства*. Математически это выражается уравнением де Бройля, согласно которому частичке с массой m , движущейся со скоростью v , отвечает волна длиной λ :

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h — постоянная Планка.

Исходя из волновых свойств частичек микромира, Гейзенберг пришел к выводу, известному под названием **принципа неопределенности Гейзенберга**:

микрочастица (так, как и волна) не имеет одновременно точных значений координат и импульса.

Чем точнее определяется положение частички в пространстве, тем менее определен ее импульс (или связанная с ним скорость), и наоборот. Вследствие этого для характеристики движения микрочастиц используют *вероятностный подход*, т. е. определяют не точное их положение, а вероятность пребывания в определенном объеме

пространства. Вместо термина “*движение электрона*” применяют термин “*состояние электрона*”.

Состояние электрона в атоме описывается с помощью электронного облака, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения в них электрона. Поскольку такая вероятность существует даже на относительно большом расстоянии от ядра, электронное облако не имеет четко определенных границ. Итак, под *электронным облаком* понимают пространство вокруг ядра, где нахождение электрона, который характеризуется волновой функцией ψ , наиболее вероятно. Эту область пространства называют также *орбиталью*.

Волновая функция ψ является *амплитудой вероятности* нахождения электрона в определенном месте пространства. Произведение $\psi^2 \Delta V$ представляет вероятность нахождения электрона в элементарном объеме пространства ΔV , а ψ^2 — плотность вероятности, или электронную плотность.

Рассчитывают волновую функцию ψ с помощью *уравнения Шредингера*, которое в наиболее компактной форме можно записать:

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

где H — оператор Гамильтона, которым обозначают все те математические действия, которые в левой части уравнения производят с величиной ψ ; E — полная энергия электрона.

Решение этого уравнения, т. е. математическое описание орбитали, возможно только при вполне определенных, дискретных значениях характеристик, которые называют *квантовыми числами*. Их обозначают буквами n, l, m .

Орбиталь является полностью описанной, если для нее известны значения квантовых чисел n, l, m .

Главное квантовое число n определяет запас энергии электрона или, другими словами, размер электронного облака (орбитали). Оно приобретает целочисленные значения от 1 до ∞ .

Состояние электрона, характеризующееся определенным значением n , называют *энергетическим уровнем электрона* в атоме. Электроны, имеющие одинаковое значение n , образуют электронные оболочки, которые обозначают цифрами 1, 2, 3, 4, 5... или соответствующими буквами $K, L, M, N, O...$.

Наименьшее значение энергии E соответствует $n = 1$. Другим квантовым состояниям отвечают более высокие значения энергии, и электроны, находящиеся на этих энергетических уровнях, слабее связаны с ядром.

Для атома водорода квантовое состояние с $n = 1$ соответствует его наименьшей энергии и называется *основным*. Состояние с $n = 2, 3, 4...$ называют *возбужденным*.

Орбитальное (побочное, или азимутальное) квантовое число l определяет форму электронной орбитали (рис. 1.1). Орбитальное квантовое число l связано с главным квантовым числом n , приобретает значения, соответствующие номеру энергетического уровня, и изменяется в пределах уровня от 0 до $n-1$. Каждому n отвечает определенное количество значений l , т. е. энергетический уровень представляет собой совокупность энергетических подуровней, которые несколько различаются энергией. Количество подуровней, на которые расщепляется энергетический уровень, равно номеру уровня. Цифровому значению l соответствуют буквенные обозначения:

орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
подуровень	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

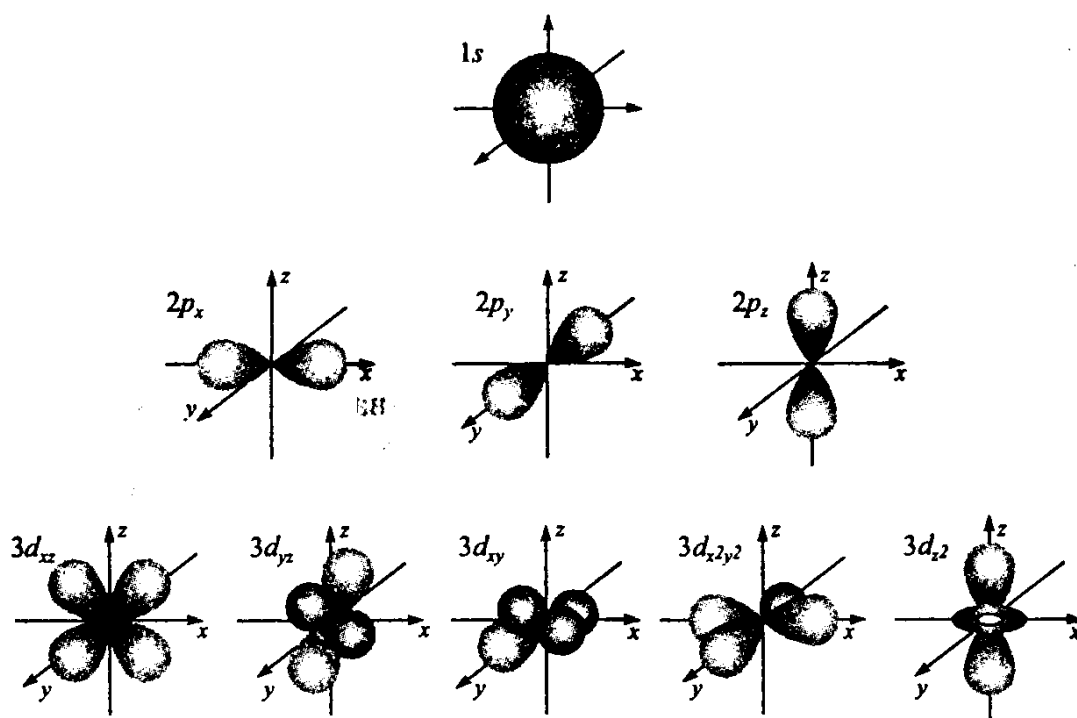


Рис. 1.1. Форма и пространственная ориентация *s*-, *p*- и *d*-орбиталей

Итак, *энергетический подуровень* — это состояние электрона в атоме, характеризующееся определенным набором квантовых чисел n и l . Такое состояние электрона, которое отвечает определенным значениям n и l (тип орбитали), записывают в виде сочетания цифрового обозначения n и буквенного l , например $3s$ ($n = 3$; $l = 0$); $4d$ ($n = 4$; $l = 2$).

Магнитное квантовое число m_l связано с пространственной ориентацией электронных орбиталей атома (рис. 1.1). Оно может приобретать все целочисленные положительные и отрицательные значения от $-l$ до $+l$, в том числе и 0. Например, при $l = 0$ $m_l = 0$; $l = 1$ $m_l = -1; 0; +1$; $l = 2$ $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$.

В общем виде любому значению l соответствует $(2l + 1)$ значений магнитного квантового числа, т. е. $(2l + 1)$ возможных пространственных ориентаций электронных орбиталей данного типа. Таким образом, s -состоянию соответствует одна орбиталь, p -состоянию — три, d -состоянию — пять и т. д. Все орбитали, отвечающие определенному состоянию, имеют одинаковую энергию и называются **вырожденными**.

Общее число орбиталей на любом уровне n равно n^2 , а число орбиталей на подуровне — $(2l + 1)$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , l и m_l , т. е. определенными размерами, формой и ориентацией электронного облака в пространстве, называется атомной электронной орбиталью.

Спиновое квантовое число m_s (или сокращенно спин) характеризует собственный механический момент электрона, связанный с вращением его вокруг собственной оси. Оно может иметь только два значения — $+1/2$ или $-1/2$.

Общая характеристика состояния электрона в многоэлектронном атоме описывается **принципом Паули**:

в атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех четырех квантовых чисел были бы одинаковыми.

Итак, одну орбиталь могут занимать два электрона лишь при условии, что они имеют противоположно направленные спины, т. е. максимальная емкость энергетического подуровня — $2(2l + 1)$ электронов, а уровня — $2n^2$ (табл. 1.1).

1.2. Строение электронных оболочек атомов

Распределение электронов в атоме, находящемся в основном состоянии (его **электронная конфигурация**), определяется зарядом ядра. В многоэлектронных атомах электроны размещаются в околоядерном пространстве в последовательности постепенного повышения энергии. Энергия подуровней возрастает по мере увеличения глав-

Таблица 1.1

Распределение электронов на энергетических уровнях

Электронная оболочка	Энергетический уровень n	Энергетический подуровень l		Энергетические состояния на подуровнях		Суммарное число энергетических состояний n^2	Максимальное число электронов на энергетическом подуровне, $2(2l + 1)$	Максимальное число электронов на энергетическом подуровне, $2n^2$
		Значения l	Обозначение	Значения m_l	Число орбиталей $(2l + 1)$			
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	
M	3	0	3s	0	1	9	2	18
		1	3p	-1, 0, 1	3		6	
		2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
N	4	0	4s	0	1	16	2	32
		1	4p	-1, 0, 1	3		6	
		2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
		3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7		14	

ного квантового числа n и орбитального квантового числа l . Электроны располагаются соответственно **принципу минимальной энергии**:

наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии.

Конкретная реализация этого принципа происходит с помощью принципа Паули, правила Хунда:

на подуровнях электроны размещаются так, чтобы сумма их спин-квантовых чисел была максимальной,

а также правила Клечковского:

по мере увеличения заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей начинается от орбиталей с меньшим

значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы; в случае одинаковых значений суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно по мере увеличения значения главного квантового числа n .

Последовательность заполнения энергетических подуровней в основном соответствует ряду: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p$ (рис. 1.2).

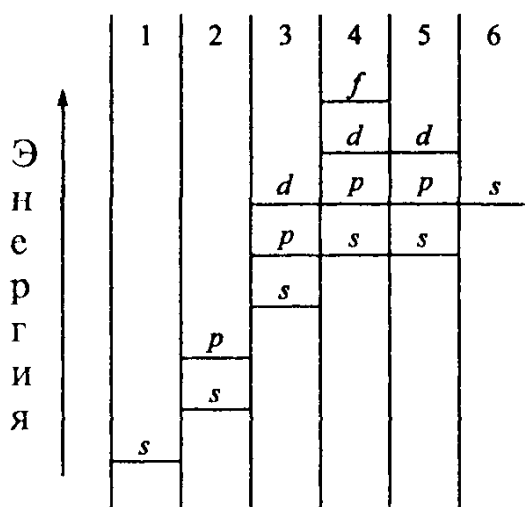
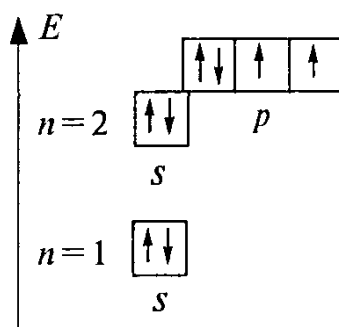


Рис. 1.2. Расположение энергетических уровней в многоэлектронных атомах (приблизительная схема)

Существует два способа составления схем распределения электронов в атоме: 1) в виде формул электронных конфигураций, например для ${}_{24}\text{Cr} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, где показатель степени указывает на число электронов на данном подуровне; 2) в виде квантовых ячеек (клеточка, кружок, черточка) — для изображения электронной орбитали и стрелок, направление которых указывает на ориентацию спинов электронов, — для обозначения электронов, например ${}_8\text{O}$:



1.3. Периодический закон Д.И. Менделеева.

Структура периодической системы элементов

Периодический закон был открыт в 1869 г. великим русским ученым Д.И. Менделеевым и сформулирован им так:

свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

До появления сведений о сложном строении атома основной характеристикой элемента был атомный вес. Развитие теории строения атома привело к установлению факта, что одной из главнейших характеристик атома является положительный заряд его ядра (Z).

Современная формулировка периодического закона:

свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.

Элементом называют совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Заряд ядра (число протонов) равен атомному номеру элемента, определяет число электронов в атоме и строение его электронной оболочки в основном состоянии.

Графическим изображением периодического закона является периодическая система элементов. Формы такого изображения разные, но наиболее распространены три варианта: 1) простая, 8-клеточная; 2) полудлинная, 18-клеточная; 3) длиннопериодная, 32-клеточная.

Принципиальный подход к построению таблицы единый — элементы располагаются в порядке увеличения заряда ядер их атомов. Физической основой структуры периодической системы элементов является определенная последовательность формирования электронных конфигураций по мере возрастания порядкового номера элемента.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре типа элементов:

- s -элементы — последним заполняется s -подуровень внешнего энергетического уровня;
- p -элементы — p -подуровень внешнего энергетического уровня;

- *d*-элементы — *d*-подуровень предпоследнего энергетического уровня;

- *f*-элементы — *f*-подуровень третьего снаружи уровня.

Элементы со сходной электронной конфигурацией энергетических уровней имеют и сходные химические свойства.

Периодом в периодической системе называют последовательный ряд элементов, электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 к $ns^2 np^6$ (для первого периода ns^1 и ns^2).

Номер периода совпадает со значением главного квантового числа *n* внешнего энергетического уровня.

В вертикальных колонках, называемых *группами*, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение. В коротком варианте системы группы разделены на подгруппы: *главную и побочную*, или группы А и В, поскольку элементы, их образующие, *имеют очень разные свойства*. Сходство свойств некоторых соединений элементов разных подгрупп мало роднит эти подгруппы.

Номер группы, как правило, указывает на число электронов, которые могут принимать участие в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы.

Элементы-аналоги расположены в одной подгруппе, имеют одинаковую электронную конфигурацию одноименных квантовых оболочек при разных значениях главного квантового числа *n* и проявляют сходные химические свойства.

Итак, при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация электронных оболочек и, как следствие, периодически повторяются химические свойства элементов.

В этом состоит физический смысл периодического закона.

1.4. Периодичность свойств химических элементов

Поскольку электронная конфигурация атомов химических элементов изменяется периодически с увеличением зарядов их ядер, все свойства, определяющиеся электронным строением, закономерно изменяются в периодах и группах периодической системы. К таким свойствам относят различные химические и физические характеристики элементов: атомные радиусы, энергии ионизации, сродство к электрону, атомный объем и др.

С точки зрения квантовой механики атом не имеет четко определенных границ, и потому определить его абсолютные размеры невозможно.

Радиус атома $r_{\text{ат}}$ определяется радиусом внешних s - или p -орбиталей, $r_{\text{ор}}$. Приблизительный орбитальный радиус рассчитывают по формуле

$$r_{\text{ат}} = r_{\text{ор}} = r_0 n^2,$$

где r_0 — коэффициент пропорциональности; n — главное квантовое число.

В соответствии с законом Кулона, с увеличением заряда ядра притяжение электронов к нему возрастает и электронные оболочки сжимаются, т. е. с увеличением заряда ядра коэффициент r_0 уменьшается. Увеличение числа n действует в обратном направлении: энергия электрона возрастает, электрон отдаляется от ядра, $r_{\text{ат}}$ увеличивается. Зависимость $r_{\text{ор}}$ атомов от заряда Z представлена на рис. 1.3.

В периодах соответственно росту зарядов ядер радиусы атомов уменьшаются. В группах с ростом зарядов ядер радиусы атомов увеличиваются, и в группах А это происходит в большей мере, чем в группах В.

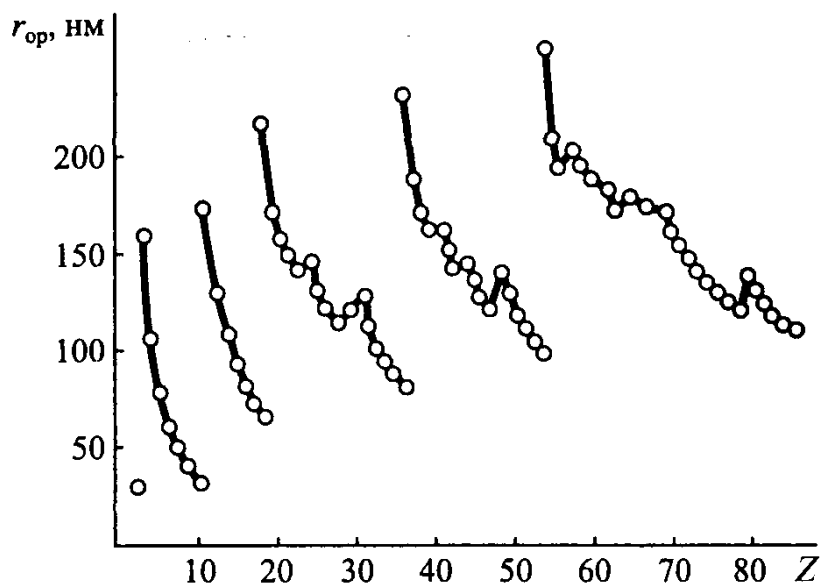


Рис. 1.3. График зависимости орбитальных атомных радиусов $r_{\text{ор}}$ атомов от относительного заряда ядра Z

Химическая активность элемента определяется его способностью терять или присоединять электроны. Количественно это оценивается с помощью энергии ионизации атома или его сродства к электрону.

Энергию, которую нужно затратить, чтобы от изолированного (находящегося в газообразном состоянии) атома или иона оторвать электрон, называют энергией ионизации.

Ее вычисляют по спектральным данным для последовательного отщепления электронов и выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электрон-вольтах (эВ).

Энергия ионизации зависит от ряда факторов: 1) радиусов атомов — возрастает с их уменьшением; 2) заряда ядра атома — повышается с его увеличением; 3) характера подуровня — чем прочнее связан электрон на подуровне, тем труднее его оторвать; 4) эффекта экранирования — уменьшается по мере увеличения числа экранирующих электронов; 5) характера заполнения электронами подуровней и др.

Энергия ионизации в пределах периода имеет тенденцию к увеличению, однако изменяется немонотонно (рис. 1.4).

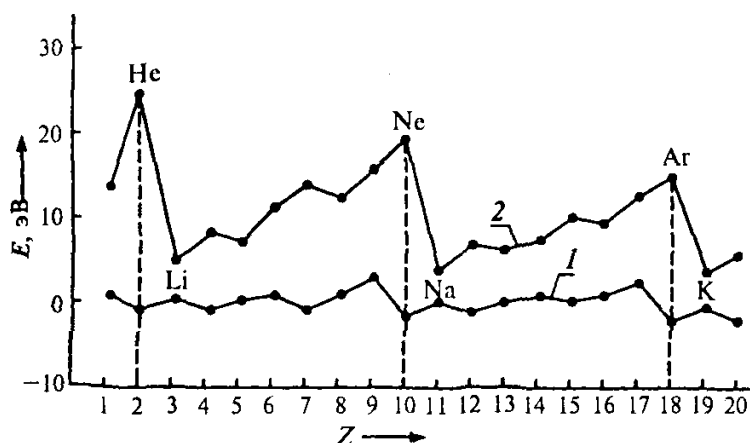


Рис. 1.4. Зависимость сродства к электрону (1) и первого потенциала ионизации (2) атомов от порядкового номера элемента. (Значения сродства к электрону взяты с обратным знаком)

Сродством к электрону называют энергию, которая выделяется или поглощается вследствие присоединения электрона к изолированному атому, находящемуся в газообразном состоянии.

Сродство к электрону также выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или электрон-вольтах (эВ). Оно зависит от тех же факторов, что и энергия ионизации. Процесс присоединения электрона можно рассматривать как противоположный процессу ионизации атома. В общем, как и энергия ионизации, сродство к электрону изменяется периодически (рис. 1.4).

Энергия ионизации и сродство к электрону в определенной степени характеризуют способность элементов взаимодействовать между собой — *прогнозировать свойства элементов*. Если один элемент имеет низкую энергию ионизации, а второй — большое сродство к электрону, то они легко взаимодействуют с образованием устойчивых соединений.

Для оценки реакционной способности элементов введена специальная условная величина, называемая *электроотрицательностью* (Л. Полинг, 1932):

электроотрицательность — это относительная способность атомов элемента притягивать к себе электроны в любом окружении.

В периодах с возрастанием заряда ядра относительная электроотрицательность увеличивается, соответственно усиливаются неметаллические свойства. В группах А увеличение заряда ядра сопровождается уменьшением электроотрицательности и усилением металлических свойств (табл. 1.2).

По значению электроотрицательности все химические элементы можно условно разделить на металлы, неметаллы и амфотерные элементы.

Ярчайшие металлические свойства проявляют щелочные металлы IА-группы, электроотрицательность лития равна 1. Типичными неметаллами считают элементы VIIА-группы — галогены; наиболее электроотрицательным из всех элементов является фтор, его электроотрицательность равна 4.

Элементы, электроотрицательность которых близка к 2, относят к амфотерным.

Электроотрицательность одного и того же атома различается в зависимости от партнера и строения молекул; этим и объясняется наличие нескольких шкал электроотрицательности.

1.5. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики

Химической связью называют совокупность взаимодействий, связывающих отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Основным условием образования химической связи является уменьшение полной энергии E многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов.

Таблица 1.2

Таблица электроотрицательности элементов*

H 1 2,1																	2	He —				
Li 3 0,97	Be 4 1,47	B 5 2,01	C 6 2,50	N 7 3,07	O 8 3,50	F 9 4,10											10	Ne —				
Na 11 1,01	Mg 12 1,23	Al 13 1,47	Si 14 1,74	P 15 2,06	S 16 2,6	Cl 17 2,9											18	Ar —				
K 19 0,91	Ca 20 1,04	Sc 21 1,20	Ti 22 1,32	V 23 1,45	Cr 24 1,53	Mn 25 1,60											26	Fe 1,64	27	Co 1,70	28	Ni 1,75
29 Cu 1,75	30 Zn 1,66	31 Ga 1,82	32 Ge 2,02	33 As 2,20	34 Se 2,78	35 Br 2,74											36	Kr —				
Rb 37 0,89	Sr 38 0,99	Y 39 1,11	Zr 40 1,22	Nb 41 1,23	Mo 42 1,30	Tc 43 1,36											44	Ru 1,42	45	Rh 1,45	46	Pd 1,35
47 Ag 1,42	48 Cd 1,46	49 In 1,49	50 Sn 1,72	51 Sb 1,82	52 Te 2,01	53 I 2,21											54	Xe —				
Cs 55 0,86	Ba 56 0,97	La 57 1,08	Hf 72 1,23	Ta 73 1,33	W 74 1,40	Re 75 1,46											76	Os 1,52	77	Ir 1,55	78	Pt 1,44
79 Au 1,42	80 Hg 1,44	81 Tl 1,44	82 Pb 1,55	83 Bi 1,67	84 Po 1,76	85 At 1,90											86	Rn —				
Fr 87 0,86	Ra 88 0,97	Ac 89 1,00	Ku 104 —	Значение электроотрицательности атомов углерода в разных состояниях: C _{sp} 3,2 C _{sp} ² 2,8 C _{sp} ³ 2,5																		

* Значения электроотрицательности указаны под знаком химического элемента.

Природа химической связи, по современным представлениям, объясняется взаимодействием электрических полей, образованных электронами и ядрами атомов, которые принимают участие в образовании химического соединения.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают ковалентную, ионную и металлическую связи.

Основными параметрами химической связи, определяемыми физическими методами, являются длина, прочность и валентные углы.

Длина связи — это расстояние между ядрами атомов, образующих химическую связь.

Единица измерения длины химической связи — нанометр ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), пикометр ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$) или ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

Для разрыва связи необходимо затратить энергию.

Прочность связи определяется минимальной энергией, которую необходимо затратить для разрыва химических связей в 1 моль вещества, чтобы получить изолированные атомы.

Единица измерения прочности химической связи $E_{\text{св}}$ — килоджоуль на моль (кДж/моль).

Длина и энергия некоторых связей приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Длина и энергия некоторых связей

Связь	Длина связи, Å	Энергия, кДж/моль	Связь	Длина связи, Å	Энергия, кДж/моль
C—C	1,54	348	H—N	1,03	393
C=C	1,35	620	H—O	0,96	460
C≡C	1,20	811	H—S	1,34	368
C—O	1,43	360	H—Cl	1,27	431
C=O	1,17	724	N—N	1,45	160
C—N	1,47	276	N=N	1,10	418
C=N	1,34	615	N≡N	1,01	947
C≡N	1,16	761	N—O	1,46	176
C—S	1,81	255	O—O	1,45	146
C=S	1,55	477	S—S	2,05	226
H—C	1,09	374	P—O	1,62	502

Угол между условными прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов, называют валентным углом.

Единицей измерения валентного угла является градус. Например, для молекулы воды длина связи Н—О равна 0,096 нм, энергия связи $E_{\text{он}} = 460$ кДж/моль, а угол связи НОН — $104,5^\circ$.

1.6. Ковалентная связь

Химическую связь между двумя атомами, возникающую в результате обобществления электронов, принадлежащих этим атомам, называют ковалентной.

Образование молекулы водорода H_2 из отдельных атомов — один из наиболее простых примеров образования ковалентной связи. Изолированные атомы, имеющие электроны с противоположно направленными спинами, при сближении притягиваются друг к другу. В результате этого их электронные облака (атомные орбитали — АО) перекрываются с образованием общего молекулярного облака (молекулярной орбитали — МО), максимальная плотность которого расположена в межъядерном пространстве.

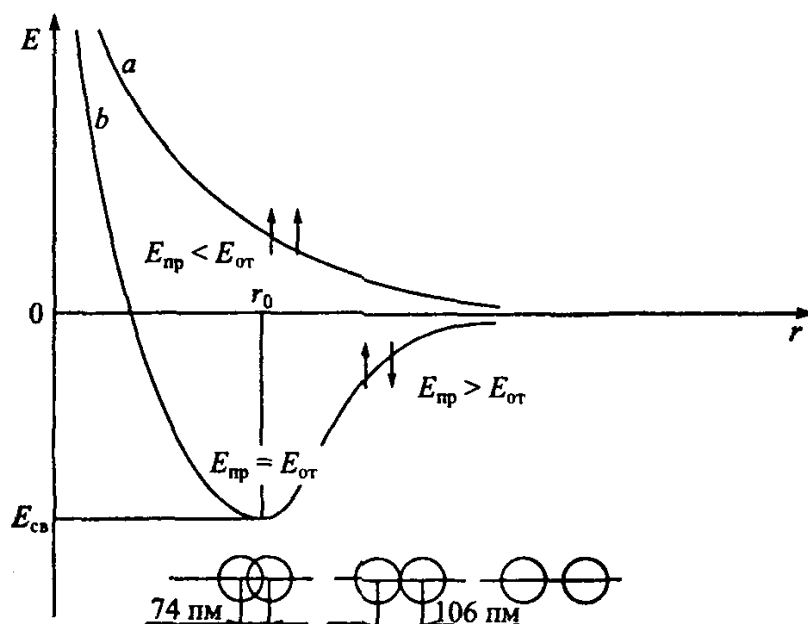


Рис. 1.5. Характер изменения энергии системы, состоящей из двух атомов водорода:

r_0 — межъядерное расстояние в молекуле водорода; $E_{\text{св}}$ — энергия связи в молекуле водорода; $E_{\text{пр}}$ и $E_{\text{от}}$ — соответственно энергии притяжения и отталкивания

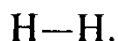
Ядра атомов притягиваются к области повышенной электронной плотности до тех пор, пока не наступит равновесие между силами притяжения и межъядерного отталкивания (рис. 1.5). Минимум на кривой b соответствует энергии связи в молекуле H_2 и минимально возможному расстоянию между ядрами, когда силы отталкивания уравновешены силами притяжения (длина связи).

Если спины электронов параллельны, т. е. направления спинов совпадают, сближение атомов сопровождается непрерывным возрастанием энергии — химическая связь не возникает.

Схематически образование молекулы водорода можно изобразить так:



Точками на схемах возле химического знака элемента обозначают внешние электроны. Обобщенную пару электронов заменяют черточкой:



Точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, какими являются молекулы более сложные, чем H_2 , невозможно. Поэтому на практике пользуются приближенными методами квантово-механического расчета других систем. Наиболее широко известны два метода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

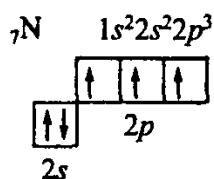
Метод валентных связей. В основе МВС лежат следующие положения:

1) ковалентная связь образуется двумя атомами за счет двух электронов с антипараллельными спинами, т. е. химическая связь локализована между двумя атомами;

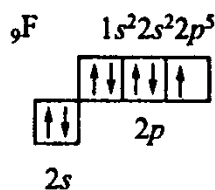
2) связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая;

3) ковалентная связь тем прочнее, чем полнее перекрываются электронные облака.

Способы образования ковалентной связи. Нахождение двух электронов в поле действия двух ядер энергетически более выгодно, чем пребывание каждого электрона в поле своего ядра, поэтому в образовании ковалентной связи принимают участие все одноэлектронные орбитали внешнего энергетического уровня. Например, атом азота имеет три неспаренных электрона на внешнем уровне:

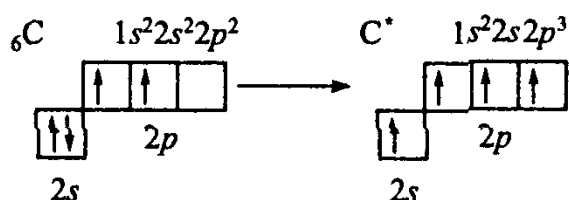


а атом фтора — один:



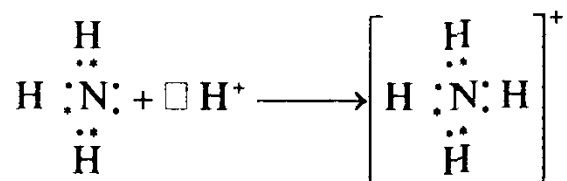
Поэтому эти атомы могут образовывать за счет таких электронов соответственно три и одну связи: $\text{N} \equiv \text{N}$; $\text{F} - \text{F}$.

Число неспаренных электронов может увеличиваться при переходе атома из основного в возбужденное состояние вследствие “распаривания” электронов:



В этом случае атом способен образовывать большее количество связей. “Распаривание” электронов нуждается в затрате энергии, которая выделяется при образовании связей, но, как правило, происходит только в пределах данного энергетического уровня. Переход электронов на свободные орбитали другого уровня энергетически невыгоден.

Образование ковалентной связи возможно также при взаимодействии атомов, один из которых имеет пару электронов, часто называемую *неподеленной*, а другой — свободную орбиталь. Неподеленная электронная пара становится общей для обоих атомов. Атом, предоставляющий электронную пару для образования связи, называется *донором*; атом, предоставляющий свободную орбиталь, — *акцептором*. Такой механизм образования ковалентной связи получил название *донорно-акцепторного*. Классический пример его — образование иона аммония NH_4^+ (точками обозначены электроны атома азота, звездочками — атома водорода):



Связь, образованная по такому механизму, не отличается по своим характеристикам от других ковалентных связей азота с водородом, образованных по обычному механизму.

Донорно-акцепторный механизм возникновения связи играет важную роль в образовании комплексных соединений.

Итак, атомы способны образовывать ковалентную связь разными способами. В методе валентных связей эта способность оценивается с помощью *валентности*. Количественной мерой валентности является число ковалентных связей, образованных данным атомом, или число орбиталей, которое используется атомом для образования связей.

Свойства ковалентной связи. К основным свойствам ковалентной связи относят ее насыщаемость, направленность и поляризуемость.

Общее число ковалентных связей, которое способен образовывать тот или иной атом, ограничено. Оно определяется числом орбиталей атома, использование которых для образования химических связей энергетически выгодно. Так, элементы второго периода, у атомов которых внешний энергетический уровень состоит только из четырех орбиталей (одной s - и трех p -), могут образовывать не больше четырех ковалентных связей. У атомов следующих периодов в образовании ковалентных связей могут принимать участие и d -орбитали как внешнего, так и предпоследнего энергетических уровней.

Способность атома образовывать ограниченное число ковалентных связей и обуславливает свойство, называемое *насыщаемостью*. Благодаря этому ковалентные соединения имеют четко выраженный состав.

Ковалентная связь между двумя атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков, т. е. речь идет о направленности как о свойстве данной химической связи.

Электронные облака имеют различные форму и ориентацию, поэтому их взаимное перекрывание реализуется разными способами.

При перекрывании электронных орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов (ее часто называют линией, или осью, связи), образуется σ -связь (рис. 1.6).

π -Связь образуется при перекрывании электронных орбиталей в двух областях пространства, по обе стороны от линии связи (рис. 1.7).

δ -Связь образуется при перекрывании d -электронных орбиталей в четырех областях пространства, расположенных симметрично относительно линии связи (рис. 1.8).

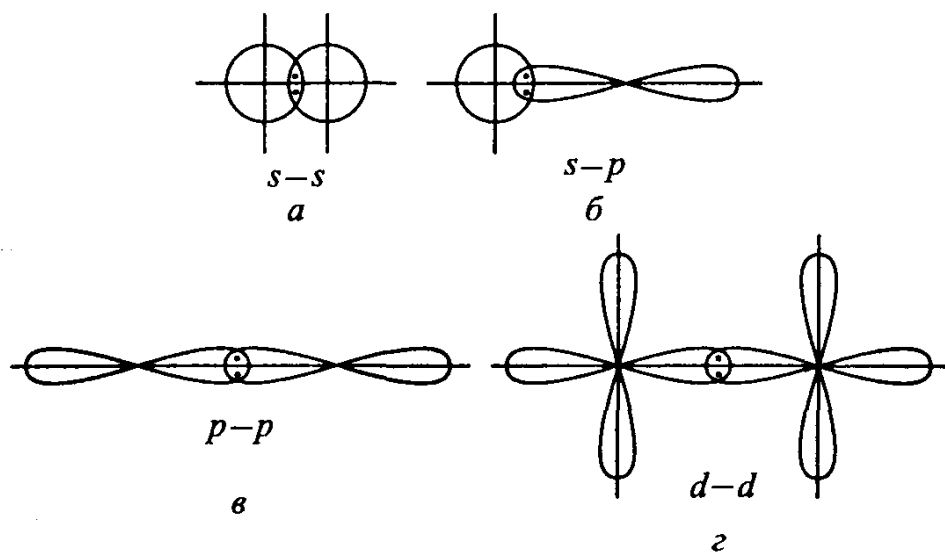


Рис. 1.6. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании σ -связей

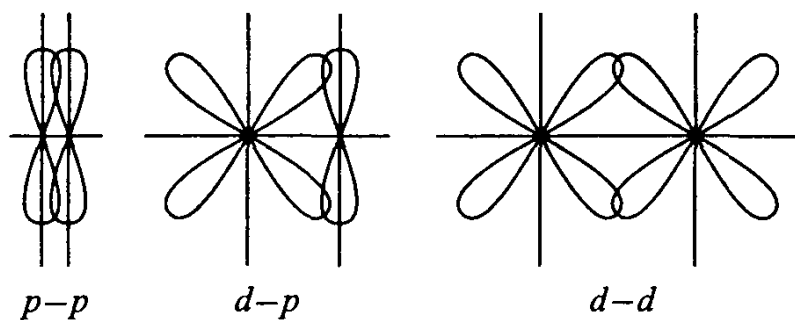


Рис. 1.7. Схема перекрывания орбиталей при образовании π -связей

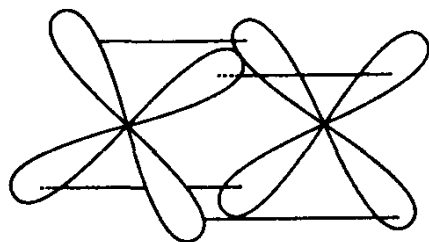
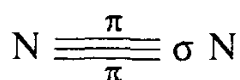


Рис. 1.8. Схема перекрывания d -орбиталей при образовании δ -связей

Возникновения π - и δ -связей происходит между двумя атомами только тогда, когда они уже связаны σ -связью. В подобных случаях речь идет о **кратности связи**.

Кратность связи — это число электронных пар, принимающих участие в образовании ковалентной связи.

Например, молекула азота образована двумя атомами, связанными тремя ковалентными связями — одной σ - и двумя π -связями:



Увеличение кратности связи приводит к уменьшению междо-
ядерного расстояния и упрочнению связи между атомами (табл. 1.3).

В молекуле, образованной атомами одного и того же элемента, общее электронное облако расположено симметрично в простран-
стве между ядрами. Такая ковалентная связь называется *неполярной*.

Если же соединяются атомы с разными электроотрицательностя-
ми (см. табл. 1.2), общее электронное облако смещается в сторону
атома более электроотрицательного элемента. Возникает асимметрия
в распределении положительных и отрицательных зарядов между ато-
мами, и вся молекула представляет собой *электрический диполь*.

Так, в молекуле HCl общая электронная пара смещена в сторону
более электроотрицательного элемента — хлора, что приводит к воз-
никновению на нем *эффективного отрицательного* ($-0,18$ заряда элект-
рона), а на атоме водорода — *эффективного положительного* ($+0,18$ заря-
да электрона) зарядов. Связь в молекуле HCl ковалентная *полярная*.

Расстояние между центрами тяжести эффективных зарядов (q^+
и q^-) называют *длиной диполя*.

Центры тяжести эффективных зарядов не совпадают с центра-
ми ядер взаимодействующих атомов, поэтому длина диполя для от-
дельной связи всегда меньше длины связи.

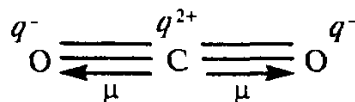
Мерой полярности связи является *электрический момент диполя*
(ЭМД), равный произведению длины диполя l на эффективный заряд q :

$$\mu = q l.$$

Электрический момент диполя выражают в дебаях (D):

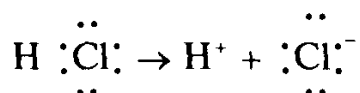
$$1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

ЭМД связи — векторная величина, направленная от положитель-
ного полюса диполя к отрицательному. Суммарный ЭМД в много-
атомных молекулах равен векторной сумме ЭМД отдельных связей.
Поэтому полярность или неполярность молекулы зависит от симмет-
ричности распределения зарядов, обусловленной, в свою очередь,
геометрией молекулы. Так, молекула CO_2 неполярна благодаря ли-
нейному строению, несмотря на полярность отдельных связей:

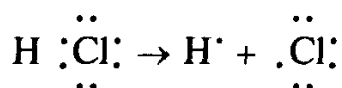


Многие свойства веществ, такие, как растворимость, способ-
ность к диссоциации и другие, в большой мере зависят от полярно-
сти связей в веществе.

Полярность связей и всей молекулы в целом может изменяться под действием внешнего электрического поля или под влиянием другой молекулы или иона. Способность к такому изменению характеризует *поляризуемость*. В результате поляризуемости неполярные молекулы могут стать полярными, а полярные превратиться в еще более полярные вплоть до полного разрыва отдельных связей с образованием положительных и отрицательных ионов:



Такого типа разрыв называют *гетеролитическим*, в отличие от *гомолитического*, который происходит при распаде молекул на атомы или радикалы:



В живых системах встречаются оба типа разрыва связей, причем около двух третей метаболических превращений, происходящих в организме, относится к гетеролитическим процессам.

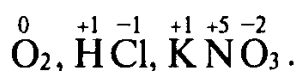
Степень окисления

Степень окисления является одним из важнейших понятий химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный на основании предположения о том, что вещество состоит только из ионов.

Степень окисления — это условный целочисленный электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, соединяющие его с другими атомами в веществе, полностью перешли бы к более электроотрицательным атомам.

Численное значение степени окисления выражается в единицах заряда электрона и может иметь положительное, отрицательное или нулевое значение, которое указывают над символом элемента:



Количественно степень окисления определяют числом валентных электронов, полностью или частично смещенных от атома данного элемента в химическом соединении (положительная степень

окисления) или к нему (отрицательная степень окисления). Алгебраически сумма степеней окисления атомов в соединении равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона. Рассчитывая степени окисления атомов, исходят из принципа, согласно которому степень окисления равна:

- атомов в простых веществах — нулю;
- простых ионов — заряду иона;
- фтора во всех соединениях — -1 ;
- кислорода в большинстве соединений — -2 , кроме $\overset{+2}{\text{O}}\text{F}_2$ и пероксидов $\overset{-1}{\text{O}}-\overset{-1}{\text{O}}-$;
- водорода в большинстве соединений — $+1$, кроме соединений со щелочными и щелочноземельными металлами (гидридов) — -1 ;
- щелочных металлов во всех соединениях — $+1$; щелочноземельных металлов и Be, Mg, Zn, Cd — $+2$; алюминия — $+3$.

Геометрия структур с ковалентным типом связей

Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул, называется *стереохимией*.

В общем случае геометрия структуры определяется углами связей. Поскольку π - и δ -связи расположены в тех же областях межъядерного пространства, что и σ -связи, и влияют только на длину и прочность связи между двумя атомами, геометрическая конфигурация молекул определяется в основном пространственной направленностью σ -связей.

Устойчивому состоянию молекулы соответствует геометрическая структура с минимально возможным значением потенциальной энергии.

В молекуле H_2O атом кислорода образует две σ -связи с атомами водорода за счет p -орбиталей внешнего энергетического уровня, ориентированных в атоме взаимно перпендикулярно. Следовательно, угол связи $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ можно ожидать близким к 90° . Аналогично в молекуле NH_3 углы между связями также должны были бы составлять 90° , а вся молекула — иметь форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Однако экспериментально найденные валентные углы ($104,5^\circ$ в молекуле H_2O и $107,3^\circ$ в молекуле NH_3) отличаются от рассчитанных.

При участии в образовании σ -связей орбиталей разных типов, например в молекулах BeCl_2 , BF_3 , CH_4 , следовало бы ожидать образования связей, разных по длине и прочности. Однако все связи $\text{Be}-\text{Cl}$, $\text{B}-\text{F}$, $\text{C}-\text{H}$ равноценны и расположены симметрично друг другу.

В рамках МВС эти факты объясняются на основе **концепции гибридизации атомных валентных орбиталей**. Согласно данной концепции в образовании ковалентных связей принимают участие не “чистые”, а так называемые **гибридные**, усредненные по форме и размерам (следовательно, и энергии) орбитали. Количество таких орбиталей равно количеству исходных орбиталей. Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве, что обеспечивает более полное их перекрывание с орбиталями соседних атомов.

Условия устойчивой гибридизации следующие:

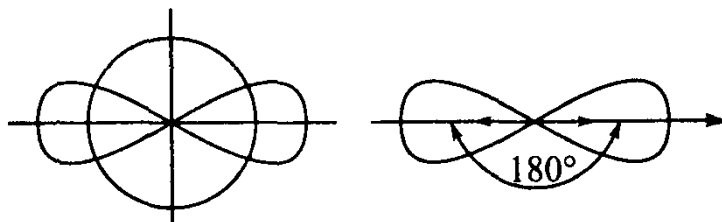
1) в гибридизации могут участвовать орбитали с близкими значениями энергий, т. е. s - и p -орбитали внешнего энергетического уровня и d -орбитали внешнего или предпоследнего уровня;

2) гибридная атомная орбиталь должна более полно перекрываться с орбиталями другого атома при образовании связей;

3) в гибридизации принимают участие орбитали с достаточно высокой электронной плотностью, которыми в большинстве случаев являются орбитали элементов первых периодов;

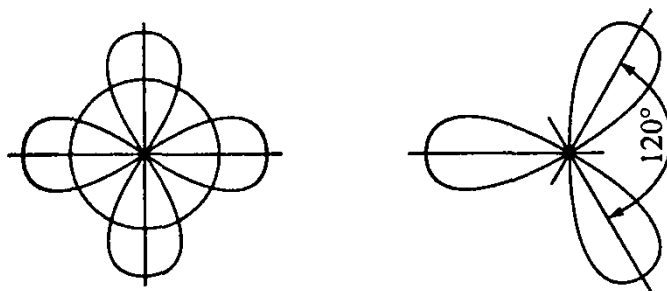
4) гибридные орбитали должны быть ориентированы в пространстве таким образом, чтобы обеспечить максимальное взаимное удаление друг от друга. В этом случае энергия их отталкивания (следовательно, энергия всей системы) минимальна.

Направление гибридных орбиталей определяет геометрическую структуру молекулы (рис. 1.9–1.11).



Атомные ($s + p$)-орбитали Две sp -гибридные орбитали

Рис. 1.9. Схема образования двух sp -гибридных орбиталей в случае sp -гибридизации



Атомные ($s + p + p$)-орбитали Три sp^2 -гибридные орбитали

Рис. 1.10. Схема образования трех sp^2 -гибридных орбиталей в случае sp^2 -гибридизации

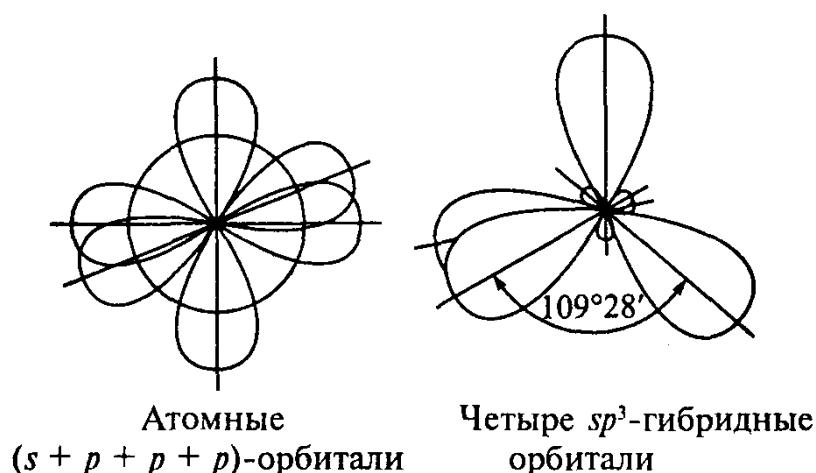


Рис. 1.11. Схема образования четырех sp^3 -гибридных орбиталей в случае sp^3 -гибридизации

Однако часто реальные углы связи отличаются от углов, соответствующих типу гибридизации. Основные причины отклонений приведены ниже:

1) не все гибридные орбитали принимают участие в образовании связи, часть из них — несвязывающие. Электронные пары, находящиеся на этих орбиталях, также называются несвязывающими (*неподеленными*). Например, в атоме азота в молекуле NH_3 одна пара электронов несвязывающая. Связывающая электронная пара локализована между двумя атомами и потому занимает меньшее пространство, чем электронное облако несвязывающей пары. Отталкивающее действие несвязывающей пары проявляется в большей мере, чем связывающей;

2) чем больше электроотрицательность атомов-партнеров центрального атома, тем меньшее пространство вблизи центрального атома необходимо для электронной пары и тем в меньшей мере проявляется эффект отталкивания. Так, в однотипных молекулах NF_3 и NH_3 угол связи FNF (102°) меньше, чем угол связи HNN ($107,3^\circ$);

3) электронное облако кратной связи (двойной или тройной) занимает большее пространство, чем одинарной, и проявляет большее отталкивающее действие.

Типы геометрических конфигураций, соответствующих некоторым типам гибридизации центрального атома, приведены в табл. 1.4 и на рис. 1.12.

Число атомов или групп атомов, непосредственно связанных с центральным атомом, называют его *координационным числом*. В соединениях с ковалентным типом связей координационное число атома равно числу связей, соединяющих его с другими атомами.

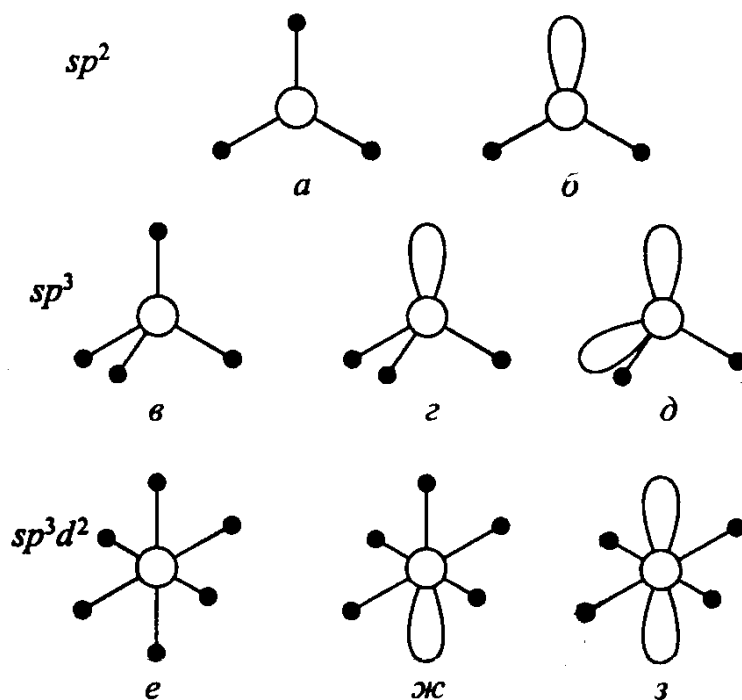


Рис. 1.12. Влияние несвязывающих электронных пар на геометрическую конфигурацию молекул при разных типах гибридизации центрального атома:

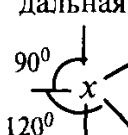
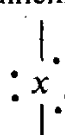
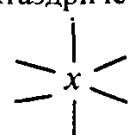
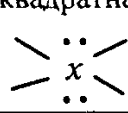
a — треугольная (плоский треугольник) *б* — угловая; *в* — тетраэдрическая; *г* — пирамидальная (тригональная пирамида); *д* — угловая; *е* — октаэдрическая; *ж* — пирамидальная (тетрагональная пирамида); *з* — квадратная

Таблица 1.4

Типы молекулярных структур

Число пространственно-активных пар на гибридизированных орбиталях	Размещение электронных пар в пространстве и тип гибридизации	Число связывающих пар	Число неподеленных электронных пар	Структура молекулы	Примеры соединений или ионов	Угол между связями
2	Линейное sp -	2	0	Линейная = x = $\equiv x$ —	CO_2 , N_2O , HCN	180°
3	Треугольное равностороннее sp^2 -	3	0	Плоская треугольная	SO_3 , BF_3 , CH_2O , CO_3^{2-} , NO_3^-	120°

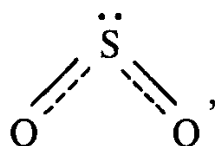
Окончание табл. 1.4

Число пространственно-активных пар на гибризированных орбиталях	Размещение электронных пар в пространстве и тип гибридизации	Число связывающих пар	Число неподеленных электронных пар	Структура молекулы	Примеры соединений или ионов	Угол между связями
		2	1	Угловая 	SO ₂ , NO ₂	120°
4	Тетраэдрическое sp ³ -	4	0	Тетраэдрическая 	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , BF ₄ ⁻	109°28'
		3	1	Тригональная пирамидальная 	NH ₃ , ClO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , PCl ₃ , H ₃ O ⁺	~ 109°28'
		2	2	Угловая 	H ₂ O, ClO ₂ ⁻	< 109°28'
5	Тригональное бипирамидальное dsp ³ -	5	0	Тригональная бипирамидальная 	PCl ₅ , SbCl ₅	120° и 90°
		2	3	Линейная 	XeF ₂ , I ₃ ⁻	180°
6	Октаэдрическое sp ³ d ² -	6	0	Октаэдрическая 	SF ₆ , SiF ₆ ²⁻ , PF ₆ ⁻	90°
		4	2	Плоская квадратная 	BF ₄ ⁻ , XeF ₄	90°

Многоцентровые связи. Строение многих молекул с точки зрения МВС нельзя изобразить только одной схемой с точной локализацией кратной связи, поскольку истинные свойства молекулы оказываются промежуточными между отображенными каждой отдельной схемой. Например, строение молекулы SO_2 можно изобразить двумя равнозначными (их часто называют *резонансными*) валентными схемами:



Поскольку в этой молекуле оба атома кислорода равноценны (ведь равноценны обе связи S—O), свойства молекулы лучше передает графическая формула с *делокализованной* π -связью:



где штриховые линии обозначают, что одна из общих электронных пар в равной степени распределена между обеими связями S—O . Другими словами, эта электронная пара принадлежит не двум, а трем атомам, и, следовательно, образованная ею связь является трех-центрковой.

Примерами структур с многоцентровыми (делокализованными) π -связями являются HNO_3 , C_6H_6 , CO_3^{2-} .

Гибридные орбитали вследствие особой симметрии в образовании π -связей участия не принимают.

1.7. Ионная связь

Ионная связь — это тип химической связи, энергия которой в основном определяется электростатическими силами притяжения противоположно заряженных ионов.

Такую связь можно считать предельным случаем ковалентной полярной связи, образованной атомами, электроотрицательности которых существенно различаются.

Ионная связь, как правило, возникает между атомами элементов групп IA и IIA, с одной стороны, и элементов группы VIIA, — с другой. Более корректно говорить о степени ионности связи.

В ионных соединениях ионы представляют собой электрические заряды сферической симметрии силового поля. Такие заряды могут притягивать к себе независимо от направления неограниченное число зарядов (ионов) противоположного знака. В *ненаправленности* и *ненасыщенности* и проявляется, прежде всего, отличие ионной связи от ковалентной.

Однако практически вокруг каждого иона расположено (*координировано*) ограниченное число противоионов. Координационное число иона не зависит от его заряда, а прежде всего определяется соотношением радиусов ионов (рис. 1.13).

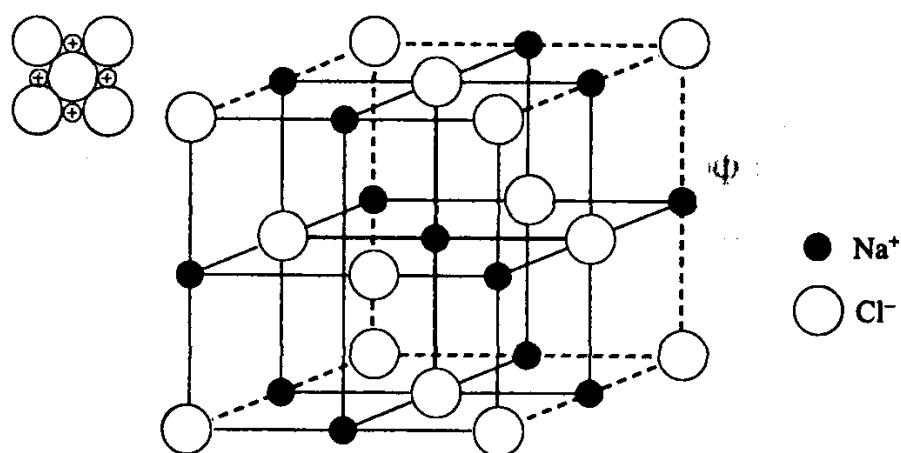


Рис. 1.13. Кристаллическая решетка хлорида натрия

В целом ионное соединение представляет собой гигантскую ассоциацию ионов противоположных знаков.

Ион-ионные взаимодействия довольно часто встречаются в биоструктурах. Водные растворы биосред содержат много разных катионов и анионов. Ионный состав плазмы крови и внутриклеточной жидкости приведен на рис. 1.14.

Для понимания проблем медицины необходимы знания свойств ионов натрия, калия, магния, кальция, хлорида, гидрофосфата, гидрокарбоната, сульфата.

Ион-ионное взаимодействие между катионом аммония и анионом карбоксильной группы имеет большое значение в белковых структурах, в молекулах — передатчиках нервных импульсов и т. п.

1.8. Металлическая связь

В обычных условиях металлы, за исключением ртути, существуют в виде кристаллов. Характерной особенностью таких кристаллов являются высокие значения координационных чисел.

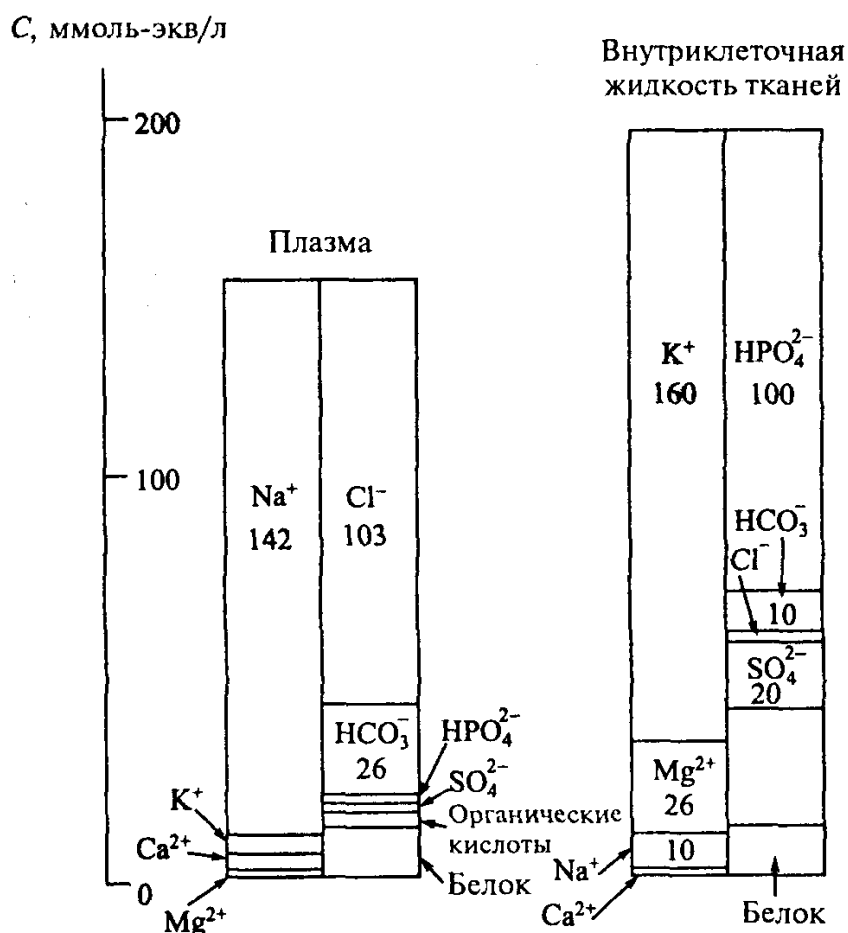


Рис. 1.14. Ионный состав плазмы и внутриклеточной жидкости, ммоль-экв/л

Взаимодействие, удерживающее атомы металлов в едином кристалле, называется металлической связью.

Природа металлической связи подобна ковалентной: оба типа связей основаны на обобщении валентных электронов. Но в атомах металлов число таких электронов значительно меньше, чем число валентных орбиталей, поэтому они могут переходить с одной орбитали на другую.

Невысокие энергии ионизации металлов обуславливают легкость отрыва валентных электронов от атомов и перемещение их по всему кристаллу.

Связь такого типа, в отличие от ковалентной, является *нелокализованной* и *ненаправленной*.

Упрощенно металл можно считать гигантской молекулой, построенной из катионов, связанных между собой свободными валентными электронами (*электронный газ*).

Металлическая связь не характерна для биоструктур.

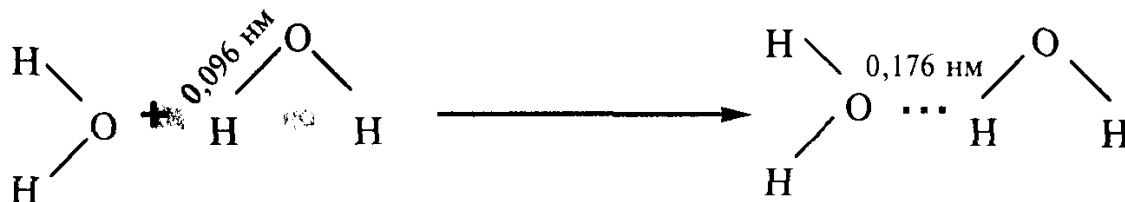
1.9. Водородная связь

Водородная связь является разновидностью межмолекулярного взаимодействия. Она образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой:



где X — атом одного из наиболее электроотрицательных элементов — F, O, N, редко Cl или S.

Возникновение водородной связи (на схеме изображается тремя точками) обусловлено прежде всего тем, что в атоме водорода есть только один электрон, который при образовании полярной ковалентной связи с сильно электроотрицательным элементом смещается в сторону этого элемента. На атоме водорода возникает высокий эффективный положительный заряд, который, вследствие отсутствия электронных слоев, “разрешает” другому атому приближаться на расстояния, близкие к длинам атомных связей:



Механизм возникновения водородной связи в значительной мере обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием, где донором является атом электроотрицательного элемента одной молекулы, а акцептором — атом водорода другой. Поэтому водородная связь обладает направленностью и насыщенностью, во многом определяя структуру вещества в конденсированном состоянии, например кристаллическую структуру льда, где каждый атом кислорода в молекулах H_2O тетраэдрически связан с четырьмя атомами водорода — двумя ковалентными и двумя водородными связями (рис. 1.15).

Энергия водородной связи составляет 8—40 кДж/моль, что значительно меньше, чем ковалентной.

Наличие водородной связи существенно влияет на физические и химические свойства веществ. В частности, аномально высокие температуры кипения H_2O , HF, NH_3 объясняются образованием ассоциатов за счет водородной связи.

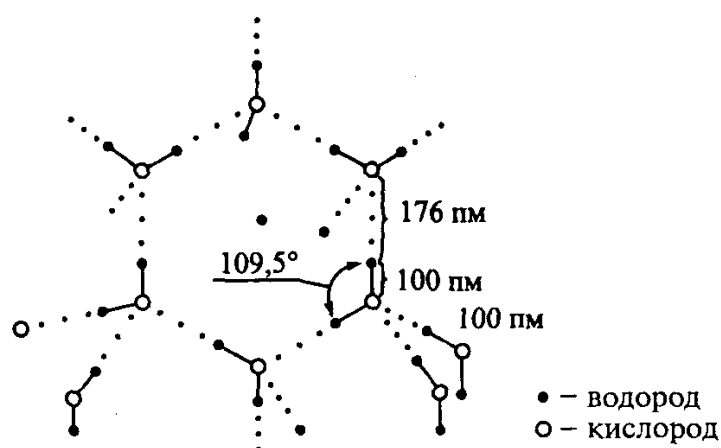
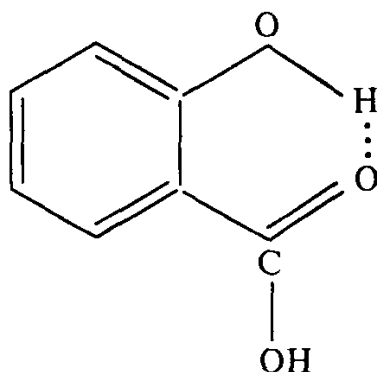


Рис. 1.15. Схема распределения водородных связей между молекулами воды в кристаллической решетке льда

Наряду с межмолекулярной водородной связью существует также внутримолекулярная водородная связь, возникающая между функциональными группами в сложных молекулах, как, например, в молекуле салициловой кислоты:



В молекуле полипептида, содержащей пептидные фрагменты —NH—CO— , образование водородной связи аминокислотными остатками в положениях 1 и 5 предопределяет известную α -спиральную структуру. Межмолекулярные водородные связи в двойной спиральной структуре есть и в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК) — носителе генетической информации.

Несмотря на то что энергия одной водородной связи небольшая, множество таких связей в макромолекуле могут обуславливать стабильность ее пространственной структуры.

1.10. Комплексные соединения

По своему составу химические соединения делятся на простые и сложные. Например, H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , Na , K — простые, H_2O , H_2SO_4 , NaCl , KOH — сложные соединения.

В конце XIX ст. были получены еще более сложные по своей структуре и составу молекулярные соединения, так называемые *комплексные*, или *координационные*: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$.

К координационным соединениям относятся также ферменты, большинство гормонов, хлорофилл, гемоглобин, некоторые лекарственные препараты и другие биологически активные вещества. Существуют такие определения комплексных соединений:

1. *Комплексные соединения — это химические соединения, кристаллические решетки которых состоят из комплексных групп, образовавшихся в результате взаимодействия ионов или молекул, способных существовать самостоятельно.*
2. *Комплексные соединения — молекулярные соединения, образование которых из более простых соединений не связано с возникновением новых электронных пар.*

В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер создал теорию, объяснившую особенности строения комплексных (координационных) соединений. В честь автора теорию называли *координационной теорией Вернера*.

В соответствии с этой теорией, в каждом комплексном соединении есть *центральный атом* (ион), или *комплексообразователь* (центральный атом или центральный ион). Вокруг центрального атома, центрального иона расположены (координированы) в определенном порядке другие ионы, атомы или молекулы, которые называют *лигандами* (*аддендами*).

Центральный атом (центральный ион), или комплексообразователь, связан с лигандами полярной ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму и образует *внутреннюю сферу комплекса*. При этом центральный атом — акцептор электронной пары, лиганды — доноры электронной пары. Внутреннюю сферу в формулах комплексных соединений записывают в квадратных скобках. Внутренняя сфера комплекса может быть нейтральной либо иметь положительный или отрицательный заряд. В большинстве случаев вокруг внутренней сферы образуется еще и *внешняя сфера* — из ионов, не связанных непосредственно с центральным атомом или центральным ионом. Между внутренней и внешней сферами комплекса существует, как правило, ионная связь.

Число лигандов, координирующихся вокруг центрального атома-комплексообразователя, определяет его *координационное число* (*к.ч.*).

Число связей, с помощью которых лиганды непосредственно соединены с центральным атомом, называется координационным числом центрального атома.

Исходя из этого, строение комплексных соединений можно изобразить так: $K_4[Fe(CN)_6]$. Согласно теории Вернера, Fe^{2+} — центральный ион, или комплексообразователь; CN^- — лиганды; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — внутренняя сфера, ее заряд -4 ; K^+ — внешняя сфера; координационное число Fe^{2+} — 6.

Заряд комплексного иона (внутренней сферы) определяется двумя путями. Он равен:

а) алгебраической сумме зарядов частиц, его образующих: $+2 + +(-6) = -4$;

б) заряду внешней сферы с противоположным знаком (-4).

Центральными атомами могут быть практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Наиболее активными комплексообразователями являются платиновые металлы (Pt, Pd), элементы семейства железа (Fe, Co, Ni), подгруппы меди (Cu, Ag, Au), цинка (Zn, Cd, Hg), т. е. элементы с незавершенным или 18-электронным внешним энергетическим уровнем. Наименьшую способность к комплексообразованию проявляют щелочные и щелочноземельные металлы.

Центральными атомами в комплексных соединениях могут быть также неметаллы, например бор ($K[B_4F_4]$), кремний ($K_2[SiF_6]$), фосфор ($K[PF_6]$) и др.

Координационное число центрального атома (иона) — важная характеристика координационных соединений. Это переменная величина, определяемая природой центрального иона, лигандов, внешней сферой соединения, природой растворителя и внешними условиями, в которых образуются соединения.

Координационные числа в различных комплексных соединениях изменяются периодически от 2 до 12 (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Зависимость значений координационных чисел от номера периода

Период	Координационное 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

Наиболее распространены координационные соединения с координационными числами 2, 4 и 6. Очень редко встречаются соединения с большими координационными числами — 8 и выше.

Координационные числа указывают не только на число лигандов, размещенных вокруг центрального атома, но и на то, как они размещены, т. е. координационное число имеет пространственную интерпретацию.

Важнейшим выводом координационной теории Вернера является положение о пространственном характере координации лигандов центральным атомом.

В координационных соединениях с координационным числом 4 могут быть реализованы три геометрические фигуры: квадрат, тетраэдр и тетрагональная пирамида.

Соединениям с координационным числом 6 отвечает геометрическая конфигурация октаэдра.

Значительно меньше соединений с другими координационными числами. Для соединений с координационным числом 2 возможны две геометрические конфигурации: линейная и угловая. Для соединений с к.ч. 3 наиболее характерной является конфигурация треугольника и тригональной пирамиды; для соединений с координационным числом 5 — тетрагонально-пирамидальная и тетрагонально-бипирамидальная; для соединений с к.ч. 7 — тригональная призма и октаэдр; для соединений с координационным числом 8 — куб, квадратная антипризма, додекаэдр; для соединений с координационным числом 9 — тригональная призма.

Зависимость геометрического строения комплексов от координационного числа центрального атома представлена на рис. 1.16 и в табл. 1.6.

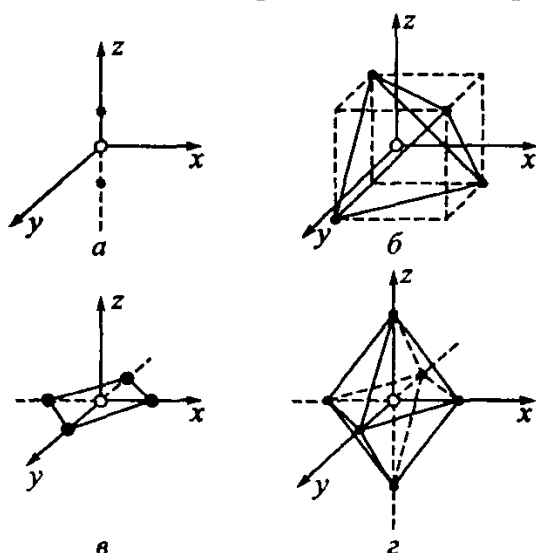


Рис. 1.16. Зависимость геометрического строения комплексов от координационного числа центрального атома:
 а — 2; б, в — 4; г — 6. Черными точками выделены лиганды, координированные вокруг центрального атома

Таблица 1.6

**Примеры зависимости геометрического строения комплексов
от координационного числа и типа гибридизации атомных орбиталей**

Комп- лексо- образо- ватель	Электронная конфигурация		К.ч.	Геометрическое строение	Распределение электронов и тип гибридизации атомных орбиталей
	атома	иона			
Co^{3+}	$3d^7 4s^2$	$3d^6$	6	Октаэдр	$\begin{array}{ccccc} 3d & & 4s & & 4p \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & .. & .. \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & .. & .. \end{array}$ d^2sp^3 -Гибридизация
Mn^{2+}	$3d^5 4s^2$	$3d^5$	6	Октаэдр	$\begin{array}{ccccc} 3d & & 4s & & 4p \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \uparrow & .. & .. \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \uparrow & .. & .. \end{array}$ d^2sp^3 -Гибридизация
Ni^{2+}	$3d^8 4s^2$	$3d^8$	4	Плоский квадрат	$\begin{array}{ccccc} 3d & & 4s & & 4p \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & .. \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & .. \end{array}$ dsp^2 -Гибридизация
Cu^{2+}	$3d^{10} 4s^1$	$3d^9$	4	Плоский квадрат	$\begin{array}{ccccc} 3d & & 4s & & 4p \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & .. \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & .. \end{array}$ dsp^2 -Гибридизация
Ni^{2+}	$3d^8 4s^2$	$3d^8$	4	Тетраэдр	$\begin{array}{ccccc} 3d & & 4s & & 4p \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$ sp^3 -Гибридизация
Ni^{3+}	$3d^8 4s^2$	$3d^7$	5	Квадратная пирамида	$\begin{array}{ccccc} 3d & & 4s & & 4p \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \uparrow & .. \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \uparrow & .. \end{array}$ dsp^3 -Гибридизация

Важной характеристикой лигандов является их **координационная емкость**, или **дентатность**.

Дентатность определяется числом мест, занимаемых лигандами во внутренней координационной сфере комплекса.

Лиганды могут занимать одно, два, три и больше мест, т. е. соединяться с центральным атомом с помощью одного или нескольких атомов. Различают моно- (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NH_3 , H_2O), би- (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), три-, полидентатные лиганды.

Биоорганические молекулы являются полидентатными лигандами. Это в первую очередь белки, в частности ферментные, и нуклеиновые кислоты.

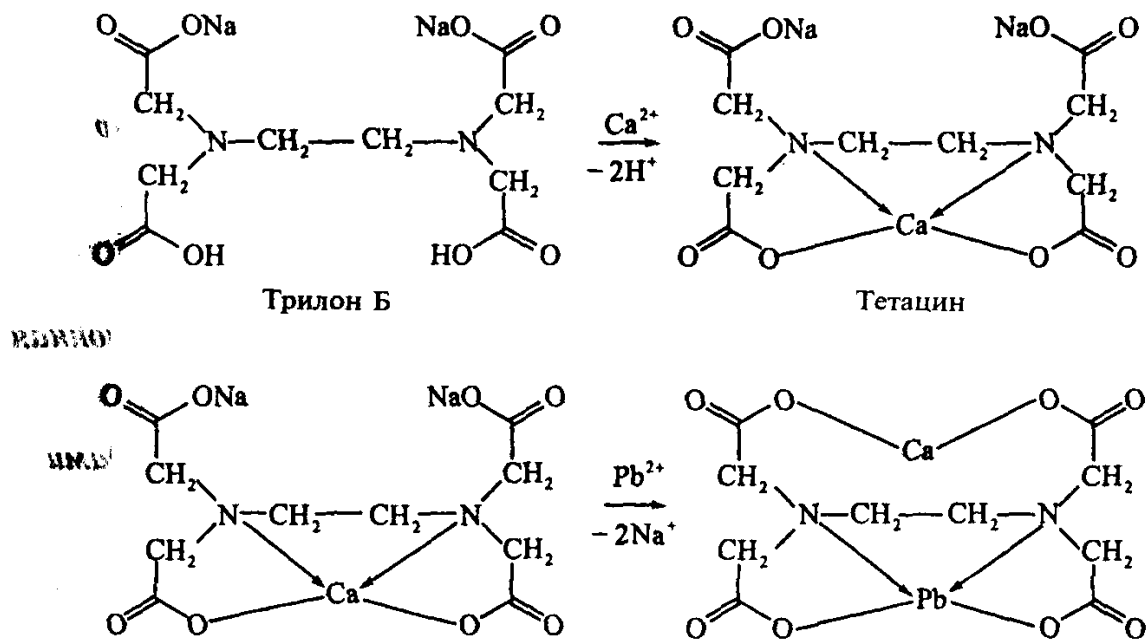
Первостепенное значение в жизнедеятельности растений и животных имеют бионеорганические соединения с **макроциклическими** лигандами. Наиболее распространены в живой природе тетрадентатные макроциклы — порфирины и близкие им по структуре корриноиды. Они образуют прочные координационные соединения с катионами различных элементов. Так, центральным атомом могут быть Mg^{2+} (хлорофилл), Fe^{2+} (гемоглобин).

Порфириновые комплексы железа и кобальта входят в состав гемоглобина, каталазы, цитохромов, витамина B_{12} . Все они имеют октаэдрическое строение.

Повышенная устойчивость комплексных соединений с полидентатными лигандами называется **хелатным эффектом**. Она обуславливает широкое применение полидентатных лигандов (**комплексонов**) для поддержания металло-лигандного гомеостаза и выведения из организма ионов токсических металлов.

В медицинской практике в качестве **антидотов** широко используются соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), среди которых наиболее доступной является динатриевая соль, известная как **трилон Б**.

Схематически действие трилона Б при отравлении Pb^{2+} можно представить так:



Комплекс CaPbЭДТА , растворимый в воде, удаляется из организма почками. Тетацин является довольно универсальным антидотом.

Наряду с трилоном Б в качестве антидотов применяют и другие комплексоны (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Комплексоны в медицине

Болезнь	Металл	Применяющиеся комплексоны
Гемохроматоз, гемосидероз, интоксикация железом	Fe	Дефероксамин, пеницилламин
Катаракта, атеросклероз	Ca	Трилон Б, пеницилламин
Болезнь Вильсона	Cu	Смесь пеницилламин + тетацин
Болезнь “итаи-итаи-био”	Cd	Криптанд, тетацин, БАЛ
Болезнь Минимата	Hg	Тетацин, пеницилламин
Интоксикация плутонием	Pu	Пентацин
Свинцовая интоксикация	Pb	БАЛ, тетацин
Бериллиоз, бериллиевый рахит	Be	Алюминон

В зависимости от знака электрического заряда внутренней сферы все известные координационные соединения можно разделить на три класса:

1. Катионные комплексы (внутренняя сфера имеет положительный заряд). Например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминцинка.

2. Анионные комплексы (внутренняя сфера имеет отрицательный заряд). Например, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ — гексагидроксоалюминат калия.

3. Нейтральные комплексы. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлордиамминплатина (II).

В зависимости от природы лигандов комплексные соединения классифицируют так:

1. Соединения, лигандами которых являются кислотные остатки, относят к ацидокомплексам. Например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(II) калия.

2. Соединения, лигандами которых является вода, относят к аквакомплексам. Например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквахрома(III).

3. Соединения, лигандами которых являются гидроксид-ионы, относят к гидроксокомплексам. Например, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат калия.

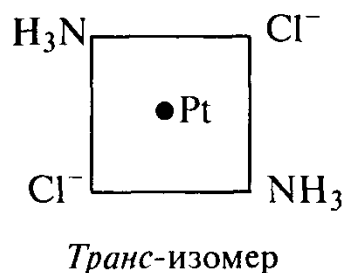
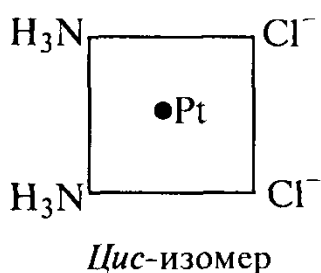
4. Соединения, лигандами которых является аммиак и его производные, относят к аминокомплексам. Например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетраамминмеди(II).

Каждое координационное соединение имеет постоянный количественный состав и характеризуется определенным размещением лигандов вокруг центрального атома.

Изменение размещения лигандов приводит к изменениям свойств соединения, т. е. к изомерии.

Для комплексных соединений известны такие виды изомерии: геометрическая (*цис*-, *транс*-изомерия), координационная, ионизационная, сольватная (гидратная), оптическая, изомерия связи и др.

Геометрическая изомерия в комплексных соединениях наблюдается в том случае, когда лиганды во внутренней сфере размещаются по-разному относительно друг друга. Например, в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлордиамминплатина (II), которое представляет собой плоский квадрат и характеризуется координационным числом 4, два одинаковых лиганда могут размещаться вдоль ребра (*цис*-изомер) или по диагонали (*транс*-изомер):



Если координационное соединение состоит из двух или более комплексов, то разные центральные атомы могут обмениваться своими лигандами без изменения общего состава. В этом и состоит **координационная изомерия**.

Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

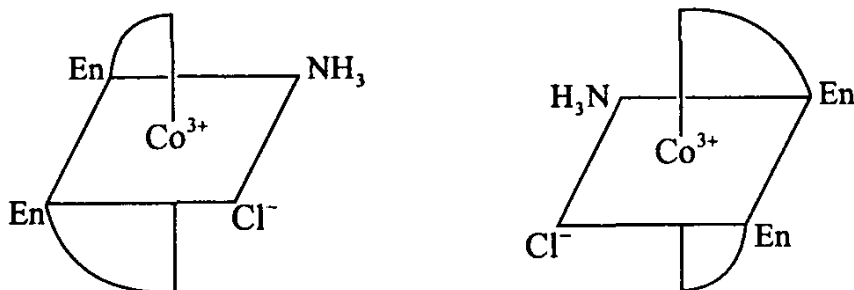
Ионизационная изомерия обусловлена разным распределением кислотных остатков между внутренней и внешней сферами.

Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

Причиной **сольватной изомерии** является неодинаковое распределение молекул растворителя между внутренней и внешней сферами координационного соединения. Для кристаллогидратов такую изомерию называют **гидратной**. Например, кристаллам гидрата хлорида хрома(III) состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отвечают 4 изомера: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Оптические изомеры относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение. Два оптических изомера вращают плоскость

поляризации света на одинаковый угол: один — вправо, другой — влево. Например, *цис*-изомер катионного соединения $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (En — этилендиамин) может быть в виде двух оптических изомеров:



По физическим и химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга.

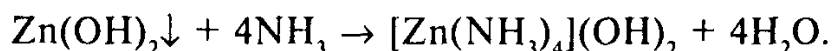
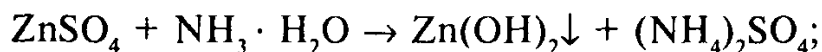
Изомерия связи проявляется тогда, когда лиганды содержат два разных атома, способных координироваться вокруг центрального атома. Например, в солях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ группа ONO связана с Co(III) через кислород, а группа NO_2 — через азот.

Координационные соединения можно получить в результате трех типов взаимодействий:

- 1) ион — молекула; например, образование соединения NH_4Cl , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
- 2) ион — ион; например, образование соединения $\text{K}_3[\text{CoCl}_6]$;
- 3) молекула — молекула; например, образование соединения $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.

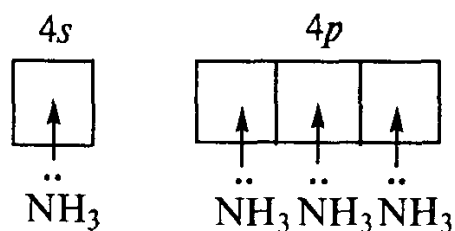
Во всех случаях механизм образования ковалентной связи между центральными атомами и лигандами — **донорно-акцепторный**, т. е. ковалентные связи образуются не вследствие спаривания электронов разных атомов и возникновения общих (одной или нескольких) электронных пар, а за счет готовой электронной пары, которая переходит от одного атома к другому. При этом атом, отдающий свою неподеленную электронную пару, называется **донором**; атом, который имеет свободную вакантную орбиталь и принимает электронную пару, называется **акцептором**. Акцепторами электронов чаще всего выступают ионы металлов (Zn^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.) с вакантными орбиталями, а также неметаллы (бор в соединении $\text{H}[\text{BF}_4]$ или кремний в соединении $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$). Донорами электронов могут быть нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , этилендиамин) или отрицательно заряженные ионы (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CO_3^{2-} , CO_4^{2-} и др.).

Рассмотрим, например, образование донорно-акцепторной связи в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

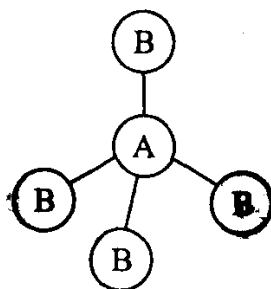


Электронная формула атома цинка (№ 30): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$; иона цинка: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0 4p^0$.

Ион цинка имеет четыре вакантные орбитали (одну $4s$ и три $4p$), на которые переходят четыре неподеленные пары электронов атома азота:

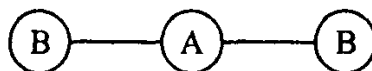


Комбинация из четырех орбиталей — одной s - и трех p -орбиталей — приводит к sp^3 -гибридизации. Четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т. е. под углом $109^\circ 28'$; тетраэдрическая конфигурация:

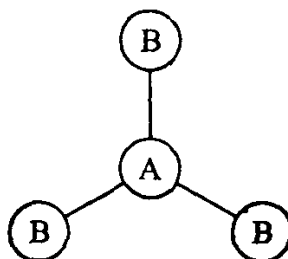


Из s - и p -орбиталей возможны еще такие типы гибридизации, как sp - и sp^2 -.

sp -Гибридизация. Одна s - и одна p -орбиталь образуют две sp -гибридные орбитали, размещенные симметрично под углом 180° ; линейная конфигурация:



sp^2 -Гибридизация. Комбинация одной s - и двух p -орбиталей приводит к образованию трех sp^2 -гибридных связей, расположенных под углом 120° ; плоская sp^2 -треугольная конфигурация:



Кроме рассмотренных выше возможны и другие типы гибридизации с участием d - и f -орбиталей: sp^3d -, sp^3d^2 -, sp^3d^3 -, sp^3d^2f - и др. (см. табл. 1.6).

В живом организме в биохимических процессах d -элементы участвуют в виде биокомплексов металлов (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Характеристика некоторых металлоферментов биокомплексов

Металло-фермент	Цент-ральный атом	Лигандное окружение	Объект концентри-рования	Действие фермента
Карбоан-гидраза	Zn(II)	Амино-кислотные остатки	Эритро-циты	Катализирует обратимую гидратацию углекислого газа: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
Карбо-кислоте-пептидаза	Zn(II)	Аминокис-лотные остатки	Поджелу-дочная железа, кишечник	Катализирует расщепление белков путем гидролиза конечных пептидных связей:
Каталаза	Fe(III)	Аминокис-лотные остатки, гистидин, тирозин	Кровь	Катализирует реакцию разложения пероксида водорода: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
Перокси-даза	Fe(III)	Белки	Ткани, кровь	Катализирует окисление субстратов (RH_2) пероксидом водорода: $\text{RH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{R} + 2\text{H}_2\text{O}$
Цито-хром-оксидаза	Cu(II)	Аминокис-лотные остатки	Сердце, печень, почки	Катализирует восстано-вление кислорода в дыха-тельной цепи митохондрий: $2 \bar{e} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$
Пируват-карбо-ксилаза	Mn(II)	Белки тканей	Печень, щитовид-ная железа	Катализирует процесс карбоксилирования пировиноградной кислоты
Альдегид-оксидаза	Mo(VI)	Белки тканей	Печень	Принимает участие в окислении альдегидов

Окончание табл. 1.8

Металло-фермент	Центральный атом	Лигандное окружение	Объект концентрирования	Действие фермента
Рибонуклеотидредуктаза	Co(II)	Белки тканей	Печень	Принимает участие в биосинтезе рибонуклеиновых кислот

Лигандами в этих биокомплексах, как следует из таблицы, могут выступать кислотные остатки, пептиды, белки, гормоны, нуклеиновые кислоты и некоторые другие биологически активные вещества.

Биокомплексы *d*-металлов с белковыми молекулами называются **биокластерами**. Внутри биокластера находится пустота. В нее входит металл, взаимодействующий с донорными атомами групп: гидроксильных —OH⁻, сульфгидрильных —SH⁻, карбоксильных —COO⁻, аминогрупп —NH₃⁺ белков, аминокислот. В зависимости от размеров пустоты, а также от природы электронодонорных атомов, ее образующих, от их расположения в пространстве в пустоту могут попасть только “избранные” металлы. Для этого необходимо, чтобы диаметр ионов металлов соответствовал диаметру пустоты.

Наиболее известные металлоферменты — карбоангидраза, ксантиноксидаза, цитохромы — являются биокластерами; пустоты образуют центры ферментов, содержащие соответственно цинк, молибден и железо.

В зависимости от биологической функции различают такие группы биокомплексов металлов: транспортные, аккумуляторы (накопители), биокатализаторы, активаторы инертных процессов. Транспортные биокомплексы в организме являются поставщиками кислорода и биометаллов. Важнейшими транспортными формами могут быть комплексы металлов с анионами аминокислот. Естественно, координация металла с аминокислотными остатками осуществляется через азот аминогруппы или кислород карбоксильной группы. В роли координирующего металла могут выступать кобальт, никель, цинк, железо и др. К числу биокомплексов *d*-металлов, выполняющих транспортные функции, относится, например, железосодержащий фермент трансферрин. Роль аккумуляторов выполняют биокомплексы — миоглобин и ферритин, содержащие железо.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Вычислить длину волны де Бройля для α -частицы, масса которой $6,6 \cdot 10^{-27}$ кг, а скорость $7 \cdot 10^4$ м/с.

2. Почему одновременно невозможно точно определить положение электрона и его скорость? В чем причина этого явления? Почему такое явление не наблюдается в макром мире?
3. Охарактеризовать с помощью четырех квантовых чисел состояние: а) двух электронов, находящихся на $3s$ -подуровне; б) пяти электронов, находящихся на $3d$ -подуровне.
4. Какой набор квантовых чисел нужен для того, чтобы описать состояние электрона в атоме? Их простейшая интерпретация.
5. Дать определение понятий “электронная орбиталь” и “электронное облако”. В чем состоит различие?
6. Что характеризует магнитное квантовое число? Какие значения оно принимает для p - и d -орбиталей?
7. Что характеризует орбитальное квантовое число? Какие значения оно принимает для M - и N -энергетических уровней?
8. В чем различие электронного строения атома в нормальном и возбужденном состояниях? Проиллюстрировать на примерах атомов углерода, серы и брома.
9. Что надо знать, чтобы написать электронно-структурную формулу атома? Сформулировать принцип Паули, принцип минимума энергии, правило Клечковского и правило Хунда.
10. Какие элементы называют s -, p -, d -, f -элементами? Какие элементы называют “переходными”?
11. У какого элемента первым начинает заполняться d -, а у какого — f -подуровень? Назвать элементы, у которых заканчивается заполнение $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -подуровней. Написать электронные конфигурации этих атомов.
12. Написать электронно-структурные формулы атомов калия, скандия, галлия. Объяснить, к какому электронному семейству относятся эти элементы.
13. Какие атомные орбитали — $4d$ - или $5s$ -, $6s$ - или $5p$ - — заполняются электронами раньше? Почему? Написать электронно-структурные формулы атома хрома и иона Cr^{3+} . Рассчитать их суммарные спины.
14. Написать электронно-структурные формулы атома железа, ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . К какому электронному семейству принадлежит железо? Чем можно объяснить более стойкую электронную конфигурацию Fe^{3+} ?
15. Объяснить, на каком основании хром и сера расположены в одной группе, но в разных подгруппах периодической системы. К какому электронному семейству относятся эти элементы? Ответ подтвердить электронно-структурными формулами.
16. Сколько неспаренных электронов имеют невозбужденные атомы: В, S, As, Cr, Hg, Eu? Ответ подтвердить электронно-структурными формулами.
17. Привести современную формулировку периодического закона. Какой физический смысл в соответствии с теорией электронного строения атома имеют: 1) порядковый номер элемента; 2) номер периода; 3) номер группы? Чем объяснить, что химические свойства элементов периодически изменяются?

18. Дать определение понятий “энергия ионизации”, “сродство к электрону”. В каких единицах они выражаются? Как изменяется восстановительная и окислительная активность неметаллов в периодах и группах периодической системы с увеличением порядкового номера?
19. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность *p*-элементов в периодах и группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Как изменяются металлические и неметаллические свойства элементов в пределах одного периода с увеличением порядкового номера?
20. Написать формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающие их высшей валентности. Назвать их. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?
21. Дать определение понятий “атомный радиус”, “ионный радиус”. Как они изменяются в периодах и группах периодической системы с увеличением порядкового номера элементов? В чем проявляется сходство элементов, размещенных в периодической системе вертикально, горизонтально и по диагонали?
22. Дать сравнительную характеристику свойств простых веществ элементов, атомам которых отвечают такие электронные формулы:

$1s^2 2s^2 2p^3$
 $1s^2 2s^1$

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

 Назвать эти элементы.
23. Дать определение понятия “ковалентная связь”. Охарактеризовать свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, поляризованность. Ответ подтвердить примерами.
24. Описать обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи. Назвать донор и акцептор при образовании ионов BF_4^- , NH_4^+ .
25. Какая ковалентная связь называется σ-связью, а какая π-связью? Рассмотреть на примерах строения молекул кислорода и азота. Сколько σ- и π-связей в молекулах CO, CCl₄, C₂H₂?
26. Что такое ионная связь? Объяснить механизм ее образования на примере хлорида натрия и сульфида калия. Какие свойства ионной связи, в чем ее отличие от ковалентной?
27. Какая химическая связь называется водородной? Привести примеры межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи. Между молекулами каких веществ может образоваться водородная связь: HF, H₂O, H₂Te, CH₄, SiH₄, HCOOH, PH₃, NH₃, C₂H₅OH?
28. Сформулировать основные положения метода гибридизации. Какие типы гибридных орбиталей возможны для атомов, имеющих электроны на s- и p-валентных орбиталях? Привести примеры.
29. Объяснить, почему в молекулах H₂O и NH₃ валентные углы Н—Э—Н равняются соответственно 104,5° и 107,3°. Как и почему изменяется геометрия частиц при переходе от NH₃ к NH₄⁺?

30. Как метод валентных связей объясняет симметричную плоскую геометрию молекулы BF_3 ? Как и почему изменяется геометрия частиц при переходе от BF_3 к BF_4^- ?
31. Какие типы гибридизации атомных орбиталей углерода отвечают образованию молекул CH_4 , C_2H_4 , CO_2 , C_2H_2 , C_6H_6 ? Что такое делокализованная ковалентная связь?
32. Как метод валентных связей объясняет линейное строение молекулы BeCl_2 и тетраэдрическое строение CCl_4 ?
33. В каких молекулах есть гибридные атомные орбитали: H_2O , F_2 , HCl , BeF_2 ? Указать тип гибридизации и геометрию молекул.
34. В каких молекулах есть гибридные атомные орбитали: CO , CO_2 , CF_4 , HI , BCl_3 ? Указать тип гибридизации и геометрию молекул.
35. При взаимодействии SiF_4 с HF образуется кислота H_2SiF_6 , содержащая ион SiF_6^{2-} . Какой тип гибридизации атомных орбиталей силиция (кремния) в этом ионе? Может ли происходить взаимодействие CF_4 и HF ? Ответ мотивировать.
36. Чем отличается ковалентная полярная связь от ковалентной неполярной? Привести примеры. Как объяснить наличие диполя в молекуле SO_2 и его отсутствие в молекуле CO_2 ?
37. В какой из молекул — BF_3 или NF_3 — нулевой дипольный момент? Почему?
38. Чем отличаются понятия “степень окисления” и “ковалентность”? Как определяют эти величины? Найти степень окисления и ковалентность атомов в соединениях NH_4^+ , N_2H_4 , CO , HNO_3 .
39. В каких молекулах дипольный момент больше нуля: N_2 , O_2 , CH_4 , NF_3 , HCl ? Почему?
40. Определить ковалентность, координационное число и степень окисления атомов в молекулах: CO_2 , HCOOH , HNO_2 , C_6H_6 .
41. В каких молекулах связи более полярные, а в каких — более поляризуемые: а) HCl или HF ; б) H_2O или H_2S ; в) HCl или HI ?
42. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов связей $\text{H}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Г}$ (где $\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в соединениях HOГ и определить, какая из связей в каждой молекуле характеризуется большей степенью ионности.
43. Что характеризует дипольный момент? Рассчитать длину связи HCl , зная, что дипольный момент равен $3,44 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.
44. Какие химические соединения называются комплексными? Для каких элементов периодической системы типично образование комплексных соединений? Составить координационные формулы комплексных соединений серебра(I), если известен химический состав этих соединений:
а) $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$; б) $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ (к.ч. $\text{Ag}^+ = 2$).
45. Написать координационные формулы комплексных соединений, если известен их состав: а) $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; б) $2\text{KOH} \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$; в) $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$. Координационное число комплексообразователей равно 4. Классифицировать их по заряду комплексного иона.

46. Составить формулы ацидокомплексных соединений ванадия(III) с ионами: F^- , SCN^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , являющимися лигандами. Координационное число ванадия равно 6.
47. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $K_2[PtCl_6]$; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $K_2[HgI_4]$.
48. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $K[Ag(CN)_2]$; $Cu[PtCl(OH)_5]$; $[Cu(NH_3)_2(H_2O)Cl]NO_3$.
49. Написать уравнения реакций (не меньше двух) образования катионных и анионных комплексов. Назвать составные части комплексных соединений.
50. Найти заряды комплексных ионов и указать среди них катионы, анионы и неэлектролиты:
 $[Co(NH_3)_5Cl]$, $[Cr(NH_3)_4(PO_4)_2]$, $[Ag(NH_3)_2]$,
 $[Cr(OH)_6]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Cu(H_2O)_4]$.
Дописать внешние сферы.
51. Написать уравнения образования комплексных соединений:
 $AgCl + NH_{3(изб)} \rightarrow \dots$
 $AlCl_3 + NaOH_{(изб)} \rightarrow \dots$
 $Zn + NaOH + H_2O \rightarrow \dots$
Назвать их составные части.
52. Написать уравнения реакций комплексообразования:
 $Cr_2(SO_4)_3 + NaOH_{(изб)} \rightarrow \dots$
 $AgCl + KCN_{(изб)} \rightarrow \dots$
 $Fe(CN)_3 + KCN_{(изб)} \rightarrow \dots$
Классифицировать образовавшиеся комплексные соединения в зависимости от природы лиганда и заряда комплексного иона.

*Энергия мира не изменяется. Энтропия
мира стремится к максимуму.*

Клаузиус

Вся наша жизнь — это борьба с энтропией.

А. Шредингер

Раздел 2

Теоретические основы биоэнергетики

- 2.1. Предмет термодинамики
 - 2.2. Термодинамические системы. Термодинамические функции
 - 2.3. Первый закон термодинамики
 - 2.4. Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения
 - 2.5. Законы термохимии
 - 2.6. Использование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов
 - 2.7. Второй закон термодинамики
 - 2.8. Уравнение Гиббса
- Вопросы и задания для самоконтроля

После изучения раздела вы сможете:

- 1) объяснить смысл терминов “термодинамическая система”, “функция состояния”, “теплота”, “работа”, “внутренняя энергия”, “энтальпия”;
- 2) сформулировать первый закон термодинамики;
- 3) объяснить различие между стехиометрическим и термодинамическим уравнениями, записывать и выполнять алгебраические действия с термохимическими уравнениями;
- 4) сформулировать закон Гесса и следствия из него и применять их для простых расчетов;
- 5) использовать термохимические расчеты для энергетической характеристики биохимических процессов;
- 6) сформулировать второй закон термодинамики;
- 7) объяснить, какие процессы являются самопроизвольными, и определить самопроизвольность процессов в изолированных системах;
- 8) объяснить смысл терминов “энтропия”, “свободная энергия Гиббса”;
- 9) написать уравнение Гиббса и применять его для определения самопроизвольности процессов.

2.1. Предмет термодинамики

Все химические реакции сопровождаются преобразованием химической энергии в другие ее формы: тепловую (горение серы, углерода — выделение теплоты; разложение оксидов, солей — поглощение теплоты); электрическую (работа гальванического элемента), и наоборот, электрической — в химическую (электролиз); механическую (взрыв артиллерийского снаряда) и др.

Тепловая энергия — сумма кинетической энергии хаотического теплового движения всех атомов молекул вещества; **электрическая энергия** — энергия взаимодействия электрически заряженных частиц; **механическая энергия** — энергия, которая характеризует движение макротел и способность выполнять работу по их перемещению.

Термодинамика — наука, изучающая связь между тепловой и другими формами энергии. Возникла в начале XIX ст. Термин “термодинамика” происходит от двух греческих слов: *thermos* — тепловой и *dynamikos* — силовой. В более широком понимании термодинамика изучает все формы энергии и их взаимные превращения, потому иногда ее называют энергетикой. **Биоэнергетика** — раздел термодинамики, изучающий биосистемы.

Классическая термодинамика базируется на положениях, подтверждающихся экспериментом, и не использует сведений о молекулярном строении веществ. Такой подход в науке называют **методом принципов**. Известный физик С.И. Вавилов считал: “...принципы могут обобщаться, изменяться, дополняться, но разрушаться полностью они не могут, поскольку являются выражением прямого опыта”. Изменяются взгляды на строение вещества, природу химической связи, кинетические свойства системы, но термохимический подход изучения системы остается неизменным.

Энергетические эффекты реакций изучает раздел химии, который называется **термохимией**.

В термохимии различают два типа химических реакций: **экзотермические** (сопровождаются выделением теплоты) и **эндотермические** (сопровождаются поглощением теплоты). Есть реакции (их очень мало), которые не сопровождаются энергетическими эффектами. Например, реакция этерификации.

Химические реакции могут происходить при постоянном давлении (например, в открытой колбе) — **изобарные** процессы, при постоянном объеме (в закрытой колбе или автоклаве) — **изохорные** — или при постоянной температуре — **изотермические** процессы (названия происходят от греческих слов: *изос* — одинаковый, *барос* — давление, *хора* — пространство, *термос* — теплота).

2.2. Термодинамические системы.

Термодинамические функции

Термодинамика изучает свойства различных термодинамических систем и происходящие в них процессы.

Термодинамическая система — любое тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии друг с другом, которые можно (условно или фактически) выделить из окружающей среды для изучения термодинамическими методами.

Известны разные типы термодинамических систем:

1. **Гомогенная система** — однородная во всех своих частях. Например, истинный раствор спирта (спирт—вода), газ в баллоне.

2. **Гетерогенная система** — неоднородная, состоит из двух или более фаз, разделенных поверхностью раздела. Например, вода—бензол. Термином “фаза” обозначают часть системы с присущими ей химическим составом и макроскопическими свойствами. Фазы отделяются друг от друга физическими поверхностями, при переходе через которые свойства резко меняются.

3. **Физическая система** — система, в которой происходят процессы, сопровождающиеся энергетическими эффектами, но без изменения химической природы вещества. Например, изменение агрегатного состояния вещества при температуре его плавления (или кристаллизации); конденсация паров жидкости при температуре ее кипения (при 100 °С вода—пар).

4. **Химическая система** — система, в которой имеют место и энергетические эффекты, и изменение химической природы компонентов системы. Например, взаимодействие цинка с серной кислотой и другие химические реакции.

5. **Открытая система** — система, в которой осуществляется обмен энергией и веществом с другими системами и окружающей средой. Например, биосистема—живой организм.

6. **Закрытая система** — система, в которой происходит обмен с другими системами только энергией, но не веществом. Например, электроплита.

7. **Изолированная система** — система, в которой не происходит обмен с другими системами ни энергией, ни веществом. Абсолютно изолированную систему реализовать очень сложно. К таким системам можно отнести реакторы с надежной термоизоляцией (термос—емкость Дьюара), взрывные процессы.

В каждый момент времени состояние системы характеризуется физическими свойствами, которые не зависят от предшествующего состояния системы, например: температура T , давление P , объем V , энергия E , масса m , внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F и др.

Термодинамические параметры, значения которых зависят только от состояния системы, называются **функциями состояния**. Их изменение в каком-либо процессе определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода. Параметры состояния делятся на *экстенсивные* (емкостные), количественно пропорциональные размеру (объем, масса, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др.), и *интенсивные*, не зависящие от массы, а определяемые лишь специфической природой системы (давление, температура и др.).

Термодинамика имеет большое значение в медицине. С ее помощью можно:

- 1) сформировать научное представление об энергетическом балансе живого организма;
- 2) установить связь между энергетической ценностью (калорийностью) пищи и энергетическими затратами организма человека;
- 3) получить объективные критерии оценки, с помощью которых можно судить о возможности осуществления отдельных процессов в человеческом организме, не проводя их экспериментально.

2.3. Первый закон термодинамики

Существует несколько формулировок первого закона термодинамики, в основе которых лежат такие понятия, как “теплота и работа” — с одной стороны, “внутренняя энергия и энтальпия” — с другой.

Теплота и работа являются разными формами передачи энергии. В термодинамике теплота и работа — алгебраические величины, которые могут быть *положительными* и *отрицательными*. Работа измеряется в джоулях (Дж). Она имеет положительное значение, если внешняя сила осуществляет работу над системой, и отрицательное — если система совершает работу над окружающей средой. Единица теплоты в СИ — джоуль (Дж), несистемная единица — калория (кал). Соотношение между джоулем и калорией таково: $1,00 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$; $1 \text{ кДж} = 1000 \text{ Дж}$.

Теплота имеет положительное значение, если система поглощает теплоту из окружающей среды, и отрицательное — если система выделяет теплоту в окружающую среду.

Опираясь на понятия “теплота — работа,” первый закон термодинамики можно сформулировать так:

энергия не возникает и не исчезает, а только может превращаться из одной формы в другую (в том числе теплоту и работу), количественно не изменяясь.

Фактически это закон сохранения энергии, который был сформулирован М.В. Ломоносовым еще в 1748 г.

Другая формулировка первого закона:

невозможно создать перпетуум-мобиле, или вечный двигатель первого рода, т. е. осуществить работу, не израсходовав энергию.

Сформулировать первый закон термодинамики можно, исходя из других соображений, введя понятия *внутренняя энергия* и *энтальпия*.

Внутренняя энергия — это полная энергия системы (за исключением потенциальной и кинетической энергии системы в целом), состоящая из энергии движения молекул, энергии межмолекулярного взаимодействия, энергии движения атомов в молекулах и т. п.

В соответствии с законом сохранения энергии теплота, которую поглощает система, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на осуществление работы:

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

Для химических процессов работа против внешних сил — это работа против внешнего давления (рис. 2.1), она равна:

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

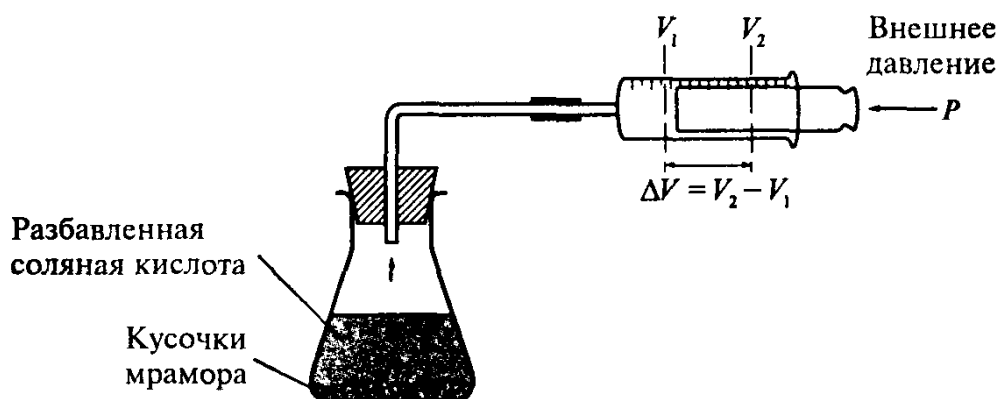


Рис. 2.1. Работа, выполняемая химической системой, равна $p\Delta V$

Для *изохорного процесса* ($V = \text{const}$)

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

т. е. система не выполняет внешней работы, связанной с изменением объема, и вся теплота, которая выделяется или поглощается, расходуется на изменение внутренней энергии.

Для *изобарного процесса* ($p = \text{const}$) кроме изменения внутренней энергии в системе в результате изменения объема выполняется определенная работа, которая равна произведению давления (p) на изменение объема системы ΔV :

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

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

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

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

Приняв, что
$$U + pV = H, \quad (8)$$

получим для изобарно-изотермического, наиболее распространенного среди химических, процесса:

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

где H — *энтальпия* системы.

Положительная величина изменения энтальпии (ΔH) соответствует увеличению энтальпии или поглощению теплоты системой (эндотермический процесс). Отрицательная ее величина ($-\Delta H$) соответствует уменьшению энтальпии или выделению теплоты системой (экзотермический процесс).

Итак, в изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии ΔU :

$$Q_v = \Delta U = \sum U_{\text{прод}} - \sum U_{\text{исх}}, \quad (10)$$

а в изобарном — изменению энтальпии системы ΔH :

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

При этом $Q_p > Q_v$ на $p\Delta V$ — работу расширения.

Как и внутренняя энергия системы U , энтальпия H — это функция состояния системы. U и H являются мерой переноса теплоты при определенных условиях: U — при $V = \text{const}$, H — при $p = \text{const}$.

Между внутренней энергией и энтальпией системы существует взаимосвязь:

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

Из уравнения (5) вытекает, что

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

Уравнение (12) является математическим выражением первого закона термодинамики:

увеличение внутренней энергии системы равно теплоте, которую получает система извне, за исключением работы, выполненной системой против внешних сил.

2.4. Природа теплового эффекта химических реакций.

Термохимические уравнения

При протекании экзотермических процессов внутренняя энергия и энтальпия системы уменьшаются, т. е. величины ΔU и ΔH отрицательные:

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

При протекании эндотермических процессов, наоборот, внутренняя энергия и энтальпия возрастают, т. е. величины ΔU и ΔH положительные:

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

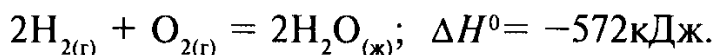
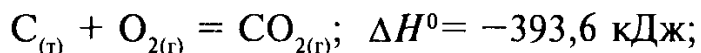
Тепловой эффект химической реакции — это количество теплоты, которое поглощается или выделяется в процессе реакции, отнесенное к такому числу молей взаимодействующего вещества, которое указано в уравнении реакции.

Теплота, которая выделяется или поглощается в изобарно-изотермическом процессе, равна изменению энтальпии, если единственным видом работы является работа по расширению системы.

Для сравнения тепловых эффектов разных процессов пользуются *стандартными тепловыми эффектами*, т. е. тепловыми эффектами процессов, которые происходят в *стандартных условиях*: $p = 101,3$ кПа, $T = 298$ К, $n = 1$ моль. Стандартные тепловые эффекты обозначают ΔH_{298}^0 , или ΔH^0 .

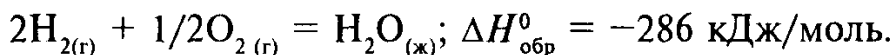
Экспериментально доказано, что тепловые эффекты большинства реакций с изменением температуры и давления изменяются незначительно, поэтому для не очень точных расчетов пренебрегают зависимостью тепловых эффектов от температуры и давления и пользуются стандартными тепловыми эффектами.

Термохимические уравнения — это химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции. В термохимических уравнениях указывают агрегатное состояние вещества, обозначая его так: г — газ, ж — жидкость, т — твердое тело, к — кристалл и др.



Числа перед формулами соединений обозначают количество молей вещества.

Теплота (энтальпия) образования вещества — это тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых, устойчивых при данных условиях.



Значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю (табл. 2.1).

Значения теплоты образования известны приблизительно для 8000 соединений, что позволяет определить расчетным путем тепловые эффекты разнообразнейших реакций.

Теплота (энтальпия) сгорания — это тепловой эффект реакции взаимодействия 1 моль вещества с кислородом с образованием высших стабильных оксидов.



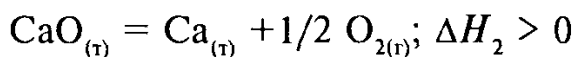
2.5. Законы термохимии

Все термохимические расчеты базируются на законах Лавуазье—Лапласа и Г.Л. Гесса.

Закон Лавуазье—Лапласа (1780) гласит:

тепловой эффект разложения химического соединения на простые вещества численно равен тепловому эффекту образования этого соединения из простых веществ с противоположным знаком.

Для простых веществ: $\text{Ca}_{(\text{т})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{т})}; \Delta H_1 < 0$



$$\Delta H_1 = -\Delta H_2 = -635 \text{ кДж/моль}.$$

Для **сложных** веществ: $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{т})}; \Delta H_1 < 0$

$\text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{т})} = \text{Li}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}; \Delta H_2 > 0$

$\Delta H_1 = -\Delta H_2 = -226,8 \text{ кДж.}$

Закон Гесса (1840) является законом постоянства сумм теплот, или аддитивности теплот:

тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания реакции, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Рассмотрим закон Гесса на конкретном примере — получении PbSO_4 .

Способов получения PbSO_4 несколько:

1) $\text{Pb} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + 919,7 \text{ кДж/моль};$

2) $\text{Pb} + \text{S} = \text{PbS} + 94,3 \text{ кДж/моль};$

$\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + 825,4 \text{ кДж/моль};$

$+919,7 \text{ кДж/моль};$

3) $\text{Pb} + 1/2 \text{ O}_2 = \text{PbO} + 218,3 \text{ кДж/моль};$

$\text{S} + 3/2 \text{ O}_2 = \text{SO}_3 + 396,9 \text{ кДж/моль};$

$\text{PbO} + \text{SO}_3 = \text{PbSO}_4 + 305,5 \text{ кДж/моль};$

$+919,7 \text{ кДж/моль.}$

Таблица 2.1

Стандартные термодинамические функции некоторых веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
С (графит)	0	5,7	0
С (алмаз)	1,90	2,44	2,87
СО (г)	-110,5	197,5	-137,1
СО ₂ (г)	393,5	213,7	394,4
СаСО ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
Са(ОН) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Fe (к)	0	27,2	0
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3

Окончание табл. 2.1

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
Fe ₃ O ₄ (к)	–1117,1	146,2	–1014,2
H ₂ (г)	0	130,5	0
HBr (г)	–36,3	198,6	–53,3
HNO ₃ (ж)	–173,2	155,6	–79,9
HCl (г)	–92,3	186,8	–95,2
H ₂ O (г)	–241,8	188,7	–228,6
H ₂ O (ж)	–285,8	70,1	–237,3
MgCl ₂ (к)	–641,1	89,9	–591,6
MgCO ₃ (к)	–1112,9	65,7	–1029,3
Mg (к)	–601,8	26,9	–569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	–46,2	192,6	–16,7
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4
N ₂ O ₅ (ж)	–42,7	178,0	114,1
NaOH (к)	–425,8	64,4	–380
O ₃ (г)	142,3	237,7	163,4
O ₂ (г)	0	205,0	0
P ₂ O ₅ (к)	–1492,0	114,5	–1348,8
Pb (к)	–219,3	66,1	–189,1
PbO ₂ (к)	–276,6	74,9	–218,3
S (к)	0	31,9	0
SO ₂ (г)	–296,9	248,1	–300,2
SO ₃ (г)	–395,8	256,7	–371,2
H ₂ SO ₄ (ж)	–811,3	156,8	–689,7
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	–1274,5	212,13	–910,6
C ₂ H ₅ OH (ж)	–277	161,0	–174,2
CH ₃ COOH (ж)	–484,2	159,8	–389,5

Многие задачи термохимии можно решить графическим путем (рис. 2.2).

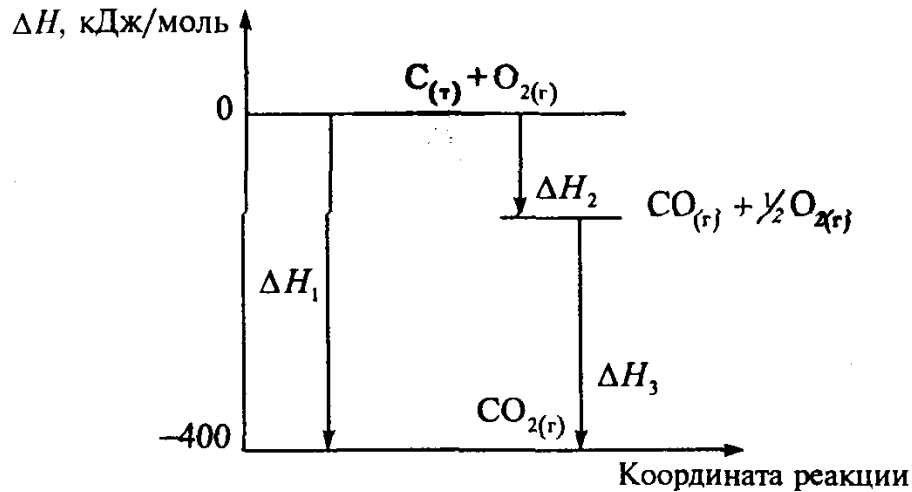
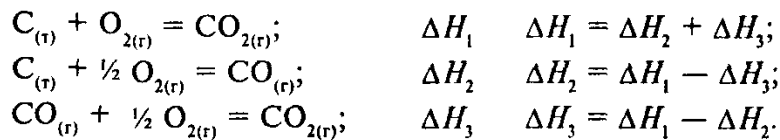


Рис. 2.2. Энергетическая схема процессов получения оксида углерода(IV):



В термохимических расчетах большое значение имеют следствия из закона Гесса.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{обр}}.$$

2. Тепловой эффект реакции образования равен сумме теплот образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{обр}} = \sum H_{\text{обр. прод}} - \sum H_{\text{обр. исх. веществ}}.$$

3. Тепловой эффект реакции сгорания равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{сгор}} = \sum H_{\text{сгор. исх. веществ}} - \sum H_{\text{сгор. прод}}.$$

Для реакции $nA + mB = qC + pD$ тепловые эффекты равны:

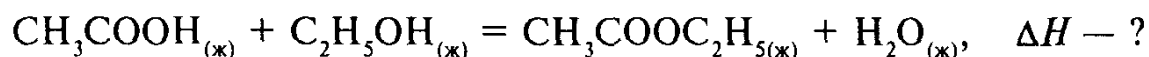
$$\Delta H = [q\Delta H_{\text{обр}} C + p\Delta H_{\text{обр}} D] - [n\Delta H_{\text{обр}} A + m\Delta H_{\text{обр}} B];$$

$$\Delta H = [n\Delta H_{\text{сгор}} A + m\Delta H_{\text{сгор}} B] - [q\Delta H_{\text{сгор}} C + p\Delta H_{\text{сгор}} D].$$

Например:



$$\Delta H = \Delta H_{\text{обр}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})} - (\Delta H_{\text{обр}} \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\Delta H_{\text{обр}} \text{SO}_{3(\text{г})});$$



$$\Delta H = (\Delta H_{\text{сгор}} \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + \Delta H_{\text{сгор}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) - (\Delta H_{\text{сгор}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})} + \Delta H_{\text{сгор}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}).$$

Данные об энергетических эффектах реакций используют для расчета тепловых балансов технологических процессов, определения энергии межатомных и межмолекулярных связей, выяснения строения и реакционной способности соединений, установления направления протекания химических процессов, характеристики энергетического баланса организма.

2.6. Использование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

Энергию, необходимую для протекания процессов жизнедеятельности, организм получает с пищей в виде энергии химических связей высокомолекулярных соединений. В организме эти вещества окисляются до более простых. Высвобождающаяся энергия превращается при этом в другие виды энергии, главным образом в теплоту, необходимую для поддержания температуры тела, а также в работу при различных движениях, включая процессы трудовой деятельности. Вместе с тем в организме человека образуются новые сложные соединения с частичным поглощением высвободившейся энергии, например в мышцах, являющихся основным источником теплопродукции.

В организме происходят колебания внутренней энергии, содержащейся в разных его частях. Однако за довольно продолжительный период, например за сутки, все эти колебания взаимно уравниваются, т. е. поддерживается постоянное состояние организма. Поэтому, составляя, например, суточный энергетический баланс организма, можно считать, что его внутренняя энергия остается в среднем неизменной. В применении к живому организму закон сохранения энергии (или первый закон термодинамики) можно сформулировать так:

количество теплоты Q , высвобождающееся в организме при усвоении пищи, тратится на компенсацию потери теплоты q в окружающую среду и на выполнение организмом работы A , т. е. $Q = q + A$.

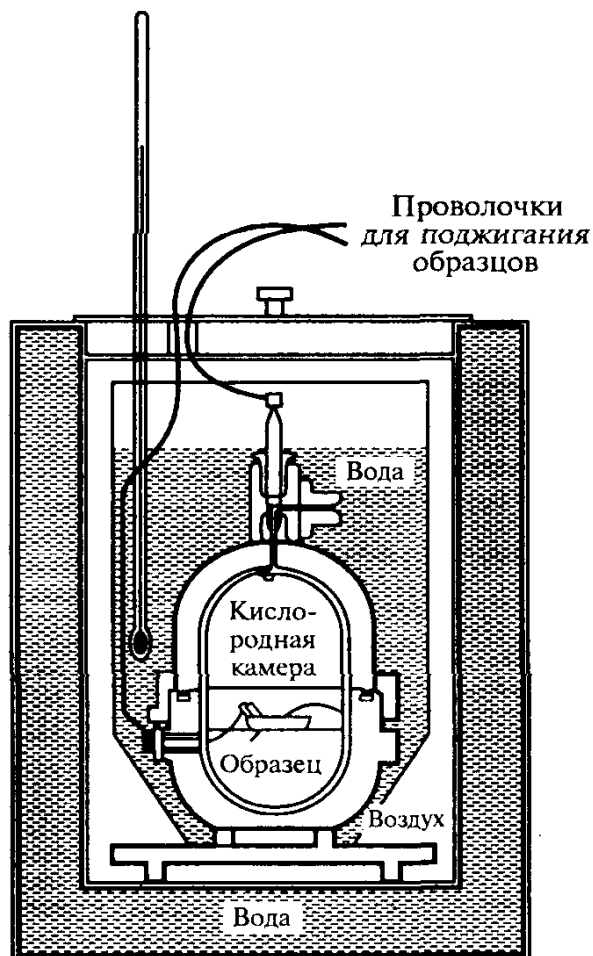


Рис. 2.3. Калориметрическая бомба

	Энергетическая ценность	
	кДж/г	ккал/г
Масло сливочное	30,41	7,40
Орехи (арахис)	23,64	5,70
Сыр (чеддер)	16,82	4,06
Сахар	16,80	3,94
Рис	15,36	3,61
Мясо говяжье (свежее)	11,07	2,66
Белый хлеб	9,91	2,33
Мясо курицы (свежее)	9,54	2,30
Мороженое	6,98	1,66
Яйца	6,12	1,47
Картофель (свежий)	3,69	0,86
Рыба белая	3,22	0,76
Яблоки	1,96	0,46
Апельсины	1,50	0,36
Пиво	1,29	0,31
Кабачки зеленые (свежие)	0,92	0,22

Рис. 2.4. Энергетическая ценность некоторых распространенных пищевых продуктов

Это уравнение является уравнением энергетического баланса организма человека, на основании которого определяется необходимая энергетическая ценность (калорийность) пищевого рациона. Пища расходуется также на восстановление и рост (в молодом возрасте) тканей организма, образование запасов (отложение жира) и т. п.

В общем считается, что теплопотеря организма человека в условиях умеренного климата составляет в среднем 7100 кДж в сутки. Если к этому добавить $A = 2500\text{—}3340$ кДж, эквивалентных выполненной организмом механической работе (для лиц, не имеющих значительной физической нагрузки), то получим суточную затрату энергии порядка 9600—10450 кДж. При выполнении физической работы затраты увеличиваются до 25000 кДж в сутки. Эти затраты энергии должны пополняться за счет пищи.

Пища включает, главным образом, жиры, белки, углеводы, минеральные соли, витамины, воду. Энергию организм получает в основном за счет первых трех групп веществ. Наиболее ценными с точки зрения энергетики являются жиры — 39 кДж/г; углеводы (18 кДж/г) и белки (18—22 кДж/г) менее ценны.

Приведенные величины определены калориметрическим методом (при сжигании продуктов в калориметрической бомбе). Несмотря на разные механизмы термохимических и биохимических реакций, получаются одинаковые конечные продукты — CO_2 и H_2O , и потому, на основании закона Гесса, тепловые эффекты этих реакций должны быть одинаковыми (рис. 2.3).

По-другому обстоит дело с белками: в бомбе они окисляются до CO_2 , H_2O и N_2 , а в организме азот выделяется в виде мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Поэтому для белков вводится соответствующая поправка. Пользуясь этими данными, можно рассчитать рацион питания (рис. 2.4).

2.7. Второй закон термодинамики

Все процессы, связанные с переходом одного вида энергии в другой, подчиняются первому закону термодинамики, закону сохранения энергии. Однако важно знать не только энергетику процессов (например, теплоту образования или разложения вещества), но и то, какие факторы влияют на направление и глубину протекания химических реакций. Не менее важным является вопрос, будет ли данная реакция происходить самопроизвольно, без внешнего вмешательства, или нет. Ответы на эти вопросы дает второй закон термодинамики.

Есть несколько формулировок второго закона.

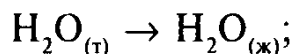
1. Невозможно построить вечный двигатель второго рода, т. е. невозможно теплоту полностью превратить в работу
(Вильям Томсон).

Работа каждой электростанции приводит к тепловому загрязнению окружающей среды, поскольку часть энергии теряется.

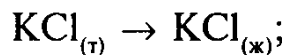
2. Невозможно осуществить переход тепла от более холодного тела к более горячему, не выполняя при этом работы
(Э. Рудольф Клаузиус).

Чтобы температура холодильника поддерживалась более низкой, чем в помещении, где он находится, необходимо затратить электрическую энергию.

Самопроизвольными называют процессы, для протекания которых не нужен посторонний источник энергии. Например: падение камня из рук на пол; расширение идеального газа; плавление льда:



растворение солей:



испарение жидкостей и др.

В приведенных примерах движущей силой процессов является переход термодинамической системы с более упорядоченным состоянием в менее упорядоченное. Обратный переход системы менее вероятен.

Для количественной оценки относительной вероятности двух состояний системы, или для оценки степени неупорядоченности, введена термодинамическая функция — энтропия S . Итак, **энтропия** — это мера неупорядоченности системы. Энтропия является функцией состояния; ее изменение (ΔS) зависит от начального и конечного состояний системы.

В закрытых (адиабатических) системах самопроизвольно могут происходить такие процессы, которые уменьшают упорядоченность в них, энтропия при этом увеличивается. Если бы не Солнце, Земля была бы закрытой (адиабатической) системой, т. е. на ней не смогли бы происходить никакие процессы. Известен афоризм отца квантовой механики А. Шредингера: “Жизнь — это борьба с энтропией”.

Энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния системы с помощью уравнения Л. Больцмана:

$$S = K \ln W,$$

где K — константа Больцмана, W — термодинамическая вероятность, или число возможных микросостояний, которые могут реализоваться для данного макросостояния системы.

Энтропия измеряется в джоулях на моль-кельвин (Дж/(моль · К)), или в энтропийных единицах (э.е.), $1 \text{ э.е.} = 1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Из закона Больцмана следует, что при абсолютном нуле энтропия чистого идеального кристалла равна нулю. (Для него $W = 1$, тогда $S = K \ln 1 = 0$.) Это наиболее упорядоченная система. В любых других системах значение W очень велико, и $S > 0$. Чем больше неупорядоченность системы, тем больше ее энтропия. Энтропия связана с тепловой характеристикой системы следующим соотношением:

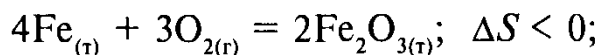
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Произведение $T \Delta S$ называют *связанной энергией*.

Понятие энтропии лежит в основе второго закона термодинамики:

в изолированных системах самопроизвольно происходят такие процессы, при которых энтропия возрастает.

В реальном мире редко встречаются изолированные системы. В реальных системах процесс может сопровождаться и увеличением, и уменьшением энтропии. Это не противоречит второму закону термодинамики, так как для любого самопроизвольного процесса сумма изменений энтропии системы и окружающей среды, соответственно второму закону термодинамики, должна быть положительной (эта сумма является ΔS Вселенной в результате данного процесса). Например:



$$\Delta S \text{ Вселенной} = (\Delta S \text{ системы} + \Delta S \text{ окр. среды}) > 0.$$

Из второго закона термодинамики следует важный вывод:

суммарное изменение энтропии, необходимое для формирования человеческого организма и поддержания его жизни или существования любой другой живой системы, всегда положительно.

Человеческий организм — это сложная высокоорганизованная и очень упорядоченная система. Его энтропия намного меньше, чем энтропия такого же количества CO_2 , H_2O и некоторых других веществ, на которые организм можно разложить. Однако протекание многих тысяч химических реакций, необходимых для воссоздания организма человека, приводит к значительному повышению энтропии в другой части Вселенной.

Вся человеческая деятельность, ведущая к упорядочению окружающего мира, требует больших затрат энергии, которые в конце концов приводят к увеличению неупорядоченности.

В последние годы ряд социологов, выводя экономические законы, определяющие деятельность человечества, стали использовать представления термодинамики.

Энтропия зависит от ряда факторов:

- 1) агрегатного состояния: $S_{\text{г}} > S_{\text{р}} > S_{\text{т}}$;
- 2) массы частичек вещества (большая масса — большая S);
- 3) твердости: $S_{\text{аморф}} < S_{\text{граф}}$;
- 4) степени дисперсности (большая степень дисперсности — большая S);
- 5) плотности (большая плотность — меньшая S);
- 6) характера связи: $S_{\text{ков}} < S_{\text{метал}}$;
- 7) химического состава (более сложный химический состав — большая S);
- 8) температуры (при увеличении температуры происходит возрастание S);
- 9) давления (увеличение давления приводит к уменьшению S) и др.

При различных преобразованиях важно знать не абсолютное значение энтропии, а ее изменение ΔS . Как и изменение энтальпии (ΔH), изменение энтропии (ΔS) легко рассчитывают по уравнению

$$\Delta S = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх. веш.}}$$

Чтобы можно было сравнивать энтропии разных веществ, их, как и энтальпии образования, приводят к стандартным условиям (S^0):

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

Значение энтропии позволяет:

- 1) предусмотреть, какие процессы могут осуществляться самопроизвольно, а какие не могут;
- 2) делать выводы о направлении возможных превращений и контролировать их.

Зависимость энтропии от температуры передает *третий закон термодинамики*, или *тепловая теорема Нернста*, или *постулат Планка*:

энтропия чистого идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю.

2.8. Уравнение Гиббса

На протекание химического процесса влияют два фактора: энтальпийный и энтропийный. Процессу способствует сочетание условий: $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, т. е. уменьшение энтальпии и увеличение энтропии. Поэтому протекание реакции зависит от того, какой из факторов преобладает в данном случае.

Суммарный эффект действия энтальпийного и энтропийного факторов можно передать с помощью *энергии Гиббса* (которую называют также свободной энергией Гиббса, изобарным потенциалом, изобарно-изотермическим потенциалом).

Уравнение Гиббса:

$$G = H - TS;$$

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

Знак “минус” перед $T\Delta S$ свидетельствует о том, что энтропия противодействует энтальпии. ΔG измеряется в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Энергия Гиббса G является функцией состояния, поскольку она равна разности двух функций состояния. ΔH — максимальная энергия, которая выделяется или поглощается в процессе химической реакции; $T\Delta S$ — связанная энергия, которая не может быть использована для осуществления работы; ΔG зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути процесса (от промежуточных стадий реакции).

Уравнение Гиббса — одно из важнейших в химической термодинамике. Характер изменения энергии Гиббса позволяет делать выводы о принципиальной возможности или невозможности осуществления реакции:

$\Delta G < 0$ — процесс возможен, происходит самопроизвольно;

$\Delta G > 0$ — процесс невозможен; обратный процесс происходит самопроизвольно;

$\Delta G = 0$ — система находится в состоянии химического равновесия.

Изменение ΔG обратимой химической реакции можно изобразить графически (рис. 2.5).

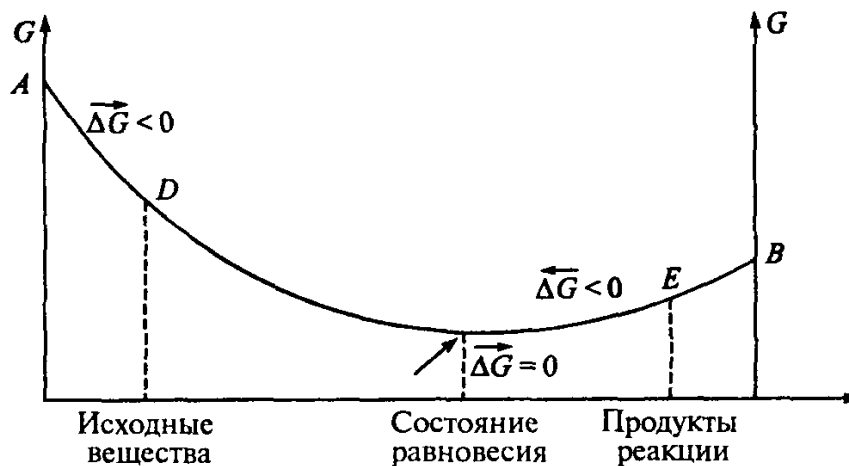


Рис. 2.5. Изменение энергии Гиббса в химических процессах

Для сравнения ΔG различных веществ их, как и ΔH^0 и S^0 , относят к стандартным условиям и обозначают ΔG^0 .

Изменение ΔG можно вычислить, как и ΔH , по закону Гесса:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх.вещ.}}$$

Условия *самопроизвольного* процесса:

$$\Delta G < 0.$$

Если $\Delta G > 0$, — процесс *несамопроизвольный*.

Рассмотрим, как изменяется знак ΔG при изменении знаков ΔH и ΔS (табл. 2.2.)

Таблица 2.2

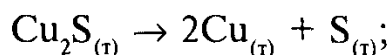
Изменение знака ΔG при изменении знаков ΔH и ΔS

Знак			Вывод	Примеры
ΔH	ΔS	ΔG		
—	+	—	Процесс самопроизвольный	Горение сложных органических веществ
+	—	+	Процесс <i>несамопроизвольный</i>	Фотосинтез
—	—	—	Процесс самопроизвольный при низкой температуре	Конденсация пар—жидкость; жидкость—кристалл
—	—	+	Процесс <i>несамопроизвольный</i> при высокой температуре	$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$
+	+	—	Процесс самопроизвольный при высокой температуре	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$

Окончание табл. 2.2

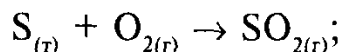
Знак			Вывод	Примеры
ΔH	ΔS	ΔG		
+	+	+	Процесс несамопроизвольный при низкой температуре	Плавление (т — ж); Испарение (ж — г)

Несамостоятельные процессы можно превратить в самостоятельные, сочетая их с другими, например:



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

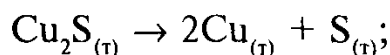
Это эндотермическая, несамопроизвольная реакция. Из сульфида меди(I) невозможно получить металл медь. Но это можно сделать другим путем:



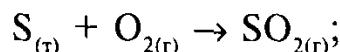
$$\Delta G^0 = -300,1 \text{ кДж/моль}; \Delta H^0 = -296 \text{ кДж/моль}$$

Это экзотермическая самостоятельная реакция.

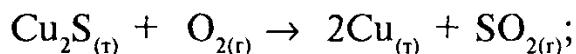
Суммируя обе реакции, получим:



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



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



$$\Delta G^0 = -214 \text{ кДж/моль}; \Delta H^0 = -217 \text{ кДж/моль}.$$

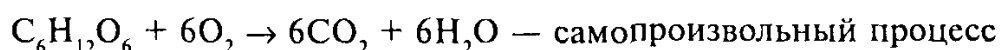
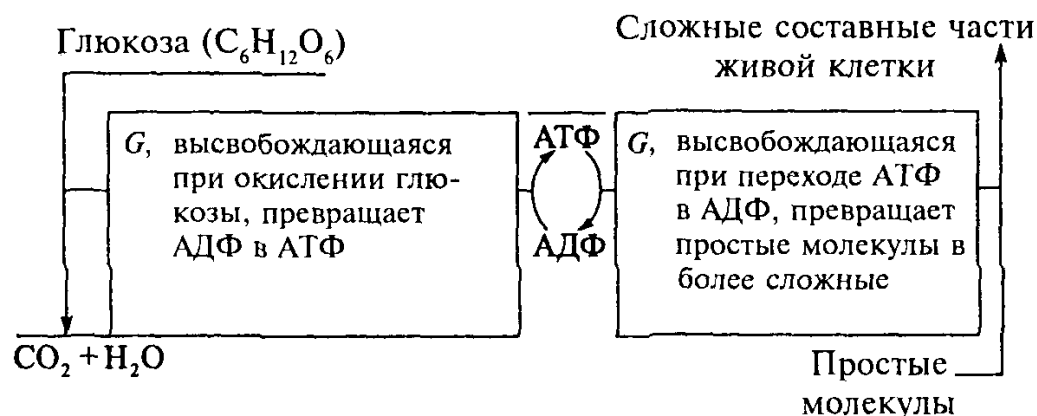
ΔG^0 суммарной реакции имеет отрицательное значение, и реакция стала самостоятельной.

Такое объединение двух или большего числа реакций для того, чтобы сделать возможным протекание несамопроизвольного химического процесса, играет важную роль в биохимических системах.

В процессе окисления глюкозы выделяется огромное количество свободной энергии, которая расходуется на осуществление реакций, требующих ее затрат (например, на превращение АДФ в более энергоемкое соединение АТФ). Молекулы АТФ используются как источник энергии для образования простых молекул в более

сложные составные части живой клетки. Молекула АТФ, выделяя свободную энергию, превращается в молекулу АДФ. Такие взаимные преобразования $\text{АТФ} \leftrightarrow \text{АДФ}$ в организме являются способом накопления энергии и ее высвобождения для осуществления необходимых реакций (все рассмотренные процессы происходят при наличии катализаторов — ферментов).

Схематическая диаграмма некоторых преобразований энергии Гиббса в процессе метаболизма живой клетки приведена на рис. 2.6.



$$\Delta G = -2880 \text{ кДж}; \quad \Delta H = -2800 \text{ кДж}$$

Рис. 2.6. Диаграмма преобразований энергии Гиббса в процессе метаболизма живой клетки

В биоэнергетике при изучении биохимической реакции принято пользоваться значениями ΔG^0 при рН 7.

По знаку ΔG процессы в человеческом организме делят на:

1) **экзергонические**: $\Delta G < 0$ (процессы дыхания, усвоения пищи, т. е. окисления).

2) **эндергонические**: $\Delta G > 0$ (обеспечиваются энергией за счет экзергонических процессов).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. “Движущей силой” химической реакции в изобарно-изотермических термодинамических системах является энергия Гиббса.

2. Условием протекания самопроизвольной реакции в изобарно-изотермических системах является отрицательное значение ΔG :

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

3. Вероятность прямой реакции тем больше, чем больше уменьшение G .

4. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, реакция возможна без ограничений. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, реакция невозможна.

Для изохорно-изотермических процессов ($T, V = \text{const}$) используют *энергию Гельмгольца* F :

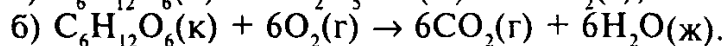
$$F = U - TS; \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

где F — энергия Гельмгольца, которая называется также изохорно-изотермическим потенциалом, изохорным потенциалом; U — внутренняя энергия; S — энтропия.

Изохорно-изотермические процессы встречаются крайне редко.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что означают выражения: а) “изменение внутренней энергии (ΔU) в химической реакции”? б) “изменение энтальпии (ΔH) в химической реакции”?
2. Чем объяснить различие между ΔU и ΔH ?
3. Вычислить энтальпию образования метана (CH_4), если известны энтальпии сгорания метана, водорода и углерода (графит): соответственно -890 , -286 и -394 кДж/моль.
4. Дать определение стандартной энтальпии образования пропана (C_3H_8) и стандартной энтальпии сгорания этана (C_2H_6).
5. Исходя из теплоты образования газообразного оксида углерода(IV) ($\Delta H^\circ = -393,5$ кДж) и термохимического уравнения:
 $\text{C(графит)} + 2\text{N}_2\text{O(г)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(г)} + 2\text{N}_2\text{(г)}$;
 $\Delta H^\circ = -557,5$ кДж,
рассчитать теплоту образования $\text{N}_2\text{O(г)}$.
6. Пользуясь данными таблицы 2.1, рассчитать ΔH° реакции:
 $2\text{Mg(к)} + \text{CO}_2\text{(г)} \rightarrow 2\text{MgO(к)} + \text{C(графит)}$.
7. Не выполняя расчетов, указать, для каких из приведенных ниже процессов энтропия возрастает:
а) $\text{MgO(т)} + \text{H}_2\text{(г)} \rightarrow \text{Mg(т)} + \text{H}_2\text{O(г)}$;
б) $\text{C(графит)} + \text{CO}_2\text{(г)} \rightarrow 2\text{CO(г)}$;
в) $4\text{HCl(г)} + \text{O}_2\text{(г)} \rightarrow 2\text{Cl}_2\text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$;
г) $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(т)} \rightarrow \text{N}_2\text{O(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$.
8. Объяснить различие между такими понятиями, как “энтальпия химической реакции” и “свободная энергия химической реакции”.
9. В каком из случаев реакция происходит самопроизвольно при любой температуре: а) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$; в) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$?
10. Исходя из знака ΔG° реакций
 $\text{PbO}_2\text{(к)} + \text{Pb(к)} = 2\text{PbO(к)}$; $\Delta G^\circ < 0$;
 $\text{SnO}_2\text{(к)} + \text{Sn(к)} = 2\text{SnO(к)}$; $\Delta G^\circ > 0$,
сделать вывод, какие степени окисления более характерны для свинца и олова.
11. Рассчитать значения ΔH° для реакций превращения глюкозы, происходящих в организме:



Какая из этих реакций поставляет организму больше энергии?

12. В 1 кг трески содержится 116 г белков и 3 г жира. Рассчитать энергетическую ценность порции трески массой 200 г.
13. Теплота сгорания жира в организме составляет 39 кДж/г. Какая масса жира восполнит потерю теплоты в результате испарения 800 г воды, если:
 $\Delta H_{исп}^0(H_2O) = 40,7 \text{ кДж/моль?}$
14. Суточная потребность в белках, жирах и углеводах для человека умственного труда составляет соответственно 113, 106 и 451 г. Какова суточная потребность человека в энергии?

Живые организмы могут существовать лишь благодаря их замечательной способности кинетически контролировать химические реакции.

И.В. Березин

Ключ к познанию ферментов лежит в изучении скоростей реакций.

Дж. Б.С. Холдейн

Раздел 3

Физико-химические основы кинетики биохимических реакций

- 3.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс
 - 3.2. Молекулярность и порядок реакции
 - 3.3. Простые и сложные реакции
 - 3.4. Зависимость скорости реакции от температуры
 - 3.5. Катализ
 - 3.6. Химическое равновесие. Константа равновесия
- Вопросы и задания для самоконтроля*

После изучения раздела вы сможете:

- 1) объяснить смысл термина “химическая кинетика” и привести конкретные примеры, иллюстрирующие ее важную роль для живых систем;
- 2) объяснить смысл понятий “скорость реакции”, “константа скорости”, “порядок и молекулярность реакции”;
- 3) назвать важнейшие факторы, влияющие на скорость реакции; описать причины влияния каждого из этих факторов на скорость реакций и привести соответствующие примеры;
- 4) объяснить смысл понятий “температурный коэффициент”, “энергия активации”, “активированный комплекс”, “частота столкновений”;
- 5) проанализировать уравнение Аррениуса; применить теорию столкновений и теорию переходного состояния для объяснения изменения скорости реакции;
- 6) привести энергетическую диаграмму реакции с необходимыми обозначениями и объяснить влияние на нее катализаторов;
- 7) объяснить различие между гомогенным и гетерогенным катализом и привести примеры для каждого из них;
- 8) объяснить, каким образом катализаторы открывают новые пути протекания реакций;

- 9) привести примеры ферментов и указать, какую роль они играют в живых системах;
- 10) проанализировать уравнение Михаэлиса—Ментен;
- 11) привести примеры обратимых и необратимых реакций;
- 12) записать выражение для констант равновесия обратимых химических процессов;
- 13) использовать константу равновесия для количественной характеристики обратимых химических процессов;
- 14) использовать принцип Ле Шателье для прогнозирования смещения равновесия при изменении внешних условий.

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических процессов.

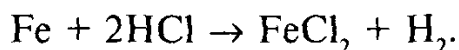
Химические реакции протекают с разными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за доли секунды, другие длятся минуты, часы, дни, десятилетия и даже еще большие отрезки времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например при высоких температурах, происходить быстро, а в других, например при охлаждении, — медленно.

Некоторые биопроцессы осуществляются за тысячные доли секунды, например передача нервного импульса. В то же время, большинство биопроцессов относится к медленным химическим реакциям. Это — биосинтез, в том числе фотосинтез, брожение и др. Так, белки обновляются наполовину в течение 70 суток, а неорганическая основа костных тканей полностью обновляется на протяжении 4—7 лет.

Различают гомогенные и гетерогенные реакции.

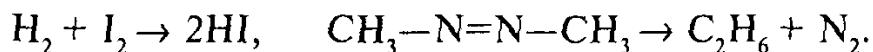
Гомогенная реакция происходит в гомогенной системе и осуществляется во всем объеме этой системы.

Гетерогенная реакция происходит между веществами, образующими гетерогенную систему. Она проходит только на поверхности раздела фаз этой системы. Например:



Растворение металла в кислоте может происходить только на поверхности металла, так как только здесь контактируют друг с другом оба реагирующих вещества.

Различают простые и сложные реакции. *Простыми*, элементарными являются одностадийные реакции. Например:

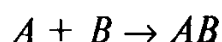


Простых реакций мало, большинство процессов — сложные. *Сложными* называются многостадийные реакции.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации (c) любого из веществ, вступающих в реакцию или образующихся во время реакции, за единицу времени (τ).

При этом концентрацию выражают в молях на литр (моль/л), время — в секундах, минутах, часах и т. д.

В ходе реакции концентрация исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции — увеличивается. Тогда для гипотетической реакции



значение средней скорости реакции равно

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

(уменьшение концентрации вещества A , рис. 3.1, кривая 1) или

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

(увеличение концентрации вещества AB , рис. 3.1, кривая 2).

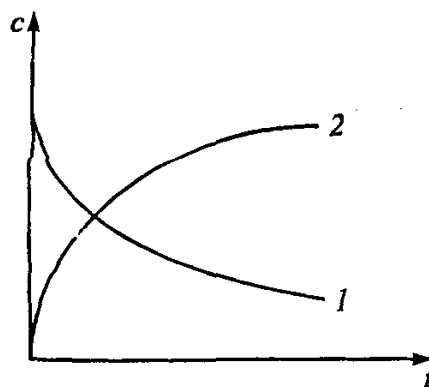


Рис. 3.1. Изменение концентраций исходного вещества A (1) и продукта AB (2) с течением времени для реакции $A + B \rightarrow AB$

В общем виде

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

Для характеристики химического процесса достаточно знать изменение концентрации одного из реагирующих веществ. Наблюдать за реакцией можно по изменению или цвета, или давления (для газов), или других показателей.

Во время реакции концентрации веществ A , B или AB все время изменяются, поэтому корректнее говорить о мгновенной (истинной) скорости процесса:

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

В случае гетерогенной реакции скорость реакции относят к единице поверхности фазы.

К важнейшим факторам, влияющим на скорость гомогенных реакций, относятся: природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, наличие в системе катализаторов. Скорость гетерогенных реакций зависит еще и от поверхности раздела фаз, ее величины и природы.

3.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс

Необходимым условием химического взаимодействия между частицами (молекулами, ионами) исходных веществ является их столкновение друг с другом. Число столкновений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или чем больше произведение концентраций реагирующих веществ.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ описывается *законом действия масс*, открытым Н.Н. Бекетовым, К. Гульдбергом и П. Вааге в 1865—1867 гг.:

при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

В общем виде для гомогенной реакции $aA + bB \rightarrow cAB$

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

где k — коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости реакции*; C_A , C_B — молярные концентрации реагирующих веществ; m — порядок реакции по веществу A ; n — порядок реакции по веществу B ; $m + n$ — общий порядок реакции; $k = v$, если $[A] = [B] = 1$ моль/л.

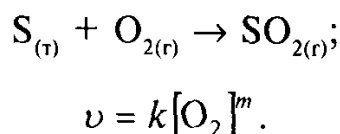
Константа скорости реакции k — это скорость химической реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Величина константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов и не зависит от концентрации веществ.

Закон действия масс непосредственно справедлив для простых реакций. Если реакции сложные и представляют собой совокупность процессов, закон может быть применен к любому из них в отдельности.

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только веществ, находящихся в газовой фазе или в растворе.

Например:



Математическое выражение закона действующих масс называют *кинетическим уравнением реакции*.

3.2. Молекулярность и порядок реакции

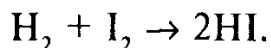
Все химические реакции можно классифицировать по молекулярности и по порядку реакции.

Молекулярность реакции определяется числом частиц, принимающих участие в элементарном акте столкновения. Реакции бывают *мономолекулярными*, *би-* и *тримолекулярными*. Вероятность столкновения трех частиц одновременно очень мала, четырехмолекулярные реакции неизвестны.

Примером мономолекулярной реакции является



бимолекулярной



Общий порядок реакции определяется как **сумма показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении реакции**:

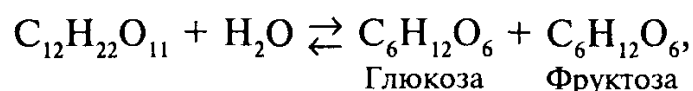
$$v = k[A]^a[B]^b.$$

Порядок реакции находят экспериментальным путем. Он может быть *нулевым*, *целочисленным* или *дробным*.

Если одно из реагирующих веществ находится в большом избытке, т. е. его концентрация практически не меняется, то по-

рядок реакции по этому веществу равен нулю (*нулевой порядок*, $v = k c^0 = k$).

Примером такой реакции является инверсия водного раствора сахарозы:

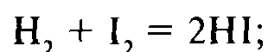


в которой концентрация H_2O очень высока и в процессе реакции практически не изменяется, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Порядок реакции по воде является нулевым ($n = 0$), а по сахарозе, как установлено экспериментально, *первым*. Общий порядок реакции равен $n + m = 0 + 1 = 1$ ($v = k c$).

Кинетическое уравнение имеет вид:

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

Примером реакции *второго порядка* ($v = k c^2$) является



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

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

Примерами биохимических реакций *нулевого порядка* служат ферментативные процессы, при которых субстрат находится в избытке, а количество фермента ограничено.

Реакциями *первого порядка* среди биохимических являются конечные стадии ферментативных процессов, реакции антигенов с антителами, изомерного превращения, гидролиза и т. д.

Реакции, имеющие порядок больше чем два, среди биохимических процессов не встречаются. Порядок реакции (экспериментальная величина) определяет зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, а молекулярность (теоретическая величина) дает молекулярно-кинетическую характеристику процесса.

Численно для простых (элементарных) реакций молекулярность и порядок совпадают.

В кинетике часто пользуются понятием *период полупревращения* $\tau_{1/2}$.

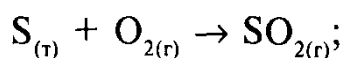
Периодом полупревращения называют время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного количества вещества.

Величина константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов и не зависит от концентрации веществ.

Закон действия масс непосредственно справедлив для простых реакций. Если реакции сложные и представляют собой совокупность процессов, закон может быть применен к любому из них в отдельности.

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только веществ, находящихся в газовой фазе или в растворе.

Например:



$$\nu = k[\text{O}_2]^m.$$

Математическое выражение закона действующих масс называют *кинетическим уравнением реакции*.

3.2. Молекулярность и порядок реакции

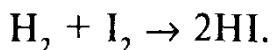
Все химические реакции можно классифицировать по молекулярности и по порядку реакции.

Молекулярность реакции определяется числом частиц, принимающих участие в элементарном акте столкновения. Реакции бывают *мономолекулярными*, *би-* и *тримолекулярными*. Вероятность столкновения трех частиц одновременно очень мала, четырехмолекулярные реакции неизвестны.

Примером мономолекулярной реакции является



бимолекулярной



Общий порядок реакции определяется как **сумма показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении реакции**:

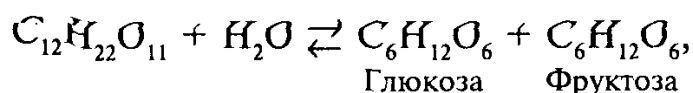
$$\nu = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b.$$

Порядок реакции находят экспериментальным путем. Он может быть *нулевым*, *целочисленным* или *дробным*.

Если одно из реагирующих веществ находится в большом избытке, т. е. его концентрация практически не меняется, то по-

рядок реакции по этому веществу равен нулю (*нулевой порядок*, $v = k c^0 = k$).

Примером такой реакции является инверсия водного раствора сахарозы:

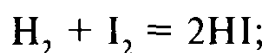


в которой концентрация H_2O очень высока и в процессе реакции практически не изменяется, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Порядок реакции по воде является нулевым ($n = 0$), а по сахарозе, как установлено экспериментально, *первым*. Общий порядок реакции равен $n + m \approx = 0 + 1 = 1$ ($v = k c$).

Кинетическое уравнение имеет вид:

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

Примером реакции *второго порядка* ($v = k c^2$) является



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

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

Примерами биохимических реакций *нулевого порядка* служат ферментативные процессы, при которых субстрат находится в избытке, а количество фермента ограничено.

Реакциями *первого порядка* среди биохимических являются конечные стадии ферментативных процессов, реакции антигенов с антителами, изомерного превращения, гидролиза и т. д.

Реакции, имеющие порядок больше чем два, среди биохимических процессов не встречаются. Порядок реакции (экспериментальная величина) определяет зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, а молекулярность (теоретическая величина) дает молекулярно-кинетическую характеристику процесса.

Численно для простых (элементарных) реакций молекулярность и порядок совпадают.

В кинетике часто пользуются понятием *период полупревращения* $\tau_{1/2}$.

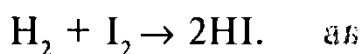
Периодом полупревращения называют время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного количества вещества.

Период полупревращения используют также для характеристики процессов радиоактивного распада. И хотя эти процессы не являются химическими (их скорость не зависит от температуры), кинетически они описываются уравнением реакции первого порядка.

3.3. Простые и сложные реакции

По механизму протекания все химические реакции можно классифицировать как простые и сложные.

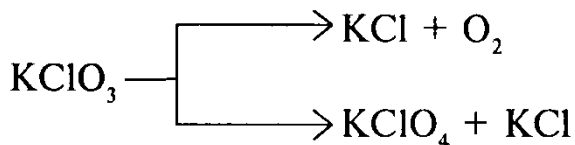
Простые, элементарные реакции характеризуются тем, что процесс происходит в одну стадию и соответствует стехиометрическому уравнению. Например:



Простых реакций очень мало.

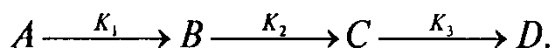
Сложные, или многостадийные, реакции могут быть параллельными, последовательными, сопряженными, цепными, фотохимическими и т. д.

Параллельные — это реакции, в результате которых из одного или нескольких веществ в зависимости от условий образуются различные продукты, например, при термическом разложении хлората калия одновременно идут два превращения:



В организме параллельно с биологическим окислением глюкозы может происходить ее молочнокислородное или спиртовое брожение. В биосистемах таких случаев много. Организм должен найти оптимальные доли каждого из направлений.

Последовательные (консекутивные) — это реакции, которые протекают в несколько стадий. Продукты, образовавшиеся в первой стадии, являются исходными веществами для второй и т. д.:



Примерами последовательных реакций в организме могут быть биологическое окисление глюкозы, гидролиз АТФ и др.

Скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которую называют *лимитирующей*.

Сопряженные — это частный случай параллельных реакций:

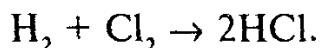
- 1) $A + B \rightarrow E$;
- 2) $A + C \rightarrow F$,

из которых первая протекает лишь совместно со второй, т. е. индуцируется второй реакцией. Первая реакция не происходит до тех пор, пока не введено в систему вещество *C* — индуктор. Явление химической индукции впервые исследовал в 1905 г. русский ученый А.Н. Шилов.

В биологических системах все эндергонические реакции протекают по механизму сопряженных реакций. Клеточное окисление углеводов или липидов в организме приводит к синтезу аденозинфосфорной кислоты, которая, в свою очередь, индуцирует другие превращения, в частности биосинтез белков и нуклеиновых кислот.

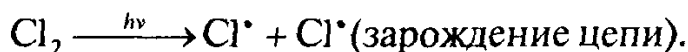
Цепные — это реакции, происходящие с участием свободных радикалов (остатков молекул, имеющих неспаренные электроны и проявляющих вследствие этого очень высокую реакционную способность).

Примером цепной реакции может быть синтез хлороводорода:

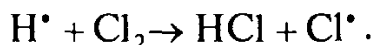
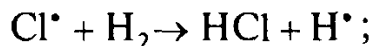


Под действием кванта энергии молекула Cl_2 образует два радикала.

Реакция начинается при облучении смеси исходных веществ ультрафиолетовым светом:

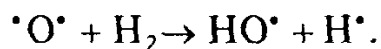
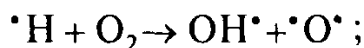
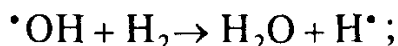
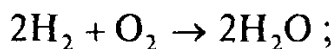


Далее происходит развитие цепи:



Это пример *неразветвленной* цепной реакции.

В *разветвленной* цепной реакции взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества вызывает образование не одного, а двух или большего числа новых радикалов:



Обрыв цепи может происходить при рекомбинации свободных радикалов, а также при взаимодействии их с посторонними веществами.

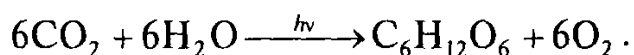
Токсические вещества часто действуют по цепному механизму, обуславливая в организме необратимые изменения. Вещества, способные обрывать разветвленное цепное окисление и таким образом предотвращать окислительные процессы, называются **антиоксидантами**.

Примером антиоксиданта, препятствующего в организме окислению ненасыщенных липидов и предохраняющего биологические мембраны от разрушения, является витамин Е. Его биологическая активность основана на способности образовывать устойчивые свободные радикалы в результате отщепления атома водорода от гидроксильной группы. Эти радикалы вступают во взаимодействие с другими свободными радикалами, которые способствуют образованию органических пероксидов.

Цепные реакции играют важную роль в ряде патологических биопроцессов: канцерогенез, лучевая болезнь и др.

К цепным процессам принадлежат ядерные реакции, взрывы, реакции полимеризации и др. Теорию цепных реакций разработали лауреаты Нобелевской премии Н.Н. Семенов и С.Н. Хиншелвуд.

Фотохимические реакции являются частным случаем цепных реакций. Они протекают по цепному механизму и получают необходимую энергию в виде электромагнитных колебаний разной частоты. Например, процесс фотосинтеза происходит в листьях растений под действием солнечной энергии:



Многие биохимические реакции можно отнести к фотохимическим. Например, заболевание недоношенных новорожденных детей физиологической желтухой обусловлено накоплением в крови билирубина, который из-за недоразвития печени не выводится из организма. Поскольку установлено, что реакция окисления билирубина является фотохимической, а продукты окисления безвредны, то методом лечения физиологической желтухи стало облучение детей определенной дозой световой энергии.

3.4. Зависимость скорости реакции от температуры

С повышением температуры скорость химического процесса обычно увеличивается. В 1879 г. голландский ученый Я. Вант-Гофф сформулировал эмпирическое правило:

с повышением температуры на 10 К скорость большинства химических реакций возрастает в 2—4 раза.

Математическая запись правила Я. Вант-Гоффа:

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

где k_T — константа скорости реакции при температуре T ; k_{T+10} — константа скорости реакции при температуре $T + 10$; γ_{10} — температурный коэффициент Вант-Гоффа. Его значение колеблется от 2 до 4. Для биохимических процессов γ_{10} изменяется в пределах от 7 до 10.

Все биологические процессы протекают в определенном интервале температур — 45—50 °С. Оптимальной является температура 36—40 °С. В организме теплокровных животных эта температура поддерживается постоянной благодаря терморегуляции соответствующей биосистемы. При изучении биосистем пользуются температурными коэффициентами $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_5$. Для сравнения их приводят к γ_{10} .

Зависимость скорости реакции от температуры, в соответствии с правилом Вант-Гоффа, можно представить уравнением

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Энергия активации. Уравнение Аррениуса

Значительное возрастание скорости реакции при повышении температуры нельзя объяснить только увеличением числа столкновений между частицами реагирующих веществ, так как, в соответствии с кинетической теорией газов, с возрастанием температуры количество столкновений увеличивается в незначительной степени. Увеличение скорости реакции с повышением температуры объясняется тем, что химическая реакция происходит не при любом столкновении частичек реагирующих веществ, а только при встрече активных частиц, обладающих в момент столкновения необходимым избытком энергии.

Энергия, необходимая для превращения неактивных частичек в активные, называется энергией активации (E_a).

Энергия активации — избыточная по сравнению со средним значением энергия, необходимая для вступления реагирующих веществ в реакцию при их столкновении.

Энергию активации измеряют в килоджоулях на моль (кДж/моль). Обычно E_a составляет от 40 до 200 кДж/моль.

Энергетическая диаграмма экзотермической и эндотермической реакций представлена на рис. 3.2. Для любого химического процесса можно выделить начальное, промежуточное и конечное состояния. На вершине энергетического барьера реагенты находятся в промежуточном состоянии, которое называется **активированным комплексом**, или **переходным состоянием**. Разность между энергией активированного комплекса и начальной энергией реагентов равна E_a , а разность между энергией продуктов реакции и исходных веществ (реагентов) — ΔH , тепловому эффекту реакции.

Энергия активации, в отличие от ΔH , всегда величина положительная. Для **экзотермической реакции** (рис. 3.2, а) продукты расположены на более низком энергетическом уровне, чем реагенты ($E_a < \Delta H$).

В случае **эндотермической реакции** (рис. 3.2, б) потенциальная энергия продуктов выше, чем энергия реагентов ($E_a > \Delta H$).

E_a является основным фактором, определяющим скорость реакции: если $E_a > 120$ кДж/моль (выше энергетический барьер, меньше активных частиц в системе), реакция идет медленно; и наоборот, если $E_a < 40$ кДж/моль, — реакция осуществляется с большой скоростью.

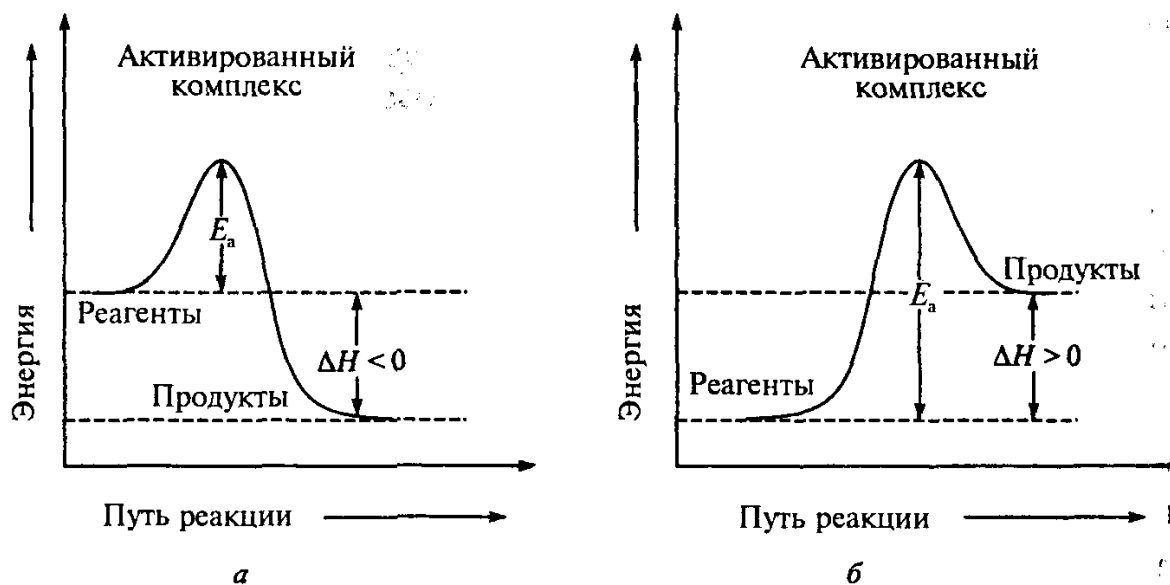


Рис. 3.2. Энергетические диаграммы реакций:

а — экзотермической; б — эндотермической

С. Аррениус вывел уравнение, устанавливающее связь между константой скорости реакции, энергией активации и температурой:

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

где e — основание натурального логарифма; k — константа скорости реакции; A — частотный коэффициент, учитывающий число столкновений частиц, приводящих к образованию продукта; R — газовая постоянная; T — температура; E_a — энергия активации.

Чем выше температура, тем больше константа скорости реакции.

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме имеет вид:

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

Для реакций с участием сложных биомолекул следует учитывать тот факт, что в активированном комплексе, образовавшемся при соударении частиц, молекулы должны быть ориентированы в пространстве определенным образом, так как трансформации подвергается лишь реагирующий участок молекулы, небольшой по отношению к ее размеру.

Если известны константы скорости k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 , можно рассчитать значение E_a .

В биохимических процессах энергия активации в 2—3 раза меньше, чем в неорганических. Вместе с тем E_a реакции с участием чужеродных веществ, ксенобиотиков, значительно превышает E_a обычных биохимических процессов. Этот факт является естественной биозащитой системы от влияния чужеродных веществ, т. е. естественные для организма реакции происходят в благоприятных условиях с низкой E_a , а для чужеродных реакций E_a высокая. Это является генным барьером, характеризующим одну из главных особенностей протекания биохимических процессов.

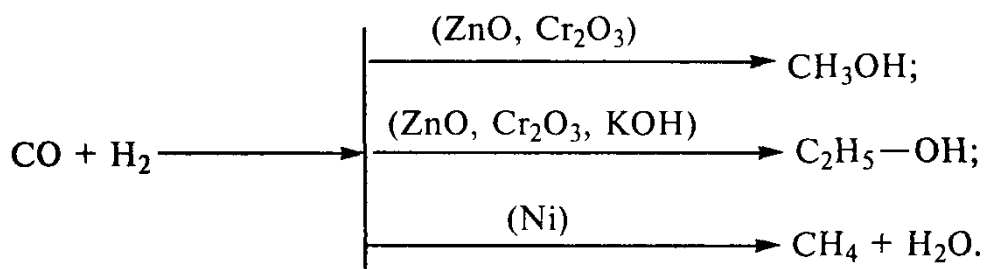
3.5. Катализ

Катализ — явление повышения скорости химического процесса с помощью катализаторов.

Катализаторы — это вещества, которые увеличивают скорость химических процессов, не изменяясь при этом ни качественно (химический состав), ни количественно.

Катализатор может изменять не только скорость химического процесса, но и его направление.

В зависимости от природы катализатора из одних и тех же веществ образуются различные продукты:



Существует явление *автокатализа*, когда катализатором является один из продуктов реакции.

Каталитические реакции — это процессы, в которых принимают участие катализаторы.

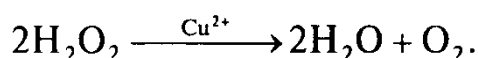
Биохимические процессы — это каталитические реакции, в которых в качестве катализаторов принимают участие специфические вещества — **ферменты**, или **энзимы**, и потому эти процессы часто называют **ферментативными**.

Исследование ферментативных процессов как в норме, так и при патологии необходимо для более глубокого понимания особенностей специфики обменных процессов в организме с целью научиться управлять ими. Достижения **энзимологии** — учения о ферментах — нашли практическое применение в различных областях народного хозяйства — пищевой, легкой промышленности, сельском хозяйстве и в особенности в медицине.

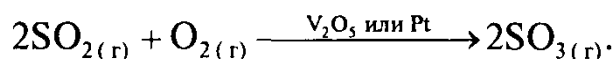
Возникла новая область медицины — **медицинская энзимология**, включающая следующие разделы: **энзимодиагностику** (исследование ферментов в биологических жидкостях и тканях с диагностической и прогностической целью); **энзимопатологию** (использование ферментов для изучения патогенеза ряда заболеваний); **энзимотерапию** (применение ферментов, их активаторов и ингибиторов с лечебной целью).

Новым направлением энзимотерапии является **системная энзимотерапия** — применение комбинированных ферментов животного и растительного происхождения перорально.

В зависимости от того, в какой фазе находится катализатор, различают гетерогенный и гомогенный катализ. В случае **гомогенного катализа** катализатор и вещества, принимающие участие в реакции, образуют одну фазу. Например, разложение раствора пероксида водорода при наличии ионов меди(II) как катализатора:



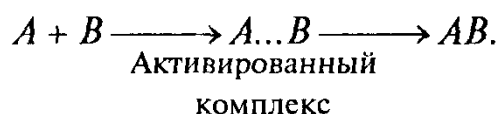
В случае **гетерогенного катализа** катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы:



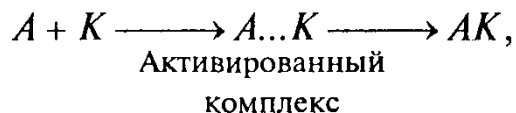
Ферменты относят к микрогетерогенным катализаторам. *Микрогетерогенный* — это такой тип катализа, когда катализатор и реагенты находятся в коллоидно-дисперсном состоянии. Размеры частиц ферментов близки к размерам мицелл коллоидных растворов — 1—100 нм. По отношению к субстратам, частички которых часто намного меньше, катализаторы являются гетерогенными.

Действие катализатора связано с тем, что он снижает энергию активации реакции. При наличии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем в его отсутствие, причем эти стадии энергетически более доступны. При наличии катализатора возникают другие активированные комплексы; при этом для их образования нужно меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих в отсутствие катализатора.

Механизмы действия катализаторов исключительно сложны, почти каждому катализатору соответствует свой механизм, хотя присущи и общие черты:



Введем в эту систему катализатор K :



Наличие катализатора в обратимом процессе не смещает равновесие. В этом случае катализатор в равной степени повышает скорость как прямой, так и обратной реакций.

Существуют вещества, которые, в отличие от катализаторов, замедляют или вообще прекращают ход химических реакций, — это *ингибиторы*. К ингибиторам можно отнести: вещества, выделяющиеся организмом и замедляющие развитие особей того или другого вида; естественные или синтетические соединения, угнетающие активность ферментов или полностью прекращающие их деятельность; любой реагент, тормозящий какой-либо биологический процесс. Например, пространственно экранированные фенолы ингибируют развитие злокачественных опухолей, а уротропин — коррозию металлов.

В настоящее время известно много лекарственных препаратов, действующих как ингибиторы.

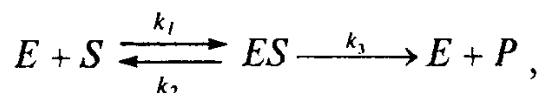
Вещества, активизирующие действие катализаторов, в частности биокатализаторов, называют **активаторами**. Некоторые вещества замедляют или прекращают действие катализаторов. Это **ингибиторы катализаторов, каталитические яды**. Есть вещества, восстанавливающие действие катализаторов, — **реактиваторы катализаторов**.

Активация и ингибирование проявляются и в ферментативных процессах. Так, наличие в реакционной среде примесей NaCl способствует быстрому гидролизу крахмала до глюкозы ферментами слюны — амилазой и мальтазой. Наличие в такой среде, например, CuSO_4 ингибирует каталитический процесс расщепления крахмала ферментами слюны, так как их молекулы денатурируют и гидролиз не происходит.

Катализаторы, действующие в биосистемах, специфичны. Роль биокатализаторов (ферментов) часто выполняют белки, содержащие в активных центрах ионы металлов (металлоферменты). Например, в состав инсулина входит ион цинка, а витамина B_{12} — ион кобальта (III).

Характерной особенностью ферментативного катализа является возрастание скорости реакции до определенной постоянной величины (v_{max}). Типичная кривая зависимости скорости ферментативной реакции v от концентрации субстрата C_s приведена на рис. 3.3.

В 1913 г. Михаэлис и Ментен предложили теорию, объясняющую эту зависимость. Для ферментативного процесса



где E — фермент; S — субстрат; ES — промежуточный фермент-субстратный комплекс; P — продукт реакции; k_1, k_2, k_3 — константы скоростей соответствующих реакций.

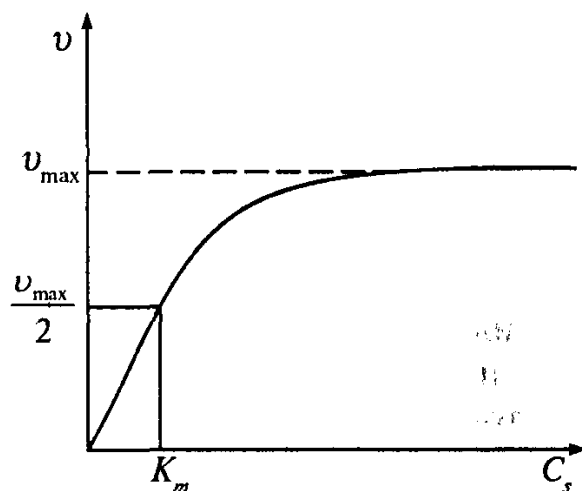


Рис. 3.3. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Начальная скорость образования продукта

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

При этом

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

Через определенный промежуток времени концентрация фермента равна

$$E = [E_0] - [ES].$$

Скорость образования ES v_1 в состоянии равновесия равна скорости его разложения $v_2 + v_3$:

$$v_1 - (v_2 + v_3) = 0 = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = k_1\{[E_0] - [ES]\} - k_2[ES] - k_3[ES].$$

Находим $[ES]$:

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_2 + k_3},$$

тогда

$$v_0 = \frac{k_3 k_1[E_0]S}{k_1[S] + k_2 + k_3} = \frac{k_3[E_0][S]}{K_m + [S]},$$

где $K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ — константа Михаэлиса.

На практике пользуются $v_{\max}$, то есть скоростью, с которой реагирует фермент, полностью находящийся в виде комплекса ES .

Тогда

$$[E_0] = [ES], \quad v_{\max} = k_3[ES] = k_3[E_0],$$

а

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

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

значение константы Михаэлиса численно равно концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной.

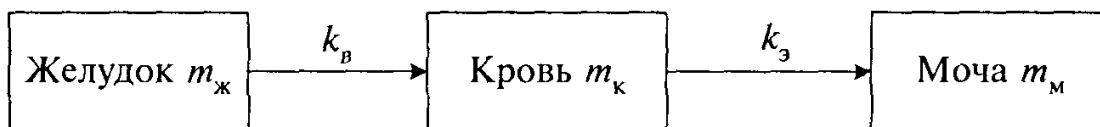
Кинетическая константа k_3 в уравнении $v_{\max} = k_3[E_0]$ называется **числом оборотов фермента**; она показывает число молекул субстрата, которое превращается в продукт реакции в условиях, когда весь фермент находится в составе фермент-субстратного комплекса.

Например, для фермента карбоангидразы $k_3 = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, т. е. раствор карбоангидразы с концентрацией 10^{-6} моль/л способен катализировать образование 0,6 моль/л H_2CO_3 из CO_2 и H_2O за 1 с: $v_{\max} = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = 0,6 \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$.

Величина константы Михаэлиса зависит от значения pH, температуры, природы субстрата и т. д. Ее значения, которые приводятся наряду с $v_{\max}$ и числом оборотов фермента, являются количественным параметром ферментативной реакции при определенных условиях.

Закономерности химической кинетики используют в фармакокинетике и токсикокинетике, изучающих скорости действия и выведения из организма соответственно лекарственных средств и ядов.

Обычный путь действия лекарственного средства в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывания из желудка в кровь (характеризуется константой всасывания k_v) и выведения (элиминации) из крови в мочу (характеризуется константой выведения k_3):

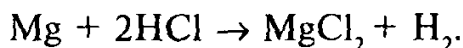
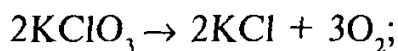


Кинетика изменения массы лекарственного средства в желудке $m_{\text{ж}}$, в крови $m_{\text{к}}$ и в моче $m_{\text{м}}$ описывается системой трех дифференциальных уравнений, решаемой графически; на основании этого прогнозируют лечебную дозу лекарства m_0 и время принятия очередной дозы.

3.6. Химическое равновесие.

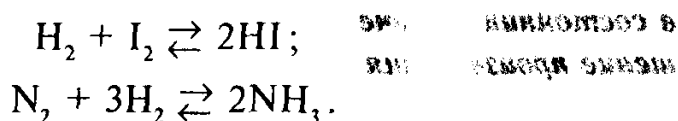
Константа равновесия

Химические процессы происходят самопроизвольно, если в результате процесса уменьшается свободная энергия Гиббса, $\Delta G < 0$. Если энтальпийный и энтропийный факторы действуют согласованно, направляя реакцию в сторону образования продуктов, то исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции. Такие реакции называют **необратимыми**. Например:



Если же энтальпийный и энтропийный факторы направляют реакцию в противоположные стороны, то между исходными веществами и продуктами реакции существует минимальное значение энергии Гиббса (рис. 2.5). Исходные вещества реагируют между собой с образованием продуктов до тех пор, пока не образуется смесь исходных веществ и продуктов реакции, которой соответствует это минимальное значение G .

Если продукты реакции могут взаимодействовать между собой с образованием исходных веществ, то реакция происходит в двух противоположных направлениях. Такие реакции называют **обратимыми**. Например:



В обратимых реакциях различают **прямую реакцию**, происходящую со скоростью v_1 (ей соответствует константа скорости k_1), и **обратную**, протекающую со скоростью v_2 (ей соответствует константа скорости k_2). Когда скорости прямой и обратной реакций станут равны, в системе установится **состояние химического равновесия**. Кинетическим условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций. Химическое равновесие имеет динамический характер.

Количественной характеристикой обратимой реакции служит константа равновесия. Например, для обратимой реакции



согласно закону действия масс

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]; \quad v_2 = k_2[\text{HI}]^2.$$

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

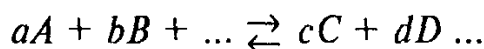
$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2, \quad \text{или} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций также является константой, которая называется **константой равновесия** данной реакции ($K_{\text{равн}}$):

$$\frac{k_1}{k_2} = K_{\text{равн}}, \quad K_{\text{равн}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

В этом уравнении концентрации веществ равновесны, т. е. это концентрации, устанавливающиеся в момент равновесия.

В общем случае для гомогенной обратимой реакции



$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Приведенное соотношение является математическим выражением закона действия масс для обратимых реакций:

в состоянии химического равновесия при данной температуре отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной и называется константой равновесия.

Константы равновесия, выраженные через равновесные концентрации, обозначают K_c .

Для реакции с участием газов константу равновесия выражают через парциальные давления газов — K_p .

В случае, когда произведение концентраций исходных веществ стремится к нулю, $K_c \rightarrow \infty$. Такой процесс необратимый. $K_c \rightarrow 0$, если концентрации продуктов реакции стремятся к нулю, т. е. процесс не происходит.

На практике для равновесных процессов характерно неравенство

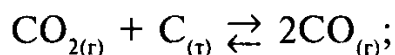
$$0 < K_{\text{равн}} < \infty.$$

Равновесные концентрации связаны между собою, поэтому если изменяется концентрация вещества A , то изменяется также концентрация веществ B , C и D . Однако их соотношение остается неизменным.

Константа равновесия не зависит от концентрации веществ, но зависит от их природы и температуры процесса. Катализатор не влияет на величину константы равновесия, поскольку он в равной степени повышает скорость как прямой, так и обратной реакций.

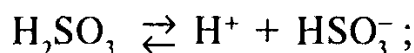
Примеры использования константы равновесия

1. Для гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят только концентрации газообразных или растворенных веществ. Например:



$$K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{\text{CO}_2}, \text{ или } K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

2. Равновесие процесса диссоциации слабых электролитов характеризуется константой равновесия, которую называют *константой диссоциации* K_d . Например:

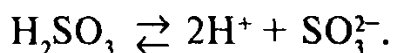


$$K_{d_1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]};$$



$$K_{d_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}.$$

Суммарное уравнение диссоциации:



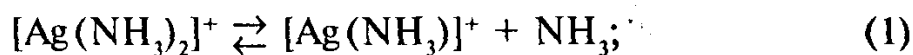
Общая константа диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}.$$

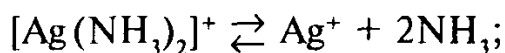
Часто вместо K_d используют pK_d :

$$pK_d = -\lg K_d.$$

Например: Равновесие диссоциации комплексных ионов характеризуется константой равновесия, которую называют *константой неустойчивости* $K_{\text{неуст}}$. Например:



Суммарное уравнение диссоциации:



$$K_{\text{неуст.1}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+};$$

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

Общая константа неустойчивости

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

Для характеристики устойчивости комплексных соединений наряду с константой неустойчивости ($K_{\text{неуст}}$) используют константу устойчивости ($K_{\text{уст}}$) — величину, обратную константе неустойчивости:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{неуст}}}.$$

Смещение химического равновесия

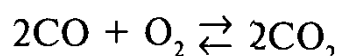
Если система находится в состоянии химического равновесия, то она будет в этом состоянии до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если эти условия изменяются, то система выходит из равновесия. Смещение равновесия происходит в соответствии с *принципом Ле Шателье*:

если изменяется хотя бы одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, то равновесие смещается в сторону того процесса, который уменьшает (ослабляет) это изменение.

Сместить равновесие можно, меняя концентрацию, давление, температуру.

1. В случае увеличения концентрации любого из веществ, принимающих участие в процессе, равновесие смещается в сторону убывания этого вещества, и наоборот. Например, если в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, находящейся в равновесии, увеличить концентрацию водорода, то равновесие сместится в сторону образования HI.

2. При повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, т. е. в сторону снижения давления, и наоборот. Например, в реакции



из трех молекул исходных газообразных веществ образуются две молекулы CO_2 , поэтому при увеличении давления равновесие сместится в сторону образования CO_2 .

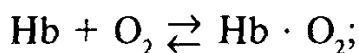
3. Влияние температуры.

Термодинамическим условием равновесия является $\Delta G = 0$, т. е. из уравнения Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, при равновесии $\Delta H = T\Delta S$, энтропийный и энтальпийный факторы равны.

Чтобы в такой системе компенсировать повышение температуры, следует увеличивать энтальпийный фактор. Это возможно тогда, когда теплота поглощается, т. е. $\Delta H > 0$. Система должна быть эндотермической. И наоборот, уменьшение температуры система компенсирует увеличением теплоты, т. е. экзотермической реакцией. Например, в системе: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$, $\Delta H < 0$ со снижением температуры равновесие смещается вправо, в сторону экзотермической реакции, а с повышением температуры — влево, в сторону эндотермической реакции.

Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на физические и биохимические равновесия. Нарушение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.

Связывание гемоглобином (Hb) кислорода (O_2) с образованием оксигемоглобина ($\text{Hb} \cdot \text{O}_2$) происходит в соответствии с уравнением

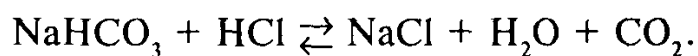


$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Hb} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} = 1300.$$

Увеличение концентрации O_2 приводит к связыванию O_2 с Hb и смещению равновесия вправо — в сторону образования оксигемоглобина.

Наоборот, если угарный газ CO связывается с гемоглобином, образуя более устойчивый комплекс, концентрация гемоглобина при этом уменьшается, и равновесие смещается влево — в сторону разрушения оксигемоглобина.

Равновесие смещается вправо, если какой-либо из продуктов выводится из сферы реакции, т. е. его концентрация уменьшается. Это происходит в случае образования газа, осадка или малодиссоциирующего вещества. Например, в желудке происходит реакция, снижающая кислотность его содержимого:



Умение использовать принцип Ле Шателье дает возможность прогнозировать многие изменения в организме, вызванные внешними воздействиями, и управлять ими.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Объяснить, как может повлиять на скорость реакции:
а) изменение концентрации реагента; б) изменение температуры реакции; в) наличие катализатора.
2. Какой физический смысл имеют понятия “порядок реакции”, “константа скорости реакции”, “лимитирующая стадия”? Почему нельзя написать кинетическое уравнение реакции, исходя из ее стехиометрического уравнения?
3. Для реакции $T + U \rightarrow V$ установлено, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента T и квадрату концентрации реагента U . Написать кинетическое уравнение этой реакции, определить ее общий порядок и вывести размерность для константы скорости.
4. Объяснить смысл термина “энергия активации”. Как это понятие позволяет качественно объяснить зависимость скорости химической реакции от температуры?
5. В быту пользуются стиральными порошками, содержащими ферменты (энзимы). Объяснить:
а) что представляют собой ферменты; б) почему ферменты, используемые в стиральных порошках, относят к пищеварительным ферментам; в) почему при использовании стирального порошка, содержащего ферменты, белье следует замочить в мыльном растворе на несколько часов, а не кипятить в нем.
6. Кинетическое уравнение реакции между оксидом азота (II) и хлором имеет вид: $\nu = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при возрастании давления в 3 раза?
7. Могут ли реакции, имеющие разные значения энергии активации, при одинаковой температуре происходить с одинаковой скоростью?
8. Как необходимо изменить давление в системе, чтобы увеличить скорость простой реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ в 9 раз?
9. В каком случае скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, численно равных их стехиометрическим коэффициентам?
10. Реакция имеет нулевой порядок. Как изменяется во времени концентрация продукта реакции?
11. Как изменится скорость химической реакции при уменьшении энергии активации? Какова скорость реакции, если энергия активации равна нулю?
12. Написать кинетическое уравнение реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, если известно, что она имеет первый порядок по концентрациям обоих реагирующих веществ. Найти начальную скорость реакции, если смешали равные объемы 0,02 М раствора H_2O_2 и 0,05 М раствора HI. Константа скорости реакции равна 0,05 л/(моль · с).

13. Температурный коэффициент Вант-Гоффа γ_{10} равен 2. Во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании реагирующей смеси от 285 до 325 К?
14. Написать выражение для константы равновесия реакции
$$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}, \Delta H = 52 \text{ кДж.}$$

Как повлияет на равновесие повышение: а) давления, б) температуры?
15. Написать выражение для константы равновесия реакции
$$\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}.$$

Как повлияет на равновесие: а) уменьшение давления, б) введение катализатора, в) увеличение концентрации хлора?
16. Написать выражение для константы равновесия реакции
$$\text{C}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(г)}.$$

Как повлияет на равновесие повышение парциального давления метана при постоянном объеме?
17. Для обратимого процесса $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(г)}$ $\Delta H^0 = -98 \text{ кДж /моль}$ указать, какое влияние будет оказывать: а) повышение давления, б) увеличение температуры?
18. Константы диссоциации муравьиной и уксусной кислот соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-5}$. Какая из кислот более сильная?
19. pK гипохлоритной кислоты равен 7,52, а гипобромитной — 8,7. Какая из кислот более сильная?
20. Константа устойчивости $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $5,1 \cdot 10^{-31}$, а $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — $9,3 \cdot 10^{-13}$. Какой из комплексных ионов более устойчивый?

Теперь уже очевидно, что для понимания свойств белковых растворов и характерных для них реакций необходимо обращаться к теориям, описывающим поведение истинных растворов.

С. Сёренсен

Раздел 4

Растворы и их роль в биохимических процессах

- 4.1. Современные представления о растворах
 - 4.2. Величины, характеризующие количественный состав растворов
 - 4.3. Растворимость газов в жидкостях
 - 4.4. Растворимость жидкостей и твердых веществ в жидкостях
 - 4.5. Коллигативные свойства разбавленных растворов
 - 4.6. Растворы электролитов
 - 4.7. Диссоциация воды
 - 4.8. Теории кислот и оснований
 - 4.9. Буферные растворы
 - 4.10. Реакции осаждения и растворения
- Вопросы и задания для самоконтроля*

После изучения раздела вы сможете:

- 1) с точки зрения современных представлений о растворах рассматривать растворимость жидкостей и твердых веществ в жидкостях, а также растворимость газов в жидкостях;
- 2) понимать зависимость растворимости газов от давления, природы газа и растворителя, от температуры; влияние электролитов на растворимость газов, растворимость газов в крови;
- 3) усвоить закономерности распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями;
- 4) ознакомившись с коллигативными свойствами растворов, понять механизмы осмотических процессов и значение осмоса для организма человека, роль осмоса и осмотического давления в биологических системах;
- 5) понять значение для организма человека водно-электролитного баланса как необходимого условия гомеостаза;
- 6) знать рН для различных жидкостей организма в норме и патологии, а также буферные системы, обеспечивающие постоянство рН крови;

- 7) *иметь теоретически обоснованные понятия о кислотно-основном состоянии крови, которое обусловлено гидрокарбонатной и фосфатной, а также белковыми буферными системами;*
- 8) *понимать роль гетерогенного равновесия с участием труднорастворимых солей в общем гомеостазе организма, условия образования и растворения осадков.*

4.1. Современные представления о растворах

Растворы играют важную роль как в живой, так и в неживой природе. Сложные физико-химические процессы в организме человека и других живых организмах протекают в растворах. В человеческом организме содержится много разнообразных биологических жидкостей: от простых растворов солей и кислот до таких сложных дисперсных систем, как кровь. Существует мнение, что образование белковых соединений из неорганических веществ, т. е. возникновение жизни на Земле, также происходило в водных растворах. Все реакции обмена веществ в живом организме протекают в водных растворах. Активность ферментов, чувствительность рецепторов и электрофизиологические явления на мембранах клеток зависят от водно-электролитного состава окружающих биологических жидкостей. Значительное количество лекарственных средств вводится в организм больных в виде растворов.

Вода является важнейшим веществом в составе растворов (биологических жидкостей), которые входят в состав организма человека. В теле новорожденного ребенка до 80 % воды, взрослого мужчины — 60 %, женщины — 55 %.

Вода выполняет в организме множество функций. Большое значение имеет способность воды к диссоциации, которая обуславливает кислотно-основные свойства водных растворов. Способность воды к радиолизу и фотолизу определяет наличие в клетках свободных кислородных радикалов, образующих прооксидантные и антиоксидантные системы. В конце концов, структурированный характер воды позволяет некоторым авторам в гипотетическом порядке ставить вопросы об информационной роли воды в живых системах и наличии у водных растворов структурной памяти.

Все биологические жидкости организма условно разделены на бассейны. Два главных бассейна — это:

- *внеклеточная* жидкость (относительный объём которой с возрастом увеличивается);
- *внутриклеточная* жидкость (относительный объём с возрастом уменьшается).

Внеклеточная и внутриклеточная жидкости разделены плазматическими мембранами клеток.

В свою очередь, бассейн внеклеточной жидкости делится на три отсека:

1) *интерстициальная* жидкость, которая окружает клетки. Этот отсек содержит и лимфу. Иногда лимфу относят к внутрисосудистой жидкости из-за ее уникальной транспортной роли относительно белков и липопротеидов, а также функции переноса лимфоцитов. Относительный объем интерстициальной жидкости значительно увеличен в раннем детстве;

2) *внутрисосудистая* жидкость — плазма крови. Относительный объем плазмы мало изменяется с возрастом;

3) *трансцеллюлярная* жидкость, которая находится в серозной полости и других специализированных полостях организма, а также в полых органах пищеварительного канала.

Гистогематический барьер отделяет внутрисосудистую жидкость от интерстициальной, а трансцеллюлярная жидкость отделяется эпителиальными мембранами. Разделение жидкостей в секторах обеспечивает разный их состав, который, в свою очередь, формирует градиенты ионов и давлений, важные для реализации физиологических функций организма. Разнообразие состава биологических жидкостей в организме человека представлено в табл. 4.1.

У здорового взрослого человека существует нулевой *водный баланс*. Суточный баланс воды в организме в норме характеризуется данными, приведенными в табл. 4.2.

Таблица 4.1

**Количество и состав биологических жидкостей
в разных отсеках организма**

Отсек организма	Объем, л (на 70 кг массы)	Na ⁺ , ммоль/л	K ⁺ , ммоль/л	Cl ⁻ , ммоль/л	HCO ₃ ⁻ , ммоль/л	PO ₄ ³⁻ , моль- экв/л
Внутрисосудистый	3	142	4,5	104	24	2
Интерстициальный	11—12	145	4,4	117	27	2,3
Внутриклеточный	27	12	150	4	12	40
Трансцеллюлярные: желудочный сок	2—2,5 за сутки	60	7	100	0	—
панкреатический сок	1,5—2 за сутки	130	7	60	100	—
пот	0,2 за сутки	45	5	58	0	

Отрицательный водный баланс приводит к *дегидратации*. При этом уменьшается общий объём крови (гиповолемия), возникает циркуляторная недостаточность и тканевая гипоксия. Смерть при полном отсутствии воды наступает у взрослого человека через 6—8 сут, поскольку ежедневный дефицит водного баланса (отрицательный водный баланс) составляет при этом 0,7 л за счёт неминуемых потерь воды (табл. 4.3).

Таблица 4.2

Суточный водный баланс взрослого человека

Поступление воды в организм, л		Выделение воды из организма, л	
С жидкой пищей, питьём	1,1—1,4	Через почки	1,2—1,5
С твёрдой пищей	0,8—1,0	С испражнениями	0,1—0,3
Эндогенная метаболическая вода	0,3	Через легкие	0,4
		Через кожу	0,5—0,6
Всего	2,2—2,7	Всего	2,2—2,7

Положительный водный баланс приводит к *гипергидратации*. Её конечными результатами могут быть:

- отеки, т. е. накопление воды в межклеточном секторе;
- водянки, т. е. накопление трансцеллюлярной воды, в основном в серозных полостях;
- набухание клеток — внутриклеточная гипергидратация.

Таблица 4.3

Резко отрицательный водный баланс при полном сухом голодании

Минимальная потеря жидкости, л		Максимальная мобилизация эндогенной воды, л	
Минимальная потеря с мочой	0,5	Метаболическая вода	0,2
Минимальная потеря воды легкими и кожей	0,9	Вода из депо	0,5
Всего	1,4	Всего	0,7

Вода, встречающаяся в природе, содержит растворенные вещества и потому фактически является раствором. Вода океанов и морей — это водный раствор многих веществ, среди которых есть даже золото. Преобладают в морской воде ионы Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и др.

Одним из создателей современной теории растворов является Д. И. Менделеев. Он писал: "...в земле и воде, в растениях и животных, в технической практике и на заводах постоянно получают растворы, и они играют важную роль в химических преобразованиях, происходящих всюду, так как вещества, которые перешли в раствор, представляют наилучшие условия для химических преобразований, а именно: подвижность и возможное разъединение частей. Твёрдое тело в растворе приобретает подвижность частей, газ теряет упругость, и потому в растворах нередко происходят такие реакции, которые в твёрдом состоянии не проходят".

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их возможного взаимодействия между собой, соотношение между которыми может изменяться.

Один из компонентов раствора считается растворителем, остальные компоненты — растворёнными веществами. Растворителем чаще всего считают то вещество, количество которого преобладает в данном растворе. С этой точки зрения воздух — это раствор кислорода, углекислого газа и инертных газов в азоте, так как воздух содержит 78 % (по объёму) азота. Этиловый спирт неограниченно смешивается с водой. Поэтому в зависимости от соотношения спирта и воды эта система может рассматриваться как раствор спирта в воде или как раствор воды в спирте.

Однако электролиты в растворах, например, серная кислота в воде, всегда рассматриваются как растворённые вещества независимо от их количества. Поэтому даже раствор, содержащий 96 % серной кислоты и только 4 % воды, называют концентрированным раствором серной кислоты в воде.

Растворы можно **классифицировать** по различным признакам:

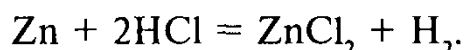
- 1) по *агрегатному состоянию* (жидкие, твёрдые, газообразные);
- 2) по *природе растворителя* (водные, спиртовые, бензольные и др.);
- 3) по *типу вещества в растворе* (растворы электролитов, растворы неэлектролитов);
- 4) по *концентрации растворённого вещества* (разбавленные и концентрированные);
- 5) по *насыщенности раствора растворённым веществом* (насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные).

Наибольшее значение для медицины имеют растворы, в которых растворителем является вода. Поэтому в данном разделе рассматриваются главным образом водные растворы.

Механизмы процессов растворения в жидких растворах

Процесс растворения одного вещества в другом можно объяснить, опираясь на один или несколько механизмов.

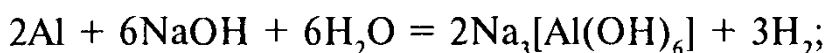
Например, процесс растворения металла в кислоте фактически представляет собой *химическое растворение*, осуществляемое в результате химической реакции металла с кислотой. В случае химического растворения вещества превращаются в растворимые продукты реакции. Так, цинк реагирует с соляной кислотой, образуя растворимый в воде хлорид цинка:



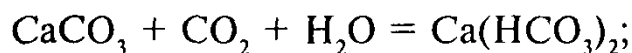
Такой процесс довольно часто является необратимым.

Приведём ещё несколько примеров растворения твёрдых веществ в водных растворах соответствующих реагентов:

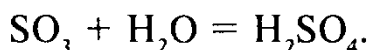
а) растворение металлического алюминия в растворе щёлочи:



б) растворение карбоната кальция в природной воде, содержащей растворённый углекислый газ CO_2 (образуется растворимая соль $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$):



в) растворение оксида серы(VI) SO_3 в воде:



Кроме случаев, когда растворение вещества сопровождается химической реакцией, процессы растворения чаще представляют собой присоединение молекул растворителя к молекулам или ионам растворяемого вещества. Такой процесс называют *сольватацией*. В этом случае растворение кристаллического вещества происходит следующим образом. Когда в растворитель вносят кристалл, от его поверхности отрываются отдельные молекулы. Вследствие диффузии они равномерно распределяются по всему объёму растворителя. Молекулы отрываются от поверхности твёрдого тела благодаря их собственному колебательному движению и притяжению со стороны молекул растворителя. Этот процесс мог бы продолжаться до полного растворения любого количества кристаллов, если бы одновременно не происходил обратный процесс — процесс кристаллизации. При этом молекулы, перешедшие в раствор, контакти-

руя с поверхностью кристалла, который еще не растворился, снова возвращаются в кристаллическую решётку. Скорость возвращения молекул из раствора в кристалл будет возрастать с повышением концентрации молекул в растворе. Для таких взаимосвязанных процессов наступает момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации, устанавливается *динамическое равновесие*. Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом, называется *насыщенным*.

Способность воды растворять много веществ с ионной или полярной связью объясняется строением её молекул. В молекуле воды атом кислорода имеет эффективный отрицательный заряд, атомы водорода обладают эффективными положительными зарядами. Молекула воды является полярной молекулой, имеющей положительно и отрицательно заряженные полюса.

Вода обладает большой диэлектрической проницаемостью, которая служит мерой способности вещества ориентировать свои молекулы в электрическом поле. Полярные молекулы воды за счет сил электростатического взаимодействия довольно прочно присоединяются к ионам или полярным молекулам растворяющегося вещества. Процесс присоединения молекул воды называют *гидратацией*, а продукты такого взаимодействия — *гидратами*.

Число молекул воды, присоединённых к иону растворённого вещества, зависит от радиуса этого иона, а также от строения его атома. Ион маленького радиуса, например H^+ или Li^+ , может быть окружён небольшим числом вплотную расположенных вокруг него молекул растворителя. Ионы большого радиуса (например, NH_4^+ , K^+) могут присоединить к себе значительное число молекул растворителя. В качестве примера можно привести формулы некоторых гидратов двух- и трёхвалентных катионов: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Процесс растворения в воде веществ, имеющих ионную кристаллическую решетку, можно объяснить следующим образом. При растворении в воде соли типа NaCl процесс гидратации начинается с ориентации диполей молекул воды вокруг всех граней и выступов кристалла соли (рис. 4.1). Ионы на поверхности кристалла постепенно гидратируются. Энергия гидратации ионов больше, чем энергия кристаллической решётки. Поэтому гидратированные ионы переходят с поверхности в раствор, а следующий слой анионов и катионов кристаллической решётки участвует в процессе гидратации.

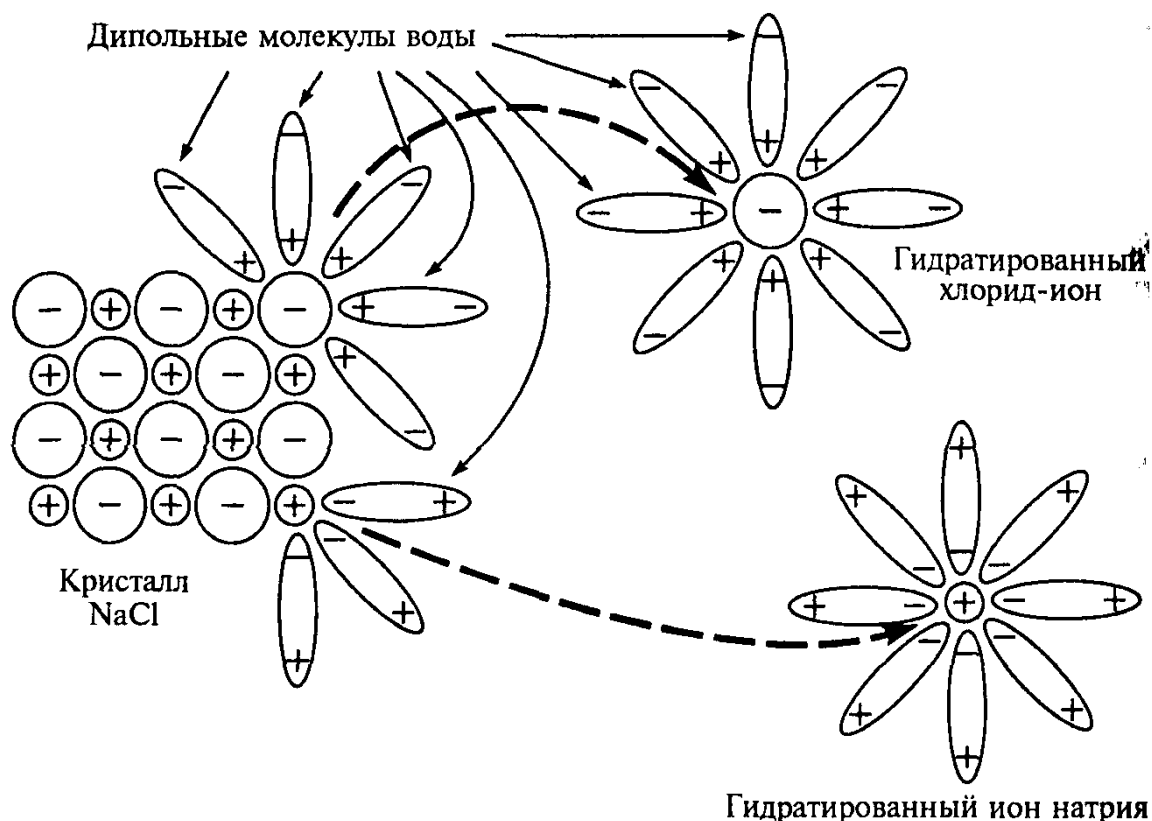


Рис. 4.1. Растворение кристалла NaCl в воде

Эффективность процесса растворения зависит от способности молекул воды гидратировать ионы на поверхности кристаллов соли, а также от способности ионов и молекул перемешиваться и диффундировать в объём раствора. В образовании некоторых растворов большое значение имеет дисперсионное межмолекулярное взаимодействие. Молекулы газов, а также некоторых жидких и даже твёрдых веществ связаны между собой очень слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Они способны растворяться, перемешиваясь с молекулами подобных себе веществ-растворителей, весьма мало изменяя при этом свою энергию. Например, парафин растворяется в бензоле совсем не потому, что между молекулами этих двух веществ возникает сколько-нибудь значительное притяжение, а потому, что силы межмолекулярного взаимодействия в парафине очень слабые. Молекулы бензола, со своей стороны, не препятствуют молекулам парафина распределяться между молекулами растворителя, поскольку силы межмолекулярного взаимодействия в бензоле также небольшие. Вместе с тем парафин практически не растворяется в воде, так как между молекулами воды действуют значительные силы межмолекулярного взаимодействия, и молекулы парафина не могут преодолеть их и распределиться между молекулами воды.

Растворение многих полярных неэлектролитов, например сахара, мочевины, спирта или глицерина, в воде также объясняется гидратацией. Полярные молекулы таких веществ вступают в диполь-дипольное взаимодействие с молекулами воды.

Можно сформулировать общее правило способности веществ к растворению: *“Подобное растворяется в подобном”*. Это означает, что вещества с ионной структурой или с полярными молекулами растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества — в неполярных растворителях. Поскольку степень полярности разных веществ и растворителей весьма различна, то одни растворы образуются в основном в результате диполь-дипольного взаимодействия, в других растворах преобладают дисперсионные силы, а многие растворы относятся к промежуточному типу.

Следствием сформулированного общего правила взаимной растворимости полярных и неполярных веществ является вывод о том, какие вещества относятся к ионным, какие — к молекулярным: при растворении ионного кристалла в растворе содержатся его ионы, а раствор, образующийся при растворении молекулярного вещества, содержит его молекулы. Например, в растворе ацетата натрия (ионное вещество) растворённым веществом преимущественно являются его ионы, а при растворении этилового спирта (молекулярного вещества) растворённое вещество остается в молекулярной форме. Из этого правила есть и некоторые исключения для веществ, которые довольно сильно взаимодействуют с растворителем. Так, растворение хлороводорода (молекулярного вещества) в воде приводит к образованию ионного раствора, поскольку сильное взаимодействие между растворённым веществом и растворителем вызывает распад (диссоциацию) молекул HCl с образованием ионов H_3O^+ и Cl^- .

Термодинамический подход к процессу растворения

Для определения направления протекания процессов термодинамика использует *изобарно-изотермический потенциал (свободную энергию Гиббса)*. Связь между энтальпией H , энтропией S и изобарно-изотермическим потенциалом G передаёт *уравнение Гиббса* (см. п. 2.8):

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

Для самопроизвольных процессов выполняется условие: $\Delta G < 0$. Поскольку образование растворов является процессом самопроизвольным, то при растворении вещества изменяются энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) в пределах интервала, для которого выполняется

неравенство $\Delta G < 0$. Рассмотрим возможные, с точки зрения термодинамики, изменения энтальпии и энтропии в процессе растворения различных веществ при условии $\Delta G < 0$.

Растворение твёрдых веществ в жидкостях приводит к возрастанию неупорядоченности системы, т. е. энтропия при растворении увеличивается ($\Delta S > 0$). Тогда энтропийная составляющая уравнения Гиббса $T\Delta S > 0$, а $\Delta H < T\Delta S$. Итак, если в жидкостях растворяются твёрдые вещества, то возможными вариантами тепловых эффектов могут быть как поглощение, так и выделение теплоты. Процесс растворения кристаллического вещества протекает в два этапа:

- 1) разрушение кристаллической решётки (эндотермический процесс);
- 2) сольватация молекул и ионов, образовавшихся при разрушении кристаллической решётки (экзотермический процесс).

Согласно закону Гесса, тепловой эффект процесса растворения равен алгебраической сумме энергии разрушения кристаллической решётки и энергии сольватации молекул и ионов. Если энергия, необходимая для разрушения кристаллической решётки, больше, чем энергия, выделяющаяся при сольватации, то при растворении энергия поглощается, и температура раствора понижается.

Теплота растворения для разных веществ имеет неодинаковые значения. Процесс растворения одних веществ может быть экзотермическим (растворение H_2SO_4 в воде), других — эндотермическим (растворение NH_4NO_3 в воде). В этом нетрудно убедиться при выполнении опытов по растворению кристаллического КОН в воде. Раствор нагревается до такой степени, что может закипеть. А при растворении в воде нитрата аммония энергия поглощается, и раствор охлаждается до температуры более низкой, чем температура замерзания воды.

Теплоту растворения иногда используют в практических целях. Так, если в пластмассовом мешочке с перегородкой, в одном из отделений которого находится вода, а в другом — соль, поглощающая при растворении большое количество теплоты, разрушить эту перегородку между отделениями, соль растворится в воде. При этом температура понизится настолько, что мешочек можно использовать как средство первой помощи, способное заменить пузырь со льдом.

Энергия, которая выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества, называется молярной теплотой растворения.

Растворение жидкостей в воде также может сопровождаться выделением или поглощением теплоты, т. е. изменением энтальпии

системы. Вместе с изменением энтальпии изменяется и энтропия системы аналогично процессу растворения твёрдых веществ.

При растворении газов неупорядоченность системы (энтропия) с переходом газа в жидкую фазу уменьшается ($\Delta S < 0$). В этом случае энтропийная составляющая изобарного потенциала $-T \Delta S > 0$. При нагревании ΔG приобретает положительное значение. Это означает, что равновесие смещается в сторону исходных веществ, т. е. растворимость уменьшается, происходит выделения газа из раствора.

Растворимость веществ

Растворимостью называется способность вещества растворяться в определённом растворителе. *Мерой растворимости вещества при данных условиях является содержание его в насыщенном растворе.* Численно растворимость может быть выражена отношением массы растворённого вещества к массе насыщенного раствора в процентах или количеством растворённого вещества, которое содержится в 1 л насыщенного раствора. Растворимость выражают также массой вещества в граммах, насыщающего при данных условиях 100 г растворителя. Выраженную таким способом растворимость называют *коэффициентом растворимости*.

Растворимость различных веществ в воде имеет разные значения. По растворимости в воде вещества разделяют на такие группы:

- растворимые вещества;
- малорастворимые вещества;
- практически нерастворимые вещества.

Если в 100 г воды растворяется больше 1 г вещества, то такое вещество называют *растворимым* в воде; если растворяется от 0,01 до 1 г вещества, то это *малорастворимое* вещество. Если в 100 г воды растворяется меньше 0,01 г вещества, то вещество называют *нерастворимым*.

Растворимость веществ зависит от свойств растворителя и растворяемого вещества, от температуры, а также от давления (для газов). Растворимость газов возрастает при увеличении давления, а растворимость жидкостей и твёрдых веществ в жидкостях практически не зависит от давления. Влияние других факторов на растворимость разных веществ описано в следующих разделах.

4.2. Величины, характеризующие количественный состав растворов

Содержание растворённого вещества в растворе может выражаться разными способами. В химической практике чаще всего при-

меняют следующие величины, выражающие содержание растворённого вещества в растворе:

- массовая доля растворённого вещества $\omega(X)$;
- объёмная доля растворённого вещества $\varphi(X)$;
- молярная доля растворённого вещества $\chi(X)$;
- молярная концентрация растворённого вещества $c(X)$;
- молярная концентрация эквивалента растворённого вещества

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

- моляльность $b(X)$;
- массовая концентрация растворённого вещества $\rho(X)$.

Массовая доля растворённого вещества $\omega(X)$ — это отношение массы компонента $m(X)$ к массе раствора $m(p-pa)$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-pa)}.$$

Массовая доля не имеет размерности. Она может быть также выражена в процентах, тогда:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-pa)} \cdot 100\%.$$

Объёмная доля растворённого вещества $\varphi(X)$ — отношение объёма компонента $V(X)$ к объёму раствора $V(p-pa)$:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(p-pa)}.$$

Объёмная доля не имеет размерности. Она может быть также выражена в процентах, тогда

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(p-pa)} \cdot 100\%.$$

Молярная доля растворённого вещества $\chi(X)$ — отношение количества вещества компонента $n(X)$ к общему количеству всех веществ в растворе $n(p-pa)$:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(p-pa)}.$$

Молярная концентрация растворённого вещества $c(X)$ — это отношение количества вещества компонента $n(X)$ к объёму раствора $V(p-pa)$:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(p - pa)} = \frac{m(X)}{M(X) V(p - pa)}.$$

В системе СИ молярную концентрацию следует измерять в молях на кубический метр (моль/м³), тем не менее в лабораторной практике молярную концентрацию измеряют в молях на литр (моль/л).

Молярная концентрация эквивалента растворённого вещества

$c\left(\frac{1}{Z} X\right)$ — это отношение количества вещества эквивалента компонента $n\left(\frac{1}{Z} X\right)$ к объёму раствора $V(p - pa)$:

$$c\left(\frac{1}{Z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{Z} X\right)}{V(p - pa)} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{Z} X\right) V(p - pa)}.$$

Молярную концентрацию эквивалента растворённого вещества измеряют в молях на литр (моль/л).

Моляльность $b(X)$ — это отношение количества вещества компонента $n(X)$ к массе растворителя $m(p - \text{рителя})$:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(p - \text{рителя})}.$$

Моляльность измеряют в молях на килограмм (моль/кг).

Массовая концентрация растворённого вещества $\rho(X)$ — это отношение массы компонента $m(X)$ к объёму раствора $V(p - pa)$:

$$\rho(X) = \frac{m(X)}{V(p - pa)}.$$

Массовую концентрацию измеряют в килограммах на кубический метр (кг/м³). Допускаются также такие размерности: г/м³, г/л, г/см³, мг/л, мг/см³ и др.

4.3. Растворимость газов в жидкостях

Газы могут растворяться в жидкости или выделяться из раствора. Для этих противоположных процессов устанавливается динамическое равновесие. В состоянии равновесия за определённый отрезок времени из жидкости выделяется столько же молекул газа, сколько их переходит из газообразной фазы в жидкость.

Для характеристики растворимости газов в жидкостях Р. Бунзен в 1855 г предложил использовать коэффициент абсорбции, показывающий, сколько миллилитров газа (приведенного к нормальным условиям) растворяется в 1 мл жидкости при определённой температуре при условии, что давление газа над жидкостью составляет 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па).

Растворимость газов выражают также числом граммов газа, растворяющегося при определённой температуре в 100 г жидкости, если давление газа над жидкостью составляет 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па).

Сведения о растворимости некоторых газов по указанным выше системам приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

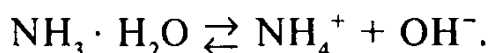
Растворимость некоторых газов в воде

Газ	Формула	Температура, °С	Коэффициент абсорбции a	Масса газа в 100 г воды, г
Кислород	O_2	20	0,0310	0,00434
		0	0,0491	0,00695
Водород	H_2	18	0,0185	0,00163
		0	0,0215	0,00192
Аммиак	NH_3	20	702,0	51,8
		0	1176,0	89,9
Оксид углерода (IV)	CO_2	20	0,878	0,1689
		0	1,713	0,3347

Растворимость газов в жидкостях зависит от природы веществ, давления и температуры. На растворимость газов влияет также наличие в растворе других веществ.

Влияние природы веществ на растворимость газов аналогично влиянию на растворимость твёрдых веществ или жидкостей: в полярных растворителях лучше растворяются газы с полярными молекулами.

Растворение газа в жидкости может происходить или за счёт взаимодействия между молекулами газа и жидкости, обусловленного силами Ван дер Ваальса, или может быть следствием соответствующей химической реакции между растворяемым газом и растворителем. Так, кислород растворяется в воде исключительно за счёт сил Ван дер Ваальса, а молекулы аммиака при растворении в воде в значительной мере химически взаимодействуют с молекулами воды, образуя гидраты $NH_3 \cdot H_2O$. Кроме того, часть гидратированных молекул растворённого аммиака диссоциирует как основание:



Оксид углерода(IV) CO_2 , растворяясь в воде, частично просто смешивается с водой, а частично реагирует с ней с образованием кислоты H_2CO_3 :



Способность газа к химическому взаимодействию с растворителем существенно увеличивает растворимость газов. Например, значительная растворимость газа NH_3 в воде объясняется химической реакцией с водой молекул аммиака.

Растворимость газов зависит от давления. *Закон Генри—Дальтона* описывает зависимость растворимости газов от давления:

растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению этого газа над жидкостью.

Математически этот закон описывается таким уравнением:

$$m = k p,$$

где m — масса газа, приходящаяся на единицу массы растворителя; p — давление газа (в случае смеси газов — парциальное давление газа); k — коэффициент пропорциональности.

Если газообразная фаза состоит из смеси нескольких газов, то растворимость каждого из газов прямо пропорциональна парциальному давлению соответствующего газа. Увеличение растворимости газов при повышении давления широко используется, в частности для изготовления “шипучих” напитков, насыщенных CO_2 под давлением.

Если растворимость газа выражать в объёмных единицах, то объём растворяемого газа не зависит от его давления (при постоянной температуре). Этот вывод вытекает из закона Генри—Дальтона. Действительно, при возрастании давления газа в n раз масса растворённого газа также увеличится в n раз, но объём этой массы (при новом давлении) будет таким же, как и при первоначальном давлении.

Закон Генри—Дальтона можно применять лишь для тех газов, молекулы которых не изменяются при растворении, газ не гидратируется, не диссоциирует в растворе на ионы. Для хорошо растворимых газов, для газов, которые гидратируются (сольватируются) и диссоциируют (например, для водных растворов HCl , NH_3 и др.) закон Генри—Дальтона неприменим.

Зависимость растворимости газов от парциального давления играет существенную роль в физиологических процессах переноса кисло-

рода и CO_2 кровью. В воздухе, поступающем в легкие, парциальное давление кислорода больше, чем соответствующая ему концентрация кислорода в крови, а парциальное давление CO_2 меньше, чем концентрация CO_2 в крови. Поэтому в легких кислород растворяется в крови, а CO_2 удаляется из нее. Для улучшения снабжения организма кислородом при некоторых видах анемии и других заболеваниях больных размещают в помещениях с повышенным парциальным давлением кислорода в воздухе. Этот метод дает прекрасные результаты при лечении газовой гангрены, которую вызывают анаэробные микробы, размножающиеся в омертвевших тканях в глубине раны, куда не поступает насыщенная кислородом кровь.

У водолазов, работающих на больших глубинах, может возникнуть так называемая кессонная болезнь, если нарушить режим постепенного их подъема из глубины на поверхность. Возникновение кессонной болезни объясняется следующим образом. В скафандры водолазов воздух нагнетается под давлением (на каждые 10 м глубины погружения давление увеличивают примерно на 1 атм). Так, при работе водолаза на глубине 100 м в скафандр нагнетают воздух под давлением 10 атм, следовательно, в крови водолазов растворяется примерно в 10 раз больше воздуха, чем на поверхности воды. Растворенный в крови кислород потребляется организмом, а значительное количество азота остаётся растворённым в крови. После окончания работы водолаза поднимают на поверхность. При этом давление в скафандре снижается, и растворимость газов в крови уменьшается (по закону Генри—Дальтона). Избыточное количество растворённых газов выделяется из крови через лёгкие при дыхании в том случае, если водолаза поднимают медленно, с периодическими остановками, по заранее отработанной методике. Слишком быстрое поднятие водолаза из глубины на поверхность приводит к тому, что избыточная часть растворённых в крови газов выделяется в виде пузырьков. Такие пузырьки газов в крови могут закупорить кровеносные сосуды в разных тканях и органах. Это приводит к тяжёлому заболеванию (кессонная болезнь) или даже к гибели человека, если закупорились кровеносные сосуды, обеспечивающие кровью жизненно важные органы (например, мозг). Подобная патология может возникнуть у пассажиров и экипажа самолета или космического корабля в результате внезапной разгерметизации кабины во время высотных полетов, в случае резкого снижения давления воздуха.

Для лечения кессонной болезни пациента помещают в барокамеру, где создают повышенное давление, достаточное для быстрого

растворения в крови газовых пузырьков. Потом медленно снижают давление в барокамере. Излишек газов постепенно удаляется из крови через легкие без образования пузырьков.

Растворимость газов в жидкостях с увеличением температуры снижается. Каждому приходилось наблюдать, как на стенках стакана с холодной питьевой водой при нагревании до комнатной температуры происходит выделения пузырьков газа. Эту зависимость используют, в частности, в лабораториях для удаления из воды газов, прежде всего CO_2 , при кипячении. Данные о концентрации газов в насыщенных растворах при разных температурах приведены в табл. 4.5.

Растворимость газов в воде уменьшается также при растворении в ней полярных или ионных веществ. Это явление объясняется тем, что растворённые в воде полярные или ионные вещества притягивают полярные молекулы воды, при этом уменьшается число свободных молекул воды, которые могут участвовать в процессе растворения газов. И.М. Сеченов, изучая растворимость газов, установил, что наличие электролитов в растворе снижает растворимость газов:

$$C = C_0 e^{-kc},$$

где C — растворимость газа в растворе электролита; C_0 — растворимость газа в чистом растворителе; e — основание натурального логарифма; k — константа, зависящая от природы газа, природы электролита и температуры; c — концентрация электролита.

Кроме электролитов на растворимость газов в крови влияют также другие растворённые вещества (белки, липиды). Концентрация этих веществ может изменяться в определённых пределах и соответствующим образом влиять на растворимость в крови O_2 и CO_2 .

Таблица 4.5

Концентрация газов в насыщенных растворах при давлении 1 атм

Газ	Единица	Температура, °C				
		0	10	20	30	40
Ar	моль/л	0,0025	0,002	0,0015	0,00129	0,00113
CH_4	моль/л	0,00248	0,00187	0,00148	0,00123	0,00106
CO_2	моль/л	0,0765	0,0533	0,0392	0,0297	0,0237
O_2	моль/л	0,00218	0,00170	0,00138	0,00117	0,00103
H_2	моль/л	0,000955	0,000862	0,000795	0,000728	0,000683
H_2S	моль/л	0,195	0,160	0,130	0,104	0,0830

Окончание табл. 4.5

Газ	Единица	Температура, °C				
		0	10	20	30	40
N ₂	моль/л	0,00104	0,000817	0,000674	0,000571	0,000491
NH ₃	%	46,66	40,44	34,47	28,72	23,49
HCl	%	45,15	43,55	41,54 (23 °C)	40,25	38,68

4.4. Растворимость жидкостей и твёрдых веществ в жидкостях

Пока нет математических формул, по которым можно было бы прогнозировать и рассчитывать растворимость жидкостей и твёрдых веществ в воде и других растворителях. Известны только качественные зависимости. Растворимость жидкостей и твёрдых веществ в жидкостях зависит от:

- природы растворителя и природы растворяемого вещества;
- температуры;
- наличия в растворе других веществ.

Для качественной оценки растворимости электролитов в воде можно использовать следующие эмпирические закономерности.

В воде растворяются:

- все соли уксусной и азотной кислот;
- хлориды, бромиды и йодиды, за исключением солей серебра, свинца, одновалентной ртути, а также йодида двухвалентной ртути;
- сульфаты, за исключением сульфатов Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Pb²⁺;
- все соли аммония, натрия, калия, рубидия и цезия с обычными анионами.

В воде не растворяются:

- гидроксиды, кроме гидроксида аммония, гидроксидов щелочных металлов и гидроксидов щелочноземельных металлов;
- карбонаты, фосфаты, арсенаты, бораты и силикаты, за исключением солей щелочных металлов и аммония;
- сульфиды, за исключением сульфидов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов.

Растворимость большинства твёрдых веществ возрастает с повышением температуры. Для некоторых веществ растворимость с увеличением температуры возрастает мало (кухонная соль NaCl) (рис. 4.2) или даже уменьшается (гидроксид кальция Ca(OH)₂).

Вещество можно выделить из раствора выпариванием растворителя или снижением температуры насыщенного раствора. В

процессе выпаривания раствора достигается состояние насыщения. При дальнейшем испарении растворителя начинается выделение из раствора растворённого вещества.

Изменение растворимости твёрдых веществ при изменении температуры применяют для очистки кристаллических веществ от примесей. Растворением и кристаллизацией смеси твёрдых веществ, имеющих разные температурные коэффициенты растворимости, можно разделить эти вещества.

В качестве примера рассмотрим возможное разделение смеси KNO_3 и NaCl , содержащей равные массовые доли этих солей. Согласно данным справочника, при температуре 90°C растворимость KNO_3 равна 202 г, а растворимость NaCl — 39 г. Это означает, что при 90°C в 100 г воды может раствориться 202 г KNO_3 и только 39 г NaCl . Если к 100 г нагретой до 90°C воды прибавить 400 г смеси, содержащей 200 г KNO_3 и 200 г NaCl , то всё количество KNO_3 растворится, а NaCl растворится лишь частично (39 г). Останутся нерастворившиеся в воде кристаллы NaCl . Горячий раствор после отделения кристаллов хлорида натрия охлаждают до температуры 20°C . При этой температуре растворимость KNO_3 равна 31,6 г, растворимость NaCl уменьшится с 39 г до 36 г. При этом в осадок выпадут следующие количества солей:

$$200 - 31,6 = 168,4 \text{ г } \text{KNO}_3 \text{ и } 39 - 36 = 3 \text{ г } \text{NaCl}.$$

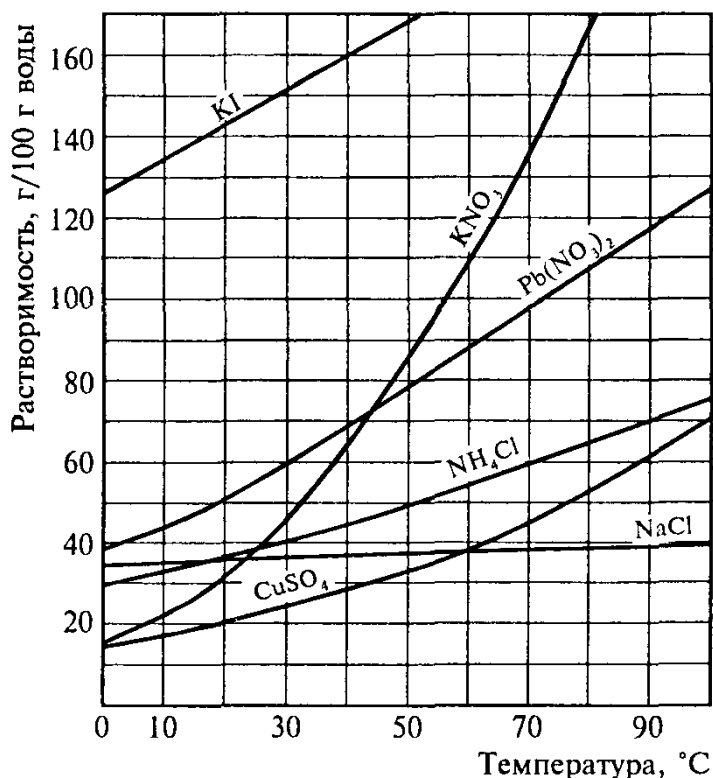


Рис. 4.2. Зависимость растворимости солей от температуры

Полученный осадок содержит 168,4 г KNO_3 и только 3 г NaCl . Обогащённую нитратом калия смесь можно снова растворить в достаточном количестве воды, чтобы получить при 90°C насыщенный раствор, а потом снова охладить его до 20°C . В результате образуются кристаллы, которые преимущественно состоят из KNO_3 . Следующее повторное растворение при высокой температуре и осаждение при низкой температуре даст практически чистый нитрат калия. Данный способ разделения компонентов смеси можно использовать и для случаев, когда изменение растворимости двух веществ при разных температурах может оказаться не настолько значительным. В таком случае увеличивают число последовательных стадий растворения и кристаллизации.

Распределение растворённого вещества между двумя не смешивающимися между собой жидкостями

Если к системе, состоящей из двух не смешивающихся между собой жидкостей, прибавить третье вещество, способное растворяться в каждой из этих жидкостей, то растворённое вещество будет определённым образом распределяться между обеими жидкостями. На основании соответствующих экспериментальных исследований был сформулирован *закон распределения Нернста*:

при постоянной температуре соотношение концентраций вещества, которое распределилось между двумя несмешивающимися жидкостями (фазами), является постоянной величиной.

Эта постоянная величина называется *коэффициентом распределения K* :

$$K = \frac{c_1(X)}{c_2(X)},$$

где $c_1(X)$ и $c_2(X)$ — концентрации растворённого вещества в первом и втором растворителях.

Закон распределения выполняется лишь при определённых условиях:

- при постоянной температуре;
- при достаточном разбавлении обоих растворов;
- при условии, что растворённое вещество не реагирует с растворителями, не образует ассоциатов, не диссоциирует в обоих растворителях.

Например, коэффициент распределения йода между хлороформом и водой (хлороформ и вода практически не смешиваются) равен

130. Если к воде, содержащей растворённый йод, прибавить хлороформ и взболтать эту смесь, то после установления равновесия концентрация йода в хлороформе окажется в 130 раз больше, чем в воде. Из закона распределения Нернста следует, что концентрация йода в хлороформе всегда в 130 раз больше, чем в воде, независимо от общего количества растворённого йода. С помощью хлороформа можно экстрагировать из воды значительную часть растворённого в ней йода. Такой процесс называется *экстракцией* и широко применяется как в лабораторной практике, так и в химической промышленности.

В распределении веществ в организме огромную роль играет их способность диффундировать через биологические мембраны. Однако сквозь мембраны легко проникают лишь неионизированные молекулы жирорастворимых веществ. Способность таких веществ транспортироваться через мембраны приблизительно пропорциональна найденным *in vitro* (в колбе) значениям коэффициентов распределения этих веществ в системах масло—вода: оливковое масло—вода, хлороформ—вода и др. Такие закономерности лежат в основе создания фармацевтами новых эффективных лекарственных средств, которые должны транспортироваться через мембраны. Для этого вместо довольно сложных и продолжительных исследований *in vivo* проводят определение коэффициентов распределения *in vitro* для лекарственных препаратов в системах типа масло—вода. Полученные экспериментально коэффициенты распределения для лекарственных препаратов в системах масло—вода, а также их зависимость от кислотности среды используют для прогнозирования возможности проникновения этих лекарственных препаратов через биологические мембраны в организме больных.

4.5. Коллигативные свойства разбавленных растворов

Некоторые свойства разбавленных растворов зависят от количества частиц растворённых веществ и не зависят от химического состава этих частиц. Поскольку такие свойства обусловлены “коллективным влиянием” растворённых частиц, то их называют *коллигативными* (от лат. colligatus). Итак, *коллигативными* называются свойства растворов, зависящие от числа кинетических единиц системы (молекул или ионов). К ним относят понижение упругости (давления) насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, снижение температуры замерзания растворов, диффузию, осмос и некоторые другие свойства.

Рассмотрим закономерности изменения давления насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором. Давление насы-

щенного пара над чистым растворителем зависит только от температуры. Повышение температуры приводит к возрастанию давления насыщенного пара. Когда давление насыщенного пара достигает величины внешнего атмосферного давления, жидкость закипает.

Если при определённой температуре в жидкости растворить нелетучее вещество, например глюкозу, то давление насыщенного пара уменьшится. В 1886 г. французский ученый Ф. Рауль установил, что снижение давления насыщенного пара над раствором зависит от содержания частиц растворённого вещества в растворе. Если через P_0 обозначить давление насыщенного пара над растворителем, а давление насыщенного пара растворителя над раствором через P , то разницу между давлением насыщенного пара над чистым растворителем (P_0) и давлением насыщенного пара растворителя над раствором (P) обозначают ΔP и называют *понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором*:

$$\Delta P = P_0 - P.$$

Отношение $\frac{\Delta P}{P_0}$ называется *относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором*.

Закон Рауля можно сформулировать так:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворённого вещества:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi(X) \quad \text{или} \quad \Delta P = P_0 \chi(X),$$

где ΔP — понижение давления (упругости) насыщенного пара растворителя над раствором; P_0 — давление насыщенного пара над растворителем; $\chi(X)$ — мольная доля растворённого вещества X .

Таким образом, относительное понижение давления насыщенного пара над раствором зависит от количества частиц (молекул) растворённого вещества и не зависит от природы растворённого вещества.

Закон Рауля можно использовать лишь для так называемых идеальных растворов или очень разбавленных реальных растворов, которые по свойствам приближаются к идеальным. Понятие “идеальный раствор” аналогично известному из курса физики понятию “идеальный газ”. Идеальный раствор мог бы образоваться в результате простого “физического” смешивания компонентов без взаимодействия

между растворителем и растворяемым веществом и выделения или поглощения теплоты. Хотя реальные растворы отличаются от идеальных, свойства многих из них достаточно удовлетворительно совпадают со свойствами идеальных растворов.

Температура замерзания раствора нелетучего вещества всегда ниже, чем температура замерзания растворителя, а температура кипения раствора нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения растворителя. Эти закономерности можно объяснить, пользуясь диаграммой состояния воды (рис. 4.3). Кривая OA отражает зависимость давления насыщенного пара от температуры для чистой воды, кривая BC показывает зависимость давления насыщенного пара от температуры для раствора. Точке O на рис. 4.3 соответствует температура замерзания чистой воды $T_{з\text{ воды}}$, а точке B — температура замерзания раствора $T_{з\text{ р-ра}}$.

Известно, что жидкая фаза (вода) и твёрдая фаза (лёд) находятся в равновесии, если давление насыщенного пара над этими фазами одинаково. На рис. 4.3 это условие выполняется в точке O , где пересекаются кривые давления насыщенного пара над жидкой и твёрдой фазами (кривые OA и OB). Итак, точке O на рис. 4.3 соответствует температура кристаллизации (замерзания) чистой воды $T_{з\text{ воды}}$.

Если охлаждать разбавленный раствор, то при определённой температуре начинается кристаллизация растворителя (при охлаждении разбавленного водного раствора образуются кристаллы льда). Равновесие в системе



достигается, когда давление насыщенного пара над этими фазами станет одинаковым. Поскольку давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем, кривые давления насыщенного пара над раствором (BC) и над твёрдым растворителем (OB) пересекаются при более низкой температуре $T_{з\text{ р-ра}}$. Разница температур кристаллизации растворителя ($T_{з\text{ воды}}$) и раствора ($T_{з\text{ р-ра}}$) называется **понижением температуры замерзания раствора**.

Итак, **понижение температуры замерзания раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы (закон Рауля):**

$$\begin{aligned}\Delta T_z &= K_x b(X); \\ \Delta T_z &= T_{з\text{ воды}} - T_{з\text{ р-ра}},\end{aligned}$$

где K_x — криоскопическая константа растворителя; $b(X)$ — моляльность раствора.

Криоскопическая константа K_k численно равна ΔT_z для случая, когда $b(X) = 1$ моль/кг. Криоскопическая константа зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворённого вещества. Для каждого растворителя криоскопическая константа имеет определённое значение, например, для воды она равна $1,86 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$, для бензола — $5,12$, для уксусной кислоты — $3,90 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.

Итак, ΔT_z не зависит от природы растворённого вещества, а зависит только от количества его молей в 1 кг растворителя.

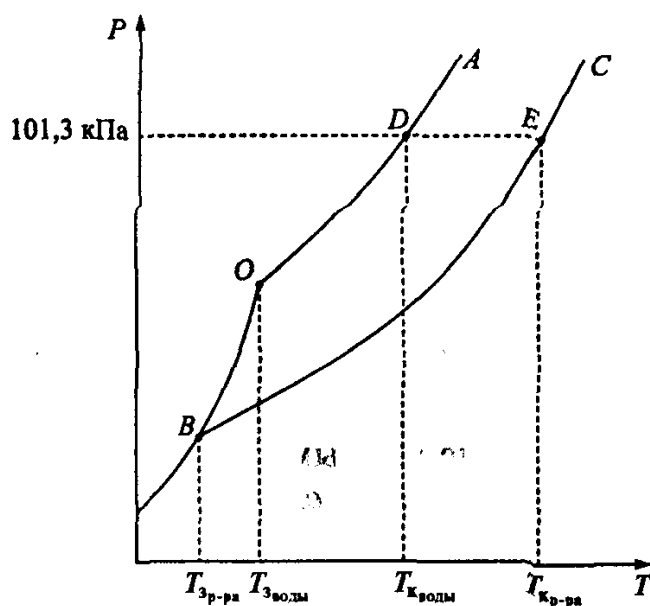


Рис. 4.3. Зависимость давления насыщенного пара от температуры для чистой воды (кривая OA) и для раствора (кривая BC)

Жидкость кипит при температуре, когда давление насыщенного пара достигает внешнего атмосферного давления ($P = 101,3 \text{ кПа}$). На кривой OA (рис. 4.3) это точка D , а на кривой BC — это точка E . Если из точек D и E опустить перпендикуляры на ось абсцисс, то точка $T_{к.воды}$ соответствует температуре кипения чистого растворителя (воды), а точка $T_{к.р-ра}$ — температуре кипения раствора. Из диаграммы (рис. 4.3) видно, что температура кипения раствора выше, чем температура кипения растворителя. Разница между температурой кипения раствора и температурой кипения растворителя называется **повышением температуры кипения раствора**.

$$\Delta T_k = T_{к.р-ра} - T_{к.воды}$$

Повышение температуры кипения раствора ΔT_k находится в такой же зависимости от моляльности, как и понижение температуры замерзания ΔT_z .

Согласно закону Рауля, *повышение температуры кипения раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы*:

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{э}} b(X),$$

где $K_{\text{э}}$ — эбулиоскопическая константа растворителя; $b(X)$ — моляльность раствора.

Эбулиоскопическая константа $K_{\text{э}}$ численно равна $\Delta T_{\text{к}}$ для случая, когда $b(X) = 1$ моль/кг. Эбулиоскопическая константа зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворённого вещества. Для каждого растворителя эбулиоскопическая константа имеет определённое значение, например, для воды она равна $0,52 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$, для бензола — $2,57 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$, для уксусной кислоты — $3,07 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.

Приведенные выше зависимости $\Delta T_{\text{з}}$ и $\Delta T_{\text{к}}$ от концентрации растворов в некоторых учебниках называют *вторым законом Рауля*.

Осмос и осмотическое давление.

Закон Вант-Гоффа

В биологии и медицине важным коллигативным свойством растворов является *осмос* (от греч. *osmós* — толчок, давление). Для наблюдения осмоса необходимо растворы разных концентраций поместить в сосуд по обе стороны полупроницаемой мембраны. Следует отметить, что в биологических системах могут быть мембраны, проницаемые только для молекул растворителя. В этом случае растворённое вещество не может диффундировать через мембрану, а молекулы растворителя могут перемещаться в обоих направлениях, причём в более концентрированный раствор будет переходить большее число молекул растворителя, чем в обратном направлении. Суммарный результат — переход растворителя из разбавленного раствора в более концентрированный раствор.

Односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону более концентрированного раствора называется осмосом. Свойство полупроницаемости имеют животные и растительные мембраны, а также искусственные пористые полимерные плёнки, например плёнки из коллодия, целлофана.

Сосуд с раствором, отделённый полупроницаемой мембраной от растворителя, называется *осмотической ячейкой* (рис. 4.4). В результате осмоса в осмотической ячейке увеличивается объём раствора, а его концентрация постепенно снижается. Увеличение объёма раствора приводит к повышению в осмометре столба жидкости h

(рис. 4.4). При этом в нем повышается гидростатическое давление. Увеличение давления приводит к возрастанию количества молекул воды, перемещающихся через мембрану из раствора в растворитель. Постепенно гидростатическое давление и разведение раствора достигнут значений, при которых количество молекул растворителя, перемещающихся в обоих направлениях, будет одинаковым, и наступит *осмотическое равновесие*. Избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и прекращающее одностороннюю диффузию, равно осмотическому давлению. Итак,

осмотическое давление — это внешнее давление на раствор, при котором устанавливается осмотическое равновесие (через полупроницаемую мембрану) между раствором и чистым растворителем.

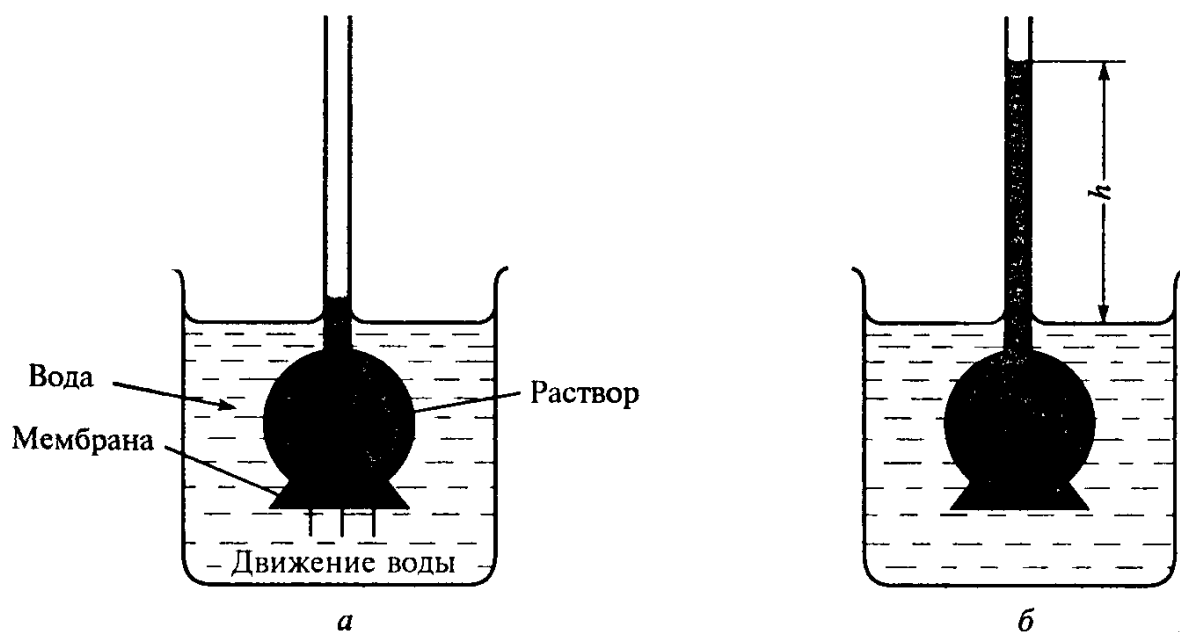


Рис. 4.4. Лабораторная демонстрационная осмометрическая ячейка: *а* — в начале опыта, *б* — в конце опыта; состояние равновесия, когда гидростатическое давление столба раствора h уравнивает осмотическое давление

Для измерения осмотического давления применяют осмометры различных типов. Один из простейших осмометров статического типа состоит из пористого цилиндра, стенки которого покрыты полупроницаемой плёнкой. Внутреннюю пустоту цилиндра заполняют исследуемым раствором и присоединяют к манометру. При погружении цилиндра в растворитель молекулы последнего проникают сквозь полупроницаемую плёнку в раствор. Внутри осмометра создаётся

избыточное давление, регистрируемое манометром. Давление, измеренное в момент достижения осмотического равновесия, и будет соответствовать осмотическому давлению данного раствора.

Осмотическое давление растворов чаще всего измеряют (или рассчитывают) относительно чистого растворителя. Если же осмотическую ячейку поместить вместо чистого растворителя в раствор, то осмотическое давление, развиваемое в осмотической ячейке, будет равно разнице осмотических давлений растворов внутри и вне ячейки, рассчитанных относительно чистого растворителя.

Для объяснения полупроницаемости мембран было предложено несколько теорий, из которых наиболее признанной является теория “сита”. В мембране имеются поры определённого размера, пропускающие только молекулы растворителя, поскольку они имеют меньшие размеры, чем молекулы растворённого вещества. Существует также теория избирательной растворимости, согласно которой сквозь мембрану проникают лишь те вещества, которые избирательно растворяются в этой мембране. Например, в резиновой мембране, разделяющей раствор сахара в пиридине и чистый пиридин, сквозь мембрану будут проникать только молекулы пиридина, способные растворяться в материале мембраны.

Изучение закономерностей осмотического давления обнаружило их полную аналогию с газовыми законами. Для разбавленных растворов неэлектролитов их можно сформулировать так:

— при постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации растворённого вещества (аналогия с законом Бойля—Мариотта):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1(X)}{c_2(X)};$$

— при постоянной молярной концентрации осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей—Люссака):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Из этих двух закономерностей вытекает, что растворы с одинаковыми молярными концентрациями разных неэлектролитов при одинаковой температуре создают одинаковое осмотическое давление, т. е. эквимоларные растворы неэлектролитов изотоничны (аналогия с законом Авогадро).

Для разбавленных растворов неэлектролитов Вант-Гофф предложил объединённый закон:

осмотическое давление раствора равно давлению, которое имело бы растворённое вещество, если бы оно при данной температуре находилось в газообразном состоянии и занимало такой же объём, какой занимает раствор.

Математическое выражение этого закона:

$$\pi = c(X)RT,$$

где π — осмотическое давление; $c(X)$ — молярная концентрация растворённого вещества X ; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па}/(\text{моль} \cdot \text{К})$); T — температура.

Закон Вант-Гоффа для разбавленных растворов неэлектролитов имеет также иную формулировку:

осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации и абсолютной температуре раствора и не зависит от его природы.

Точные измерения осмотического давления растворов показали, что уравнение Вант-Гоффа можно применять только для очень разбавленных растворов неэлектролитов. Для осмотического давления в истинных растворах низкомолекулярных веществ имеет значение число растворённых частиц и несущественны их размер или форма.

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов. Изотонический коэффициент

Как уже упоминалось, для разбавленных растворов неэлектролитов существует прямо пропорциональная зависимость ΔT_z и ΔT_k от моляльности и осмотического давления π от молярной концентрации. Для растворов электролитов (солей, кислот, оснований) наблюдаются отклонения от этих закономерностей: экспериментально полученные значения ΔT_z , ΔT_k и π значительно больше, чем рассчитанные по формулам. Вант-Гофф предложил для учёта таких отклонений ввести поправочный множитель, названный *изотоническим коэффициентом* i , который даёт возможность применять законы Рауля и Вант-Гоффа к разбавленным растворам электролитов:

$$\Delta T_z (\text{факт.}) = i \Delta T_z (\text{теорет.});$$

$$\Delta T_k \text{ (факт.)} = i \Delta T_k \text{ (теорет.)};$$

$$\pi \text{ (факт.)} = i \pi \text{ (теорет.)}.$$

Числовые значения изотонического коэффициента зависят от природы электролита и его концентрации в растворе. Так, изотонические коэффициенты для растворов некоторых электролитов с $b(X) = 0,1$ моль/кг имеют такие числовые значения:

$$i(\text{KCl}) = 1,85; i(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2,54; i(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,2; i(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,01.$$

При разбавлении раствора значение i возрастает, постепенно приближаясь к целым числам:

- для бинарных электролитов, например KCl , MgSO_4 , $i \rightarrow 2$;
- для тринарных электролитов, например MgCl_2 , H_2SO_4 , $i \rightarrow 3$.

Такие особенности коллигативных свойств растворов электролитов были использованы первыми исследователями этого явления, в частности С. Аррениусом, для создания теории электролитической диссоциации. С. Аррениус пришёл к выводу, что количество частиц в растворе электролита больше, чем число молекул, поскольку электролиты в процессе растворения распадаются на более мелкие заряженные частицы, названные ионами.

Поскольку соли, кислоты и основания распадаются в растворе на ионы, которые обнаруживают свойства независимых частиц, то их способность понижать температуру замерзания растворов может проявляться сильнее, чем у молекулярных веществ. Однако изучая данные табл. 4.6, можно заметить, что влияние NaCl на температуру замерзания раствора, в особенности при высоких концентрациях, оказывается таким, будто соль в растворе не ионизирована.

Таблица 4.6

Температура замерзания водных растворов NaCl

Моляльность раствора, моль/кг	Реальная температура замерзания, °С	Температура замерзания, вычисленная при условии 100%-й ионизации, °С	Кажущаяся степень ионизации, %
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, в водном растворе NaCl с $b(\text{NaCl}) = 1$ моль/кг теоретически должна наблюдаться температура замерзания $-3,72^\circ\text{C}$, если считать, что все ионы движутся независимо друг от друга. Экспериментально найденная температура замерзания такого раствора NaCl оказывается равной лишь $3,38^\circ\text{C}$. Можно предположить, что хлорид натрия ионизирован в растворе только на 80 %. Дальнейшие исследования растворов других солей, например MgCl_2 , MgSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, показали, что все эти соли в водном растворе на самом деле ионизированы на 100%, а отклонение свойств их растворов от теоретически вычисленных объясняется другими факторами. Оказалось, что чем больший заряд имеют ионы данного электролита, тем сильнее проявляется отклонение свойств от теоретически вычисленных при 100%-й диссоциации. Создаётся впечатление, что соль ионизирована менее чем на 100%. Эти отклонения от теоретических расчетов объясняются притяжением между ионами. Например, на температуру замерзания одномоляльного раствора NaCl влияют не все $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ионов, поскольку притяжение между соседними ионами Na^+ и Cl^- препятствует их независимому движению. Такое влияние электролитов на коллигативные свойства растворов становится более выраженным для электролитов с большими зарядами ионов. При высоких концентрациях электролитов в растворе притяжение между соседними ионами проявляется ещё сильнее.

Существует несколько способов учёта этих отклонений от теоретической 100%-й ионизации, в частности применение изотонического коэффициента i , который соответствует кажущейся диссоциации растворённого вещества.

Значения изотонического коэффициента i для некоторых растворов приведены в табл. 4.7. Для идеального, полностью ионизованного бинарного электролита (MX) значение изотонического коэффициента i должно составлять 2. Экспериментально определённый изотонический коэффициент Вант-Гоффа фактически указывает, во сколько раз эффективное число частиц, образующихся в растворе из молекул электролита, больше, чем число молекул, введенных в раствор. Это эффективное число растворённых частиц определяет коллигативные свойства раствора. Уксусная кислота CH_3COOH и другие слабые электролиты в растворе очень мало диссоциированы на ионы. Поэтому коэффициент i Вант-Гоффа для них составляет чуть больше единицы.

Таблица 4.7

Значения изотонического коэффициента i для некоторых растворов

Раствор	Изотонический коэффициент i Вант-Гоффа
Идеальный электролит MX	2,00
$b(\text{KCl}) = 0,50$ моль/кг	1,80
$b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,00$ моль/кг	1,47
$b(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ моль/кг	1,004

Существует и другой способ учёта отклонений от теоретической 100%-й ионизации. Для этого используется понятие **активная концентрация**, или **активность**. Отношение активности иона к его концентрации называется **коэффициентом активности**. (Активность и коэффициент активности более детально рассмотрены в п. 4.6.) Коэффициент активности возрастает при уменьшении концентрации. Для очень разбавленных растворов коэффициент активности приближается к единице. Например, для NaCl коэффициент активности в растворе с $b(\text{NaCl}) = 1$ моль/кг равен 0,657, а для 0,1-моляльного раствора — увеличивается до 0,778.

Изотонический, гипертонический и гипотонический растворы

Растворы с одинаковым значением осмотического давления называются **изотоническими** (от греч. ισος (*изос*) — равный, одинаковый). Растворы с осмотическим давлением, более высоким, чем для стандартного раствора сравнения, называются **гипертоническими**, а растворы с меньшим осмотическим давлением — **гипотоническими**. В медицине в качестве такого стандарта берут осмотическое давление крови человека при 37 °С, которое равно 780 кПа = $7,8 \cdot 10^5$ Па (7,7 атм).

В биологических жидкостях (плазма, лимфа, слюна, моча и др.) осмотическое давление создают растворённые неорганические и органические вещества в виде ионов, молекул и коллоидных частиц. Их суммарная концентрация, которая может создать определённое осмотическое давление, называется **осмотической концентрацией** (**осмолярностью** или **осмоляльностью**). В физиологии используют единицу количества веществ, осмотически активных в растворе, — **осмоль**. Один осмоль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц (ионов и молекул). Таким образом, аналогом молярной концентрации (молярности)

является осмолярность, а моляльности — осмоляльность. На практике используют тысячную часть осмоля — миллиосмоль. Для жидкостей организма осмолярность выражают в миллиосмолях на литр (мосм/л), а осмоляльность — в миллиосмолях на килограмм (мосм/кг). Осмоляльность жидкостей тела составляет 292 ± 12 мосм/кг. Растворы с такой же осмоляльностью называют изотоническими. Примером может быть 0,9%-й (0,15-молярный) раствор NaCl (изотонический раствор). Его часто называют *физиологическим раствором*, хотя такое название недостаточно точное, поскольку в состав крови кроме NaCl входят и другие осмотически активные вещества (соли, белки, аминокислоты). Поэтому более физиологическими будут растворы, содержащие соли, белки и другие вещества в пропорциях, соответствующих их содержанию в крови человека. Такие растворы находят применение в хирургии как заменители крови, а также для культивирования клеток и тканей.

Известно, что для различных живых организмов разные типы клеток могут иметь неодинаковое осмотическое давление. Так, в тканях растений осмотическое давление составляет 500—2000 кПа (для растений, произрастающих в пустынях, оно может превышать 10000 кПа). Поэтому один и тот же раствор для одного типа клеток может быть гипертоническим, для другого — изотоническим, а для третьего — гипотоническим.

Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов, обеспечивая достаточное обводнение клеток и межклеточных структур, что необходимо для нормального протекания разнообразных физических и химических процессов: гидратации и диссоциации веществ, реакций гидролиза, окисления и др. Осмотическое давление в органах и тканях обуславливает тургор клеток. *Тургор* (лат. *turgor* от *turgeo* — отекаю, наполняюсь) — состояние напряжения клеточной оболочки, обусловленное осмотическим давлением содержимого клеток. Тургор способствует поддержанию эластичности и упругости тканей, сохранению органами определённой формы.

Осмотическое давление биологических жидкостей в разных организмах неодинаково; так, осмотическое давление крови у лягушек немного ниже, чем у человека, а некоторые морские животные, обитающие в воде со значительным содержанием солей, имеют высокое осмотическое давление. В тканях растений, поглощающих воду из почвы, осмотическое давление ещё выше, а для некоторых расте-

ний пустынь и солончаков, как уже упоминалось, осмотическое давление превышает 10000 кПа. У растений, а также у многих морских животных и акул рыб осмотическое давление тканевых жидкостей в определённой степени изменяется в зависимости от осмотического давления внешней среды.

Более высокоорганизованные животные имеют постоянное осмотическое давление крови, не зависящее от внешней среды. Человеческий организм сохраняет постоянство ряда физико-химических показателей внутренней среды, в том числе и осмотического давления. Осмотическое давление крови человека в норме равно 770 кПа (7,7 атм) при 37 °С. Постоянство этого показателя называют *изоосмией*. Нарушение изоосмии оказывается губительным для организма намного раньше, чем наступает плазмолиз или лизис клеток. Снижение осмотического давления при введении большого избытка воды или вследствие интенсивной потери солей вызывает рвоту, судороги, помутнение сознания и прочие нарушения, вплоть до гибели организма. Попытка повышения осмотического давления путём введения большого количества солей приводит к перераспределению воды. Вода накапливается в тканях, имеющих избыточные количества солей, что обуславливает их отекание (в первую очередь подкожной клетчатки). При этом происходит обезвоживание слизистых оболочек, возникает чувство жажды, нарушается нормальная деятельность нервной системы и других жизненно важных органов.

Таким образом, сохранение постоянного осмотического давления (*изоосмии*) является важным свойством организма. К механизмам, принимающим участие в сохранении изоосмии, следует отнести свойство некоторых тканей (ткани печени, подкожной клетчатки) накапливать в себе, депонировать избыточные количества воды и солей, а также способность организма быстро выводить с мочой и потом эти вещества. Особенно важная роль в поддержании изоосмии принадлежит почкам. Процессы сохранения изоосмии в организме регулируются прежде всего нервной системой и железами внутренней секреции. Колебания осмотического давления крови в организме довольно незначительны (в пределах десятых долей атмосферы), даже в условиях тяжёлой патологии. Однако в ограниченных участках тканей изменения осмотического давления могут быть довольно существенными. Так, при локальных воспалительных процессах белковые молекулы распадаются на множество мелких фрагментов, повышающих концентрацию частиц в очаге воспаления. Вода из окружающих тканей и сосудов направляется в эту область, что приводит к образованию отеков. Например, в месте гнойного воспаления больной ощущает избыточное давление. При

проколе или разрезе такого очага воспаления гнойная жидкость вытекает оттуда струей под значительным давлением.

В организм человека и животных в больших количествах можно вводить только изотонические растворы. В случае необходимости, например после тяжёлых операций, для компенсации потерь жидкости с кровью больным вводят по несколько литров таких растворов в сутки. При хирургических операциях извлечённые из брюшной полости петли кишок и другие внутренние органы защищают от высыхания, накрывая их марлевыми салфетками, смоченными физиологическим раствором.

В клинической практике применяются и гипертонические растворы. В хирургии используют гипертонические повязки в виде марлевых полосок, смоченных в гипертоническом растворе NaCl и введённых в гнойные раны. По законам осмоса жидкость направляется из раны в марлю, что способствует очищению раны от гноя, микроорганизмов, продуктов распада.

Гипертонические растворы солей MgSO_4 или Na_2SO_4 , плохо всасывающихся в пищеварительном канале, используют как слабительные средства. Приём раствора MgSO_4 или Na_2SO_4 вызывает переход значительного количества жидкости из слизистой оболочки в кишки. Каловые массы, находящиеся в кишках, разжижаются и легко выходят из организма.

Изоосмические (изотонические) питательные среды и растворы обязательно используют при экспериментальных исследованиях на выделенных из организма органах и тканях.

Плазмолиз и гемолиз

Каждая живая клетка имеет оболочку или поверхностные слои протоплазмы, обладающие свойством полупроницаемости. Если поместить животные или растительные клетки в дистиллированную воду, то можно наблюдать переход воды вглубь клеток. При этом клетки набухают, а потом их оболочки разрываются и клеточное содержимое вытекает в окружающую среду. Если в таком опыте использовать эритроциты, то вода окрашивается гемоглобином в красный цвет. Подобное разрушение клеток вследствие разрыва их оболочек (или поверхностных слоёв протоплазмы) называют *лизисом*, а в случае эритроцитов — *гемолизом*.

В концентрированных (гипертонических) растворах солей, наоборот, происходит сморщивание клеток — *плазмолиз*, обусловленный потерей воды, которая переходит из клеток в более концентрированный внешний раствор.

Процессы гемолиза и плазмолиза зависят от функционального состояния вещества клеток, в частности от изменения проницаемости их оболочек. Оказалось, что концентрированные растворы солей и сахара вызывают стойкий плазмолиз. Плазмолиз в растворах мочевины и глицерина носит временный характер, а растворы спирта не вызывают явление плазмолиза, так как спирт легко проникает через клеточные мембраны.

Эффект плазмолиза клеток микроорганизмов используют, например, при консервировании пищевых продуктов. Для сохранения пищевых продуктов (мяса, рыбы) применяют большое количество кухонной соли, а для сохранения ягод и фруктов добавляют сахар. Вредные микроорганизмы погибают в результате плазмолиза.

Криометрия, эбулиометрия, их применение в медико-биологических исследованиях

Криометрия (от *криос* — холод, мороз) — метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора (ΔT_z) по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Эбулиометрия (от *эбулио* — кипение) — метод измерения повышения температуры кипения растворов (ΔT_k).

Для разбавленных растворов понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения незначительны. Поэтому для их измерения используют высокочувствительные термометры или чувствительные электронные устройства. Эти методы, в особенности криометрия, находят большое практическое применение. Понижение температуры замерзания (ΔT_z) или повышение температуры кипения растворов (ΔT_k) используют для расчёта молярной массы растворённого вещества, степени диссоциации слабых электролитов. Понижение температуры замерзания применяют при изучении комплексообразования в растворах, определении чистоты органических веществ и др. По величине ΔT_z раствора можно рассчитать осмотическое давление биологических жидкостей. Расчёты проводят, используя известные формулы:

$$\Delta T_z = K_z b(X);$$

$$\Delta T_k = K_k b(X);$$

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{р-рителя})} = \frac{m(X)}{M(X) m(\text{р-рителя})},$$

где $b(X)$ — моляльность раствора вещества X ; $n(X)$ — количество вещества X ; $m(X)$ — масса растворенного вещества X ; $M(X)$ — молярная масса растворённого вещества X ; $m(\text{р-рителя})$ — масса растворителя;

$$\pi = c(X)RT,$$

где π — осмотическое давление; $c(X)$ — молярная концентрация растворённого вещества X ; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{К}$); T — температура.

Для очень разбавленных растворов $c(X) \approx b(X)$. Тогда

$$\pi = \frac{m(X)RT}{M(X)m(\text{р-рителя})}.$$

Из экспериментально найденной величины ΔT_3 можно рассчитать молярную массу растворённого вещества. Для этого в определённой массе растворителя $m(\text{р-рителя})$ растворяют точно взвешенную навеску исследуемого вещества $m(X)$, определяют экспериментально температуру замерзания раствора $T_{3 \text{ р-ра}}$, а также температуру замерзания чистого растворителя $T_{3 \text{ р-рителя}}$. Из справочника берут числовое значение криоскопической константы для растворителя K_K . Исходя из того, что

$$\Delta T_3 = K_K b(X) = K_K \frac{m(X)}{M(X)m(\text{р-рителя})},$$

рассчитывают $M(X)$ по формуле

$$M(X) = \frac{K_K m(X)}{\Delta T_3 m(\text{р-рителя})}.$$

В медико-биологических исследованиях чаще используют криометрию, поскольку большинство биологических объектов при температуре кипения воды разрушаются. С помощью криометрии рассчитывают осмотическое давление биологических жидкостей, молярные массы растворённых белковых веществ, для которых этот метод является наиболее приемлемым и простым.

4.6. Растворы электролитов

При растворении в воде — полярном растворителе молекулы многих веществ могут взаимодействовать с водой, образуя гидраты и обладая при этом электрической проводимостью. С. Аррениус (1887) впервые высказал гипотезу о возможности образования в ра-

створах некоторых веществ заряженных частиц — **ионов** (от греч. *ἰον* — тот, что идёт, двигается).

Вещества, способные в растворённом или расплавленном состоянии проводить электрический ток, называют **электролитами**. Электрическая проводимость электролитов, обусловленная движением ионов, принципиально отличается от проводимости металлов. Электролиты принадлежат к проводникам второго рода. К электролитам относятся кислоты, основания и соли. Электролиты, полностью диссоциирующие в растворе на ионы, называют **сильными электролитами**. **Слабые электролиты**, в отличие от сильных, диссоциируют на ионы частично.

Степень и константа диссоциации слабых электролитов

Для количественной характеристики диссоциации используют **степень диссоциации** α , которая показывает, какая часть от общего количества введённых в раствор молекул распалась на ионы. Степень электролитической диссоциации α — отношение количества электролита, распавшегося на ионы, — $n(X)_{\text{расп}}$ к общему количеству электролита в растворе $n(X)_{\text{общ}}$:

$$\alpha = \frac{n(X)_{\text{расп}}}{n(X)_{\text{общ}}}.$$

Для расчёта степени диссоциации можно брать отношение молярной концентрации электролита, продиссоциировавшего на ионы, — $c(X)_{\text{дис}}$ к общей молярной концентрации электролита, введённого в раствор, — $c(X)_{\text{общ}}$:

$$\alpha = \frac{c(X)_{\text{дис}}}{c(X)_{\text{общ}}}.$$

Степень диссоциации — относительная величина, может быть также выражена в процентах, тогда

$$\alpha = \frac{c(X)_{\text{дис}}}{c(X)_{\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

Степень диссоциации зависит от *природы электролита*:

а) вещества с ионной связью в водных растворах диссоциируют полностью; это сильные электролиты ($\alpha > 33\%$);

б) вещества с ковалентной связью диссоциируют по месту наиболее полярной связи в молекуле; это слабые электролиты ($\alpha < 3\%$) и электролиты средней силы ($3\% < \alpha < 33\%$).

Степень диссоциации растворённого вещества зависит от *природы растворителя*: чем больше полярность растворителя, тем выше степень диссоциации растворённого электролита.

Степень диссоциации растворённого вещества возрастает при увеличении полярности связи в молекуле и способности этой связи поляризоваться.

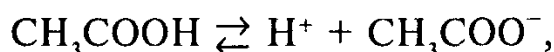
При повышении концентрации электролита в растворе степень его диссоциации уменьшается.

Диссоциация — эндотермический процесс. Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие процесса диссоциации смещается в сторону образования ионов и степень диссоциации возрастает.

Для слабого электролита процесс диссоциации является обратимым процессом. Как известно, в обратимом процессе устанавливается состояние динамического равновесия. Итак, в растворе слабого электролита устанавливается динамическое равновесие, состояние которого характеризуется константой равновесия. Для процессов диссоциации константа равновесия называется *константой диссоциации* и чаще всего обозначается K_d .

Константа диссоциации K_d — это отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов диссоциации к равновесной молярной концентрации исходного компонента.

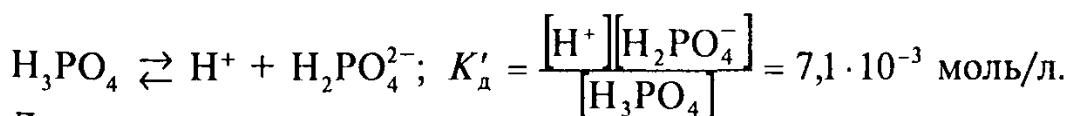
Например, для уксусной кислоты, диссоциирующей согласно уравнению



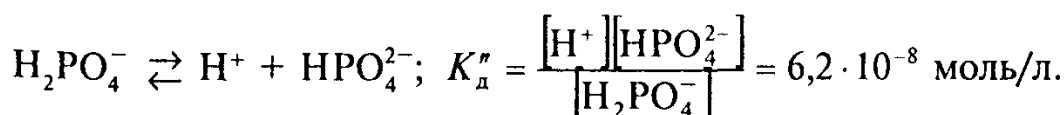
константа диссоциации имеет вид:

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

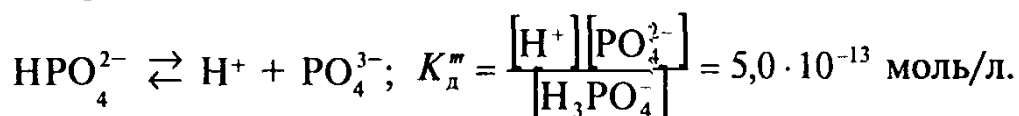
Слабые многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато. Например, для H_3PO_4 процесс проходит в три стадии. Каждая стадия характеризуется своей константой диссоциации. Для первой стадии



Для второй стадии

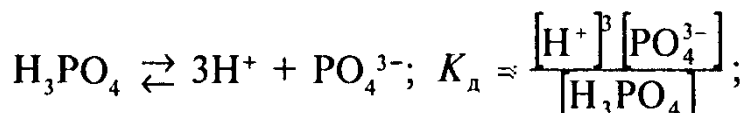


Для третьей стадии



Приведенные значения констант диссоциации показывают, что диссоциация по второй и третьей стадиям существенно уменьшается.

Можно также записать суммарное уравнение диссоциации и соответствующую константу диссоциации:

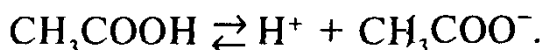


$$K_d = K_d' \cdot K_d'' \cdot K_d''' = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} \approx 2,2 \cdot 10^{-22}$$

Часто K_d кислоты обозначают K_a , а K_d основания — K_b .

Константа диссоциации является величиной постоянной при постоянной температуре. Она зависит от природы электролита, природы растворителя и не зависит от концентрации. Константа диссоциации характеризует количественный состав равновесной системы. Чем сильнее электролит, тем больше константа его диссоциации. Поэтому по величине констант диссоциации можно сравнивать слабые электролиты.

Между константой диссоциации и степенью диссоциации α существует определённая взаимосвязь. Рассмотрим её на примере уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



Константа диссоциации имеет вид:

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

а степень диссоциации

$$\alpha = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{дис}}}{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{общ}}}.$$

Обозначим общую молярную концентрацию уксусной кислоты через $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, а степень её диссоциации — через α . Равновесные молярные концентрации катионов водорода и ацетат-анионов в растворе уксусной кислоты одинаковы и равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Равновесная концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — это разница между общей концен-

трацией уксусной кислоты $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ и равновесной молярной концентрацией ацетат-ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, которая равна $\alpha c(\text{CH}_3\text{COOH})$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) - \alpha c(\text{CH}_3\text{COOH}) = (1 - \alpha) c(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Итак, для константы равновесия уксусной кислоты равновесные молярные концентрации $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ можно выразить через α и общую молярную концентрацию уксусной кислоты:

$$[\text{H}^+] = \alpha c(\text{CH}_3\text{COOH}); [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c(\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) c(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Подставим эти данные в формулу для константы диссоциации:

$$K_d = \frac{\alpha c(\text{CH}_3\text{COOH}) \alpha c(\text{CH}_3\text{COOH})}{(1 - \alpha) c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{\alpha c(\text{CH}_3\text{COOH})}{1 - \alpha}.$$

Степень диссоциации слабых электролитов в растворах средней концентрации меньше 3 %, или 0,03. Поэтому в первом приближении можно принять, что

$$1 - \alpha = 1.$$

Тогда формула для K_d упрощается до такого вида:

$$K_d = \alpha^2 c(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

В общем случае для электролита с молярной концентрацией $c(X)$

$$K_d = \alpha^2 c(X).$$

Из этой формулы можно вывести зависимость степени диссоциации слабого электролита от молярной концентрации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c(X)}}.$$

Учитывая то, что величина, обратная концентрации, называется разбавлением и обозначается V , можно записать:

$$V = \frac{1}{c(X)},$$

получаем формулу

$$\alpha = \sqrt{K_d V}.$$

Приведенные формулы являются математическим выражением *закона разбавления Оствальда*, который можно сформулировать так:

степень диссоциации слабого бинарного электролита возрастает при разбавлении раствора.

Закон разбавления Оствальда можно использовать для расчётов степени диссоциации слабых электролитов разной концентрации, если известна константа диссоциации, или, наоборот, можно вычислить константу диссоциации электролита, зная степень его диссоциации.

Свойства растворов сильных электролитов. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора

Сильные электролиты в растворе полностью распадаются на ионы, которые взаимодействуют между собой благодаря наличию значительных электростатических сил. Ионы с противоположными знаками зарядов притягиваются. Это притяжение усиливается при уменьшении расстояния между ионами электролита, т. е. при увеличении концентрации раствора. В результате такого взаимодействия ионы оказываются не полностью свободными в своём движении, и концентрация ионов в растворах сильных электролитов всегда меньше их реальной концентрации. Ионы могут образовывать так называемые *ионные пары*. Такая ионная пара ведёт себя как одна частица, поэтому число частиц в растворе электролита меньше, чем число ионов. Диссоциация кажется неполной. Поэтому вместо реальной концентрации ионов используют их *активность* $a(X)$. Связь между реальной молярной концентрацией ионов и их активностью выражается соотношением

$$a(X) = f c(X),$$

где $a(X)$ — активность ионов X ; f — коэффициент активности; $c(X)$ — молярная концентрация ионов X .

Коэффициент активности ионов f характеризует электростатическую связанность ионов и показывает, насколько активность ионов $a(X)$ отличается от истинной молярной концентрации ионов $c(X)$. Чем больше концентрация электролита, тем меньше коэффициент активности, тем сильнее электростатическое взаимодействие между ионами. При уменьшении концентрации $c(X)$ коэффициент активности приближается к единице: $c(X) \rightarrow 0$, $(f \rightarrow 1)$. Для очень разбавленных растворов сильных электролитов $f = 1$, тогда $a(X) = c(X)$.

Количественной характеристикой электростатического взаимодействия ионов, влияющей на коэффициент активности, является **ионная сила раствора** μ . Она равна полусумме произведений молярности каждого из ионов $b(X)$ на квадрат его элементарного заряда Z^2 :

$$\mu = \frac{1}{2} [b(X_1) Z_1^2 + b(X_2) Z_2^2 + b(X_3) Z_3^2 + \dots + b(X_n) Z_n^2],$$

или

$$\mu = \frac{1}{2} \sum b(X_i) Z_i^2.$$

Ионная сила раствора учитывает электрические силовые поля всех ионов, находящихся в растворе. От ионной силы зависит коэффициент активности: при увеличении ионной силы коэффициент активности уменьшается. Связь между коэффициентом активности f и ионной силой μ передает уравнение Дебая—Хюккеля:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu},$$

где Z — элементарный заряд соответствующего иона; μ — ионная сила раствора.

Биологические жидкости и ткани организма содержат в своём составе такие ионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HCO_3^- и др. Ионная сила большинства биологических жидкостей человека и животных составляет 0,15 моль/кг. Ионная сила изотонического раствора NaCl ($\omega(\text{NaCl}) = 0,9\%$) также равна 0,15 моль/кг. Поэтому в биохимических исследованиях и экспериментах на изолированных органах и тканях следует учитывать ионную силу жидкостей, а также уметь рассчитывать и готовить растворы электролитов с необходимой ионной силой.

Ионная сила биологических сред существенно влияет на разнообразные биохимические и физиологические процессы. Оптимальные параметры этих процессов достигаются лишь при постоянном и вполне определённом значении ионной силы. Постоянство концентраций электролитов в биологических жидкостях (водно-электролитный баланс) обеспечивает гомеостаз физиологических и биохимических процессов, происходящих в организме. Если во время болезни или в результате применения мочегонных препаратов происходит избыточное выделение мочи, то вместе с водой организм теряет и соли. Уменьшение концентрации ионов в плазме крови приводит к падению осмотического давления. В результате обезвоживания объём внутриклеточного пространства уменьшается из-за

потери воды, концентрация электролитов в тканях увеличивается, и в результате осмотическое давление повышается.

Нарушения водно-электролитного баланса приводят к избытку или недостатку воды и (или) электролитов. Различают нарушение баланса (несоответствие между поступлением и выведением из организма воды и солей) и нарушение распределения между внеклеточным и внутриклеточным пространством.

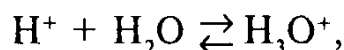
Электролиты выполняют в организме множество важных функций:

- отвечают за осмолярность и величину ионной силы биологических сред;
- влияют на биоэлектрические потенциалы;
- катализируют процессы обмена веществ;
- стабилизируют некоторые ткани;
- принимают участие в системе свёртывания крови.

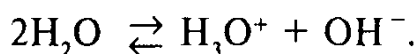
Полезно запомнить, что физиологическими растворами являются растворы солей с молярной концентрацией $N \approx 1/6$ моль/л, если молекулы полностью диссоциируют на 2 иона, и растворы неэлектролитов с молярной концентрацией $N \approx 1/3$ моль/л, например раствор глюкозы.

4.7. Диссоциация воды

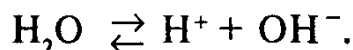
Химически чистая вода имеет очень незначительную электрическую проводимость, которая в 10^7 раз меньше, чем электрическая проводимость одномолярного раствора HCl . Определённая по данным электрической проводимости степень диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$. Количество молекул воды, распавшихся на ионы, чрезвычайно мало. Процесс электролитической диссоциации воды возможен благодаря довольно высокой полярности связи $\text{O}-\text{H}$ и наличию между молекулами воды водородных связей. В воде и водных растворах ионы водорода H^+ гидратируются молекулами воды и образуют катионы гидроксония H_3O^+ :



поэтому процесс диссоциации воды можно представить уравнением



Для удобства уравнение диссоциации воды записывают упрощенно:



Применив к обратимому процессу диссоциации воды закон действия масс, можно записать такую математическую формулу для константы диссоциации воды:

$$K_{\text{д H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

где $K_{\text{д H}_2\text{O}}$ — константа диссоциации воды, которая при комнатной температуре равна $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л; $[\text{H}^+]$ — равновесная молярная концентрация ионов H^+ ; $[\text{OH}^-]$ — равновесная молярная концентрация ионов OH^- ; $[\text{H}_2\text{O}]$ — равновесная молярная концентрация недиссоциированных молекул воды.

Учитывая чрезвычайно низкую степень диссоциации воды и потому ничтожно малое количество продиссоциировавших молекул воды (одна на $\sim 0,5$ млн), можно считать равновесную молярную концентрацию воды практически постоянной величиной, равной общей молярной концентрации воды. Для расчёта молярной концентрации воды массу (в граммах) 1 л воды делят на её молярную массу:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л}.$$

Если в формулу константы диссоциации воды подставить числовые значения константы диссоциации воды ($1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л) и ее равновесной молярной концентрации (55,56 моль/л), то после простого преобразования можно получить такую формулу:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л} \cdot 55,56 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Произведение равновесных молярных концентраций ионов H^+ и OH^- является величиной постоянной и называется ионным произведением воды $K(\text{H}_2\text{O})$.

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 (t = 25^\circ \text{C}).$$

Ионное произведение воды зависит только от температуры и не зависит от наличия в ней кислоты, щёлочи или соли. Следует обратить внимание на то, что постоянство ионного произведения воды $K(\text{H}_2\text{O})$ справедливо лишь для разбавленных растворов. Для более концентрированных растворов вместо концентрации ионов H^+ и OH^- следует брать их активности.

При комнатной температуре $K(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$. В чистой воде (нейтральная среда) молярные концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если к чистой воде добавить кислоту, то молярная концентрация ионов H^+ возрастет. Увеличение концентрации ионов H^+ приведёт к соответствующему уменьшению концентрации ионов OH^- , а произведение концентраций этих ионов останется постоянной величиной. Так, в растворе HCl с молярной концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,001$ моль/л концентрация ионов H^+ равна общей концентрации кислоты ($\alpha \rightarrow 1$), т. е. $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию ионов OH^- можно вычислить из уравнения

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2}{10^{-3} \text{ моль/л}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Итак, для растворов кислоты (кислая среда) $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л (например, $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$ моль/л). Для щелочных растворов легко рассчитать, что

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л, } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Часто вместо абсолютных значений молярной концентрации ионов H^+ используют отрицательный десятичный логарифм $[\text{H}^+]$ (молярной концентрации ионов H^+), который называют *водородным показателем* и обозначают pH :

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

Если для характеристики среды раствора использовать pH , то:

- для нейтральной среды $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = 7$;
- для кислой среды $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < 7$;
- для щелочной среды $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > 7$.

Вместо абсолютных значений молярной концентрации ионов OH^- используют отрицательный десятичный логарифм $[\text{OH}^-]$ (молярной концентрации ионов OH^-), который называют *гидроксильным показателем* и обозначают pOH :

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

После логарифмирования и несложных преобразований ионное произведение воды $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$ принимает вид:

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

По этой формуле можно рассчитать pOH , зная числовое значение pH , или рассчитать pH , если известно числовое значение pOH :

$$pOH = 14 - pH$$

или

$$pH = 14 - pOH.$$

Для определения реакции среды (кислой, щелочной или нейтральной) используют индикаторы, например лакмус, фенолфталеин, метиловый красный, метиловый оранжевый и др. В современных лабораториях применяют индикаторную бумагу “универсальный индикатор”. Точность измерения pH с помощью индикаторов незначительна. Наиболее точными являются потенциометрические методы определения pH . С помощью соответствующих приборов, называемых иономерами или pH -метрами, в исследуемом растворе измеряют разность потенциалов между индикаторным электродом, потенциал которого зависит от pH (водородный, хингидронный, стеклянный электроды), и электродом сравнения (хлорсеребряный, каломельный электроды).

Поскольку диссоциация воды является процессом эндотермическим, то при возрастании температуры равновесие её диссоциации смещается в сторону образования ионов. Ионное произведение воды при повышении температуры увеличивается: например, при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $K(H_2O) = 1,48 \cdot 10^{-14}$ моль²/л², а при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $K(H_2O) = 55 \cdot 10^{-14}$ моль²/л². Значения ионного произведения воды $K(H_2O)$, а также pH нейтральной среды, когда $[H^+] = [OH^-]$, при разных температурах приведены в табл. 4.8.

Чрезвычайно важным свойством живых организмов является кислотно-основной гомеостаз — постоянство pH биологических жидкостей в тканях и органах, причём каждая биологическая жидкость имеет свой определённый оптимальный интервал значений pH (табл. 4.9). Так, в норме для сыворотки крови $pH = 7,4 \pm 0,05$, а для желудочного сока — жидкости, продуцируемой клетками слизистой стенки желудка, $pH = 1,0 \pm 0,1$.

Оптимальные значения pH для биологических жидкостей, приведенные разными авторами, несколько отличаются, что объясняется как их отличием для разных регионов, так и разными методами определения pH .

Таблица 4.8

Зависимость ионного произведения воды от температуры

Температура, °С	Ионное произведение воды $K(H_2O)$	pH нейтральной среды, когда $[H^+] = [OH^-]$
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

Таблица 4.9

Значение pH разных биологических жидкостей и тканей организма

Биологическая жидкость	pH (в норме)
Сыворотка крови	$7,40 \pm 0,05$
Слюна	6,35—6,85
Чистый желудочный сок	0,9—1,1
Моча	4,8—7,5
Спинномозговая жидкость	$7,40 \pm 0,05$
Сок поджелудочной железы	7,5—8,0
Содержимое тонкой кишки	7,0—8,0
Жёлчь в протоках	7,4—8,5
Жёлчь в пузыре	5,4—6,9
Молоко	6,6—6,9
Водянистая влага глаза (слёзная жидкость)	$7,4 \pm 0,1$
Кожа (внутриклеточная жидкость, разные слои)	6,2—7,5

Окончание табл. 4.9

Биологическая жидкость	pH (в норме)
Печень (внутриклеточная жидкость):	6,4—6,5
купферовские клетки	7,1—7,4
клетки по периферии долек	6,7—6,9
клетки в центре долек	

Из данных табл. 4.9 следует, что pH различных биологических жидкостей в организме человека могут существенным образом отличаться. Значения pH крови, спинномозговой жидкости, слёзной жидкости, желудочного сока практически постоянны. Постоянство pH поддерживается буферными системами (свойства буферных систем будут рассмотрены ниже). Это постоянство необходимо для обеспечения нормального функционирования ферментов, регулирования осмотического давления и некоторых других показателей организма. Так, активность ферментов, а в некоторых случаях и специфика биохимических реакций, происходящих в тканях, связаны с узким интервалом допустимых значений pH. Например, активность фермента слюны — амилазы, расщепляющей крахмал и гликоген, оптимальна при $pH = 6,7$, что соответствует pH слюны.

Смещение значения pH крови в кислую область, по сравнению с нормальной величиной $pH = 7,4$, называется *ацидозом*, а смещение в щелочную область — *алкалозом*.

При некоторых заболеваниях в организме образуются кислоты, вытесняющие CO_2 из содержащихся в крови гидрокарбонат-ионов HCO_3^- . CO_2 выводится через легкие. При этом концентрация ионов HCO_3^- в крови уменьшается, но изменение pH практически не происходит, поскольку образующиеся кислоты нейтрализуются, а CO_2 выделяется.

Если концентрация гидрокарбонат-ионов в крови достаточная, образование кислот не приводит к существенному изменению pH; имеет место компенсированный ацидоз (например, при диабете). В тех случаях, когда концентрация HCO_3^- значительно снизится, ацидоз уже не компенсирован, и pH крови со временем уменьшается. Если pH крови станет ниже 7,0, проявляются симптомы тяжёлого заболевания.

Патологическое смещение pH в щелочную область (алкалоз) встречается редко.

4.8. Теории кислот и оснований

Издавна человек встречался с некоторыми продуктами, имеющими кислый вкус. Позднее алхимики выделили много кислот, а также обнаружили и синтезировали вещества — антиподы кислот. Эти вещества называли основаниями, а растворимые в воде основания — щелочами. Английский химик Г. Деви в 1810 г. установил, что вещества, проявляющие кислотные свойства, обязательно содержат в своём составе водород. Позднее, в 1838 г., немецкий химик Ю. Либих уточнил представление о кислотах как о веществах, содержащих в своём составе атомы водорода, способные замещаться на металл.

Первая попытка создания теории кислот и оснований принадлежит С. Аррениусу. Он дал определение кислот как соединений, диссоциирующих в водном растворе с образованием катионов водорода H^+ .

Основаниями называются соединения, отщепляющие в водном растворе гидроксид-ионы OH^- . Вещества, диссоциирующие с образованием ионов H^+ и OH^- , называются **амфотерными (амфолитами)**.

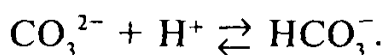
Теорию кислот и оснований С. Аррениуса используют и в наше время, однако она ограничена лишь водными растворами и применима только к тем основаниям, которые содержат гидроксид-ионы. Основные свойства таких соединений, как аммиак, алкиламины, анилин, пиридин, нельзя объяснить, пользуясь теорией С. Аррениуса. Эта теория не может также объяснить свойства некоторых соединений в неводных растворах. Так, хлорид аммония NH_4Cl в водном растворе диссоциирует с образованием ионов NH_4^+ и Cl^- , т. е. проявляет свойства соли. Однако в жидком аммиаке хлорид аммония проявляет свойства кислоты, растворяет металлы и выделяет водород. Азотная кислота, растворённая в безводной серной кислоте, проявляет свойства основания.

Для объяснения фактов, которые не может объяснить теория С. Аррениуса, используют обобщённую **протонную (протолитическую) теорию кислот и оснований**, предложенную в 1923 г. независимо друг от друга Бренстедом и Лоури. Согласно этой теории,

кислотой называют любое вещество, частицы которого способны отдавать протоны, т. е. являются донорами протонов;

основанием называют любое вещество, частицы которого способны присоединять протоны, т. е. являются акцепторами протонов.

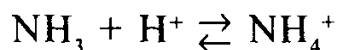
Такие определения кислот и оснований позволяют относить к их числу не только молекулы, но и ионы. Например, карбонат-ион, согласно протонной теории, является основанием, так как в водном растворе он присоединяет протон:



Кислота отщепляет протон и превращается в сопряжённое с ней основание. Например, в уравнениях



молекулы HCl и HCN являются кислотами, анионы Cl^- и CN^- — сопряжёнными с ними основаниями. Наоборот, в реакции



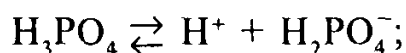
аммиак служит основанием, а катион аммония является сопряжённой с этим основанием кислотой. Чем сильнее кислота, тем более слабое сопряжённое с ней основание, и наоборот.

Соотношение между кислотой и основанием, в соответствии с протонной теорией, можно изобразить такой схемой:



Согласно протонной теории, кислоты подразделяют на три типа:

1) нейтральные кислоты, например HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.:



2) катионные кислоты, представляющие собой положительно заряженные ионы, способные отщеплять протоны, например NH_4^+ , H_3O^+ :

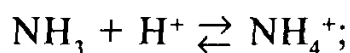


3) анионные кислоты, которые представляют собой отрицательно заряженные ионы, способные отщеплять протоны, например HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и др.:

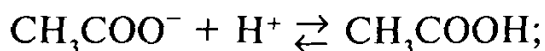


Подобная классификация существует и для оснований:

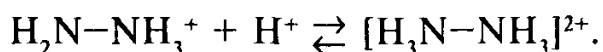
1) нейтральные основания, например NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.:



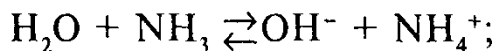
2) анионные основания, представляющие собой отрицательно заряженные ионы, способные присоединять протоны, например Cl^- , CH_3COO^- , OH^- :



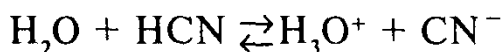
3) катионные основания, которые представляют собой положительно заряженные ионы, способные присоединять протоны, например $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$:



Некоторые растворители, например вода, жидкий аммиак, а также анионы многоосновных кислот, которые могут быть как донорами, так и акцепторами протонов, являются амфолитами. Так, молекула воды отщепляет протон в реакции с NH_3 :

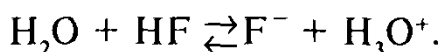


протон и является кислотой, а в реакции



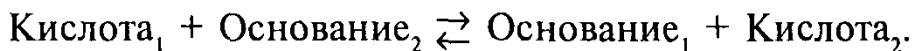
молекула воды присоединяет протон и служит основанием. Поэтому вода согласно протолитической теории является амфолитом.

Процесс диссоциации (ионизации) вещества происходит в контакте с растворителем. При этом растворитель выполняет либо функцию кислоты, либо функцию основания. Например, при растворении в воде HF вода является основанием:

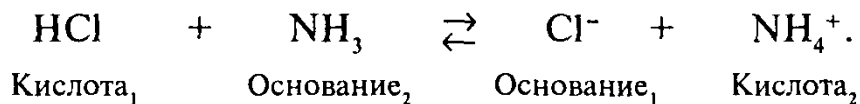


Если сродство к протону у растворителя больше, чем сродство к протону у растворённого вещества, то растворитель выступает как основание. Если же у растворителя сродство к протону меньше, то растворитель является кислотой.

В растворах протоны не существуют в свободном состоянии, поэтому кислота может отдать протон только основанию, которое, приняв протон, становится кислотой. Согласно протонной теории, имеет место кислотно-основное равновесие, обусловленное переносом протона: кислота передаёт протон основанию, превращаясь в сопряжённое с этой кислотой основание, а основание, принимая протон кислоты, превращается в сопряжённую с этим основанием кислоту:

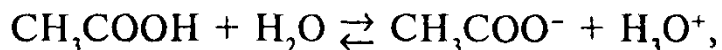


Для краткости обратимый процесс кислотно-основного взаимодействия называют кислотно-основным равновесием, например:



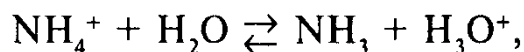
Реакции нейтрализации, ионизации, гидролиза с точки зрения протонной теории являются частными случаями кислотно-основного равновесия.

Обратимую реакцию



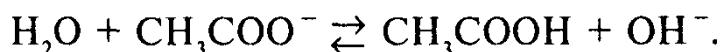
если она протекает в прямом направлении, можно рассматривать как процесс *ионизации* уксусной кислоты; в обратном направлении она может быть реакцией взаимодействия ионов соли уксусной кислоты, например ацетата натрия, с сильной кислотой.

Обратимая реакция



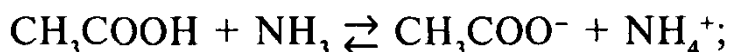
если она протекает в прямом направлении, отображает процесс гидролиза любой соли аммония, а в обратном направлении является реакцией нейтрализации аммиака сильной кислотой.

В этих кислотно-основных равновесиях вода играет роль основания. Но как амфолит в других кислотно-основных равновесиях она может выполнять и роль кислоты, например:

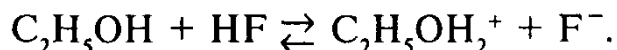


Здесь прямая реакция кислотно-основного равновесия является гидролизом ацетат-ионов, а обратная реакция — это нейтрализация уксусной кислоты сильным основанием.

Протолитические кислотно-основные равновесия могут наблюдаться не только в воде, но и в других растворителях, например, в жидком аммиаке:



в безводном HF:



Однако несмотря на свои положительные черты, теория Бренстеда, как и теория Аррениуса, неприменима к веществам, проявляющим функцию кислоты, но не содержащим водород, например к галогенидам бора, алюминия, силиция (кремния), олова и др. Поэтому более общей является электронная теория кислот и оснований Льюиса, которая базируется на представлении о донорах и акцепторах электронных пар.

Согласно электронной теории кислот и оснований Льюиса, кислотой является частица (молекула или ион), принимающая электронные пары; кислота — акцептор электронных пар; основанием является частица (молекула или ион), предоставляющая электронные пары для образования химической связи, основание — донор электронных пар.

Итак, взаимодействие между кислотой и основанием заключается в образовании химической донорно-акцепторной связи между реагирующими частицами. Теория Льюиса рассматривает различ-

ные химические процессы как однотипные: реакцию нейтрализации в водных растворах, взаимодействие аминов с галогенидом бора, комплексообразование.

К основаниям Льюиса относят галогенид-ионы, аммиак, алифатические и ароматические амины, кислородсодержащие соединения с общей формулой R_2CO (где R — органический радикал). К кислотам Льюиса относят галогениды бора, алюминия, силиция, олова и других элементов.

Рассмотренные теории диссоциации (ионизации) кислот и оснований не противоречат, а дополняют друг друга и имеют глубокую внутреннюю связь. Так, кислоты по Бренстеду можно рассматривать как частный случай льюисовских кислот, поскольку протон характеризуется большим сродством к электронной паре и может рассматриваться по Льюису как кислота. Протолитическая и электронная теории кислот и оснований являются современными и более общими теориями, которые, в отличие от теории Аррениуса, объясняют кислотные и основные свойства соединений, не содержащих катионы водорода и гидроксид-анионы.

Реакции гидролиза

Гидролиз соли — это взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого происходит образование малодиссоциированных соединений, смещается равновесие диссоциации воды и, как правило, изменяется pH раствора.

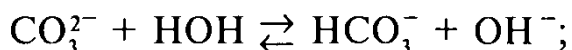
В общем случае гидролиз можно рассматривать как реакцию разложения вещества водой (от лат. *гидро* — вода и *лиз* — распад).

Гидролиз является частным случаем сольволиза — взаимодействия растворённого вещества с растворителем. Гидролизу могут подвергаться химические соединения разных классов: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и др. В неорганической химии чаще всего имеет место гидролиз солей.

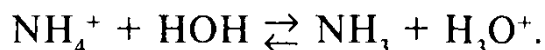
С точки зрения протолитической теории кислот и оснований гидролиз представляет собой частный случай обратимого кислотно-основного равновесия. Механизм гидролиза солей состоит в поляризационном взаимодействии ионов соли с молекулами воды, входящими в состав гидратной оболочки. Чем сильнее это взаимодействие, тем интенсивнее процесс гидролиза.

Гидролитическое взаимодействие с молекулами воды возможно лишь для солей, в состав которых входят *катионы слабых оснований, анионы слабых кислот*. Процесс гидролиза состоит в переходе протонов:

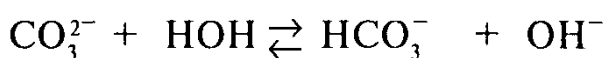
а) от молекулы воды к аниону соли, например



б) от катиона к молекуле воды, например



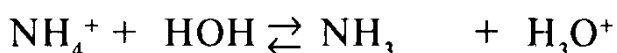
Таким образом, согласно протолитической теории, вода в реакциях гидролиза может быть либо кислотой, либо основанием в зависимости от свойств ионов соли. Соответствующий ион соли является или сопряжённым основанием, или сопряжённой кислотой. Например, при гидролизе Na_2CO_3



Основание₁ Кислота₂ Кислота₁ Основание₂

происходит переход протона от H_2O (кислота₂) к CO_3^{2-} (основание₁).

В случае гидролиза NH_4Cl



Кислота₁ Основание₂ Основание₁ Кислота₂

протон переходит от NH_4^+ (кислота₁) к H_2O (основание₂).

Известно четыре группы солей.

1. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, например, хлорид аммония содержит катион слабого основания и анион сильной кислоты:



2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, например, нитрит натрия содержит катион сильного основания и анион слабой кислоты:



3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, например, ацетат аммония содержит катион слабого основания и анион слабой кислоты:



4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, например, хлорид натрия содержит катион сильного основания и анион сильной кислоты:



Как было показано выше, гидролизовать могут только соли, в состав которых входят катионы слабых оснований, анионы слабых кислот, а именно соли первых трёх групп:

- 1) соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой;
- 2) соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой;
- 3) соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием (NaCl , KNO_3 и др.), гидролизу не подвергаются, поскольку ионы таких солей не образуют с ионами воды малодиссоциированные соединения. В этом случае равновесие диссоциации воды при наличии соли не смещается, и растворы практически нейтральны ($\text{pH} \approx 7$).

Соли многоосновных кислот или многокислотных оснований гидролизуют ступенчато, образуя при этом кислые или основные соли. Например, соли Na_2CO_3 , K_3PO_4 гидролизуют ступенчато, образуя на промежуточных стадиях кислые соли. Соли AlCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CrCl_3 гидролизуют ступенчато с образованием на промежуточных стадиях основных солей.

Количественно гидролиз как кислотно-основное равновесие характеризуется степенью гидролиза α_r и константой гидролиза K_r .

Степень гидролиза соли — это отношение количества гидролизированных молекул к их общему количеству в растворе, или отношение концентрации гидролизованной соли к общей концентрации соли:

$$\alpha_r = \frac{n(\text{гидр.})}{n(\text{общ.})}, \text{ или } \alpha_r = \frac{c(\text{гидр.})}{c(\text{общ.})}.$$

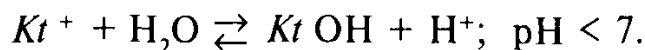
Степень гидролиза выражают в долях единицы или в процентах. В растворах умеренной концентрации при комнатной температуре степень гидролиза большинства солей небольшая. Так, для 0,1-молярного раствора Na_2CO_3 при 298°C $\alpha_r = 2,7\%$, а для 0,1-молярного раствора NaCN $\alpha_r = 1,5\%$.

Степень гидролиза зависит от природы соли, её концентрации и температуры. Согласно закону действия масс, степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора. Так, для раствора Na_2CO_3 с молярной концентрацией 0,001 моль/л степень гидролиза возрастает до 34 %.

Качественное влияние температуры на степень гидролиза можно прогнозировать на основании принципа Ле Шателье. Поскольку реакция нейтрализации экзотермична ($\Delta H^0 = -56,5$ кДж/моль), то противоположный ей процесс гидролиза является эндотермическим. Поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, с повышением температуры степень гидролиза возрастает.

Кроме степени гидролиза количественной характеристикой этого процесса является константа гидролиза. Закон действия масс позволяет рассмотреть в общем виде кислотно-основное равновесие, установившееся в системе при гидролизе солей разных типов.

Соль $KtAn$, образованная сильной кислотой HAn и слабым основанием $KtOH$, например NH_4Cl , NH_4NO_3 (где Kt — катион, An — анион), гидролизует по катиону:



Согласно закону действия масс, константа этого равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+][H_2O]}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ в разбавленных растворах практически постоянна при постоянной температуре. Эту величину перенесём в левую часть:

$$K_p[H_2O] = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]}.$$

Произведение $K_p[H_2O]$ также будет величиной постоянной, которая называется *константой гидролиза* и обозначается K_r . Тогда

$$K_r = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]}.$$

Умножаем числитель и знаменатель правой части уравнения на $[OH^-]$ и получаем выражение

$$K_r = \frac{[KtOH][H^+][OH^-]}{[Kt^+][OH^-]}.$$

В этом уравнении произведение $[H^+][OH^-]$ можно заменить на K_{H_2O} , так как $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$.

Соотношение $\frac{[KtOH]}{[Kt^+][OH^-]}$ можно заменить на $\frac{1}{K_b}$, так как

$$K_b = \frac{[Kt^+][OH^-]}{[KtOH]}, \text{ а } \frac{[KtOH]}{[Kt^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b}.$$

После таких преобразований получим формулу зависимости константы гидролиза от константы диссоциации слабого основания:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_b},$$

где K_{H_2O} — ионное произведение воды, а K_b — константа диссоциации слабого основания $Kt\text{ОН}$.

Аналогично можно вывести формулу для расчета константы гидролиза соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_a},$$

а также для определения константы гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b},$$

где K_a — соответственно константа диссоциации слабой кислоты HA_n , K_b — константа диссоциации слабого основания $Kt\text{ОН}$.

На основании приведенных для константы гидролиза уравнений можно сделать важный вывод:

чем слабее кислота или основание, образующие соль (т. е. чем меньше константа диссоциации), тем больше константа гидролиза соли K_r и тем сильнее гидролизует соль.

Зная величину константы гидролиза, можно вычислить рН растворов гидролизующей соли, если известна ее молярная концентрация.

В случае соли $KtAn$, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, анион гидролизует согласно уравнению



Из уравнения гидролиза следует, что молярные концентрации продуктов гидролиза (HAn и OH^-) одинаковы, т. е. $[HAn] = [OH^-]$. Формула для константы гидролиза имеет вид:

$$K_r = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]}.$$

Заменим в этой формуле произведение $[HAn][OH^-]$ на $[OH^-]^2$, так как $[HAn] = [OH^-]$, а вместо $[An^-]$ подставим $c(\text{соли})$, поскольку $[An^-] = c(\text{соли})$. В результате таких преобразований получим:

$$K_r = \frac{[OH^-]^2}{c(\text{соли})}, \text{ откуда } [OH^-] = \sqrt{K_r c(\text{соли})}.$$

Заменим в этой формуле K_r , поскольку $K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} c(\text{соли})}.$$

После логарифмирования левой и правой частей получим такое уравнение:

$$\lg[OH^-] = \frac{1}{2}(\lg K_{H_2O} - \lg K_a + \lg c(\text{соли})),$$

в котором меняем знаки на противоположные:

$$-\lg[OH^-] = \frac{1}{2}(-\lg K_{H_2O} + \lg K_a - \lg c(\text{соли})),$$

а затем проводим следующие преобразования:

$$-\lg[OH^-] = pOH; \quad -\lg K_{H_2O} = 14; \quad +\lg K_a = -pK_a.$$

В результате получим:

$$pOH = \frac{1}{2}(14 - pK_a - \lg c(\text{соли})) = 7 - \frac{1}{2}(pK_a + \lg c(\text{соли})).$$

Используя формулу $pH = 14 - pOH$, можно получить уравнение для расчета pH раствора соли, гидролизующей по аниону:

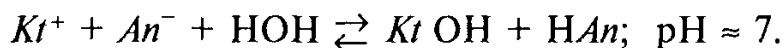
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg c(\text{соли}).$$

Аналогичным образом можно вывести расчётные формулы для определения pH в растворах солей, образованных катионом слабого основания и анионом сильной кислоты:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg c(\text{соли}),$$

где K_b — константа диссоциации слабого основания $KtOH$.

В случае соли $KtAn$, образованной катионом слабого основания $KtOH$ и анионом слабой кислоты HAn , в гидролизе будут принимать участие и катион, и анион:



Формула для вычисления pH раствора соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, имеет вид:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b.$$

Приведенные формулы для расчёта pH растворов солей выведены с некоторыми приближениями и могут быть применимы только к слабогидролизующим солям.

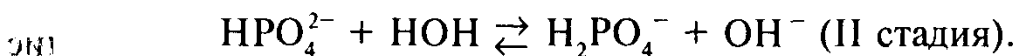
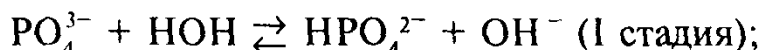
Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, происходит в несколько стадий, причём продуктами гидролиза по аниону являются кислые соли. Например, уравнение реакции гидролиза карбоната натрия Na_2CO_3 (соды) в сокращённом ионном виде записывают так:



Если связывать ионы OH^- , образованные по первой стадии, или повышать температуру, то анионы HCO_3^- могут гидролизовать дальше по второй стадии:



Соли слабых трёхосновных кислот (H_3PO_4 , H_3AsO_4 и др.) гидролизуют практически в две стадии. Например, фосфаты калия или натрия, имеющие большое значение для функционирования ряда биологических систем, гидролизуют согласно ионным уравнениям

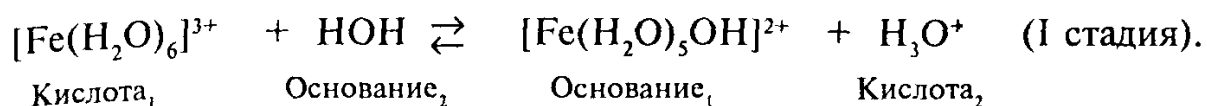


Однако при условии связывания образовавшихся ионов OH^- кислотой или при нагревании раствора процесс гидролиза может пойти глубже, вплоть до образования фосфорной кислоты:

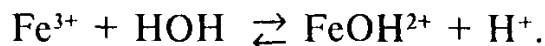


Гидролиз кислых солей угольной и фосфорной кислот имеет большое значение для функционирования ряда биосистем; они являются составными компонентами буферных систем крови.

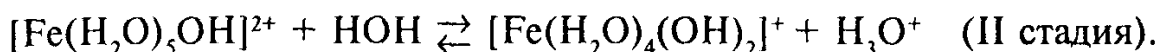
Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями многовалентных металлов, также происходит ступенчато, в несколько стадий. Катионы металлов в водном растворе существуют в гидратированном состоянии (в виде аквакомплексов). Процесс гидролиза по катиону удобнее объяснить, используя протолитическую теорию Бренстеда—Лоури. Аквакомплексы катионов многовалентных металлов выступают донорами протонов; согласно протолитической теории они являются кислотами. Например, аквакомплекс железа(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ может отдавать протоны свободным молекулам воды в растворе. Поэтому гидролиз солей, образованных слабыми основаниями многовалентных металлов, является кислотно-основным процессом, который происходит таким образом:



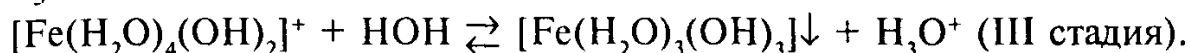
Упрощенное ионное уравнение гидролиза Fe^{3+} можно записать так:



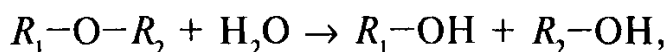
Образовавшиеся ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ также могут отдавать протоны молекулам воды:



По третьей стадии гидролиз практически не происходит, так как образовавшиеся ионы H_3O^+ смещают равновесие в сторону образования исходных веществ. Лишь при условии разбавления раствора, повышения температуры или в результате связывания ионов H_3O^+ может происходить третья стадия:



Гидролиз характерен для многих классов неорганических и органических соединений. Гидролиз органических соединений используют для получения ценных веществ из древесины, жиров и др. Особенно значительную роль играет гидролиз в жизнедеятельности организмов. Прежде всего следует отметить ферментативный гидролиз, благодаря которому в пищеварительном канале три основных компонента пищи — жиры, белки и углеводы — расщепляются водой на более мелкие фрагменты. В общем виде такой гидролиз можно описать схемой:



где R_1 , R_2 — фрагменты органической молекулы, связанные через атом кислорода. Без этого процесса было бы невозможным усвоение пищевых продуктов, поскольку всасываться в кишках способны только молекулы относительно небольших размеров. Например, усвоение поли- и дисахаридов становится возможным только после полного их гидролиза ферментами до моносахаридов. Белки и липиды также гидролизуют с образованием веществ, которые могут усваиваться.

4.9. Буферные растворы

Если в 1 л дистиллированной воды, рН которой при комнатной температуре равен 7, растворить 0,01 моль HCl , то в полученном растворе рН уменьшится от 7 до ~ 2.

Нетрудно рассчитать, что при растворении 0,01 моль NaOH в 1 л воды pH раствора повысится от 7 до ~ 12. Итак, введение в чистую воду даже сравнительно небольших количеств сильной кислоты или щёлочи вызывает довольно значительное изменение pH.

Существенно изменяется pH и в том случае, если к растворам сильных кислот или щёлочей добавлять воду или другие растворы. Так, при добавлении 0,01 моль NaOH к 1 л раствора HCl с pH = 5 происходит резкое изменение pH от 5 до 12.

Совсем иначе будет изменяться pH при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щёлочи к раствору, содержащему смесь слабой кислоты и её соли, например смесь CH_3COOH и CH_3COONa . Если к 1 л раствора, содержащему 0,1 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa , добавить 0,01 моль NaOH, то pH раствора изменится незначительно (повысится от 4,76 до 4,84). Экспериментальные исследования показали, что добавление к такому раствору значительного количества воды практически не изменяет pH. Такие растворы получили название *буферных*.

Буферными называют растворы, обладающие свойством сохранять постоянство pH при разбавлении и противодействовать изменению pH при добавлении умеренных количеств сильной кислоты или щёлочи.

По химическому составу буферные растворы (буферные системы, буферные смеси, буферы) делят на такие группы:

а) кислотные буферные растворы (состоят из слабой кислоты и соли этой слабой кислоты и сильного основания), например ацетатный буферный раствор ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$);

б) основные буферные растворы (состоят из слабого основания и соли этого слабого основания и сильной кислоты), например аммиачный буферный раствор ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$);

в) белковые амфолитные буферные растворы.

Наиболее употребляемые в лабораторной практике буферные смеси приведены в табл. 4.10 (значения pH указаны для случая, когда концентрации обоих компонентов буферной смеси одинаковы).

Таблица 4.10

Наиболее распространенные в лабораторной практике буферные системы

Название буферной смеси	Состав	pH
Формиатная	Муравьиная кислота HCOOH и формиат натрия HCOONa	3,8

Окончание табл. 4.10

Название буферной смеси	Состав	pH
Бензоатная	Бензойная кислота C_6H_5COOH и бензоат натрия C_6H_5COONa	4,2
Ацетатная	Уксусная кислота CH_3COOH и ацетат натрия CH_3COONa	4,8
Фосфатная	Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 и гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	6,6
Аммонийная	Гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ и хлорид аммония NH_4Cl	9,2

Чтобы вывести формулу для расчёта pH кислотного буферного раствора, рассмотрим раствор, содержащий ацетат натрия CH_3COONa и уксусную кислоту CH_3COOH . Соль CH_3COONa , являясь сильным электролитом, в растворе полностью распадается на ионы:



Уксусная кислота (слабый электролит) частично распадается на ионы:



Формула для расчета константы диссоциации уксусной кислоты имеет вид:

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Путём несложных преобразований $K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$ можно получить формулу, выражающую зависимость молярной концентрации ионов H^+ от константы диссоциации слабой кислоты K_d и соотношения молярных концентраций молекул CH_3COOH и ионов CH_3COO^- :

$$[H^+] = K_d \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

Сильный электролит — ацетат натрия — в буферном растворе полностью диссоциирует, создавая высокую молярную концентрацию ионов CH_3COO^- , поэтому равновесная молярная концентрация ионов CH_3COO^- практически равна молярной концентрации ацетата натрия $c(CH_3COONa)$. Вследствие высокой концентрации

ацетат-ионов равновесие диссоциации уксусной кислоты сместится в сторону образования молекул настолько, что практически всё количество уксусной кислоты будет находиться в растворе в недиссоциированном состоянии.

Итак, в растворе, содержащем смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, равновесная молярная концентрация уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ равна общей концентрации уксусной кислоты $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, а равновесная молярная концентрация ацетат-ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ — молярной концентрации ацетата натрия $c(\text{CH}_3\text{COONa})$. После соответствующей замены $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ на $c(\text{CH}_3\text{COONa})$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ на $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ можно получить уравнение

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Прологарифмировав это уравнение, получим:

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K_d + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

После несложных преобразований получаем уравнение Гендерсона—Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})},$$

где $\text{p}K_d$ — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабой кислоты: $\text{p}K_d = -\lg K_d$. В общем виде уравнение *Гендерсона—Гассельбаха для кислотного буферного раствора* имеет вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{кислоты})}.$$

Следует подчеркнуть, что это уравнение является приближённым и его нельзя применять в следующих случаях:

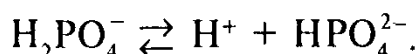
- если концентрации кислоты и соли отличаются больше, чем в 100 раз;
- если кислота слишком сильная ($\text{p}K < 3$), поскольку в этом случае нельзя пренебрегать её диссоциацией;
- если кислота слишком слабая ($\text{p}K > 11$), так как в этом случае нельзя пренебрегать гидролизом соли.

Из уравнения Гендерсона—Гассельбаха следует, что для кислотного буферного раствора величина pH зависит от $\text{p}K_d$, а также от соотношения молярных концентраций соли и кислоты. Для каждой слабой кислоты $\text{p}K_d$ имеет определённое постоянное значение. В буферных растворах, применяемых в лабораторной практике и клини-

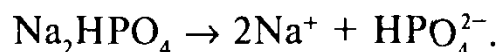
ческих исследованиях, концентрации $c(\text{соли})$ и $c(\text{кислоты})$ должны различаться между собой не более чем в 10 раз, а соотношение молярных концентраций соли и кислоты должно находиться в интервале от 0,1 до 10. Десятичные логарифмы этих соотношений составляют от -1 до $+1$. Поэтому диапазон pH для реального кислотного буфера лежит в пределах $pK_d \pm 1$. Например, для ацетатного буфера практически возможный интервал pH составляет $4,76 \pm 1$.

Итак, при выборе буферной системы с нужным значением pH основную роль играет pK_d слабого электролита.

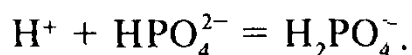
Свойства кислотных буферных растворов проявляют также смеси двух солей многоосновных кислот. Например, фосфатный буферный раствор состоит из двух солей: дигидрофосфата натрия (калия) Na_2HPO_4 и гидрофосфата натрия (калия) NaH_2PO_4 . Роль слабой кислоты в этих буферных растворах выполняет кислотный остаток кислой соли, содержащей в своём составе больше катионов H^+ (для фосфатного буфера это дигидрофосфат-ион $H_2PO_4^-$). Такой кислотный остаток кислой соли в буферном растворе диссоциирует подобно слабой кислоте:



В фосфатном буфере содержатся следующие ионы:

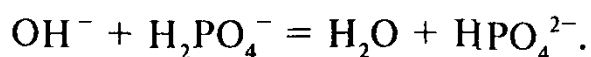


Если к фосфатному буферу добавить небольшое количество сильной кислоты, например HCl , то ионы H^+ сильной кислоты будут взаимодействовать с гидрофосфат-ионами, превращаясь в малодиссоциированные ионы $H_2PO_4^-$ согласно уравнению



При этом вместо ионов H^+ образуется эквивалентное количество ионов $H_2PO_4^-$. Ионы $H_2PO_4^-$ можно рассматривать как слабую кислоту, диссоциация которой почти полностью подавлена при наличии большого количества гидрофосфат-ионов. Поэтому pH фосфатного буфера при добавлении небольшого количества сильной кислоты почти не изменяется.

Если к фосфатному буферу добавить небольшое количество щёлочи, то гидроксид-ионы будут реагировать с дигидрофосфат-ионами:



При этом гидроксид-ионы связываются в малодиссоциированную воду, а гидрофосфат-ионы очень слабо влияют на изменение рН буферного раствора.

Уравнение Гендерсона—Гассельбаха для фосфатного буферного раствора имеет такой вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}.$$

При разбавлении фосфатного буфера $\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ не изменяется. Концентрации компонентов буферного раствора при разбавлении уменьшаются в одинаковое число раз, а соотношение концентраций этих компонентов остаётся неизменным. Поэтому при разбавлении фосфатного буферного раствора рН не изменяется.

Для основных буферных растворов уравнение Гендерсона—Гассельбаха можно довольно легко вывести, используя формулу константы диссоциации слабого основания и формулу $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Уравнение Гендерсона—Гассельбаха для основных буферных растворов имеет вид:

$$\text{pH} = 14 - \left(\text{p}K_{\text{д}} + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{кислоты})} \right),$$

где $\text{p}K_{\text{д}}$ — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабого основания ($\text{p}K = -\lg K_{\text{д}}$).

В качестве примера вычислим рН буферного раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa , а также определим:

а) изменяется ли рН этого буферного раствора при разбавлении водой в 100 раз;

б) как изменится рН при добавлении к 1 л такого буферного раствора 0,01 моль HCl ;

в) как изменится рН при добавлении к 1 л такого буферного раствора 0,01 моль NaOH .

Из справочника берём значение $\text{p}K$ для уксусной кислоты: $\text{p}K = 4,76$. В уравнение Гендерсона—Гассельбаха для кислотного буферного раствора

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{кислоты})}$$

подставляем числовые значения $\text{p}K = 4,76$, $c(\text{соли}) = 0,1$ моль/л, $c(\text{кислоты}) = 0,1$ моль/л:

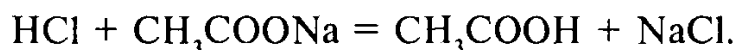
$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

При разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация каждого из компонентов уменьшится в 100 раз и будет равна 0,001 моль/л, но соотношение концентраций $\frac{0,001}{0,001} = 1$ не изменится:

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76.$$

Эти расчеты подтверждают сказанное выше о способности буферных смесей поддерживать практически постоянное значение pH при разбавлении раствора. В действительности значение pH немного изменяется, поскольку при разбавлении уменьшаются ионная сила раствора и активность ионов.

Вычислим, как изменится pH при добавлении 0,01 моль HCl к 1 л ацетатного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль уксусной кислоты и ацетата натрия. В этом случае HCl будет реагировать с ацетатом натрия:



При этом 0,01 моль CH_3COONa превратится в 0,01 моль CH_3COOH . После взаимодействия количество CH_3COONa уменьшится и будет составлять 0,1 моль – 0,01 моль = 0,09 моль, а количество CH_3COOH увеличится до 0,11 моль. Рассчитаем pH такого раствора:

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,67.$$

Этот расчёт показывает, что при добавлении 0,01 моль HCl к 1 л буферного раствора pH изменится от 4,76 до 4,67. Напомним, что при добавлении 0,01 моль HCl к 1 л чистой воды pH изменится от ~7 до ~2.

При добавлении 0,01 моль NaOH к 1 л ацетатного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль уксусной кислоты и ацетата натрия, NaOH будет реагировать с CH_3COOH :



В этом случае количество CH_3COOH уменьшится до 0,09 моль, а количество CH_3COONa увеличится до 0,11 моль. Тогда

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,84.$$

Приведенные расчеты подтверждают способность кислотных буферных смесей противодействовать изменению pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей.

В качестве примера основного буферного раствора рассчитаем pH аммонийного буферного раствора, в 1 л которого содержится

0,1 моль $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH) и 0,1 моль NH_4Cl , а также после разбавления водой в 10 раз. Для расчётов берём уравнение Гендерсона—Гассельбаха для основных буферных растворов:

$$\text{pH} = 14 - \left(\text{p}K_{\text{д}} + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{основания})} \right).$$

Для слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH) $\text{p}K_{\text{д}} = 4,75$. Подставляем в уравнение Гендерсона—Гассельбаха известные числовые значения:

$$\text{pH} = 14 - \left(4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} \right) = 9,25.$$

После разбавления водой в 10 раз концентрации соли и основания уменьшаются одинаково (в 10 раз) и будут составлять по 0,01 моль/л. Однако соотношение концентраций при этом не изменится. Тогда

$$\text{pH} = 14 - \left(4,75 + \lg \frac{0,01}{0,01} \right) = 9,25.$$

Расчёт показал, что при разбавлении основного буферного раствора величина pH не изменяется.

Вычислим, как изменится pH аммонийного буферного раствора, если к 1 л буферного раствора, содержащего 0,1 моль $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH) и 0,1 моль NH_4Cl , добавить:

а) 0,01 моль HCl ;

б) 0,01 моль NaOH .

При добавлении 0,01 моль HCl происходит взаимодействие HCl с аммиаком:



В результате такого взаимодействия количество NH_3 уменьшается до 0,09 моль, а количество соли NH_4Cl возрастает до 0,11 моль. Тогда

$$\text{pH} = 14 - \left(4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} \right) = 9,15.$$

Добавление 0,01 моль NaOH к 1 л аммонийного буферного раствора приведёт к таким изменениям: 0,01 моль NaOH прореагирует с 0,01 моль NH_4Cl :



Количество NH_3 при этом увеличится до 0,11 моль, а количество NH_4Cl уменьшится до 0,09 моль. Подставим эти данные в формулу для расчёта pH:

$$\text{pH} = 14 - \left(4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} \right) = 9,33.$$

Приведенные расчеты подтверждают способность основных буферных смесей противодействовать изменению pH при добавлении к ним небольших количеств кислот или оснований.

Способность буферных смесей поддерживать практически неизменное значение pH базируется на том, что отдельные их компоненты связывают ионы H^+ кислот или ионы OH^- оснований, которые вводят в раствор. Эта способность не безгранична. Добавление значительного количества сильной кислоты или основания приведёт к полному израсходованию одного из компонентов буферной смеси. Образовавшийся раствор не будет буферным и не сможет поддерживать постоянство pH.

Количественной мерой способности буферных систем поддерживать pH неизменным является *буферная ёмкость*.

Буферной ёмкостью (В) называют количество молей эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить значение его pH на единицу.

Буферную ёмкость выражают в ммоль/л и вычисляют по формулам

$$B_{\text{к}} = \frac{c(\frac{1}{2} \text{к - ты}) V(\text{к - ты})}{V(\text{буф. р - ра}) \Delta \text{pH}};$$

$$B_{\text{осн}} = \frac{c(\frac{1}{2} \text{осн - я}) V(\text{осн - я})}{V(\text{буф. р - ра}) \Delta \text{pH}},$$

где $B_{\text{к}}$ — буферная ёмкость по кислоте; $B_{\text{осн}}$ — буферная ёмкость по основанию; ΔpH — изменение pH буферной системы при добавлении кислоты (основания); $V(\text{буф. р-ра})$ — объём буферного раствора.

Наибольшая величина буферной ёмкости достигается, если компоненты буферной смеси имеют одинаковые концентрации, тогда $\text{pH} = \text{pK}$. Поэтому применение любой буферной смеси ограничивается определённой областью pH (областью буферирования), а именно:

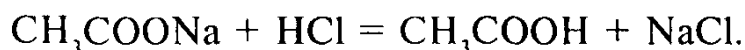
$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1.$$

Итак, при использовании кислотных буферных растворов для обеспечения наибольшей буферной ёмкости необходимо выбирать такие кислоты, для которых значения pK наиболее близки к заданному значению pH. При работе с основными буферными раствора-

ми следует выбирать такие основания, для которых значение pK наиболее близко к нужному значению ($14 - pH$).

Известны и универсальные буферные системы, обеспечивающие высокую буферную ёмкость в широком интервале pH . Они представляют собой смеси нескольких слабых кислот и их солей. Например, смесь фосфорной, уксусной и борной кислот, к которой можно добавить разное количество щелочи, обеспечивает высокую буферную ёмкость в интервале от 2 до 10 единиц pH .

Буферная ёмкость зависит не только от соотношения концентраций компонентов буферного раствора, но и от общей их концентрации в буферной смеси. Например, есть два буферных раствора, один из которых содержит по 100 ммоль, а второй — по 10 ммоль уксусной кислоты и ацетата натрия. Сравним, как изменяются их pH при добавлении к 1 л каждого из растворов 5 ммоль HCl . Кислота, добавляемая к буферному раствору, вступает в реакцию с ацетатом натрия:



Количество CH_3COONa уменьшится на 5 ммоль и будет составлять для первого буферного раствора $100 \text{ ммоль} - 5 \text{ ммоль} = 95 \text{ ммоль}$, для второго — $10 \text{ ммоль} - 5 \text{ ммоль} = 5 \text{ ммоль}$. Количество CH_3COOH увеличится на 5 ммоль и будет составлять для первого буферного раствора 105 ммоль, для второго — 15 ммоль. Для уксусной кислоты $pK = 4,76$. Рассчитаем pH для первого из буферных растворов:

$$pH = 4,76 + \lg \frac{95}{105} = 4,72.$$

Для второго буферного раствора

$$pH = 4,76 + \lg \frac{5}{15} = 4,28.$$

Отсюда следует, что первый буферный раствор изменяет pH лишь на 0,04 единицы, имеет бо́льшую буферную ёмкость. Повысить буферную ёмкость можно путём увеличения концентрации обоих компонентов.

Из приведенных сведений о буферных растворах можно сделать следующие важные выводы:

1. Любая буферная смесь практически сохраняет постоянство pH только при условии добавления небольшого определённого количества кислоты или щёлочи, т. е. характеризуется определённой *буферной ёмкостью*.

2. Максимальную буферную ёмкость имеют буферные растворы, содержащие равные концентрации слабой кислоты и соли или слабого основания и соли.

3. Чем выше концентрация компонентов буферной смеси, тем больше буферная ёмкость раствора.

4. По мере добавления к буферному раствору кислоты или щёлочи устойчивость раствора к изменению рН постепенно уменьшается.

5. Чтобы буферная ёмкость имела достаточное для практического применения значение, концентрация одного из компонентов не должна превышать концентрацию второго компонента более чем в 10 раз.

Солевые и органические компоненты биологических жидкостей способны поглощать ионы H^+ или ионы OH^- для стабилизации рН. Однако если добавлять кислоту или щёлочь *in vitro* в сосуд, где находится донорская кровь, то её способность поддерживать рН в допустимом диапазоне очень быстро исчерпывается. *In vivo* (в живом организме) восстановление буферной системы крови обеспечивается почками и лёгкими.

Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение. Такое постоянство обусловлено тем, что:

1) ионы водорода осуществляют каталитическое действие во многих биохимических преобразованиях;

2) ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в определённом интервале значений рН;

3) даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях.

Регуляторами, непосредственно обеспечивающими быструю неполную компенсацию смещений рН крови, являются буферные системы жидких сред организма, а именно крови и других биологических жидкостей. Деятельность легких, почек, печени и кожи компенсирует смещение рН более медленно, но зато полностью, а буферные системы реагируют на изменение рН практически мгновенно.

В медицинской практике часто возникает необходимость в приготовлении буферных растворов с необходимым постоянным значением рН, например, для введения этих растворов в организм, для моделирования в лабораторных условиях биологических процессов, в некоторых клинических анализах и т. д.

Из буферных систем организма наибольшую ёмкость имеют буферные системы крови. И в плазме, и в эритроцитах находятся гидрокарбонатный и фосфатный буферы. Только в плазме локали-

зуется буферная система белков (альбуминов, глобулинов и др.). Гемоглобиновая буферная система и буферные пары органических фосфатов находятся в эритроцитах.

Из кишок и тканей в кровь постоянно поступают различные кислоты (угольная, молочная, масляная и др.) и в меньшем количестве — основания (аммиак, креатин). В организме человека в спокойном состоянии ежедневно образуется значительное количество кислых продуктов. Благодаря наличию в крови вышеперечисленных буферных систем рН крови остаётся постоянным ($\text{pH} = 7,4 \pm 0,04$).

Гидрокарбонатная (бикарбонатная) буферная система

Величина рН крови также зависит от соотношения концентраций свободной растворённой в крови угольной кислоты H_2CO_3 и гидрокарбоната натрия:

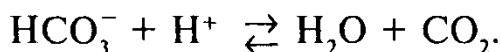
$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

В условиях плазмы крови (при 37°C) $\text{p}K_1 = 6,1$. По уравнению Гендерсона—Гассельбаха нетрудно рассчитать соотношение концентраций ионов HCO_3^- и угольной кислоты в крови при $\text{pH} = 7,4$:

$$7,4 = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]};$$

$$\lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7,4 - 6,1 = 1,3; \quad \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 19,95.$$

Таким образом, в плазме крови концентрация гидрокарбонат-ионов почти в 20 раз больше концентрации свободной угольной кислоты. Избыток ионов HCO_3^- обеспечивает так называемый щелочной резерв крови. При поступлении в кровь кислот ионы HCO_3^- реагируют с ионами H^+ :



Излишек CO_2 выводится из крови через лёгкие. Таким образом, соотношение $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ и значение рН крови не изменяются.

Гидрокарбонатная буферная система взаимосвязана с буферными системами и внеклеточных, и внутриклеточных жидкостей. Нарушения в любой буферной системе оказывают влияние на концентрации компонентов гидрокарбонатной буферной системы.

Фосфатная буферная система

Величина $pK_2(H_2PO_4^-)$ в условиях плазмы крови (при 37 °C) равна 6,8, поэтому уравнение Гендерсона—Гассельбаха принимает вид:

$$pH = 6,8 + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}.$$

По этому уравнению можно рассчитать соотношение концентраций $\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ в плазме крови (при $pH = 7,4$):

$$\lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,4 - 6,8 = 0,6; \quad \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 3,98.$$

Итак, в плазме крови (при $pH = 7,4$) молярная концентрация ионов HPO_4^{2-} почти в 4 раза больше, чем молярная концентрация ионов $H_2PO_4^-$. Такое соотношение не изменяется, поскольку избыточное количество любого из компонентов выделяется из организма с мочой. Фосфатная буферная система крови имеет меньшую буферную ёмкость, чем гидрокарбонатная, по причине небольшой концентрации фосфатов в крови.

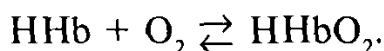
Белковые буферные системы

Важную роль в обеспечении буферной ёмкости крови играют белковые буферные системы. Это — гемоглобиновая буферная система (гемоглобиновый буфер) и оксигемоглобиновый буфер. В меньшей мере буферную ёмкость крови обеспечивают белки плазмы.

Способность белковых буферных систем противодействовать изменению pH основана на амфотерных свойствах белков и обратимости процесса окисления гемоглобина. Молекулы белков состоят из остатков аминокислот, содержащих карбоксильные группы ($-COOH$) и аминогруппы ($-NH_2$). Карбоксильные группы обладают слабыми кислотными свойствами, а группы $-NH_2$ проявляют слабоосновные свойства. Поэтому белки противодействуют как снижению, так и повышению значения pH среды.

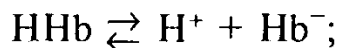
Гемоглобиновая буферная система является основной буферной системой эритроцитов и имеет большую буферную ёмкость.

Гемоглобиновый буфер состоит из двух форм гемоглобина — восстановленного гемоглобина (Hb) и окисленного оксигемоглобина (HbO_2). Гемоглобин Hb , присоединяя кислород, превращается в оксигемоглобин HbO_2 :

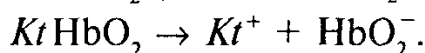


Гемоглобин и оксигемоглобин взаимосвязаны и существуют как единая система. Условно гемоглобиновый буфер разделяют на две буферные системы:

а) буферная система, образованная гемоглобином:



б) буферная система, образованная оксигемоглобином:



Уравнения Гендерсона—Гассельбаха для этих двух систем можно записать в виде

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HHb}} + \lg \frac{[\text{Hb}^-]}{[\text{HHb}]} = 8,2 + \lg \frac{[\text{Hb}^-]}{[\text{HHb}]};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HHbO}_2} + \lg \frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{HHbO}_2]} = 6,95 + \lg \frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{HHbO}_2]}.$$

Гемоглобин — более слабая кислота ($\text{p}K_{\text{HHb}} = 8,2$, $K_{\text{HHb}} = 6,3 \cdot 10^{-9}$) по сравнению с оксигемоглобином ($\text{p}K_{\text{HHbO}_2} = 6,95$, $K_{\text{HHbO}_2} = 1,12 \cdot 10^{-7}$). Поэтому ионы Hb^- , являющиеся анионами более слабой кислоты, способны активнее связывать ионы H^+ , чем ионы HbO_2^- .

Следует помнить, что в ответ на любое изменение pH реагируют сразу все буферные системы. В процессе жизнедеятельности организма компоненты буферных систем расходуются. Поэтому необходимо возобновлять количества компонентов буферных систем. Такое возобновление состава буферных систем происходит при участии лёгких, почек и других органов и тканей.

В лёгких образование оксигемоглобина приводит к выделению из гемоглобина ионов H^+ . Эти ионы взаимодействуют с гидрокарбонат-ионами, образуя угольную кислоту H_2CO_3 , которая в лёгких расщепляется на CO_2 и H_2O :



Удаление CO_2 с выдыхаемым воздухом смещает равновесие реакции в сторону дальнейшего распада угольной кислоты, в результате чего снижается концентрация гидрокарбонат-ионов. Это уменьшение компенсируется почками, работа которых состоит в удале-

нии из организма ионов H^+ и насыщении плазмы крови гидрокарбонат-ионами.

Нарушение баланса между образованием и (или) удалением ионов H^+ , когда буферные системы не справляются с нагрузкой, может привести к снижению или повышению рН. При снижении рН патологическое состояние называется *ацидозом*, при повышении рН — *алкалозом*. Для коррекции кислотно-основного равновесия при ацидозах больному внутривенно вводят раствор гидрокарбоната натрия. Коррекция кислотно-основного равновесия при алкалозах более сложная. Одним из временных средств коррекции алкалозов является внутривенное введение раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей, составляющей 0,5 %.

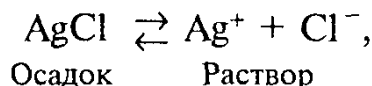
Итак, кислотно-основное состояние крови — неотъемлемая составляющая гомеостаза внутренней среды организма, обеспечивающего оптимальные условия для нормального протекания обменных процессов.

4.10. Реакции осаждения и растворения

Вода является настолько эффективным растворителем, что практически все вещества способны растворяться в ней. Предположим, что какая-либо малорастворимая соль, например $AgCl$, находится в контакте с водой. Ионы Ag^+ и Cl^- , из которых состоят кристаллы этой соли, притягиваются полярными молекулами воды, отрываются от поверхности кристаллов, гидратируются и переходят в раствор. Одновременно с процессом растворения происходит и противоположный процесс — осаждение гидратированных ионов Ag^+ и Cl^- из раствора на поверхность кристаллов $AgCl$. При этом гидратированные ионы в своём хаотическом движении контактируют с кристаллами $AgCl$ и притягиваются к противоположно заряженным ионам кристаллической решётки. В некоторых случаях ионы дегидратируются и снова осаждаются на поверхности кристаллов. Протекание таких противоположных процессов приводит к состоянию динамического равновесия, при котором за единицу времени с единицы поверхности твёрдой фазы в раствор поступает столько ионов Ag^+ и Cl^- , сколько их осаждается из раствора. При достижении равновесия дальнейшее накопление ионов Ag^+ и Cl^- в растворе, равно как и уменьшение количества твёрдой фазы, прекращается и образуется насыщенный раствор. Итак,

насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твёрдой фазой.

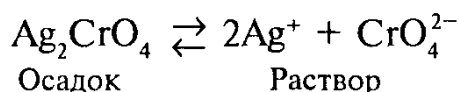
Константа такого равновесия, согласно закону действия масс, равна произведению концентраций ионов в насыщенном растворе. Эта величина, постоянная при данной температуре, называется *произведением растворимости* и обозначается **ПР**. Так, для насыщенного раствора AgCl , находящегося в равновесии с осадком:



выражение для произведения растворимости имеет вид

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

а для насыщенного раствора Ag_2CrO_4



$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

Для нахождения произведения растворимости малорастворимого электролита тем или другим способом определяют его растворимость при данной температуре. Зная растворимость, легко вычислить значение произведения растворимости.

Иллюстрацией этого являются следующие примеры.

Пример 1. Вычислить $\text{ПР}(\text{AgCl})$, если известно, что насыщенный раствор AgCl при 25°C содержит $1,86 \cdot 10^{-3}$ г соли в 1 л.

Решение. Вычисляем молярную концентрацию AgCl в насыщенном растворе; молярная масса AgCl равна 143,3 г/моль:

$$c(\text{AgCl}) = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{143,3 \text{ г/моль}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Из каждого моля AgCl при растворении образуется 1 моль ионов Ag^+ и 1 моль ионов Cl^- . Следовательно, в насыщенном растворе молярные концентрации ионов Ag^+ и ионов Cl^- будут такими же, как и молярная концентрация AgCl :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = c(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

В формулу $\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ подставляем числовые значения для $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$:

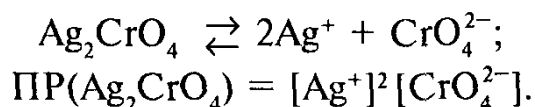
$$\begin{aligned} \text{ПР}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \\ &= 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{л}^2. \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислить произведение растворимости $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, если в 1 л насыщенного при 25°C раствора содержится $2,2 \cdot 10^{-2}$ г этой соли.

Решение. Сначала рассчитываем молярную концентрацию Ag_2CrO_4 в насыщенном растворе; молярная масса Ag_2CrO_4 равна 331,8 г/моль:

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{2,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}}{331,8 \text{ г/моль}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Запишем уравнение диссоциации соли Ag_2CrO_4 и формулу для произведения растворимости:



Уравнение диссоциации показывает, что из каждого моля Ag_2CrO_4 при растворении образуется 1 моль ионов CrO_4^{2-} и 2 моль ионов Ag^+ , поэтому:

$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &= c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \\ [\text{Ag}^+] &= 2c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

В формулу для произведения растворимости соли Ag_2CrO_4

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

подставляем числовые значения молярных концентраций ионов:

$$\begin{aligned} \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= (1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})^2 (6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}) = \\ &= 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^3/\text{л}^3. \end{aligned}$$

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что растворимость AgCl ($1,3 \cdot 10^{-5}$ г/л) меньше, чем растворимость Ag_2CrO_4 ($6,5 \cdot 10^{-5}$ г/л), а произведение растворимости AgCl ($1,78 \cdot 10^{-10}$) больше, чем произведение растворимости Ag_2CrO_4 ($1,1 \cdot 10^{-12}$). Это объясняется тем, что при вычислении $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ в формулу подставляют квадрат концентрации ионов Ag^+ ($1,3 \cdot 10^{-4}$). Следовательно, сравнивать растворимости разных соединений по величинам их произведений растворимости можно только в том случае, если при диссоциации молекулы вещества образуется одинаковое число ионов.

Достаточно просто решается и обратная задача нахождения растворимости электролита, если известна величина произведения растворимости.

Обозначим формулу малорастворимого электролита как $K_m A_n$. Тогда уравнение диссоциации такого электролита можно представить в виде:



Произведение растворимости равно

$$\text{ПР}(K_m A_n) = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n.$$

Если обозначить молярную концентрацию малорастворимого электролита в его насыщенном растворе через $c(K_m A_n)$, то равновесную молярную концентрацию катионов K^{n+} можно найти по выражению

$$[K^{n+}] = mc(K_m A_n),$$

а равновесную молярную концентрацию анионов A^{m-} — по формуле

$$[A^{m-}] = nc(K_m A_n).$$

Если в формулу для произведения растворимости подставить эти равновесные молярные концентрации ионов, получим:

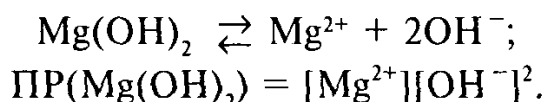
$$\begin{aligned} \text{ПР}(K_m A_n) &= [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n = \{mc(K_m A_n)\}^m \{nc(K_m A_n)\}^n = \\ &= m^m n^n \{c(K_m A_n)\}^{m+n}. \end{aligned}$$

Отсюда $c(K_m A_n)$, или растворимость, равна:

$$c(K_m A_n) = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}}.$$

Пример 3. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 25°C , если произведение растворимости $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$ моль³/л³.

Решение. Запишем уравнение диссоциации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также формулу для произведения растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Обозначим молярную концентрацию $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в насыщенном растворе через x моль/л. Эти x моль/л $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в растворе создадут такие концентрации ионов: $[\text{Mg}^{2+}] = x$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 2x$ моль/л. Тогда

$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

Из полученного уравнения $4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}$ находим x :

$$x = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Для того чтобы перейти к массовой концентрации, выраженной в граммах на литр (г/л), найденное значение молярной концентрации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которое составляет $5,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л, умножим на молярную массу $\text{Mg}(\text{OH})_2$, равную 58,31 г/моль:

$$c(\text{Mg}(\text{OH})_2) = c(\text{Mg}(\text{OH})_2) M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \\ = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 58,31 \text{ г/моль} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} = 0,031 \text{ г/л}.$$

Условия образования и растворения осадков

Как известно, произведение растворимости при постоянной температуре является величиной постоянной. Согласно правилу произведения растворимости, в тот момент, когда произведение концентраций ионов (ионное произведение) малорастворимого электролита достигает значения его произведения растворимости при данной температуре, раствор становится насыщенным относительно этого электролита.

Если же произведение молярных концентраций ионов в растворе больше, чем произведение растворимости, то такой раствор является *пересыщенным*. Из пересыщенного раствора рано или поздно выделится часть растворённого вещества в виде твёрдой фазы (осадка). Таким образом, обозначив произведение молярных концентраций ионов в растворе через ПК, условие возможности образования осадка можно записать в виде неравенства

$$\text{ПК} > \text{ПР}.$$

Если ионное произведение меньше произведения растворимости ($\text{ПК} < \text{ПР}$), то раствор ненасыщенный и осадок не образуется.

Действительно, повышение концентрации ионов электролита вызовет увеличение скорости осаждения ионов на поверхности твёрдой фазы. Когда произведение молярных концентраций ионов в растворе становится равным произведению растворимости, скорости процессов растворения и осаждения станут одинаковыми. Если же произведение молярных концентраций ионов в растворе увеличить настолько, что оно будет превышать произведение растворимости, то скорость осаждения будет больше, чем скорость растворения, и из раствора выделится осадок.

Например, для AgCl имеют место следующие соотношения ПК и ПР:

- а) в ненасыщенном растворе: $c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-) < \text{ПР}(\text{AgCl})$;
- б) в насыщенном растворе: $c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-) = \text{ПР}(\text{AgCl})$;
- в) в пересыщенном растворе: $c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-) > \text{ПР}(\text{AgCl})$.

Ненасыщенный раствор любого электролита можно превратить в насыщенный и даже пересыщенный, выпаривая растворитель или прибавляя к нему электролит с одноимёнными ионами.

Например, к ненасыщенному раствору AgCl добавляют раствор соли KCl . Действительно, если к ненасыщенному раствору AgCl добавлять понемногу KCl , то произведение молярных концентраций ионов Ag^+ и Cl^- постепенно достигнет $\text{ПР}(\text{AgCl})$, т. е. $1,78 \cdot 10^{-10}$ моль²/л² при 25 °С, и в конце концов превысит его. Раствор из ненасыщенного превратится в насыщенный, а потом и в пересыщенный.

Из сказанного следует, что *растворимость малорастворимых электролитов снижается при добавлении электролитов с одноимёнными ионами*.

На растворимость малорастворимых электролитов влияют не только соли с одноимёнными ионами, но и соли, не имеющие таких ионов. При этом растворимость обычно повышается. Описанное явление называется *солевым эффектом*. Например, растворимость PbSO_4 при наличии KNO_3 , NaNO_3 или других солей повышается тем сильнее, чем больше концентрация соответствующей соли.

Поскольку в случае добавления KNO_3 или NaNO_3 в насыщенный раствор не вводятся ионы, способные соединяться с ионами Pb^{2+} или SO_4^{2-} , повышение растворимости PbSO_4 нельзя объяснить по правилам произведения растворимости. Явление возрастания растворимости малорастворимых соединений при наличии посторонних электролитов объясняется увеличением ионной силы раствора. При повышении ионной силы уменьшается коэффициент активности, а также активность (активная концентрация) ионов малорастворимого электролита. Поэтому для поддержания постоянства произведения активных концентраций ионов происходит повышение растворимости малорастворимого электролита.

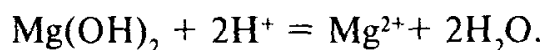
Причину повышения растворимости PbSO_4 можно объяснить тем, что при добавлении KNO_3 или NaNO_3 возрастают силы электростатического взаимодействия между ионами, ограничивающие движение ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} . Поэтому ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-} реже сталкиваются с поверхностью кристаллов PbSO_4 . В результате этого скорость процесса их осаждения уменьшается, в то время как скорость процесса перехода ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} в раствор остаётся прежней. Это приводит к возрастанию в растворе концентрации ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} . Со временем равновесие устанавливается при новой, более высокой концентрации ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} в растворе.

Поскольку коэффициенты активности ионов уменьшаются и при введении в раствор электролитов с одноимёнными ионами, солевой эффект проявляется и в этом случае. Однако солевой эффект увеличения растворимости перекрывается более интенсивным эффектом

уменьшения растворимости малорастворимой соли под влиянием одноимённых ионов. Поэтому при качественном рассмотрении влияния на растворимость одноимённых ионов солевой эффект можно не принимать во внимание.

Произведение растворимости используется не только для решения различных вопросов, связанных с осаждением ионов в виде малорастворимых соединений, но и для решения противоположной задачи: поиска условий, необходимых для перевода малорастворимых осадков в раствор.

Предположим, нужно растворить осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Раствор, находящийся в контакте с осадком, является насыщенным относительно $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Это означает, что произведение равновесных молярных концентраций ионов $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ равно $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, т. е. $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6 \cdot 10^{-10}$ моль³/л³ (при 25 °С). Если к этому раствору постепенно добавлять небольшое количество любой кислоты, то ионы водорода кислоты связывают имеющиеся в растворе гидроксид-ионы в молекулы H_2O , и в результате произведение молярных концентраций ионов в растворе $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ меньше, чем $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$. Раствор становится ненасыщенным по отношению к гидроксиду магния. Осадок растворяется, т. е. в раствор поступают ионы Mg^{2+} , а ионы OH^- взаимодействуют с ионами H^+ кислоты, образуя молекулы воды. Растворение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ продолжается до тех пор, пока произведение равновесных молярных концентраций ионов снова не достигнет величины $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, что соответствует установлению нового равновесия. Однако если продолжать добавление кислоты, то равновесие будет все время смещаться, и все новые количества осадка будут переходить в раствор. В конце концов весь осадок растворится. Реакция, происходящая при действии кислоты на $\text{Mg}(\text{OH})_2$, может быть представлена следующим ионным уравнением:



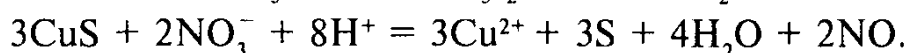
Итак, для того чтобы растворить осадок, необходимо связывать один из входящих в состав осадка ионов, действуя таким реагентом, который образует с этим ионом малодиссоциированное соединение или газообразное вещество.

Связывание ионов может происходить в результате образования довольно прочных комплексных ионов. В этом случае также может растворяться осадок. Например, AgCl не растворяется в кислотах, но очень легко растворяется в водном растворе аммиака, так как ионы Ag^+ с молекулами NH_3 образуют комплексные ионы

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Снижение концентрации свободных ионов Ag^+ вызовет смещение равновесия в сторону растворения осадка:

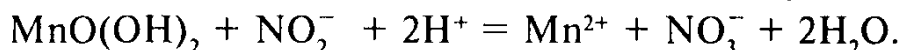
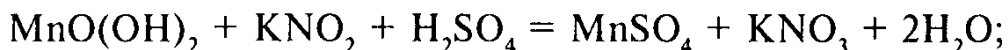


Растворение осадков может происходить также в результате окислительно-восстановительных процессов. Так, нерастворимые в HCl и H_2SO_4 сульфиды CoS , NiS , CuS , Bi_2S_3 и другие легко растворяются при нагревании в концентрированной HNO_3 :



Азотная кислота окисляет в растворе ионы S^{2-} , находящиеся в равновесии с осадком CuS . Вследствие этого концентрация ионов S^{2-} в растворе уменьшается, равновесие смещается в сторону растворения осадка CuS .

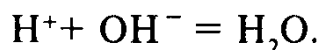
Иногда для растворения осадка необходимо восстановить элемент, входящий в его состав. Например, осадок соединения марганца (марганца)(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ не растворяется в H_2SO_4 . Если же добавить к осадку $\text{MnO}(\text{OH})_2$ раствор H_2SO_4 , а также KNO_2 или NaNO_2 , то $\text{Mn}(\text{IV})$ будет восстанавливаться до $\text{Mn}(\text{II})$. При этом образуется легкорастворимая соль MnSO_4 :



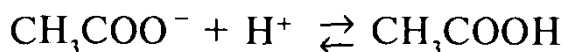
Направление реакций обмена

Одним из важнейших факторов, определяющих направление реакций обмена, является растворимость образующегося вещества. Действительно, если произведение растворимости любого из образующихся веществ достаточно мало, то реакция пойдет в сторону образования осадка. Если в растворе может образоваться не одно, а несколько разных малорастворимых веществ, то, как правило, в первую очередь осаждается наименее растворимое из них, а потом выпадают в осадок остальные вещества в порядке возрастания их растворимости.

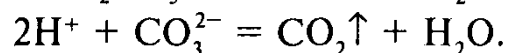
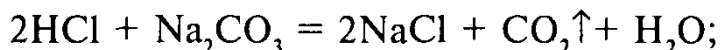
Другим фактором, определяющим направление реакций обмена, является образование малоионизированных соединений. К подобному типу реакций относится, например, реакция нейтрализации, сущность которой сводится к соединению ионов H^+ и OH^- :



Следствием образования малоионизированных веществ являются также процессы вытеснения слабых кислот из их солей сильными кислотами или слабых оснований — сильными основаниями. Если на раствор ацетата натрия CH_3COONa подействовать раствором HCl , то значительная часть ионов H^+ соляной кислоты будет связана ионами CH_3COO^- в малоионизированные молекулы слабой уксусной кислоты:



Иногда способность сильных кислот взаимодействовать с солями слабых кислот используют для нейтрализации кислых растворов, например, кислые растворы можно нейтрализовать добавлением карбонатов — Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 . Эти соли взаимодействуют с ионами H^+ раствора кислоты, при этом образуется очень слабая угольная кислота H_2CO_3 , распадающаяся на CO_2 и воду:

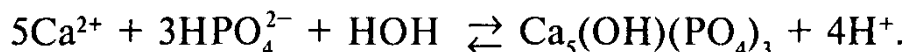


Итак, необходимым условием протекания реакций обмена в растворах электролитов является удаление из раствора каких-либо ионов в результате образования малорастворимых, малоионизированных или легкоиспаряющихся веществ.

Роль гетерогенного равновесия с участием солей в общем гомеостазе организма

В организме человека гетерогенные процессы с участием неорганических ионов в первую очередь связаны с образованием и растворением солей, входящих в состав костной ткани.

Главный компонент костной ткани — гидроксоапатит, гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Его образование можно представить общей схемой:



Это ионное уравнение показывает, что в кислой среде равновесный процесс смещается в сторону разрушения гидроксофосфата кальция.

В формировании костной ткани принимает участие плазма крови. В плазме содержатся необходимые для этого катионы кальция, а также дигидрофосфат-ионы и гидрофосфат-ионы. Кроме этого, в плазме находятся буферные системы, обеспечивающие соответствующее значение pH. Концентрация катионов кальция в плазме со-

ставляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, однако лишь часть этих ионов, а именно $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, находится в несвязанном состоянии. Концентрация гидрофосфат-ионов в плазме составляет $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Произведение концентраций ионов кальция и гидрофосфат-ионов в плазме равно

$$ПК = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,9 \cdot 10^{-4} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Сравнение ПК с $ПР(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2/\text{л}^2$ позволяет сделать вывод о том, что этих концентраций достаточно для образования осадка CaHPO_4 . Тем не менее, раствор лишь частично пересыщен, поэтому в плазме не происходит кристаллизация гидрофосфата кальция. В клетках же костной ткани (остеобластов), омываемых кровью, содержится большее количество дигидрофосфат-ионов и гидрофосфат-ионов, образующихся в результате ферментативного гидролиза биомолекул — сложных эфиров фосфорной кислоты. Это создает условия для еще большего пересыщения раствора фосфатами кальция, способствующего преобразованию гидрофосфата кальция в гидроксоапатит. Этому также способствует и слабощелочная среда плазмы. Устанавливается динамическое равновесное состояние, определяемое совокупностью трёх составляющих:

- а) концентрации фосфат-ионов;
- б) концентрации катионов кальция;
- в) кислотности среды.

В результате таких равновесных процессов в составе костной ткани ежедневно обменивается 700—800 мг кальция.

При увеличении в плазме концентрации свободных ионов кальция и гидрофосфат-ионов происходит образование гидроксоапатита в костной ткани. С другой стороны, снижение концентрации этих ионов приводит к растворению костной ткани. Такое явление наблюдается у беременных, если пища не содержит достаточных количеств кальция и фосфора. Тогда гидроксоапатит костной ткани матери расходуется на формирование скелета плода.

Растворение костной ткани наблюдается у космонавтов во время продолжительного пребывания в космосе из-за нарушения деятельности ферментов, регулирующих кальциевый обмен в организме.

Повышение кислотности среды также приводит к растворению гидроксоапатита. Примером влияния кислотности среды на костную ткань является разрушение от кариеса зубной ткани, минеральную основу которой составляет гидроксоапатит. Анаэробные микроорганизмы полости рта образуют органические кислоты, способствующие растворению гидроксоапатита в составе зубов.

В молекуле гидроксоапатита $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ гидроксильные группы могут замещаться на ионы фтора. При этом образуется фторапа-

тит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, механически более прочный и менее растворимый, чем гидроксиапатит. Фторапатит содержится в зубной эмали.

Замещать кальций в составе костной ткани могут катионы других металлов второй группы периодической системы. Ионы стронция, замещая ионы кальция в костях, ухудшают их механическую прочность (стронциевый рахит). Особенно опасен радиоактивный нуклид стронций-90, который при попадании в состав костной ткани облучает костный мозг и нарушает нормальный ход кроветворных процессов, а также способствует возникновению раковых заболеваний.

В некоторых органах человека могут образовываться и другие малорастворимые соединения. Так, карбонат кальция, осаждаясь на стенках кровеносных сосудов, вызывает заболевание, называемое кальцинозом. При мочекаменной болезни в мочеточнике и почках образуются камни, содержащие соли различного состава: ураты кальция — соли мочевой кислоты (промежуточное вещество азотного обмена), фосфаты и оксалаты кальция.

Отложению этих солей способствует увеличение значений pH, т. е. щелочная среда мочи.

При некоторых заболеваниях печени образуются камни, содержащие карбонат и билирубинат кальция.

Одним из приёмов лечения этих патологических состояний является использование препаратов, растворяющих камни, а также применение некоторых минеральных вод и специальных диет.

Токсичность ряда катионов *d*-элементов (ртуть, кадмий, таллий и др.), а также катионов тяжёлых металлов (свинца, арсена (мышьяка) и др.) можно объяснить тем, что они образуют с белками и ферментами, содержащими сульфгидрильные группы (остаток сероводорода), устойчивые соединения. В результате происходит денатурация белков и потеря ферментами их активности. Поэтому простейшим противоядием при поступлении ионов тяжёлых металлов в организм должны быть препараты, образующие с такими катионами практически нерастворимые соединения, которые не могут всасываться в пищеварительном канале. Большую группу противоядий составляют органические вещества, содержащие сульфгидрильные группы, способные прочно связывать ионы тяжёлых металлов. Таким образом, разнообразные гетерогенные равновесия вместе с другими видами равновесных процессов играют важную роль в поддержании общего гомеостаза организма, отдельных органов и тканей.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как понимать термины “растворённое вещество”, “растворитель”? Всегда ли для растворов, содержащих воду, её следует рассматривать как растворитель?
2. Какие процессы происходят при растворении? Указать среди них физические и химические явления. Привести примеры.
3. Сопоставить понятия “насыщенный раствор” и “концентрированный раствор”. Может ли насыщенный раствор быть разбавленным, а ненасыщенный — концентрированным? Ответ объяснить, привести примеры.
4. Растворимость газов в воде при повышении температуры: а) уменьшается; б) не изменяется; в) увеличивается; г) сначала увеличивается, потом уменьшается; д) сначала уменьшается, потом увеличивается.
5. Где будет больше при одинаковых условиях (температуре и давлении) концентрация кислорода: а) в речной воде; б) в морской воде?
6. Что будет лучше поглощать кислород при одинаковых условиях (температуре и давлении): а) дистиллированная вода; б) морская вода; в) венозная кровь?
7. Какая масса хлорида натрия необходима для приготовления 100 г изотонического раствора ($\omega(\text{NaCl}) = 0,9 \%$), используемого для внутривенного введения:
а) 1,8 г;
б) 18 г;
в) 0,36 г;
г) 9 г;
д) 0,9 г.
8. Для приготовления 50 г гипертонического раствора хлорида натрия с массовой долей NaCl 10 % необходимо взять:
а) 0,5 г NaCl ;
б) 1 г NaCl ;
в) 25 г NaCl ;
г) 50 г NaCl ;
д) 5 г NaCl .
9. Для приготовления 1 л раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л ($M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$) необходимо взять:
а) 19,8 г H_2SO_4 ;
б) 9,8 г H_2SO_4 ;
в) 29,8 г H_2SO_4 ;
г) 19,6 г H_2SO_4 ;
д) 4,9 г H_2SO_4 .
10. В пивоваренной и винодельческой промышленности для уничтожения бактерий молочнокислого, уксуснокислого и других нежелательных видов брожения используют фтороводородную (плавиковую) кислоту HF . При добавлении к 100 л бродильной жидкости 30 г раствора фтороводородной кислоты с $\omega(\text{HF}) = 30 \%$ эти бактерии погибают, а бакте-

рии спиртового брожения сохраняются. Вычислить массовую концентрацию HF в бродильной жидкости:

- 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. Сколько граммов гидроксида натрия содержится в 40 мл раствора с массовой долей NaOH 32 %? Плотность раствора 1,25 г/см³.
12. Вычислить молярную концентрацию $c(\text{AlCl}_3)$ и молярную концентрацию эквивалента $c(\frac{1}{3}\text{AlCl}_3)$ для раствора хлорида алюминия с массовой долей соли 16 % и плотностью 1,15 г/см³.
13. В 800 мл раствора содержится 1,58 г перманганата калия. Определить массовую, молярную и моляльную концентрации эквивалента перманганата калия $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$.
14. Сколько граммов хлорида натрия нужно растворить в 500 г раствора с массовой долей NaCl 5 %, чтобы образовался раствор с массовой долей NaCl 10 %?
15. К 200 мл концентрированной соляной кислоты (массовая доля HCl 36 %, плотность раствора 1,18 г/см³) добавили 1 л воды. Вычислить массовую долю хлороводорода в полученном растворе.
16. Какой объем воды следует добавить к 100 мл раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 20 % и плотностью 1,14 г/см³, чтобы приготовить раствор с массовой долей HCl 5 %?
17. Какой объем газообразного хлороводорода (измеренный при нормальных условиях) следует растворить в 240 мл воды, чтобы приготовить раствор соляной кислоты с массовой долей 25 %?
18. Сколько граммов воды и раствора фруктозы с массовой долей вещества 40 % следует взять для приготовления 500 г раствора с массовой долей фруктозы 30 %?
19. Смешали 300 г раствора нитрата аммония с массовой долей NH_4NO_3 20 % и 500 г раствора с массовой долей NH_4NO_3 40 %. Вычислить массовую долю NH_4NO_3 в полученном растворе.
20. Имеются растворы с $\text{pH} = 10$ и $\text{pH} = 6$. В каком из них молярная концентрация ионов H^+ больше, во сколько раз?
21. Вычислить соотношение количества ионов H^+ и OH^- в растворе с $\text{pH} = 5$.
22. Какая концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе, pH которого равно
 - а) 3,0;
 - б) 5,5;
 - в) 9,2?
23. Вычислить массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 500 мл раствора с $\text{pH} = 12$. Диссоциацию основания считать полной.
24. Водородный показатель артериальной крови 7,40, а венозной — 7,36. Определить молярные концентрации ионов водорода в артериальной и венозной крови.

25. Можно ли раствор хлороводородной кислоты с $\text{pH} = 4$ разбавить водой так, чтобы концентрация ионов H^+ составила 10^{-8} моль/л? Ответ обосновать.
26. Вычислить массу гидроксида натрия, которая содержится в 5 л раствора с $\text{pH} = 11$, считая диссоциацию основания полной.
27. Вычислить pH раствора гидроксида бария с массовой долей $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,171 %, считая диссоциацию соединения полной. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.
28. К 1 л чистой воды добавили 1 каплю (0,02 мл) концентрированной азотной кислоты с массовой долей HNO_3 63 % и плотностью 1,39 г/см³. Определить pH полученного раствора, считая диссоциацию этой кислоты полной.
29. Как зависит степень электролитической диссоциации слабого электролита:
- от природы электролита;
 - от природы растворителя;
 - от концентрации электролита;
 - от температуры?
30. Как изменится степень диссоциации уксусной кислоты в таких случаях:
- если добавить сильную кислоту к её водному раствору;
 - если добавить ацетат натрия к водному раствору уксусной кислоты;
 - если разбавить раствор уксусной кислоты;
 - если нагреть раствор уксусной кислоты?
31. Изменится ли константа диссоциации уксусной кислоты при нагревании раствора; при добавлении к раствору:
- серной кислоты;
 - уксусной кислоты;
 - ацетата натрия;
 - гидроксида натрия;
 - воды?
32. Степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с $\text{pH} = 3,52$ составляет 6 %. Определить молярную концентрацию уксусной кислоты в таком растворе.
33. Какие из солей — сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфид калия K_2S , нитрат свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, йодид натрия NaI , хлорид аммония NH_4Cl , перхлорат натрия NaClO_4 — могут гидролизовать в водном растворе? Составить ионные и молекулярные уравнения первой стадии гидролиза, учитывая, что все продукты этих реакций являются растворимыми в воде соединениями.
34. Могут ли растворы солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, иметь:
- кислую реакцию среды;
 - щелочную реакцию среды?
- Если такое явление возможно, дать объяснение и привести примеры.
35. Вычислить объёмы растворов уксусной кислоты с $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2$ моль/л и ацетата натрия с $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,2$ моль/л, которые

- необходимо смешать, чтобы приготовить 500 мл буферного раствора $c = 0,2$ моль/л и $pH = 4,76$. $K_d(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
36. Вычислить объёмы растворов $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4Cl с $c(NH_3 \cdot H_2O) = c(NH_4Cl) = 0,1$ моль/л для приготовления 400 мл аммонийного буфера с $c = 0,1$ моль/л и $pH = 9,26$. $K_d(NH_3 \cdot H_2O) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
 37. Вычислить pH буферного раствора, приготовленного смешиванием 400 мл раствора NH_4Cl с $c(NH_4Cl) = 0,1$ моль/л и 250 мл раствора $NH_3 \cdot H_2O$ с $c(NH_3 \cdot H_2O) = 0,2$ моль/л. $K_d(NH_3 \cdot H_2O) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
 38. Какие буферные системы крови поддерживают водородный показатель крови в пределах 7,36—7,40?
 39. Вычислить pH буферной смеси, приготовленной из 100 мл раствора K_2HPO_4 с $c(K_2HPO_4) = 0,05$ моль/л и 50 мл раствора Na_2HPO_4 с $c(NaH_2PO_4) = 0,1$ моль/л. $K_d(H_2PO_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.
 40. К 1 мл крови добавили 0,14 мл раствора $NaOH$ с $c(NaOH) = 0,1$ моль/л, при этом водородный показатель (pH) изменился от 7,36 до 9,36. Определить буферную ёмкость крови по щёлочи.
 41. К 1 мл крови добавили 0,36 мл раствора HCl с $c(HCl) = 0,1$ моль/л, при этом водородный показатель (pH) изменился от 7,36 до 6,64. Определить буферную ёмкость крови по кислоте.
 42. Как можно объяснить тот факт, что температура замерзания раствора ниже, чем температура замерзания чистого растворителя, а температура кипения раствора выше, чем температура кипения чистого растворителя?
 43. В 200 г воды растворили 18 г $C_{12}H_{22}O_{11}$. Вычислить температуру замерзания этого раствора. $T_{з \text{ воды}} = 273,15$ К; $K_k(H_2O) = 1,86$ кг · К/моль.
 44. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ необходимо растворить в 200 г воды, чтобы полученный раствор:
 - а) закипел при $t = 101$ °С;
 - б) начал замерзать при $t = -1$ °С? $T_{з \text{ воды}} = 273,15$ К; $K_k(H_2O) = 1,86$ кг · К/моль.
 45. Вычислить осмотическое давление раствора при 20 °С. Этот раствор содержит 0,1 моль глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 200 мл. $R = 8,31 \cdot 10^3$ л · Па/(моль · К).
 46. Вычислить осмотическое давление раствора, в 1 л которого содержится 18,4 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$. Температура раствора составляет 17 °С. $R = 8,31 \cdot 10^3$ л · Па/(моль · К).
 47. Осмотическое давление раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 0 °С равно 454 кПа. Вычислить молярную концентрацию $C_6H_{12}O_6$ в растворе. $R = 8,31 \cdot 10^3$ л · Па/(моль · К).
 48. Определить при 7 °С осмотическое давление водного раствора ацетона $(CH_3)_2CO$ с массовой долей ацетона 5 %. Плотность раствора 0,97 г/см³.
 49. Осмотическое давление раствора неэлектролита при 0 °С равно 80 кПа. Вычислить осмотическое давление этого раствора при 27 °С.
 50. Из 342 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ и воды приготовили 22,4 л раствора. Вычислить осмотическое давление такого раствора при 0 °С.

51. Определить молярную массу неэлектролита, если в 2 л раствора содержится 24,4 г вещества. Этот раствор при $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет осмотическое давление 131,7 кПа.
52. Растворы формальдегида CH_2O и глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ имеют одинаковые массовые концентрации (в граммах растворённого вещества на литр раствора) и находятся при одинаковой температуре. Одинаково ли осмотическое давление этих растворов? Ответ обосновать.
53. Определить молярную массу неэлектролита, исходя из таких данных: в 142 мл бензола (плотность бензола $0,88\text{ г/см}^3$) растворено 8 г неэлектролита, $\Delta T_{\text{к}} = 1,285\text{ К}$. Эбулиоскопическая константа бензола равна $2,57\text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.
54. Что такое изотонический коэффициент? Какой физический смысл этой величины?
55. Раствор хлорида кальция с молярной концентрацией $c(\text{CaCl}_2) = 0,04\text{ моль/л}$ при 300 К имеет осмотическое давление $2,5 \cdot 10^5\text{ Па}$. Определить изотонический коэффициент хлорида кальция в этом растворе.
56. Одинаковы ли молярные концентрации хлорида натрия и хлорида кальция в изотонических растворах?
57. Будет ли наблюдаться осмос, если привести в контакт через полупроницаемую перегородку изотонические растворы глюкозы и хлорида натрия?
58. Гемолиз или плазмолиз будет наблюдаться, если эритроциты поместить в раствор глюкозы с молярной концентрацией $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,1\text{ моль/л}$ при температуре 310 К? $R = 8,31 \cdot 10^3\text{ л} \cdot \text{Па}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.
59. Вычислить осмотическое давление физиологического раствора, в котором $\omega(\text{NaCl}) = 0,9\%$. Плотность раствора 1 г/см^3 . $M(\text{NaCl}) = 58,5\text{ г/моль}$; $R = 8,31 \cdot 10^3\text{ л} \cdot \text{Па}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $i = 1,9$.
60. Что такое произведение растворимости ПР? Записать его математическое выражение для хромата серебра Ag_2CrO_4 , гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, фосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.
61. Изменится ли значение произведения растворимости малорастворимой соли в таких случаях:
а) если изменить температуру;
б) если добавить сухое вещество в её насыщенный раствор?
62. Молярная концентрация карбоната бария в насыщенном растворе равна $2,0 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л}$. Определить ПР(BaCO_3).
63. В пробирке при комнатной температуре смешали 3 мл раствора нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с молярной концентрацией эквивалента $c\left(\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\right) = 0,2\text{ моль/л}$ и 7 мл раствора хлорида натрия с $c(\text{NaCl}) = 0,01\text{ моль/л}$. ПР(PbCl_2) = $1,7 \cdot 10^{-5}\text{ моль}^3/\text{л}^3$. Образуется ли осадок? Ответ обосновать соответствующими расчётами.
64. Какая из приведенных солей наиболее растворима в воде, если: ПР(BaCO_3) = $5,1 \cdot 10^{-9}\text{ моль}^2/\text{л}^2$; ПР(CaCO_3) = $4,8 \cdot 10^{-9}\text{ моль}^2/\text{л}^2$; ПР(BaSO_4) = $1,1 \cdot 10^{-10}\text{ моль}^2/\text{л}^2$?
65. Назвать факторы, определяющие возможность протекания реакций обмена между электролитами. Ответ объяснить, привести примеры.

Дело не в том, чтобы знать много, а в том, чтобы знать из всего того, что можно знать, самое нужное.

Л. Толстой

Раздел 5

Электродные процессы и их значение для физиологии и медицины

- 5.1. Электродные потенциалы
 - 5.2. Классификация электродов
 - 5.3. Диффузионные и мембранные потенциалы
 - 5.4. Биоэлектрические потенциалы
 - 5.5. Окислительно-восстановительные реакции
- Вопросы и задания для самоконтроля*

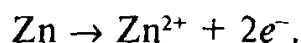
После изучения раздела вы сможете:

- 1) трактовать понятия “электрод”, “электродные потенциалы”, “гальванический элемент”;
- 2) написать формулы Нернста, Петерса и выяснить, какие величины в них связаны между собой;
- 3) классифицировать электроды, выбрать из них те, с помощью которых можно определить pH раствора, окислительно-восстановительный потенциал системы;
- 4) понять сущность диффузионных и мембранных потенциалов, условия их возникновения;
- 5) объяснить, какие процессы лежат в основе возникновения биопотенциалов, и различие между потенциалом покоя и потенциалом действия;
- 6) составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса и методом полуреакций;
- 7) классифицировать окислительно-восстановительные реакции и рассчитывать молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя; прогнозировать направление окислительно-восстановительных процессов.

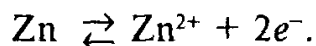
5.1. Электродные потенциалы

Если пластинку любого металла, например цинка, погрузить в воду, то ионы цинка, образующие кристаллическую решетку металла, под действием полярных молекул воды гидратируются, связь их с решеткой ослабевает, и некоторое их количество, отрываясь от

металла, переходит в воду, а на металле остается эквивалентное количество электронов:



Между катионами металла, перешедшими в воду, и отрицательно заряженной пластинкой возникает электростатическое притяжение, предопределяющее обратный процесс — переход ионов металла на пластинку; в системе устанавливается динамическое равновесие:



Ионы цинка переходят с пластинки в раствор и оседают из раствора на пластинке с одинаковой скоростью. На границе между металлом и раствором образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала. Чем прочнее кристаллическая решетка металла, тем труднее иону металла перейти в раствор. Чем больше величина теплоты гидратации, тем легче ионам металла перейти в раствор. Итак, при контакте металла с водой его ионы находятся под действием двух конкурирующих сил.

Если жидкость — вода, то для всех металлов картина в качественном отношении будет однозначной: металл заряжается отрицательно, слой жидкости, прилегающий к нему, — положительно. Иная картина наблюдается в случае, если металлическую пластинку погрузить не в чистую воду, а в раствор соли этого металла. Если металл активный, то в растворе своей соли его поверхность заряжается отрицательно, и величина этого отрицательного заряда будет тем меньше, чем больше концентрация его ионов в растворе. Если металл неактивный, то будет преобладать процесс осаждения ионов из раствора, и пластинка такого металла приобретает положительный заряд.

Итак, при погружении металлической пластинки в раствор собственной соли на месте контакта металла с раствором возникает скачок потенциала, величина и знак которого зависят от химической природы металла и активности его ионов в растворе (рис. 5.1).

Проводник (металл), погруженный в раствор электролита, называется электродом.

Схематически электрод записывают так: $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ag} \mid \text{Ag}^{+}$.

Разность потенциалов (скачок потенциала), возникающая на границе раздела электрод—раствор, называется электродным потенциалом.

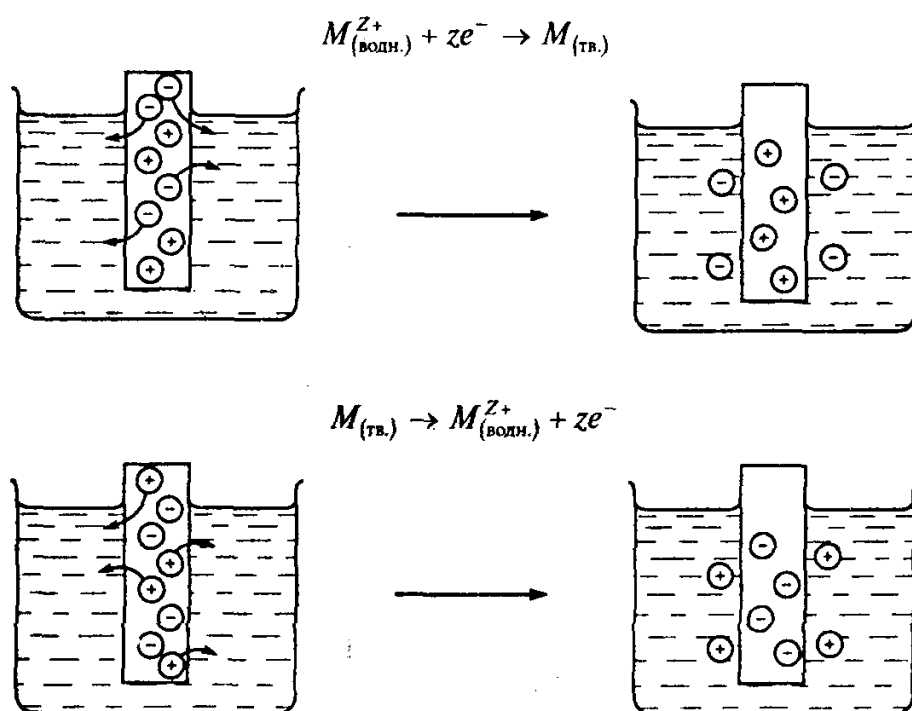


Рис. 5.1. Возникновение электродных потенциалов

Величину электродного потенциала можно рассчитать по **уравнению Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(x),$$

где R — газовая постоянная, $8,31 \text{ В} \cdot \text{Кл/моль} \cdot \text{К}$; T — температура, К ; F — число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$; n — число электронов, которые отдает атом металла; $a(x)$ — активность ионов металла в растворе; E^0 — нормальный (стандартный) потенциал электрода; при $a(x) = 1 \text{ моль/л}$ $E^0 = E$.

Для $T = 298 \text{ К}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(x).$$

В настоящее время наука не имеет в своем распоряжении методов, позволяющих измерять абсолютное значение электродных потенциалов, можно измерять только разность потенциалов. Для этого нужно какой-либо потенциал условно принять равным нулю. Таким потенциалом является нормальный (стандартный) потенциал водородного электрода. **Нормальный водородный электрод** представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, погруженную в раствор кислоты, активность ионов H^+ в котором равна 1 моль/л . Через раствор пропускают тщательно очищенный

водород под давлением 101325 Па (1 атм). Поверхность платины покрывается слоем газообразного водорода. На границе газообразный водород—ионы водорода проходит реакция



Такие электроды называют газовыми.

Формула водородного электрода: $(\text{Pt}) \frac{1}{2}\text{H}_2 | \text{H}^+$.

Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$E_{\text{в}} = 0,059a(\text{H}^+) \text{ или } E_{\text{в}} = -0,059\text{pH}.$$

Если E^0 металла больше E^0 водородного электрода, его считают положительным, если меньше — отрицательным.

Расположив металлы по мере возрастания их E^0 , русский ученый Н.Н. Бекетов получил **ряд напряжений**:

К	Ca	Al	Zn	Fe	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	Cu	Ag	2Hg	Au
-2,92	-2,84	-1,66	-0,76	-0,44	0	0,34	0,80	0,85	1,42
K^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^+	Au^{3+}

В качестве стандартного электрода в настоящее время используют не нормальный водородный, а другие, более простые в изготовлении электроды. Для измерения электродных потенциалов собирают **гальванический элемент** — прибор, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию. Он состоит из двух электродов. Электрод, потенциал которого определяют, называют **электродом определения**. Другой электрод с известным значением электродного потенциала называют **электродом сравнения**. **Электродвижущая сила (ЭДС)** гальванического элемента равна максимальной разнице электродных потенциалов. При расчетах ЭДС из значения потенциала положительного электрода вычитают потенциал отрицательного, так как ЭДС является величиной положительной:

$$\text{ЭДС} = E_2 - E_1.$$

Значения нормальных (стандартных) потенциалов получают при условии, что электрод определения погружен в раствор своей соли с активностью ионов металла 1 моль/л, а измерения производят при 298 К.

5.2. Классификация электродов

Все электроды делят на 4 типа:

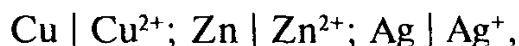
1) электроды первого рода, обратимые относительно катиона или аниона;

2) электроды второго рода, обратимые относительно катиона и относительно аниона;

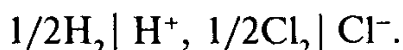
3) ионообменные электроды;

4) окислительно-восстановительные электроды.

Электроды первого рода. Примером электрода первого рода, обратимого относительно катиона, может быть любой металл в растворе своей соли:



а также газовые электроды:



Их потенциал равен

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{кат.}),$$

или

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{ан.}),$$

где — $a(\text{кат.})$ и $a(\text{ан.})$ — соответственно активности катиона и аниона, моль/л.

Электроды первого рода используют как электроды определения. Определяя потенциал такого электрода, можно рассчитать активность его ионов в растворе. Например, измеряя концентрацию ионов H^{+} , Ag^{+} , Cu^{2+} , пользуются водородным, серебряным и медным электродами.

Электроды второго рода. Это металл, покрытый слоем своей малорастворимой соли, находящийся в насыщенном растворе этой соли при наличии электролита с одноименным анионом. Например, хлорсеребряный электрод



— это серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра и погруженная в раствор хлорида калия. Во время его работы происходят реакции:



или



Потенциал возникает на границе $\text{Ag} \mid \text{Ag}^{+}$. Потенциал хлорсеребряного электрода имеет знак “+” по отношению к нормальному водородному:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{Ag}^+).$$

В насыщенном растворе AgCl при наличии $\text{KCl}_{\text{нас}}$ $a(\text{Ag}^+)$ определяется произведением растворимости AgCl , PP_{AgCl} :

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-),$$

откуда

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a(\text{Cl}^-)}.$$

Тогда

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a(\text{Cl}^-)}.$$

Хлорсеребряный электрод используют как электрод сравнения.

К электродам второго рода относят также каломельный электрод $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$. Его до недавнего времени также использовали как электрод сравнения.

Ионообменные электроды. Ионообменный электрод состоит из ионита и раствора. Потенциал на границе раздела фаз возникает за счет ионообменных процессов между ионитом и раствором. При постоянном равновесии обменного процесса поверхность ионита и раствор приобретают электрические заряды противоположного знака, на границе раздела ионит—раствор возникает скачок потенциала. Важнейшим представителем ионообменных электродов является стеклянный электрод. В настоящее время это наиболее распространенный электрод определения при измерении рН растворов.

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с шариком на конце. Внутри трубки наливают раствор HCl с определенной $c(\text{H}^+)$ и погружают в него вспомогательный хлорсеребряный электрод. Для измерения рН раствора шарик стеклянного электрода опускают в исследуемый раствор. Имеющиеся в стекле ионы H^+ и ионы щелочных металлов будут обмениваться в растворе с ионами водорода до установления равновесия. На границе раздела стекло—раствор на внешней и внутренней поверхностях шарика возникает скачок потенциала: отрицательный — на стекле и положительный — в растворе. Величина этого потенциала определяется активностью ионов водорода, т. е. он может быть использован вместо водородного электрода для определения рН растворов:

$$E_{\text{ст}} = E^0 - 0,059 \text{ рН}.$$

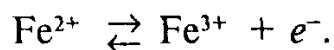
Стеклянный электрод имеет ряд преимуществ по сравнению с водородным. Потенциал стеклянного электрода устанавливается мгновенно, на показание электрода не влияет наличие окислителей, восстановителей и других веществ. С помощью стеклянного электрода можно измерять рН от 0 до 12 (водородным — от 2 до 9). Недостатком стеклянного электрода является его хрупкость и высокое сопротивление. Поэтому стеклянные электроды изготавливают из специальных стекол с повышенной электрической проводимостью, а измерения проводят с помощью усилителей.

В сильно щелочных растворах стеклянный электрод ведет себя как натриевый или калиевый, так как обмен ионов натрия или калия в стекле на ионы H^+ в растворе преобладает над обменом ионов H^+ . Таким образом, стеклянный электрод может проявлять водородную и металлическую функции.

К ионообменным электродам относятся и *ионселективные электроды*, с помощью которых определяют содержание в растворе таких ионов, как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , Ag^+ , Cl^- и др.

В последние годы появились модифицированные ионселективные электроды: ферментные, бактериальные и иммуноэлектроды, называемые *биологическими сенсорами*. С их помощью определяют концентрации органических веществ.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислительно-восстановительным электродом называют электрод из инертного металла — платины, иридия, погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества. Во время работы этого электрода реакции окисления или восстановления протекают в растворе без участия вещества электрода. Электрод служит лишь проводником электронов, их резервуаром, источником или приемником электронов. Продукты окисления и восстановления не выделяются на электроде, а остаются в растворе. Например, если погрузить платиновую пластинку в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , то в этом растворе возможен процесс



Ионы Fe^{3+} могут окислять различные вещества, забирая у них электроны. Если таких веществ в растворе нет, то окисление не происходит, но тенденция присоединять электроны у Fe^{3+} остается. Платина в этом случае служит резервуаром свободных электронов. Забирая у платины электроны, Fe^{3+} переходит в Fe^{2+} , электрод заряжается положительно, а вблизи его поверхности в растворе появляется избыточный анион (ионы Fe^{3+} связывают три иона Cl^- , а образовавшийся Fe^{2+} — только два).

Следующему иону Fe^{3+} труднее отобрать электрон у платины, поскольку она имеет положительный заряд. В конце концов устанавливается равновесие. Возникающий скачок потенциала характеризует окислительную способность раствора. Величина окислительно-восстановительного потенциала определяется по уравнению Нернста—Петерса, чаще называемому *уравнением Петерса*:

$$E_{\text{o/v}} = E_{\text{o/v}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(\text{окисл.})}{a(\text{вос.})}.$$

где $a(\text{окисл.})$ и $a(\text{вос.})$ — активности окисленной и восстановленной форм; $E_{\text{o/v}}^0$ — нормальный (стандартный) окислительно-восстановительный потенциал ($E_{\text{o/v}}^0 = E_{\text{o/v}}$, если $a(\text{окисл.}) = a(\text{вос.})$);

$E_{\text{o/v}}$ зависит от соотношения $\frac{a(\text{окисл.})}{a(\text{вос.})}$: с возрастанием $\frac{a(\text{окисл.})}{a(\text{вос.})}$ потенциал увеличивается, окислительное действие усиливается, при уменьшении этого соотношения $E_{\text{o/v}}$ снижается и усиливается восстановительное действие.

Величина $E_{\text{o/v}}^0$ служит мерой окислительной или восстановительной способности системы: чем больше $E_{\text{o/v}}^0$, тем сильнее ее окислительное свойство, и наоборот. Величина $E_{\text{o/v}}^0$ позволяет делать вывод о направлении реакции — окислителем будет выступать та система, $E_{\text{o/v}}^0$ которой больше при контакте двух систем.

В табл. 5.1 приведены значения стандартных (нормальных) электродных потенциалов по отношению к нормальному (водородному) электроду для некоторых “полуреакций”.

Таблица 5.1

Схемы основных полуреакций и величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

Полуреакция			$E^0, \text{В}$
Окисленная форма	n_e	Восстановленная форма	
F_2^0	$2e^-$	2F^-	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
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$5e^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	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

Окончание табл. 5.1

Полуреакция			E^0 , В
Окисленная форма	n_e	Восстановленная форма	
Cl_2^0	$2e^-$	2Cl^-	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
Br_2^0	$2e^-$	2Br^-	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
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	e^-	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
Fe^{3+}	e^-	Fe^{2+}	0,77
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+$	$4e^-$	$\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
$\text{O}_2^0 + 2\text{H}^+$	$2e^-$	H_2O_2	0,68
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$3e^-$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
MnO_4^-	e^-	MnO_4^{2-}	0,54
I_2^0	$2e^-$	2I^-	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
Sn^{4+}	$2e^-$	Sn^{2+}	0,15
Cu^{2+}	$2e^-$	Cu^+	0,15
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$2e^-$	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
H_2O_2	$2e^-$	2OH^-	-0,28
Cr^{3+}	e^-	Cr^{2+}	-0,41
S^0	$2e^-$	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
H_2^0	$2e^-$	2H^-	-2,25

5.3. Диффузионные и мембранные потенциалы

На границе между неодинаковыми растворами (разной природы или разных концентраций) возникают скачки потенциала вследствие разной скорости диффузии катиона и аниона. Более “быстрые” ионы оказываются впереди менее подвижных. Образуются две волны разнозаряженных ионов. В результате менее концентрированный раствор приобретает потенциал со знаком заряда “быстрых” ионов, а более концентрированный — потенциал со знаком заряда “медленных” ионов. На границе раздела растворов возникает диффузионный потенциал, усредняющий скорости движения ионов и восстанавливающий электронейтральность раствора.

Скачок потенциала на границе между неодинаковыми по составу или по концентрации растворами называется диффузионным потенциалом.

Например, при контакте растворов с разной концентрацией HCl [$c_2(\text{HCl}) > c_1(\text{HCl})$] происходит диффузия ионов. Скорости ионов H^+ (H_3O^+) и Cl^- неодинаковы. У ионов H^+ она выше и через границу контакта их проходит больше, чем ионов Cl^- . Поэтому образуется фронт ионов H^+ , за которым движется фронт ионов Cl^- , т. е. возникает двойной электрический слой ионов.

Диффузионные потенциалы могут возникать и в биологических объектах, например при повреждении оболочек клеток. При этом увеличивается избирательность их проницаемости, и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее, в зависимости от разности концентраций. В результате диффузии электролитов возникает потенциал повреждения, который может достигать 30—40 мВ. Причем поврежденная ткань заряжается отрицательно по отношению к неповрежденной.

Диффузионный потенциал может значительно возрасти, если растворы разных концентраций разделить специальной мембраной, проницаемой только для ионов какого-либо одного знака. **Мембранные потенциалы** довольно стойкие и могут без изменения сохраняться длительное время. В тканях растительных и животных организмов есть мембранные и диффузионные потенциалы, обусловленные химической и морфологической неоднородностью внутриклеточного содержимого. Различные причины, изменяющие свойства микроструктур клеток, приводят к появлению различных биопотенциалов и биотоков. Роль этих биотоков еще до конца не изучена, но имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют об их большом значении в процессах саморегуляции живого организма.

5.4. Биоэлектрические потенциалы

Все реакции, происходящие в живом организме, сопровождаются электрохимическими явлениями, которые можно разделить на две группы:

1) процессы, сопровождающиеся переносом ионов без изменения их заряда и образованием трех типов *биоэлектрических потенциалов*: диффузионных, мембранных и фазовых;

2) процессы, обусловленные межмолекулярным переносом электронов, возникновением *окислительно-восстановительных потенциалов* и образованием энергии, необходимой для жизнедеятельности организма.

Эти процессы происходят в органах, тканях, клетках. Клетка является гетерогенной многофазной системой. Если в одной из фаз более растворимы катионы, а в другой — анионы, то на границе фаз возникает двойной электрический слой, обуславливающий возникновение фазового потенциала. Поверхность клетки и ее ядро ограничены комплексом биологических мембран защитного и метаболического назначения. Химический состав жидкостей вне клетки и внутри нее неодинаков.

Биологическая мембрана состоит из двойного липидного слоя, полярные группы которого повернуты наружу. Мембраны пронизаны каналами, осуществляющими селективный транспорт ионов. При этом в клетке и вокруг нее создаются определенные запасы энергии, характеризующиеся биоэлектрическими потенциалами.

Биоэлектропотенциалы являются показателями биологической активности и определяются разностью электрических потенциалов между двумя точками живой ткани (клетки).

Различают два типа биоэлектропотенциалов — *потенциал покоя* (ПП) и *потенциал действия* (ПД). Их измеряют с помощью специальных микроэлектродов: один стеклянный микроэлектрод вводят в цитоплазму, другой — в межклеточную жидкость. Значение потенциала покоя для жидкостей клетки составляет от 50 до 100 мВ. ПП возникает в результате разных концентраций ионов K^+ и Na^+ внутри и вне клетки. Сопутствующими анионами этих катионов являются в основном анионы органических кислот. Внутри клеток концентрация ионов K^+ почти в 50 раз больше, чем в межклеточной жидкости. Для ионов Na^+ соотношение обратное. Для внешней мембраны клетки проницаемость ионов Na^+ в 100 раз меньше, чем ионов K^+ . Ионы K^+ проникают через мембрану и заряжают ее внешнюю

поверхность положительно; оставшиеся анионы заряжают внутреннюю поверхность клеточной мембраны отрицательно. ПП поддерживается натрий-калиевым насосом, откачивающим из клетки излишек ионов Na^+ и нагнетающим внутрь необходимое количество ионов K^+ . Перекачивание ионов против градиента концентрации происходит за счет энергии АТФ под действием фермента АТФазы, молекулы которой входят в состав мембраны.

Значение потенциала покоя определяется по уравнению Нернста:

$$E_{\text{пп}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{нар}}},$$

где — $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ и $[\text{K}^+]_{\text{нар}}$ — концентрации ионов K^+ внутри и вне клетки.

Несмотря на то что в состоянии покоя мембраны клеток более проницаемы для ионов Cl^- , чем для K^+ , хлорид-ионы играют второстепенную роль в генерации ПП. В отличие от ионов K^+ и Na^+ ионы Cl^- не накачиваются через мембрану против градиента концентраций. Кроме того, отрицательно заряженная внутренняя поверхность стенки клетки отталкивает анионы, это объясняет незначительную концентрацию ионов Cl^- внутри клетки. Таким образом, мембранный потенциал почти полностью определяется количеством ионов K^+ .

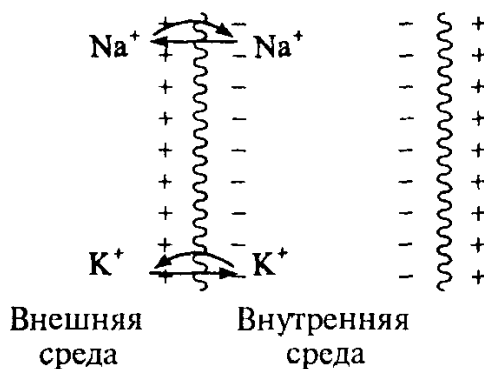


Рис. 5.2. Схема образования мембранного потенциала.

Прямые стрелки обозначают активный транспорт ионов, изогнутые — обычную диффузию

При раздражении клетки возникает потенциал действия (ПД). Возбужденный участок клетки становится электроотрицательным по отношению к другим ее частям. Сначала возрастает проницаемость мембраны для ионов Na^+ , и они направляются внутрь клетки. Затем возникает поток ионов K^+ в межклеточную жидкость. Этот процесс является кратковременным (0,001—0,002 с) и обуславливает переа-

рядку мембранного потенциала. ПД постепенно сменяется ПП. Компенсирующий перенос ионов K^+ внутрь клетки предопределяет вытеснение Na^+ из ее структур в межклеточную жидкость. Происходит восстановление начального распределения ионов за счет энергии метаболических процессов.

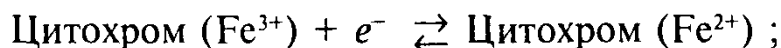
Значение потенциала действия определяется по уравнению Нернста:

$$E_{\text{пд}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]_{\text{в}}}{[Na^+]_{\text{нар}}}.$$

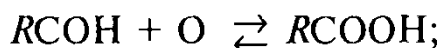
Установлено, что каждому биению сердца предшествует генерация значительного потенциала действия. Этот потенциал действия создает ток, который можно регистрировать с помощью электродов, расположенных на поверхности грудной клетки. После усиления сигналы регистрируются самописцем или осциллографом. Полученная запись, которая называется *электрокардиограммой* (ЭКГ), имеет большое значение для диагностики заболеваний сердца.

Окислительно-восстановительные процессы, происходящие в организме, можно разделить на три типа:

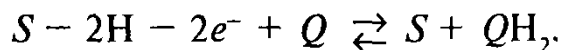
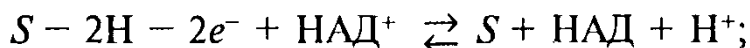
1) непосредственный перенос электронов без участия атомов кислорода и водорода, например перенос электрона в цитохромах:



2) окислительный, обусловленный участием атомов кислорода и ферментов оксидаз, например окисление альдегидной группы субстрата в кислоту:



3) H^+ -зависимый, происходящий при наличии ферментов дегидрогеназ (E) и коферментов (Co), образующих активированный комплекс фермент—кофермент—субстрат ($E-Co-S$). Кофермент отнимает от субстрата электроны и катионы H^+ , т. е. окисляет его. В качестве коферментов выступают никотинамидадениндинуклеотид ($НАД^+$), флавинадениндинуклеотид ($ФАД$) и убихинон, или кофермент Q :



Эти реакции происходят в митохондриях, имеющих две мембраны — внешнюю и внутреннюю. В состав внутренней мембраны

входят ферментные агрегаты, образующие систему клеточной дыхательной цепи. Молекулы ферментов расположены в определенном порядке, обеспечивающем эстафетную передачу электронов и катионов от субстрата к молекулам кислорода, поставляющим в клетку гемоглобин. Каждый компонент биологической окислительно-восстановительной системы характеризуется собственным окислительно-восстановительным потенциалом.

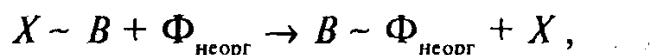
Величину окислительно-восстановительного (редокс-) потенциала определяют по уравнению Петерса:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]},$$

где E — разность потенциалов, которая фиксируется; E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной системы; n — число электронов, переходящих в ходе реакции; $[\text{Red}]$ — концентрация восстановленной формы компонента; $[\text{Ox}]$ — концентрация окисленной формы компонента дыхательной цепи.

Весь путь биологического окисления характеризуется изменением потенциала от $-0,324$ В до $+0,82$ В. Потенциал изменяется постепенно. При переходе электронов от одного переносчика к другому такое изменение окислительно-восстановительного потенциала в виде небольших перепадов и выделение свободной энергии небольшими порциями обуславливает более эффективное использование энергии. Дыхательная цепь делится на три участка, в которых выделяется энергия, достаточная для образования первичных макроэргических продуктов; происходит сопряжение процессов окисления и фосфорилирования, т. е. образование АТФ. На каждую пару электронов, передающихся по дыхательной цепи, синтезируются три молекулы АТФ. До 99 % энергии организм получает за счет окислительно-восстановительных процессов.

Согласно хемиосмотической теории, во время процессов клеточного дыхания любого субстрата возникают электроны и протоны. Протоны остаются на внешней поверхности мембраны митохондрии, электроны перемещаются внутрь к конечному акцептору — кислороду. Внешняя мембрана заряжается положительно, внутренняя — отрицательно. Между ними возникает электрическое поле, обуславливающее образование макроэргического посредника: $X \sim B$ (X — переносчик; B — посредник; “ $\sim$ ” (тильда) — макроэргическая связь). Макроэргическое соединение $X \sim B$ взаимодействует с неорганическим фосфатом:



а затем активированный фосфат в виде макроэргической связи взаимодействует с АДФ:



Изучение функционирования химических окислительно-восстановительных гальванических элементов дает возможность глубже проникнуть в механизм окислительных процессов, происходящих в биологических системах. Так, измерение *компромиссного потенциала* тех или других тканей или органов дает представление о суммарной совокупности окислителей и восстановителей. Величина этого потенциала специфична. Например, компромиссный потенциал кожи здорового человека находится в интервале 220—280 мВ, мышечной ткани — 170—220 мВ. В частности, при ишемической болезни, когда суммарное окислительно-восстановительное равновесие в тканях смещено в сторону уменьшения содержания окислителей, величина этого потенциала в мышцах уменьшается до 160 мВ. Следовательно, значение компромиссного потенциала становится диагностическим признаком.

5.5. Окислительно-восстановительные реакции

Одним из важнейших понятий химии является *степень окисления* — условный заряд, который имел бы атом, если бы электроны всех его связей с другими атомами были смещены к более электроотрицательному атому.

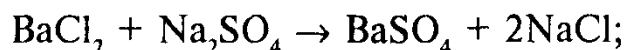
Все реакции в зависимости от того, изменяется в них степень окисления атомов элементов или нет, можно разделить на два типа.

1. Реакции, в которых степени окисления атомов элементов не изменяются, называются *реакциями невалентных превращений* (валентностатическими).

2. Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов элементов, называются *окислительно-восстановительными реакциями* (валентнодинамическими).

К реакциям невалентных превращений относятся реакции:

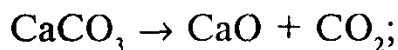
а) двойного обмена:



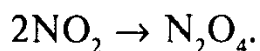
б) присоединения (при условии, что ни одно из реагирующих веществ не является простым):



в) разложения (при том же условии, что и в (б)):

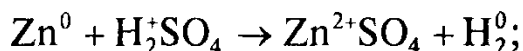


г) полимеризации:

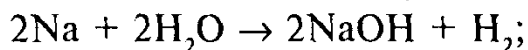
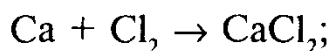


К окислительно-восстановительным относятся реакции:

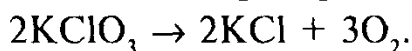
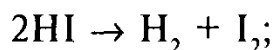
а) вытеснения:



б) присоединения (при условии, что хотя бы одно из реагирующих веществ — простое):



в) разложении (условия те же, что и в (б)):



Окислительно-восстановительные реакции широко распространены и играют значительную роль в живой и неживой природе. Они являются основой жизнедеятельности: с ними связаны процессы дыхания и обмена веществ в живых организмах, гниения и брожения, а также фотосинтез. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в биохимическую.

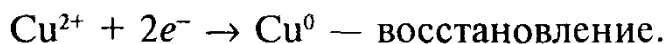
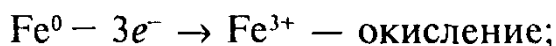
Среди лекарственных препаратов есть окислители и восстановители, например: H_2O_2 — окислитель и восстановитель (в зависимости от партнера), аскорбиновая кислота — восстановитель, KMnO_4 — окислитель.

В основе методик проведения анализов в медико-биологических лабораториях, таких как определение содержания сахара в крови, аскорбиновой кислоты, окисляемости воды, проверка качества дезинфицирующих средств и др., — лежат окислительно-восстановительные реакции.

В 30-х годах XX ст. Л.В. Писаржевским была разработана *электронная теория окислительно-восстановительных реакций*. Ее основные положения:

1. Окислительно-восстановительными реакциями называют процессы, в которых электроны переходят от атома одного элемента к атому другого элемента.

2. Процесс отдачи атомом электронов называется *окислением*, а процесс присоединения электронов — *восстановлением*.



3. Вещество, содержащее атом (ион) элемента, отдающего электроны, называется **восстановителем**. Восстановители в процессе окисления увеличивают свою степень окисления.

Вещество, содержащее атом (ион) элемента, присоединяющего электроны, называется **окислителем**. Окислитель в процессе восстановления уменьшает свою степень окисления. Так, в приведенном выше примере Fe^0 — восстановитель, Cu^{2+} — окислитель.

4. Процессы окисления и восстановления происходят одновременно. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот.

Окислители и восстановители. *Окислителями* называются вещества, обладающие ярко выраженной способностью присоединять электроны. К ним относятся:

- 1) свободные галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), кислород O_2 , озон O_3 ;
- 2) азотная кислота HNO_3 и оксиды азота ($\text{N}_2^{+5}\text{O}_5$, N^{+4}O_2 , N_2^{+1}O), концентрированная серная кислота $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$;
- 3) соединения галогенов с положительной степенью окисления (H^{+1}ClO , $\text{H}^{+3}\text{ClO}_2$, $\text{H}^{+5}\text{ClO}_3$, $\text{H}^{+7}\text{ClO}_4$);
- 4) соединения некоторых металлов в высшей степени окисления (Mn^{+7} , Mn^{+6} , Cr^{+6} , Pb^{+4} и др.);
- 5) пероксиды водорода (H_2O_2), металлов (Na_2O_2 , KO_2 , BaO_2) и др.

Восстановителями называются вещества, способные отдавать электроны. К ним относятся:

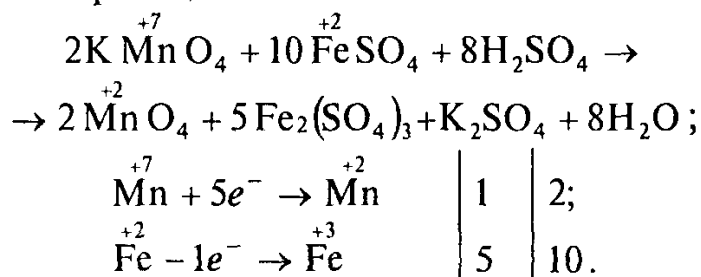
- 1) металлы в свободном состоянии, в особенности щелочные и щелочноземельные;
- 2) водород, углерод;
- 3) соединения неметаллов в низших степенях окисления: (S^{-2} , Se^{-2} , N^{-3} , P^{-3} , I^{-1} , Cl^{-1} , Br^{-1});
- 4) соединения некоторых металлов в низших степенях окиснения (Mn^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2});
- 5) гидриды металлов (NaH , CaH_2);
- 6) пероксид водорода.

Окислительно-восстановительные функции простых веществ зависят от положения элементов в периодической системе элементов. Способность простых веществ к отщеплению или присоедине-

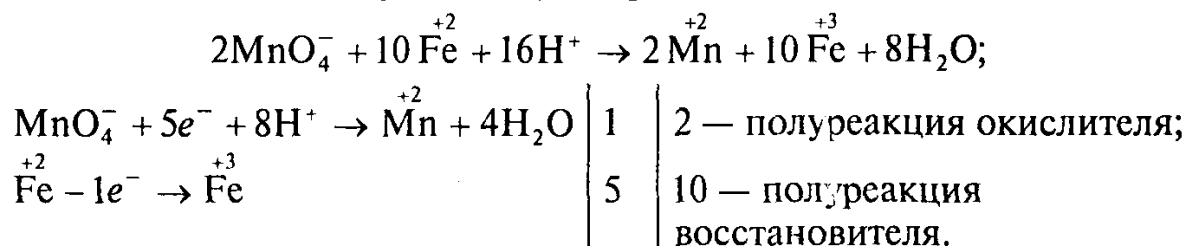
нию электронов можно оценить с помощью *электроотрицательности* (ЭО). Элементы, способные присоединять электроны, имеют высокую электроотрицательность (ЭО = 4,0; ЭО = 3,5... по шкале Полинга). Наиболее активные окислители находятся в правом верхнем углу периодической системы. Это фтор, кислород, хлор, бром, сера. Наиболее активные восстановители имеют невысокую электроотрицательность и размещены в левом нижнем углу периодической системы. Это франций, рубидий, радий, кальций, цезий, калий, барий, водород. (Следует отметить, что делению элементов на металлы и неметаллы соответствует значение электроотрицательности ≈ 2 .)

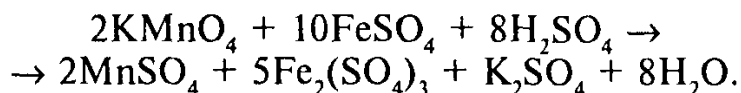
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций). Оба метода основаны на том, что в окислительно-восстановительных реакциях число электронов, отданное восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем.

По методу электронного баланса сначала записывают в молекулярной форме реагирующие вещества и степени окисления атомов элементов, которые могут их изменять. Далее определяют окислитель и восстановитель, число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, присоединяемых окислителем. Для этого составляют уравнение, руководствуясь правилом, что число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, одинаково. После этого расставляют коэффициенты: сначала для окислителя и восстановителя, а затем для других веществ, принимающих участие в реакции:



Метод полуреакций, или *ионно-электронный метод*, базируется на составлении ионных уравнений полуреакций окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение:

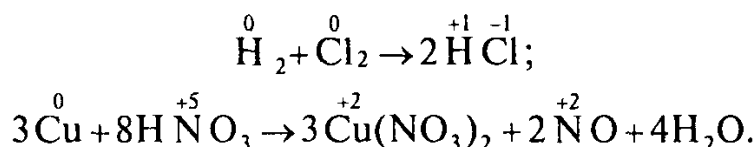




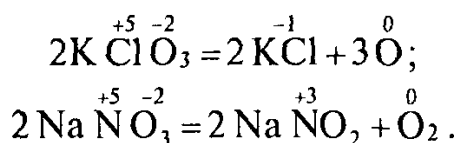
Метод электронного баланса более простой по сравнению с методом полуреакций. Но преимущество последнего метода состоит в том, что в нем имеют дело с реально существующими ионами, а также учитывают природу среды.

Типы окислительно-восстановительных реакций. Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования (реакции самоокисления-самовосстановления).

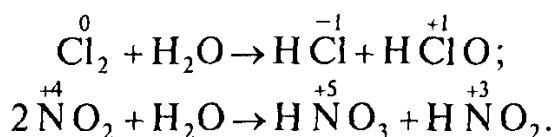
В *межмолекулярных* окислительно-восстановительных реакциях окислителем и восстановителем являются атомы элементов разных молекул:



В реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления окислителем и восстановителем являются атомы элементов одного соединения:

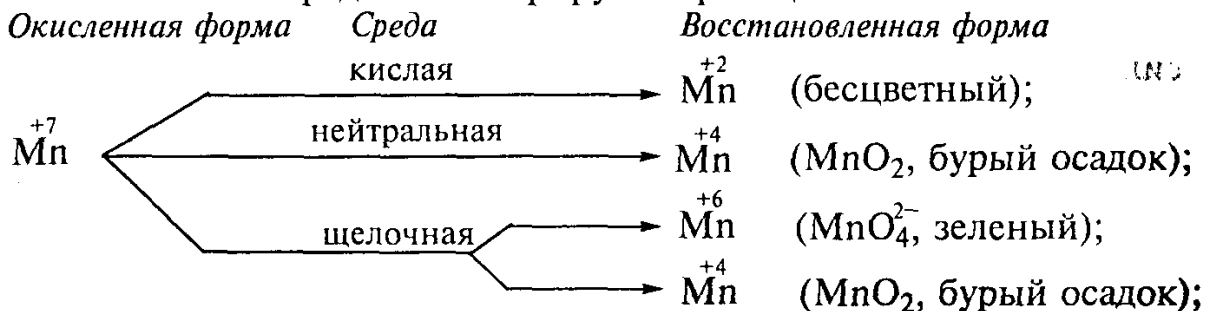


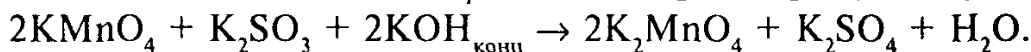
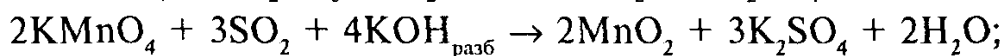
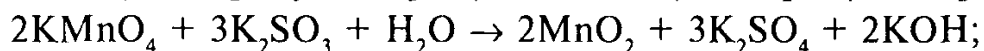
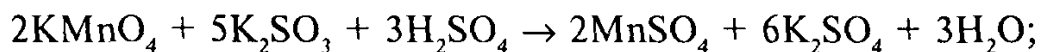
В реакциях *диспропорционирования* один и тот же элемент выступает в роли и окислителя, и восстановителя, т. е. происходит диспропорционирование степени окисления:



Условия протекания окислительно-восстановительных реакций. Характер протекания окислительно-восстановительных реакций в значительной степени зависит от условий (температуры, концентрации, кислотности среды и др.).

1. Влияние среды иллюстрируется реакциями:



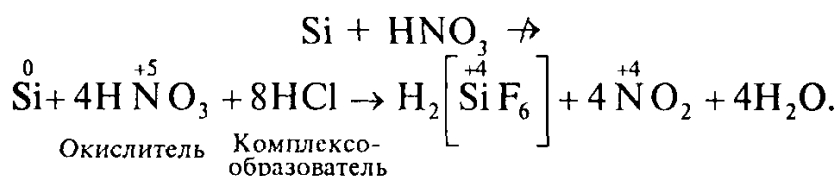
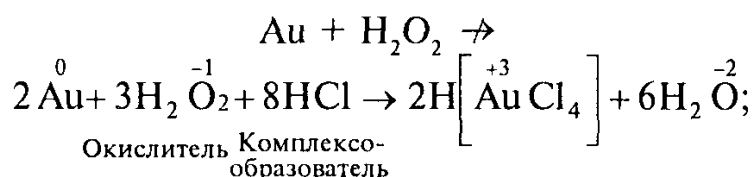


2. Влияние температуры, например:

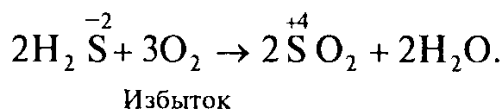
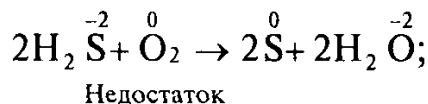


Реакция происходит только при нагревании. Температура, как правило, изменяет скорость процесса, но не влияет на его направление.

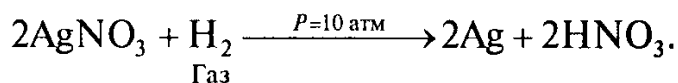
3. Наличие комплексообразующих ионов, например:



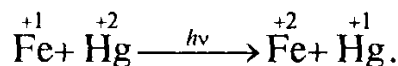
4. Влияние концентрации окислителя или восстановителя, например:



5. Влияние давления (для газов), например:

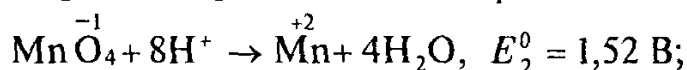
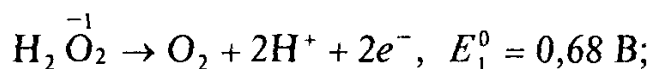
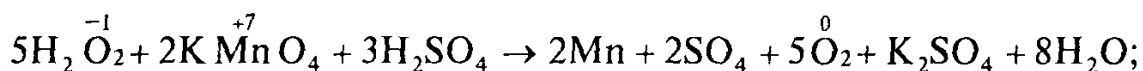


6. Влияние света (УФ), например:



7. Влияние силы (характера) партнера. Если взаимодействует сильный окислитель с сильным восстановителем, то процесс происходит почти до конца, поскольку продуктами, как правило, являются соединения со слабо выраженными окислительно-восстановительными свойствами. Если различие в окислительно-восстановительных свойствах незначительное, то процесс двусторонний. Направление процесса можно определить, пользуясь значениями

стандартных (нормальных) окислительно-восстановительных потенциалов для “полуреакций” (в разбавленных водных растворах, при 298 К и 101325 Па) (см. табл. 5.1). Реакция происходит в направлении, в котором разность потенциалов “полуреакций” $E_2^0 - E_1^0 > 0$. Например:



$$E_2^0 - E_1^0 = 0,84 \text{ В}.$$

Определение молярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя. Важной характеристикой окислителя и восстановителя является *молярная масса эквивалента*.

Молярная масса эквивалента окислителя определяется как масса одного моля окислителя, разделенная на число электронов, присоединенных им в окислительно-восстановительной реакции. На-

пример, $M\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$ (в кислой среде). Молярная масса эквивалента восстановителя равна массе одного моля восстановителя, разделенной на число отданных им электронов. Напри-

$$\text{мер, } M\left(\frac{1}{z}\text{K}_2\text{SO}_3\right) = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_3)}{2}.$$

Окислительно-восстановительные процессы играют в живом организме чрезвычайно важную роль: обеспечивают его энергией, являются необходимым “строительным” материалом — с их помощью организм синтезирует жизненно необходимые кислородсодержащие органические биомолекулы и принимают участие в механизме биорегуляции.

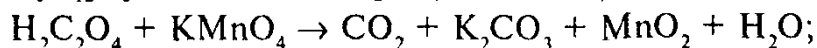
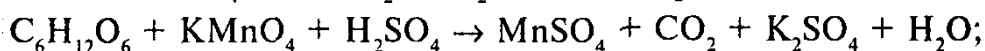
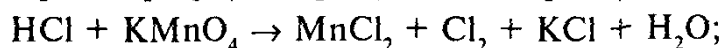
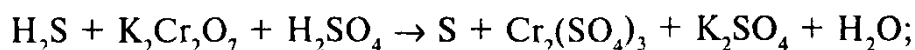
Токсические вещества, как образующиеся в результате метаболизма, так и попадающие в организм извне, разрушаются также при участии окислительно-восстановительных процессов. В организме существует окислительно-восстановительный гомеостаз.

Вопросы и задания для самоконтроля

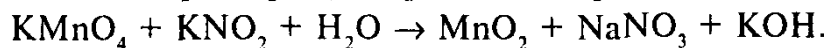
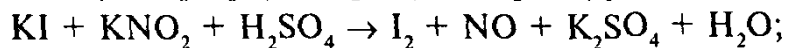
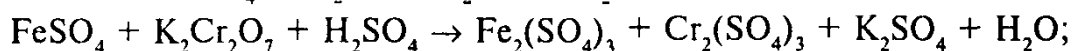
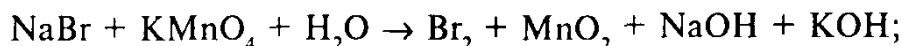
- Какой знак заряда имеет медный электрод:
 - в гальваническом элементе с серебряным электродом;
 - в гальваническом элементе с цинковым электродом?

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}; E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; E_{\text{Zn}^+|\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}.$$

2. Какие из перечисленных электродов (медный, хлорсеребряный, стеклянный, нормальный водородный) могут быть: а) электродами определения; б) электродами сравнения?
3. Рассчитать нормальный электродный потенциал цинка при 298 К, если известно, что его потенциал в растворе сульфата цинка с активностью ионов цинка 0,01 моль/л равен $-0,82$ В.
4. Какие электроды следует взять, чтобы создать гальванический элемент для измерения рН?
5. Рассчитать электродный потенциал цинка, погруженного в раствор с активностью ионов цинка 0,01 моль/л при 298 К, если нормальный электродный потенциал цинка равен $-0,76$ В.
6. Будет ли происходить реакция между FeCl_3 и SnCl_2 , если $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77$ В, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15$ В?
7. Рассчитать потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий смесь хлоридов SnCl_2 и SnCl_4 с активностью ионов Sn^{2+} 0,01 моль/л, а ионов Sn^{4+} 0,05 моль/л. $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15$ В.
8. Рассчитать потенциал системы $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ при 298 К, если активность ионов Fe^{3+} равна 0,1 моль/л, а ионов Fe^{2+} — 0,001 моль/л. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77$ В.
9. Для определения рН крови собрали гальванический элемент из хлорсеребряного и водородного электродов и измерили ЭДС, которая составила 0,635 В при температуре 298 К. Потенциал хлорсеребряного электрода равен $+0,201$ В. Рассчитать рН крови.
10. В раствор с рН = 7,6 погрузили водородный и хлорсеребряный электроды. Потенциал хлорсеребряного электрода равен $+0,201$ В. Рассчитать ЭДС этого гальванического элемента при 298 К.
11. Методом электронного баланса подобрать коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций:



12. Методом полуреакций подобрать коэффициенты в схемах таких реакций:



Рассчитать молярные массы эквивалентов окислителей в этих реакциях.

В конце концов мы вынуждены признать, что ... в химии редко удается достичь совершенства. Наши научные теории совсем не похожи на законы, которые действуют, словно сжатые пружины, сразу же и неумолимо. Наши теории создаются полностью и постепенно...

Г. Льюис

Тот, кто учился наукам и не применяет их, похож на того, кто пахал, но не сеет.

Саади

Раздел 6

Физикохимия поверхностных явлений и их роль в процессах, происходящих в организме

- 6.1. Поверхностное натяжение жидкостей. Поверхностная активность
 - 6.2. Адсорбция на границе жидкость—газ и жидкость—жидкость
 - 6.3. Ориентация молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое
 - 6.4. Уравнение адсорбции Ленгмюра
 - 6.5. Строение биологических мембран
 - 6.6. Полимолекулярная адсорбция
 - 6.7. Адсорбция из растворов на твердой поверхности
 - 6.8. Закономерности адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности
 - 6.9. Основы адсорбционной терапии
 - 6.10. Адсорбция электролитов
 - 6.10.1. Избирательная адсорбция
 - 6.10.2. Ионообменная адсорбция
 - 6.11. Хроматографические методы анализа
 - 6.11.1. Принципы классификации хроматографических методов
 - 6.11.2. Применение хроматографии в биологии и медицине
- Вопросы и задания для самоконтроля*

После изучения раздела вы сможете:

- 1) анализировать строение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и отличать их от поверхностно-неактивных и поверхностно-инактивных веществ;
- 2) объяснять связь между поверхностной активностью веществ и адсорбцией; анализировать уравнение адсорбции Гиббса;
- 3) трактовать особенности строения поверхностного слоя адсорбированных молекул ПАВ, объяснять правило Дюкло—Траубе;
- 4) трактовать принципы строения биологических мембран;

- 5) анализировать уравнение адсорбции Ленгмюра и границы его использования, уметь рассчитывать длину молекул ПАВ и площадь их поперечного сечения;
- 6) анализировать уравнение Фрейндлиха, уметь его использовать для расчета адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности; трактовать закономерности адсорбции веществ из растворов на твердой поверхности;
- 7) различать мономолекулярную и полимолекулярную адсорбцию; иметь представление о теории БЭТ;
- 8) объяснять основы и разновидности методов адсорбционной терапии;
- 9) различать избирательную и ионообменную адсорбцию электролитов; интерпретировать правило Панета—Фаянса;
- 10) объяснять основы и классификацию хроматографических методов анализа, их использование в медико-биологических исследованиях.

В каждой живой системе существует большое количество границ раздела фаз, поскольку организм можно рассматривать как совокупность систем с чрезвычайно развитыми поверхностями. Это кожа, стенки кровеносных сосудов, оболочки органов, мембраны клеток, оболочки микроорганизмов кишечной флоры и т.п. Большинство физиологических процессов, прежде всего дыхание, экскреция, происходят на поверхности биомембран. Следует отметить, что действие лекарственных препаратов, токсичных веществ на организм также осуществляется с участием границы раздела фаз.

6.1. Поверхностное натяжение жидкостей.

Поверхностная активность

Состояние и свойства молекул жидкости в поверхностном слое, т. е. слое, который образуется на границе раздела фаз, существенно отличается от состояния и свойств молекул той же жидкости в объеме. Равнодействующая сил, которые действуют на молекулу в объеме, равна нулю, поскольку силы ее взаимодействия с окружающими молекулами жидкости одинаковы и потому компенсируются. Что касается молекул поверхностного слоя, то силы их взаимодействия с молекулами жидкости значительно больше, чем с молекулами газообразной фазы. Поэтому равнодействующая сил притяжения молекул в поверхностном слое не равна нулю, она направлена в объем жидкой фазы перпендикулярно к ее поверхности. Итак, чтобы вывести молекулу из объема на поверхность и таким образом увеличить поверхность, нужно выполнить работу против этой силы. В результате образуется *поверхностный слой с избыточной энергией — свободной поверхностной энергией Гиббса G_s* .

Поверхностная энергия Гиббса пропорциональна площади межфазовой поверхности:

$$G_s = \sigma S.$$

Коэффициент пропорциональности σ называется *поверхностным натяжением* и представляет собой *энергию Гиббса, которая приходится на единицу площади поверхности*:

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

Поверхностное натяжение σ численно равно работе, которую необходимо выполнить, чтобы образовалась единица поверхности.

Поверхностное натяжение измеряется в килоджоулях на квадратный метр (кДж/м²) или в ньютонах на метр (Н/м). В соответствии со вторым законом термодинамики любая система стремится самопроизвольно перейти к такому состоянию, при котором энергия Гиббса будет минимальной. Уменьшение поверхностной энергии Гиббса может происходить двумя путями: *или за счет уменьшения поверхности S , или за счет уменьшения поверхностного натяжения σ .*

Первый путь наблюдается у чистых жидкостей, т. е. однокомпонентных жидких систем. Поскольку поверхностное натяжение в них при неизменной температуре является величиной постоянной, то уменьшение поверхностной энергии происходит за счет уменьшения поверхности, а именно: любая жидкость, которая медленно вытекает, стремится принять форму сферы.

Второй путь уменьшения энергии Гиббса — за счет уменьшения поверхностного натяжения — может наблюдаться в растворах, т. е. в двухкомпонентных системах.

При растворении в воде тех или других веществ происходит изменение ее поверхностного натяжения. По характеру влияния на поверхностное натяжение вещества делят на три группы. К первой группе относятся вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение воды. Их называют *поверхностно-активными (ПАВ)*. Это карбоновые кислоты, спирты, амины. Вещества, которые увеличивают поверхностное натяжение, называют *поверхностно-инактивными (ПИВ)*. К этому классу веществ, по отношению к воде, относятся некоторые сильные электролиты (неорганические кислоты, основания, соли), а также сильнополярные органические соединения, такие, как глицерин и др. Вещества, которые не влияют на поверхностное натяжение воды, называют *поверхностно-неактивными (ПНВ)*. Так, при добавлении сахарозы или некоторых других углеводов к воде ее поверхностное натяжение остается неизменным.

Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называется изотермой поверхностного натяжения.

Изотермы поверхностного натяжения для всех трех случаев изображены на рис. 6.1.

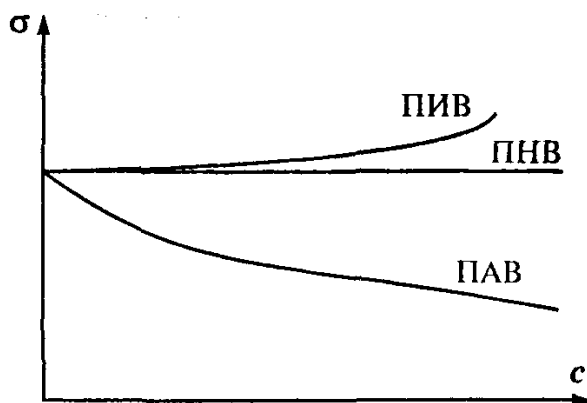


Рис. 6.1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПАВ, ПИВ и ПНВ

Мерой способности растворенных веществ изменять поверхностное натяжение жидкости является *поверхностная активность*, которая количественно характеризует изменение поверхностного натяжения при изменении концентрации $\left(-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}\right)$. Для ПАВ поверхно-

стная активность $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0$, для ПИВ $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0$, для ПНВ $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = 0$.

Поверхностная активность ПАВ зависит от их молекулярной массы. Согласно *правилу Дюкло—Траубе*,

в гомологическом ряду карбоновых кислот, спиртов, аминов при увеличении длины углеводородной цепи на одну CH_2 -группу поверхностная активность веществ увеличивается в 3—3,5 раза.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации низших гомологов (C_7 — C_8) алифатических карбоновых кислот, спиртов и ряда других насыщенных соединений довольно удачно описывается эмпирическим *уравнением Шишковского*:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac),$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя; σ — по-
верхностное натяжение раствора; B — константа для данного гомо-

логического ряда ПАВ; A — величина, которая характеризует изменение поверхностной активности в гомологическом ряду (по правилу Дюкло—Траубе); c — концентрация ПАВ.

Характер зависимости поверхностного натяжения от концентрации для гомологического ряда карбоновых кислот иллюстрирует рис. 6.2.

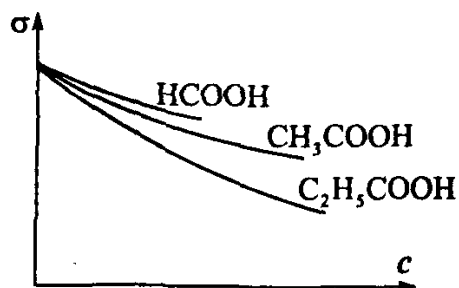


Рис. 6.2. Изотермы поверхностного натяжения карбоновых кислот

6.2. Адсорбция на границе жидкость—газ и жидкость—жидкость

При сравнении строения молекулы ПАВ со строением молекул ПИВ и ПНВ обращает на себя внимание такая особенность молекул ПАВ, как дифильность, обусловленная наличием в этих молекулах и гидрофильной части — способной к гидратации полярной группы ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и т.п.), и гидрофобной — неполярной углеводородной цепи. Именно по этой причине, попав в воду, молекулы ПАВ выталкиваются в поверхностный слой, ориентируясь своими полярными группами к воде, а неполярными углеводородными радикалами — в сторону воздуха, вследствие чего и происходит уменьшение поверхностного натяжения.

Следует отметить, что большинство веществ, которые входят в состав живого организма, являются поверхностно-активными. Именно поэтому такие вещества, как жирные кислоты, стероиды, которые содержатся в биологических жидкостях, накапливаются вблизи стенок сосудов, клеточных мембран, что облегчает их проникновение через эти мембраны.

Как уже указывалось, гидрофобной (липофильной) частью природных ПАВ является углеводородный радикал. Он может иметь линейное строение, при этом количество атомов углерода в нем может быть не меньше двенадцати. С другой стороны, это может быть полициклический радикал стероидного ряда. Последнее наблюдается у желчных кислот, которые вследствие своей высокой поверхностной активности выступают как эмульгаторы жиров и таким образом способствуют усвоению жиров организмом.

Гидрофильная часть природных ПАВ включает в себя полярный остаток кислоты (фосфатной, сульфатной, карбонатной). У белковых ПАВ гидрофильную функцию выполняет аммонийный ион или сахаридный остаток.

В зависимости от способности к диссоциации ПАВ могут быть электролитами или неэлектролитами. Первые из них называют *ионогенными* ПАВ, вторые — *неионогенными* ПАВ. В свою очередь, среди ионогенных ПАВ различают катионоактивные, анионоактивные и амфотерные. Следует отметить, что катионные и анионные ПАВ применяют в хирургии как антисептики. Так, противомикробное действие четвертичных аммониевых соединений почти в 300 раз эффективнее, чем действие фенола. Антисептическое действие ПАВ принято объяснять их влиянием на проницаемость клеточных мембран, а также ингибирующим действием на ферментные системы микроорганизмов.

Кроме того, ПАВ активно используются в фармацевтической практике как основа для приготовления суппозиторий и мазей, как стабилизаторы эмульсий, в качестве солюбилизаторов. Приготовление солюбилизованных препаратов жирорастворимых витаминов, гормонов и некоторых других лекарственных веществ основано на растворении органических веществ в углеводородной части мицелл ПАВ.

Как уже подчеркивалось, уменьшение поверхностного натяжения жидкостей при добавлении ПАВ происходит за счет их накопления в поверхностном слое.

Самопроизвольный процесс концентрирования растворенного вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией.

Адсорбцию можно рассматривать как избыток вещества в поверхностном слое (по сравнению с содержанием этого вещества в объеме), отнесенный к единице площади поверхности. Величина

адсорбции обозначается Γ и равна: $\Gamma = \frac{n}{S}$, где n — количество вещества, моль; S — площадь поверхности, м^2 .

В 1878 г. Дж. Гиббс теоретическим (термодинамическим) путем вывел уравнение, которое дает возможность определить величину адсорбции в растворе на основе экспериментальных данных относительно изменения поверхностного натяжения с изменением концентрации растворенного вещества. Это уравнение носит название *уравнения Гиббса*:

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

где Γ — величина адсорбции, моль/м²; C_p — равновесная концентрация вещества, моль/л; $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ — поверхностная активность вещества, Дж/м²; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T — абсолютная температура, К.

Как следует из уравнения, для поверхностно-активных веществ $\Gamma > 0$, поскольку для них $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$. Для поверхностно-инактивных веществ $\Gamma < 0$, соответственно для поверхностно-неактивных $\Gamma = 0$.

6.3. Ориентация молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое

Если ПАВ изобразить в виде , где обозначены гидрофильная часть молекулы и углеводородная цепочка (гидрофобная часть), то ориентация таких молекул на поверхности будет зависеть от их концентрации в растворе. При малых концентрациях ПАВ полярные группы погружены в полярную жидкость, а углеводородные радикалы почти “лежат” на поверхности. С увеличением концентрации ПАВ цепи поднимаются и в результате при определенной концентрации все молекулы ПАВ приобретают вертикальное положение.

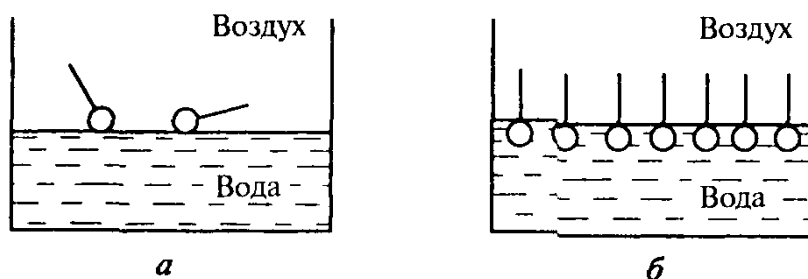


Рис. 6.3. Ориентация молекул ПАВ в ненасыщенном (а) и насыщенном (б) поверхностных слоях

Как следует из рис. 6.3, молекулы ПАВ могут образовывать на поверхности **мономолекулярный слой** (монослой) толщиной в длину молекулы. В научной литературе он носит название **частокол Ленгмюра**. Такое заполнение поверхности соответствует максимальной, или **предельной, адсорбции** $\Gamma_{\max}$. Зная эту величину, можно найти длину молекулы (l) и площадь ее поперечного сечения (S_0), т. е. площадь, которую занимает на поверхности одна молекула ПАВ.

Исходя из того, что на единице площади поверхности при образовании монослоя из молекул ПАВ адсорбируется количество ве-

щества, численно равное $\Gamma_{\max}$, т. е. $\Gamma_{\max} \cdot N_A$ молекул, где N_A — число Авогадро, *площадь, которую занимает одна молекула*, можно найти по формуле

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}.$$

Длину молекулы (толщину монослоя) определяют с помощью массы вещества. Массу вещества в поверхностном слое можно найти из такого выражения:

$$m(x) = \Gamma_{\max} M(x) S,$$

где $\Gamma_{\max}$ — предельная адсорбция; $M(x)$ — молярная масса вещества; S — площадь поверхности.

С другой стороны, массу вещества можно определить по формуле

$$m(x) = l S \rho,$$

где l — длина молекулы; S — площадь поверхности; ρ — плотность вещества.

Приравняв выражения для массы, находят *длину молекулы*:

$$l = \frac{\Gamma_{\max} M(x)}{\rho}.$$

В полном соответствии с приведенными теоретическими посылками находятся экспериментальные данные по определению площади поперечного сечения молекул жирных кислот. Так, молекулы, которые имеют одну полярную группу, занимают на поверхности воды одинаковую площадь, независимо от длины углеводородной цепи. Те же из них, которые имеют две полярные группы, занимают площадь в два раза большую.

6.4. Уравнение адсорбции Ленгмюра

Величину предельной адсорбции $\Gamma_{\max}$ определяют по уравнению адсорбции Ленгмюра.

Изучая адсорбцию на границе раздела твердое тело—газ и жидкость—газ, Ленгмюр предположил, что, во-первых, адсорбция происходит лишь на определенных центрах на поверхности, во-вторых, на каждом из центров может адсорбироваться лишь одна молекула вещества и, наконец, энергия связей, которые возникают между поверхностью и молекулами вещества, одинакова для всех центров. Следует отметить при этом, что в соответствии с предположениями

Ленгмюра между адсорбированными молекулами в поверхностном слое отсутствует любое взаимодействие. Но поскольку число центров на единице поверхности лимитировано, то и количество молекул вещества, которые могут адсорбироваться на этих центрах, также ограничено. Полному использованию всех центров, другими словами, предельной адсорбции соответствует образование на поверхности монослоя из молекул вещества, которые адсорбируются.

Обобщая практический опыт, Ленгмюр предложил **уравнение изотермы адсорбции**:

$$G = G_{\max} \cdot \frac{C}{C + K},$$

где G — адсорбция вещества; $G_{\max}$ — предельная адсорбция; C — равновесная концентрация вещества; K — константа, численно равная концентрации, при которой адсорбция составляет половину предельной.

В соответствии с уравнением графическая зависимость адсорбции от равновесной концентрации при постоянной температуре имеет вид, изображенный на рис. 6.4.

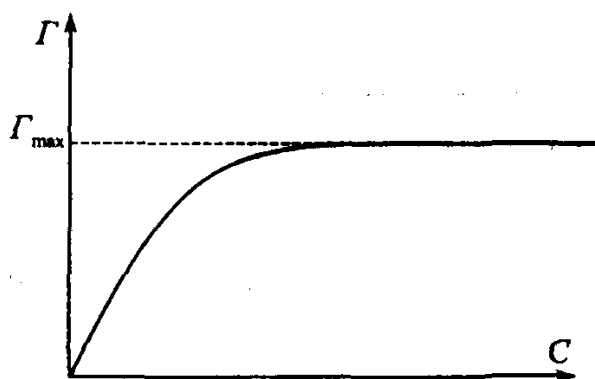


Рис. 6.4. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Анализ уравнения адсорбции Ленгмюра показывает, что в области малых концентраций ($C \ll K$, и потому можно пренебречь C в знаменателе) оно приобретает вид: $G = G_{\max} \cdot \frac{C}{K}$, откуда следует, что зависимость адсорбции от концентрации в этой области имеет линейный характер.

В области больших концентраций ($C \gg K$, и потому можно пренебречь K в знаменателе) уравнение адсорбции Ленгмюра будет иметь вид:

$$G = G_{\max}.$$

Итак, при высоких концентрациях вещества адсорбция достигает предельного значения, соответствующего образованию моно-слоя из молекул, которые адсорбируются на поверхности. Таким образом, с увеличением концентрации вещества величина адсорбции возрастает не непрерывно, а асимптотически приближается к предельному значению.

Для определения значения предельной адсорбции надо C поделить на обе части уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{K}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot C.$$

В координатах $\frac{C}{\Gamma}$ — C это уравнение прямой линии (рис. 6.5).

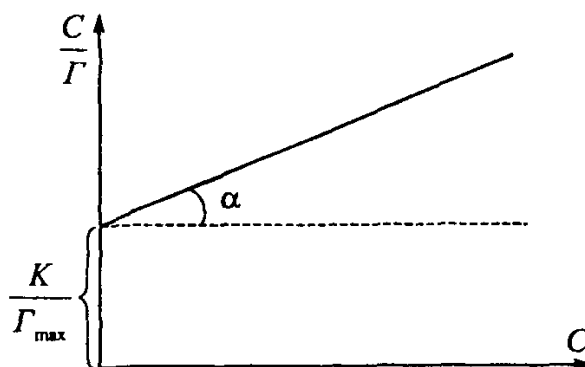


Рис. 6.5. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра

Зная угол наклона прямой, можно найти предельную адсорбцию: $\text{ctg } \alpha = \Gamma_{\max}$.

Отрезок, который отсекается на оси ординат, будет равен $\frac{K}{\Gamma_{\max}}$, откуда можно определить константу K . Константа K численно равна той равновесной концентрации, при которой адсорбированными молекулами занята лишь половина адсорбционных центров поверхности, т. е. адсорбция равна половине предельной.

Следует отметить, что адсорбция газов на твердой поверхности играет важную роль в процессах газообмена организма с окружающей средой. Принцип действия противогазов, систем жизнеобеспечения в подводных лодках и космических кораблях состоит именно в адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел. В противогазах активированный уголь, на поверхности которого происходит адсорбция, играет также и роль катализатора реакций разложения таких ядовитых веществ, как, например, фосген или хлорпикрин.

6.5. Строение биологических мембран

Представления Ленгмюра о структуре поверхностных слоев положены в основу создания *моделей биологических мембран*. Современный подход к строению мембран базируется на строении и ориентации молекул липидов, которые составляют структурную основу мембраны. Липиды фосфатидилхолина дифильны, т. е. имеют гидрофильную группу, к которой присоединены гидрофобные углеводородные радикалы. Если такие липиды попадают в воду, спонтанно образуется двухслойная пленка толщиной 4—5 нм, в которой гидрофильные группы обращены к водной среде, а гидрофобные углеводородные радикалы располагаются в два ряда, создавая безводную липидную фазу. Клеточные мембраны представляют собой *двойной слой липидов* именно такого типа (рис. 6.6). Они содержат гликолипиды, холестерол и фосфолипиды. Гидрофильная часть гликолипидов образована олигосахаридами.

Следует указать, что лишь двухцепочечные дифильные липидные молекулы способны образовывать плоские бимолекулярные слои. Одноцепочечные дифильные молекулы липидов имеют тенденцию к образованию глобулярных структур в водной среде.

Двойной липидный слой содержит также белковые молекулы, одни из которых пронизывают мембрану насквозь — от ее внешней поверхности к внутренней, а другие адсорбируются на обеих поверхностях мембраны, ориентируясь таким образом, чтобы их гидрофобные группы были погружены в липидный слой, а полярные гидрофильные группы — в водную фазу.

Большинство белков, расположенных на внешней поверхности мембраны, — это гликопротеины, которые содержат гидрофильные сахаридные группы. Именно эти группы и обращены в сторону внеклеточной среды.

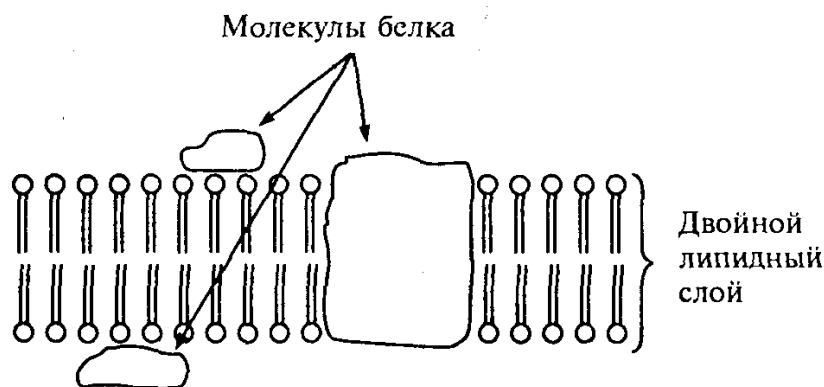


Рис. 6.6. Схематическое изображение мембраны

6.6. Полимолекулярная адсорбция

Уравнение Ленгмюра довольно удачно описывает адсорбцию газов на поверхности твердых тел и жидкостей. Однако немало экспериментальных данных, полученных при изучении адсорбции, противоречат общим представлением теории Ленгмюра и свидетельствуют о том, что адсорбционные слои не являются мономолекулярными.

Обобщая экспериментальный материал по адсорбции газов, Брунауэр, Эммет и Теллер создали теорию *полимолекулярной адсорбции* (сокращенно *теория БЭТ*), в которой анализ процессов адсорбции дополняется методами статистической физики. В соответствии с положениями этой теории, адсорбционные слои полимолекулярны, при этом их толщина на разных участках поверхности различна. Только первый слой молекул находится непосредственно на поверхности, второй и последующие слои располагаются на первом, что напоминает обычную конденсацию пара на поверхности жидкости.

Все изотермы адсорбции, которые получаются в эксперименте, в соответствии с теорией БЭТ можно объединить в пять типов изотерм (рис. 6.7, а—д).

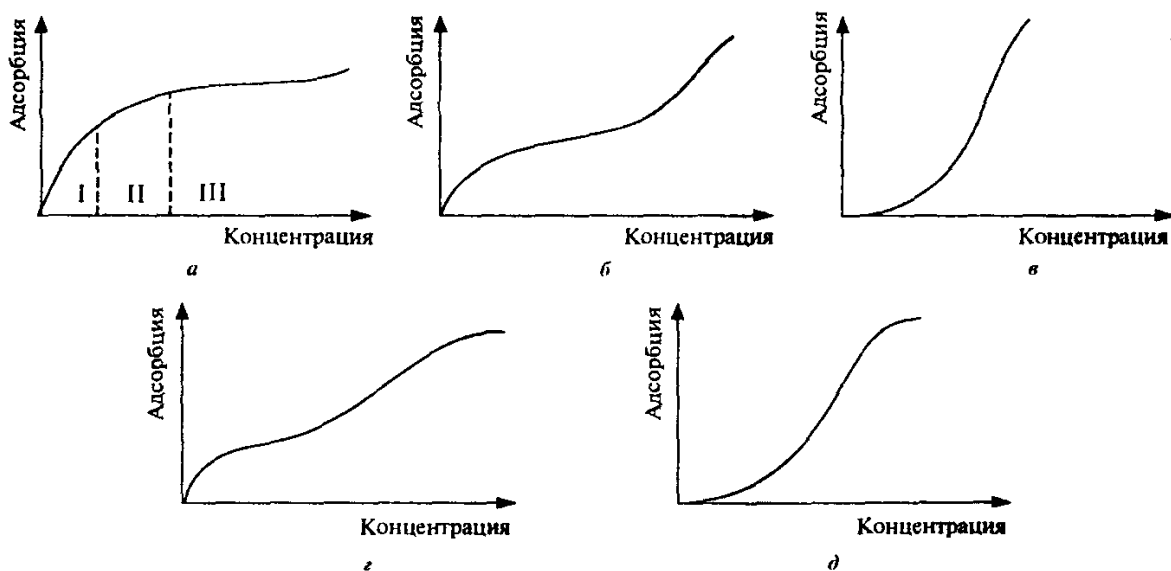


Рис. 6.7. Типы изотерм адсорбции

Математический аппарат теории БЭТ широко используют в практике для определения удельной поверхности твердых тел и теплоты адсорбции.

6.7. Адсорбция из растворов на твердой поверхности

Адсорбция растворенных веществ на поверхности твердого тела является довольно сложным процессом, поскольку участниками его будут уже не два компонента, а по меньшей мере три.

Адсорбцию как самопроизвольный процесс накопления одного вещества на поверхности другого следует отличать от абсорбции. Поглощение молекул газа или парообразного вещества может не ограничиться лишь их накоплением в поверхностном слое — они диффундируют в толщу (объем) адсорбента. Именно такой процесс и называется *абсорбцией*. Растворение газа в жидкости с образованием гомогенного раствора может рассматриваться в качестве примера абсорбции. Абсорбция может наблюдаться и при поглощении газов твердыми телами. Так, 1 см³ губчатой платины поглощает 800 см³ водорода. Эта способность губчатой платины, как известно, используется в технологиях изготовления водородного электрода.

На практике трудно провести четкую границу между адсорбцией и абсорбцией, и потому оба процесса объединяют одним понятием — *сорбция*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом.

Вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называется адсорбатом, или адсорбтивом.

Следует указать, что наряду с понятием *адсорбент* довольно распространено также понятие *сорбент*.

Твердые сорбенты — это природные материалы или материалы искусственного происхождения, имеющие развитую поверхность. К ним относятся уголь, силикагель, различные природные силикаты, алюмогель, алюмосиликаты и т.п. Обращает на себя внимание тот факт, что обычный уголь-сырец, который вырабатывается из каменного угля или древесины, имеет сравнительно небольшую удельную поверхность. Значительное увеличение поверхности и, соответственно, адсорбционной способности происходит за счет его активации. Активация состоит в термической обработке угля, осуществляемой при наличии, например, водяных паров или углекислого газа. В результате в структуре угля освобождаются разного размера поры, которые были в значительной мере заполнены смолами. Следствием процесса активации есть

получение активированного угля, удельная поверхность которого может превышать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Технический прогресс сделал возможным также приготовление активированного угля не только из природного, но и из синтетического сырья.

Вообще спектр сорбентов, которые используются сегодня в практике, в том числе и медицинской, довольно широк. Кроме уже упомянутого активированного угля это сорбенты на основе аморфных силикатов (силикагель, аэросил, алюмосиликаты, гидрофобные разновидности кремнезема), оксид алюминия и др.

Физическая неоднородность поверхности твердого тела (наличие различного рода выступов и т.п.) предопределяет его энергетическую неоднородность. На определенных участках поверхности, например на ребрах кристаллов, возникает нескомпенсированное энергетическое поле. Именно на таких центрах, которые имеют избыточную энергию Гиббса, и происходит в первую очередь адсорбция. Эти участки поверхности называются *адсорбционными центрами*.

В зависимости от природы сил, которые вызывают адсорбцию молекул на поверхности, различают *физическую и химическую адсорбцию*.

Физическая адсорбция осуществляется за счет сил Ван дер Ваальса — сил межмолекулярного взаимодействия.

Главную роль здесь играют электростатические эффекты: при адсорбции полярных веществ на полярных адсорбентах определяющая роль принадлежит ориентационному и индукционному эффектам, а при адсорбции неполярных веществ на неполярных адсорбентах, которая встречается чаще, — дисперсионному эффекту. Силы Ван дер Ваальса довольно слабые. Теплота физической адсорбции находится в пределах от -4 до -40 кДж/моль .

Адсорбционные силы могут иметь и химическую природу.

Химическая адсорбция (хемосорбция) обусловлена силами химической природы, при этом на границе раздела фаз образуются поверхностные соединения между адсорбентом и адсорбатом.

В отличие от физической адсорбции, силы, которые обеспечивают хемосорбцию, довольно значительны: теплота хемосорбции по абсолютной величине почти в 10 раз больше, чем теплота физической адсорбции.

Характерной особенностью поверхностных соединений является то, что при их образовании не разрушаются связи между поверхностными атомами адсорбента и другими атомами, которые входят в его структуру. В отличие от реакций образования обычных химических структур между атомами, которые образуют поверхностное соединение, нельзя установить стехиометрическое соотношение. И вообще невозможно четко разграничить адсорбент и поверхностное химическое соединение, т. е. выделить поверхностное соединение в виде отдельной фазы. В этом состоит принципиальное *отличие хемосорбции от химической реакции*.

Констатируя существование двух крайних позиций, объясняющих механизм адсорбции, следует в то же время подчеркнуть, что в реальных условиях могут иметь место лишь эти два механизма — одновременно или в определенной последовательности. Например, при низких температурах адсорбция кислорода на активированном угле происходит по механизму *физической адсорбции*, с возрастанием температуры срабатывает механизм *хемосорбции*, а при дальнейшем повышении температуры происходит химическая реакция, продуктом которой является оксид углерода(IV). Полученные данные позволяют рассматривать *хемосорбцию как промежуточную стадию гетерогенной химической реакции*.

6.8. Закономерности адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности

Анализируя результаты исследования адсорбции веществ из растворов на поверхности твердого тела, нетрудно убедиться в том, что *адсорбция — процесс избирательный*. Это означает, что *на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные вещества, а на неполярных — неполярные*.

Это правило носит общий характер: оно распространяется также и на адсорбцию газов и паров. Так, на поверхности полярного адсорбента силикагеля SiO_2 хорошо адсорбируются вода, спирты, амины и другие полярные соединения, а на поверхности углеродных адсорбентов — неполярные органические соединения. К тому же адсорбция таких веществ на угле или саже тем больше, чем больше их молекулярная масса.

Как уже упоминалось, картина адсорбции растворов усложняется из-за наличия третьего компонента — растворителя. Логично предположить, что в зависимости от своей природы он может создавать для адсорбата конкуренцию за место на адсорбционном центре поверхности. Такой подход к анализу значительного массива

экспериментальных данных по адсорбции растворенных веществ позволил П.А. Ребиндеру сформулировать *правило выравнивания полярностей*, согласно которому

на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные вещества из неполярных или малополярных растворителей, а на неполярных — неполярные вещества из полярных растворителей.

Этим представлениям полностью соответствует и *правило Шилова*:

чем лучше вещество растворяется в растворителе, тем хуже оно адсорбируется на твердой поверхности. И наоборот, чем хуже вещество растворяется, тем оно лучше адсорбируется.

Установлено, что при сорбции из многокомпонентных растворов наблюдается вытеснение одних веществ из поверхностного слоя и замена их другими. В связи с этим при адсорбции смеси веществ каждый из компонентов поглощается в меньших количествах, чем из индивидуальных растворов той же концентрации. Еще Фрейндлихом было сформулировано *правило вытеснения*, согласно которому способность вытеснять обусловлена поверхностной активностью вещества:

чем лучше вещество адсорбируется из индивидуального раствора, тем лучше оно поглощается из смеси, поскольку имеет большую способность вытеснять другие вещества.

В большинстве ферментативных процессов поверхностная активность продуктов разложения меньше, чем поверхностная активность исходных веществ. Учитывая это, можно объяснить, почему именно на поверхности фермента продукты разложения замещаются все новыми макромолекулами субстрата.

Адсорбция — процесс обратимый. Обратимость процесса характерна для физической адсорбции. Химическая, как правило, является процессом необратимым. Обратимость означает, что адсорбированные молекулы не остаются зафиксированными на поверхности адсорбента — они оставляют ее через сотые или тысячные доли секунды, предоставляя возможность новым молекулам занять освободившиеся места (адсорбционные центры). Процесс удаления адсорбированных молекул с поверхности называется *десорбцией*. Следовательно, на поверхности адсорбента параллельно происходят два процесса — адсорбция и десорбция.

Адсорбционное равновесие — это такое состояние системы адсорбент—адсорбат, при котором скорость адсорбции равна скорости десорбции.

При адсорбционном равновесии за единицу времени поверхностью поглощается столько молекул, сколько ее покидает (десорбируется). Так может быть сформулировано *кинетическое условие* адсорбционного равновесия. С позиции термодинамического подхода адсорбционное равновесие может характеризоваться условием $\Delta G = 0$ (*термодинамическое условие* адсорбционного равновесия).

Адсорбция зависит от температуры. Поскольку физическая адсорбция является экзотермическим процессом, то нагревание будет способствовать обратному процессу, т. е. десорбции. При хемосорбции влияние температуры не столь однозначно.

Обобщение результатов исследований по адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности свидетельствует о том, что наиболее удачно зависимость адсорбции веществ от их концентрации в растворе описывается эмпирическим *уравнением Фрейндлиха*:

$$\frac{x}{m} = k c^{\frac{1}{n}},$$

где x — количество адсорбированного вещества; m — масса адсорбента; c — равновесная концентрация вещества; k и $\frac{1}{n}$ — эмпирические константы.

Постоянная k в зависимости от свойств адсорбента, адсорбата и от температуры изменяется в широком диапазоне. Она численно равна адсорбции при условии, что равновесная концентрация вещества составляет 1 моль/л. Значения постоянной $\frac{1}{n}$ находятся в широких пределах: $0 < \frac{1}{n} < 1$.

Графическая зависимость адсорбции ($\frac{x}{m}$) от равновесной концентрации при постоянной температуре имеет вид параболы (рис. 6.8), степень кривизны которой характеризует $\frac{1}{n}$.

Для оценки возможности применения уравнения Фрейндлиха для описания адсорбционного процесса его изображают в логарифмических координатах:

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

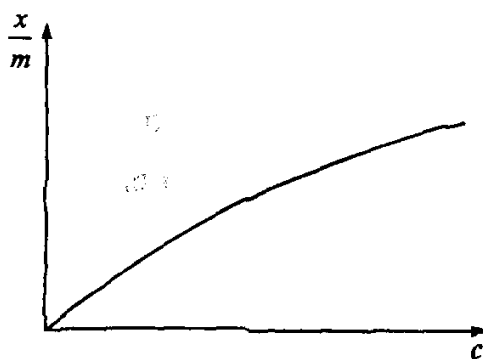


Рис. 6.8. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

При соединении точек, соответствующих результатам экспериментальных данных, должна получаться прямая линия (рис. 6.9).

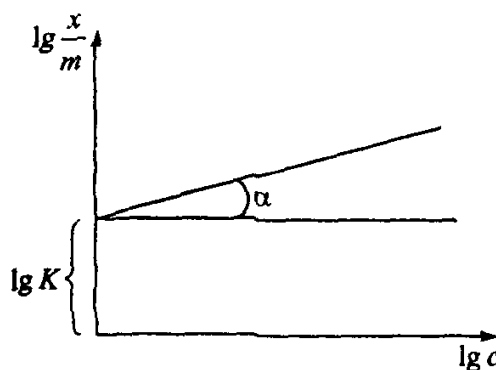


Рис. 6.9. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах

Экстраполируя прямую до пересечения с осью ординат, можно найти $\lg K$, а по углу наклона прямой — $\frac{1}{n}$ ($\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$).

Подытоживая, следует отметить, что уравнение Фрейндлиха довольно удачно описывает адсорбцию из растворов в диапазоне средних концентраций растворенного вещества.

6.9. Основы адсорбционной терапии

Развитие цивилизации, прежде всего рост промышленного производства, химизация сельского хозяйства и быта, интенсивное использование горючих ископаемых привели к появлению в окружающей среде множества новых токсичных для здоровья человека веществ. Во внутреннюю среду организма человека попадают десятки тысяч чужеродных соединений. Вот почему в последние десятилетия в медицине появилось новое направление, которое интенсивно

развивается, — *эфферентная медицина* (от лат. *эфференс* — выводить). В отличие от традиционных методов лечения, основанных на введении лекарства в организм, эфферентная медицина позволяет выводить из него вредные и токсичные вещества — защищать внутреннюю среду организма с помощью сорбентов. Следует отметить, что методы эфферентной медицины дают возможность очищать организм не только от токсичных веществ, которые попадают из внешней среды, т. е. токсинов *экзогенного* происхождения, но и от токсинов *эндогенного* происхождения (токсичные вещества, которые образуются и накапливаются в организме, например, при ожогах, лучевой болезни, почечной и печеночной недостаточности и т.п.).

В зависимости от конкретных целей сорбционная детоксикация организма осуществляется путем гемосорбции, плазмосорбции, лимфосорбции, ликворосорбции, энтеросорбции и аппликационной сорбции (рис. 6.10).

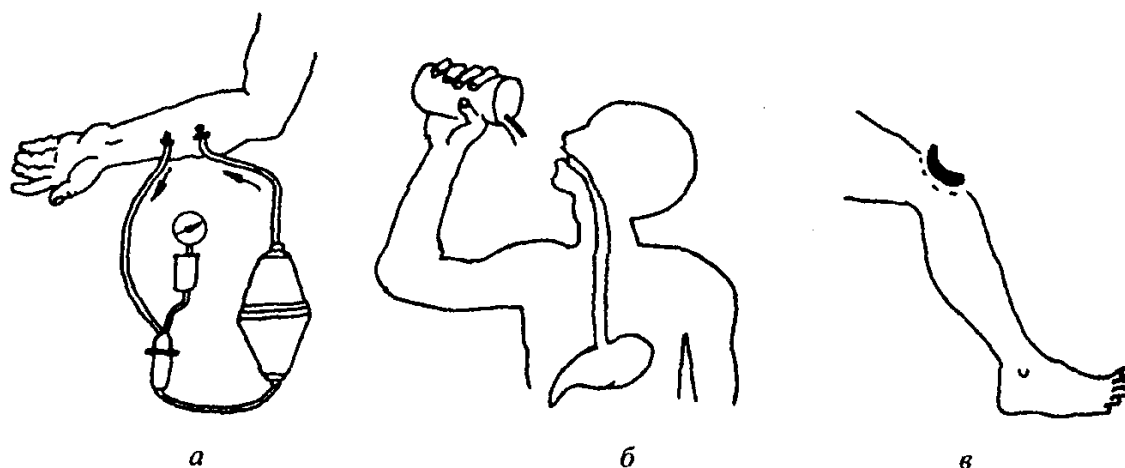


Рис. 6.10. Схематическое изображение процедур гемосорбции (а), энтеросорбции (б), аппликационной сорбции (в)

Гемосорбция — метод непосредственной очистки крови, при котором кровь освобождают от токсинов путем пропускания ее через колонку с адсорбентом, подключенную к системе циркуляции крови.

Гемосорбция — действенное средство лечения тяжелобольных с эндогенными и экзогенными интоксикациями различного происхождения. В настоящее время ее с успехом применяют при лечении больных с экзогенными отравлениями, печеночной и почечной недостаточностью, аутоиммунными и аллергическими заболеваниями, хирургических больных с тяжелым эндотоксикозом, больных с токсичными формами шизофрении. К этому следует добавить также

использование гемосорбции в реаниматологии, дерматологии (лечение псориаза и нейродерматитов), гинекологии, педиатрии (в критических состояниях), при лечении сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний.

По мнению клиницистов, применение гемосорбции наиболее целесообразно на первых стадиях отравления, когда в крови циркулирует максимальное количество яда.

Гемосорбенты, рекомендуемые для применения в клинике, должны удовлетворять четким требованиям. Они не должны существенно влиять на реологические характеристики крови, должны характеризоваться высокой механической прочностью, химической стойкостью, однородным гранульным составом, высокой адсорбционной способностью по отношению к тому или иному токсину. К тому же они должны быть биологически совместимы с кровью и не должны содержать частичек сорбента в виде пыли.

ОН

Плазмосорбция — эффективный метод детоксикации организма, суть которого состоит в пропускании плазмы, предварительно отделенной от форменных элементов крови, через колонку с сорбентом, после чего очищенная плазма соединяется с форменными элементами и возвращается в сосудистое русло.

Плазмосорбция используется при лечении больных с тяжелыми формами отравления фосфорорганическими инсектицидами, барбитуратами, антидепрессантами, хлорированными углеводородами и т.п. Ее применяют в тех случаях, когда невозможно использовать гемосорбцию из-за таких явлений, как углубление анемии, усиление кровотечения вследствие травмирования форменных элементов крови, нарушения системы свертывания крови.

Лимфосорбция — вид сорбционной детоксикации организма, состоящий в пропускании лимфы, выведенной из организма через грудной лимфатический проток на шее, через колонку с сорбентом и последующем введении освобожденной от токсичных веществ лимфы в сосудистую систему пациента.

Лимфосорбция — наиболее эффективный способ детоксикации организма при поступлении в него таких токсичных веществ экзогенного происхождения, как алкалоиды бледной поганки, четыреххлористый углерод и т.п. К преимуществам метода можно отнести его относительную нетравматичность (отсутствие повреждений форменных элементов крови, нарушений процесса свертывания кро-

ви, изменений в сердечно-сосудистой системе). Однако широкое использование лимфосорбции ограничивает недостаточная скорость образования и оттока лимфы.

Менее распространен из-за сложности процедуры метод ликворосорбции.

Ликворосорбция — вид детоксикации организма, при котором спинномозговая жидкость пропускается через слой сорбционного материала, после чего возвращается очищенной в спинномозговой канал.

Аппликационная сорбция — один из видов сорбционной детоксикации, который способствует заживлению инфицированных ран и ожогов, восстановлению целостности кожи, а также слизистых оболочек путем сорбционного поглощения токсинов из раны или зоны ожога.

Применение аппликационной терапии способствует интенсификации процессов регенерации тканей, поскольку с помощью аппликаций рана быстрее освобождается от продуктов разложения белков. Одновременно с этим уменьшается общая интоксикация организма.

Суть аппликационной терапии состоит в наложении на рану или зону ожога марлевой салфетки с гранулированным сорбентом или повязки из углеродного волокнистого материала. После применения материал легко регенерируется и потому может быть использован неоднократно.

Исходным сырьем для получения пористых волокнистых углеродных материалов служат синтетические или натуральные волокна, которые подвергаются сначала карбонизации (в инертной атмосфере) при температуре 500—1000 °С, а затем высокотемпературной активации в атмосфере газов-окислителей или водяного пара. Удельная поверхность волокнистых углеродных материалов достигает 2500 м²/г.

Особого внимания заслуживает применение волокнистых углеродных адсорбентов с иммобилизованными на их поверхности протеолитическими ферментами, ускоряющими заживление ран. Следует отметить, что волокнистые углеродные материалы, как и активированный уголь вообще, могут быть использованы также как носители разных антисептиков, антибиотиков и других антибактериальных препаратов, которые гарантируют постоянство концентрации лекарственного вещества в месте его контакта с поверхностью раны.

Аппликационная сорбция имеет глубокие исторические корни — ведь она было известна еще во времена Гиппократы. Следует отметить, что

адсорбционным материалом, с давних времен используемым в лечебных целях, был уголь. О его применении в лечебной практике свидетельствуют древнеегипетские папирусы, которые сохранились до наших дней. В настоящее время угольные адсорбенты переживают новое рождение. Толчком для этого послужило использование разного рода синтетических материалов в качестве исходного сырья для синтеза активированного угля с большой адсорбционной емкостью. Развитием наработок в этой области стало создание высокоёмких комбинированных (с добавкой естественных компонентов, например, пектинов) адсорбентов на основе активированного угля, адсорбентов пролонгированного действия и т.п. Сфера медицинского применения угольных адсорбентов постоянно расширяется.

Несмотря на целый ряд убедительных фактов, которые свидетельствуют в пользу описанных методов сорбционной очистки биологических жидкостей, нельзя оставить без внимания и определенные недостатки этих методов. Прежде всего, все они невозможны без оперативного доступа к сосудистому руслу пациента, их осуществление требует довольно сложной аппаратуры, способной обеспечивать заданную скорость движения биологической жидкости, и, в конце концов, сорбент должен быть биологически совместимым со средой и при этом находиться в форме, которая не содержит частичек пыли. Следствиями оперативного вмешательства могут быть повреждения сосудов, нарушение проницаемости мембран, разрушение форменных элементов крови (эритроцитов, тромбоцитов и лейкоцитов), белков, ферментов и т.п.

Более мягким в этом отношении является метод энтеросорбции (от греч. *энтера* — кишечник).

Энтеросорбция — вид сорбционной детоксикации организма, при котором сорбент попадает в ротовую полость, после чего, проходя с разной скоростью через отделы системы пищеварения, он адсорбирует токсические вещества и продукты метаболизма.

В основу метода положено представление о том, что уменьшение количества токсичных веществ в одном из участков организма (в данном случае — в желудке и кишечнике) вызывает снижение их концентрации во всем организме. За счет поглощения токсинов сорбентами в кишечнике уменьшается их содержание в крови, снижается нагрузка на такие органы детоксикации организма, как печень, почки и др.

Энтеросорбция, как известно, хорошо зарекомендовала себя для выведения из организма алкалоидов, барбитуратов, наркотических

веществ, разных токсинов бактериального, растительного и животного происхождения и др. Энтеросорбенты применяются и в противоопухолевой химиотерапии, лечении печеночной недостаточности, аллергических заболеваний. Подтверждена целесообразность их использования в лечении заболеваний преклонного и пожилого возраста (своего рода “геронтосорбционная” терапия), что способствует снижению темпов старения.

Перспективна и разработка энтеросорбентов на основе пищевых волокон (фитосорбентов), способных адсорбировать на своей поверхности тяжелые металлы, радионуклиды, желчные кислоты и т.п.

Обобщая краткий сравнительный анализ методов сорбционной очистки организма, следует подчеркнуть, что одним из главнейших критериев выбора и оценки сорбента независимо от конкретного метода применения является высокая *сорбционная емкость* по отношению к конкретному веществу. Такую первичную информацию получают прежде всего в лабораторных условиях, строя изотермы адсорбции и анализируя их характер (более удобным способом сравнения изотерм сорбции является их построение в логарифмических координатах). Важно отметить, что на адсорбционную емкость сорбента влияет не только *химическая природа* его поверхности, но и в не меньшей степени — *доступность пор* для веществ, которые должны быть выведены из организма. Это означает, что размер молекул, подлежащих удалению из организма, не должен быть больше, чем диаметр пор сорбента. Интересно, что особенности пористой структуры помогают также создавать сорбенты с пролонгированным сорбционным действием.

6.10. Адсорбция электролитов

В отличие от молекулярной адсорбции, по механизму которой происходит адсорбция молекул неэлектролитов и слабых электролитов и закономерности которой изложены выше, адсорбция *сильных электролитов* имеет свои особенности. Это обусловлено тем, что адсорбат находится в растворе исключительно в виде ионов.

В зависимости от механизма процесса различают два вида адсорбции сильных электролитов: *избирательную* и *ионообменную*. Общим для этих видов адсорбции есть то, что в обоих случаях на границе раздела фаз твердое тело—жидкость образуется *двойной электрический слой*. Он возникает или за счет преобладающей адсорбции ионов одного знака на поверхности твердого тела, или в результате электролитической диссоциации определенных (ионообменных) групп, расположенных на поверхности. В обоих случаях независимо

от механизма твердая поверхность приобретает определенный заряд, вследствие чего к ней притягиваются из раствора ионы с противоположным зарядом.

6.10.1. Избирательная адсорбция

Избирательная (селективная) адсорбция осуществляется в соответствии с правилом Панета—Фаянса:

на поверхности кристалла из раствора адсорбируются преимущественно те ионы, которые могут достраивать его кристаллическую решетку, или изоморфные с ее ионами, образуя при этом с ионами кристалла труднорастворимые соединения.

Изоморфность ионов предусматривает их близость по размерам и структуре. Так, изоморфными по отношению к ионам I^- являются ионы Br^- , Cl^- , CN^- , но не ионы, например, NO_3^- . Следовательно, в соответствии с правилом Панета—Фаянса, на поверхности кристалла AgI могут адсорбироваться все перечисленные анионы, кроме последнего (рис. 6.11).

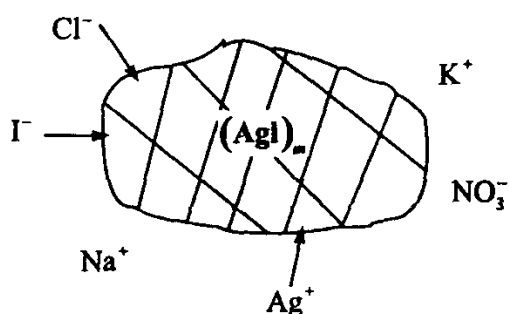
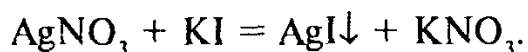


Рис. 6.11. Селективная адсорбция ионов на поверхности кристалла AgI

Действительность правила Панета—Фаянса может быть проиллюстрирована сорбцией ионов из раствора на осадке AgI , полученном в реакции



Если исходные вещества взяты в эквивалентных количествах, поверхность полученного осадка является электронейтральной. Если же реакция происходит в условиях избытка $AgNO_3$, поверхность заряжается положительно, за счет адсорбции ионов Ag^+ на поверхности кристалла. С другой стороны, при избытке KI на поверхности адсорбируются ионы I^- , и она заряжается при этом отрицательно. Связь адсорбированных ионов с поверхностью очень проч-

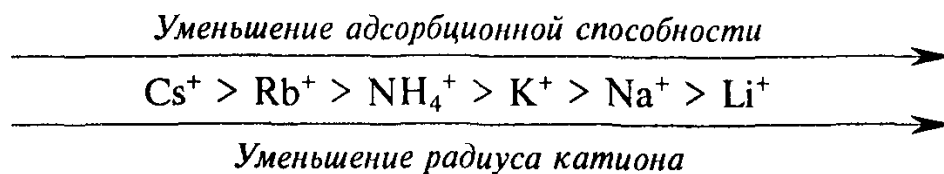
ная, что подтверждается исследованиями по кинетике сорбции ионов: скорость сорбции с повышением температуры возрастает. Результаты подобных исследований позволяют сделать вывод о том, что силы, которые предопределяют адсорбцию ионов, по своей природе являются не только электростатическими, но и химическими.

Вблизи заряженной поверхности кристалла собираются ионы с противоположным зарядом, образуя в результате *двойной электрический слой* (детальное изложение механизма его возникновения приведено в разделе “Физикохимия дисперсных систем”).

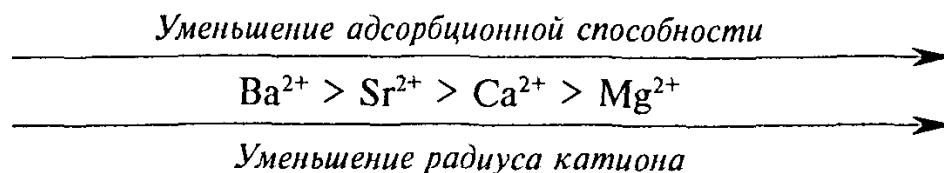
Следует отметить, что способность ионов адсорбироваться на поверхности зависит от величины их заряда. Многовалентные ионы адсорбируются лучше, чем одновалентные. Если сравнить между собой адсорбционную способность ионов одинакового заряда, то вырисовывается зависимость сорбции от размера ионов и их способности к гидратации (сольватации). Ионы большего радиуса лучше поляризуются и потому сильнее притягиваются к поверхности адсорбента. Однако с возрастанием радиуса ионов снижается их способность к гидратации, что в конечном итоге увеличивает адсорбцию ионов на поверхности, поскольку большая гидратная оболочка мешает ионам адсорбироваться на поверхности.

По способности адсорбироваться на поверхности ионы располагаются в так называемые *лиотропные ряды (ряды Гофмейстера)*.

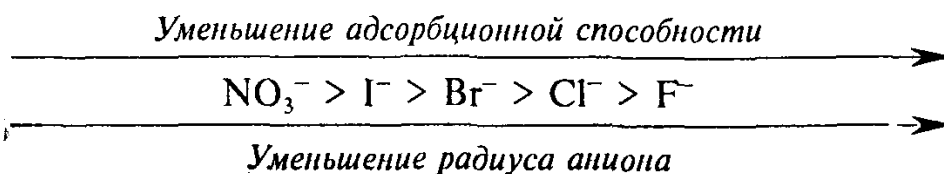
Однозарядные катионы создают такой лиотропный ряд:



Лиотропный ряд двузарядных катионов имеет вид:



Для анионов лиотропный ряд имеет вид:



6.10.2. Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция — процесс, при котором адсорбент и раствор обмениваются между собой одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах.

Материалы, способные к обмену ионами с раствором, называют *ионообменниками*. Характерным признаком всех ионообменников является наличие на поверхности *ионогенных групп* (их называют *функциональными*), способных к диссоциации. В результате возникает двойной электрический слой, внешняя обкладка которого удерживается возле границы раздела фаз электростатическими силами. Ионы внешнего слоя, в отличие от ионов внутреннего, относительно подвижны и потому могут обмениваться с одноименно заряженными ионами, которые находятся в растворе. Существуют природные и синтетические ионообменники. К природным относятся почва, глина, разные минералы и т.п. Среди синтетических (*ионитов*) ведущее место занимают *ионообменные смолы*.

Ионообменные смолы — это нерастворимые высокомолекулярные синтетические соединения, пространственная структура которых состоит из сшитых полимерных цепей, на которых нерегулярно расположены ионогенные группы. Последние связаны с органической полимерной матрицей силами ковалентной связи. Природа ионогенных групп определяет функциональные свойства ионита.

Различают катиониты и аниониты.

Катиониты — это иониты, способные к обмену катионами с раствором.

Функциональными группами катионитов чаще всего служат группы $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфокатиониты) и $-\text{COOH}$ (карбоксикатиониты). Если символом R обозначить условный высокомолекулярный поливалентный анион (матрицу ионита), вблизи которого располагается большое количество подвижных ионов H^+ , образующихся при диссоциации названных функциональных групп, такой катионит можно условно обозначить как RH^+ (катионит в H^+ -форме).

Аниониты — это иониты, способные к обмену анионами с раствором.

Функциональными группами анионитов могут быть группы $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. При взаимодействии с водой группа $-\text{NH}_2$, например, превращается в $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$, в результате чего приобретает

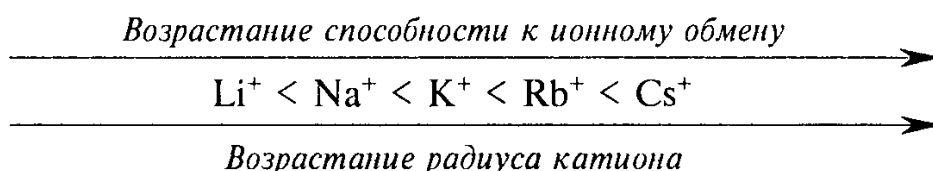
способность обменивать ион OH^- на анионы раствора. Такой анионит условно обозначают как ROH^- (анионит в OH^- -форме).

В зависимости от способности функциональных групп к ионизации различают сильнокислотные и слабокислотные катиониты, соответственно — сильноосновные и слабоосновные аниониты. Функциональными группами сильнокислотных катионитов могут быть остатки серной, фосфорной кислот, слабокислотных — карбоксильные, сульфгидрильные и другие группы. К сильноосновным анионитам относятся те из них, которые содержат группы аммониевых и сульфониевых оснований. Слабоосновные — это аниониты, функциональными группами которых служат аминогруппы разной степени замещения, пиридиновые основания.

Количественной характеристикой способности ионита к ионному обмену является *обменная емкость*. Ее выражают в миллимолях ионов, поглощаемых из раствора одним граммом сухого ионита при равновесных условиях.

Обменная емкость зависит от природы ионита, свойств и концентрации ионов, которые поглощаются ионитом, значения pH среды.

Способность катионов к ионному обмену возрастает с увеличением их заряда. Для ионов одинакового заряда способность к обмену возрастает с увеличением их радиуса и уменьшением способности к гидратации. Так, по способности к обмену ионы щелочных металлов располагаются в ряд:

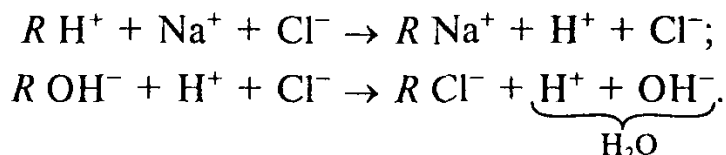


Ионный обмен играет важную роль в жизнедеятельности организма. Ионообменные свойства присущи структурным элементам клеток: ядрам, митохондриям, мембранам, микросомам, сарколемам. Составляющей частью действия ферментов и функционирования биологических мембран является ионный обмен.

С помощью ионитов получают детское питание — ионитное молоко. Они находят также применение в процессе консервирования крови. Иониты используются в медицинской практике для предупреждения и лечения отеков, вызванных декомпенсацией сердечной деятельности, для предотвращения ацидоза, для беззондового определения кислотности желудочного сока. Доказана практикой целесообразность их использования с целью детоксикации при отравлениях токсичными электролитами. Применяют также иониты и

как антацидные препараты, т. е. препараты, снижающие кислотность желудочного сока.

Отдельного внимания заслуживает применение ионитов с целью деминерализации воды. Так, если воду, которая содержит NaCl, пропустить сначала через колонку с катионитом в H^+ -форме, а потом с анионитом в OH^- -форме, то результатом этого процесса будет получение деминерализованной воды:



Схематически действие каждого из ионитов изображено на рис. 6.12.

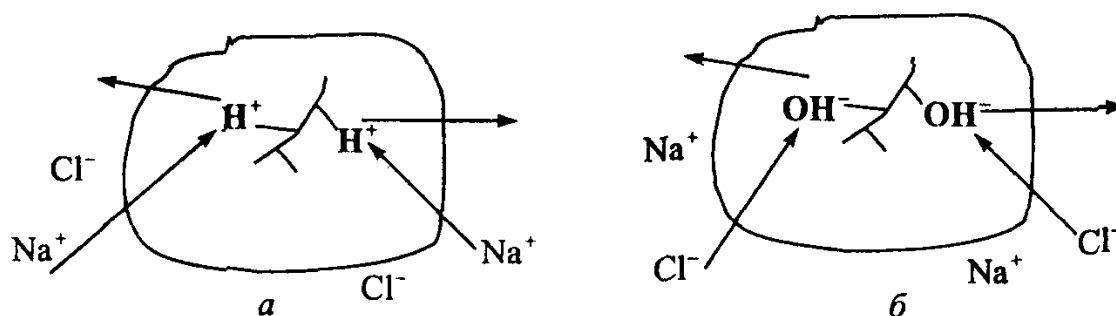


Рис. 6.12. Ионный обмен на гранулах катионита в H^+ -форме (а) и анионита в OH^- -форме (б)

По своим характеристикам вода, очищенная методом ионного обмена, на порядок чище, чем вода, полученная путем дистилляции.

Отработанные иониты регенерируют с помощью NaOH и HCl: анионит обрабатывают раствором щелочи, а катионит — раствором кислоты. Ионы, которые были поглощены ионитом, при этом легко переходят в раствор. Следовательно, один и тот же ионит может быть использован многократно.

6.11. Хроматографические методы анализа

Хроматография — физико-химический метод анализа и разделения смесей веществ, основанный на их различном распределении между двумя фазами, одна из которых неподвижная (твердое тело или жидкость), а другая — подвижная (газ или жидкость), которая при этом фильтруется через неподвижную.

Открытие хроматографии является заслугой русского ботаника М.С. Цвета (1903), который, пропустив спиртовой экстракт хло-

рофилла через колонку, заполненную карбонатом кальция, получил на адсорбенте восемь разноцветных полос, каждая из которых соответствовала тому или иному пигменту. Принимая во внимание окрашенность зон, М.С. Цвет назвал полученную картину распределения пигментов *хроматограммой* (от греч. *хромос* — цвет). Поэтому основанный им метод был назван *хроматографией*. Следует отметить, что автором метода была предусмотрена также принципиальная возможность разделения смесей и бесцветных компонентов.

Благодаря техническому прогрессу хроматография стала уникальным методом анализа (*аналитическая хроматография*) и разделения (*препаративная хроматография*) смесей любых веществ и — что самое главное — веществ, очень близких по строению и свойствам.

Обращает на себя внимание существенное преимущество метода, заключающееся в том, что анализ и разделение смесей компонентов происходит, как правило, в мягких условиях: при сравнительно низких температурах и отсутствии агрессивных сред.

6.11.1. Принципы классификации хроматографических методов

По *агрегатному состоянию фаз*, подвижной и неподвижной, различают газовую и жидкостную хроматографию.

Подвижной фазой в *газовой* хроматографии является *газ-носитель* (водород, гелий, аргон, азот), к которому добавляют газообразную или парообразную смесь веществ, подлежащую анализу. Неподвижной фазой может быть *нелетучая жидкость* (глицерин, полиэтиленгликоль), которая наносится на твердый инертный адсорбент (твердый носитель), например стекло, тефлон, заполняющий колонку. Смесь газов подается в колонку под определенным давлением. Двигаясь через колонку, компоненты смеси по-разному распределяются между обеими фазами.

Наличие компонентов в потоке газа-носителя, который выходит из колонки, регистрируется детектором. Сигналы детектора записываются в виде хроматограммы автоматическим потенциометром. Каждому из компонентов смеси соответствует отдельный пик на хроматограмме. Интересно отметить, что современные детекторы разрешают регистрировать даже 10^{-12} г вещества. Описанная разновидность газовой хроматографии носит название *газожидкостной* хроматографии, а прибор, на котором осуществляется анализ смеси, — газового хроматографа.

Если же неподвижной фазой служит не жидкость, а *твёрдый адсорбент* (силикагель, оксид алюминия), то такой вариант газовой хроматографии называют *газоадсорбционной* хроматографией.

Газовую хроматографию применяют для разделения смесей летучих термически устойчивых веществ с низкой молекулярной массой ($M < 300$).

В *жидкостной* хроматографии подвижной фазой служит *жидкость*, а неподвижной — *жидкость* или *твёрдое тело*. Среди разновидностей жидкостной хроматографии особого внимания в плане применения в медико-биологической практике заслуживает метод *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ), в котором подвижной фазой является специально подобранная смесь растворителей, которая под высоким давлением (около 200 атм) поступает в хроматографическую колонку.

По *технике выполнения* различают колоночную, капиллярную и плоскостную (тонкослойную и бумажную) хроматографию.

В *колоночной* хроматографии подвижная фаза проходит через неподвижную, которая находится в колонке.

Капиллярная хроматография основана на применении капилляров, на внутренние стенки которых наносится жидкая неподвижная фаза, а через нее проходит подвижная фаза.

При *бумажной* хроматографии разделение смеси компонентов, находящихся в жидкой фазе, происходит на специально приготовленной бумаге, выполняющей роль неподвижной фазы.

Тонкослойная хроматография основана на использовании в качестве неподвижной фазы тонкого слоя адсорбента, нанесенного на хроматографическую пластинку из инертного материала (стекло, алюминиевая фольга).

По доминирующему *механизму процесса разделения смеси компонентов* хроматография делится на несколько видов: адсорбционную, распределительную, ионообменную, гель-проникающую, афинную, осадочную и термохроматографию.

Сущность *адсорбционной хроматографии* состоит в разделении смесей веществ, основанном на их различной способности к адсорбции на том или другом адсорбенте (неподвижной фазе). Во время анализа в результате многочисленных непрерывных процессов адсорбция-десорбция компоненты, имеющие большую способность адсорбироваться на адсорбенте, будут передвигаться вместе с подвижной фазой медленнее, чем те, которые плохо адсорбируются. В результате будет наблюдаться движение зон, каждая из которых преимущественно содержит чистое вещество, вдоль слоя адсорбента.

Анализ компонентов, выходящих в определенной последовательности из адсорбента, осуществляется или с помощью детекторов, как уже упоминалось во время рассмотрения принципа газовой хроматографии, или путем отбора фракций раствора. Отобранные фракции анализируют соответствующими методами (спектрофотометрии, рефрактометрии и др.).

Ионообменная хроматография основана на различной способности ионов, входящих в анализируемую смесь, обмениваться с ионами, входящими в состав ионообменника (неподвижная фаза). Функцию неподвижной фазы выполняют цеолиты, смолы, гидроксиды алюминия, железа и т.п. Как и при адсорбционной хроматографии, происходит послойное выделение ионов из раствора.

В основу **распределительной хроматографии**, за открытие которой американские ученые А.Дж.П. Мартин и Р.Л.М. Синг в 1952 г. получили Нобелевскую премию, положено свойство веществ распределяться между неподвижной фазой (жидкость) и подвижной (газ или жидкость) в соответствии с их *коэффициентами распределения*.

Неподвижная фаза может быть зафиксирована на хроматографической бумаге (бумажная хроматография), на тонком слое адсорбента (тонкослойная хроматография) или диспергирована в объеме твердого носителя (колоночная хроматография).

Теоретической основой распределительной хроматографии служит закон распределения Нернста, согласно которому при постоянной температуре соотношение концентраций веществ, распределяющихся между двумя жидкостями, не смешивающимися между собой, является величиной постоянной (см. п. 4.4).

В распределительной хроматографии коэффициент распределения обозначается как R_f . В варианте бумажной хроматографии для определения R_f прежде всего измеряют расстояние от линии старта (место нанесения вещества на бумагу) к центру пятна на хроматограмме, которое соответствует этому веществу. Измеряют также расстояние от линии старта до линии финиша (фронт растворителя). Отношение пути, пройденного веществом, к пути, пройденному растворителем, и будет коэффициентом распределения R_f данного вещества между подвижной и неподвижной фазами. Следовательно, R_f служит качественной характеристикой вещества. Сравнение полученных экспериментальным путем коэффициентов распределения со справочными дает возможность идентифицировать вещества, входящие в состав смеси.

Разделение смесей компонентов с помощью *гель-проникающей*, или, как ее иначе называют, *молекулярно-ситовой*, хроматографии

основано на различной способности веществ проникать в поры геля, выполняющего роль неподвижной фазы. Гель в этом случае работает как молекулярное сито, пропуская (удерживая) лишь те молекулы, которые благодаря своим размерам и форме способны диффундировать в его поры. Молекулы небольшого размера способны проникать в гель глубже и задерживаться там дольше, чем большие молекулы.

В основу *аффинной (биоспецифической)* хроматографии положено свойство некоторых соединений “узнавать” в смеси лишь “свой” вещества и взаимодействовать с ними. Так, неподвижной фазой может быть субстрат, и тогда он “узнает” свой фермент. И наоборот, фермент как неподвижная фаза будет отыскивать в смеси компонентов именно “свой” субстрат. Аналогичным образом антиген “узнает” антитело, а гормон — “свой” рецептор.

Осадочная хроматография основана на различии в растворимости осадков, которые образуются в результате химического взаимодействия компонентов смеси с веществом неподвижной фазы. Для этого смесь пропускается через носитель, пропитанный осадителем.

При *термохроматографии* разделение смеси веществ происходит за счет изменения их способности к адсорбции при изменении температуры.

6.11.2. Применение хроматографии в биологии и медицине

Хроматографические методы анализа широко используются в медико-биологических исследованиях и в клинической практике.

Прежде всего следует указать на применение хроматографии с целью диагностики. С помощью этого метода можно выявлять в биологических жидкостях различные микрокомпоненты (даже такие, которые невозможно определить никакими другими методами), появляющиеся в случае той или иной патологии.

Хроматограмма метаболитов человеческого организма предоставляет возможность установить, каким именно микроорганизмом вызвано заболевание. С помощью, например, газовой хроматографии можно осуществлять ускоренную идентификацию микроорганизмов по спектру специфических компонентов их мембран и специфическим продуктам пиролиза. Анализируя гнойные выделения легких больного, пораженного анаэробной инфекцией, на содержание в них жирных кислот, можно контролировать процесс действия антибиотиков, под влиянием которых в зоне воспаления исчезают все карбоновые кислоты, кроме уксусной, являющейся естественным метаболитом.

В диагностике врожденных и приобретенных нарушений метаболизма — таких заболеваний, как сахарный диабет, подагра и т.п. — роль хроматографии очень велика.

Преимущества метода тонкослойной хроматографии как достаточно простого в техническом отношении и вместе с тем очень чувствительного метода экспресс-анализа веществ, содержащихся в биологических жидкостях, позволяют не только осуществлять быструю диагностику при острых химических отравлениях, но и контролировать процесс детоксикации организма.

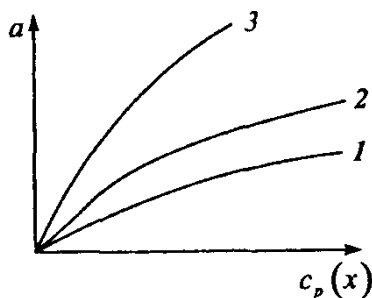
Применение хроматографии даст возможность практически мгновенно определить содержание в крови алкоголя, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию. Этот метод используется также и для допинг-контроля (обнаружения стимулирующих веществ в организме спортсменов).

Хроматографические исследования состава липидов крови способствовали установлению причин возникновения, определению путей профилактики и лечения атеросклероза — болезни, которая приводит к развитию ишемической болезни сердца, нарушению мозгового кровообращения. Внедрение во врачебную практику результатов исследований метаболизма липидов дало возможность разработать пути профилактики и лечения атеросклероза. Результаты определения состава жирных кислот липидов также способствуют познанию структуры и функций биологических мембран, процессов внутриклеточного метаболизма. Хроматографический анализ карбоновых кислот цикла Кребса, отвечающего за энергетическое обеспечение клеток, помог глубже понять процессы внутриклеточного метаболизма при разных патологических состояниях.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему капля жидкости стремится принять форму сферы?
2. Какие из приведенных веществ относятся к поверхностно-активным: $C_{12}H_{22}O_{11}$, C_2H_5OH , $C_6H_{12}O_6$, CH_3COOH , $HCOOC_2H_5$?
3. Зависит ли от природы растворителя деление веществ на поверхностно-активные, поверхностно-неактивные и поверхностно-инактивные?
4. Что такое изотерма поверхностного натяжения?
5. При увеличении концентрации в воде какого из веществ — $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{25}OH$, $C_5H_{11}COOH$ — изотерма поверхностного натяжения имеет вид прямой, которая параллельна оси молярных концентраций?
6. Для какого из веществ — C_3H_7OH , CH_3COOH , Na_2SO_4 — поверхностная активность имеет отрицательное значение?
7. Какие из характеристик молекул можно рассчитать, исходя из представлений о частотном спектре Ленгмюра?

8. Из какой графической зависимости находят предельную адсорбцию $\Gamma_{\max}$?
9. Будут ли отличаться площади, которые занимают в мономолекулярном слое молекулы бутанола и пентанола на границе раздела фаз вода—воздух? Будет ли одинаковой толщина монослоя в этих двух случаях?
10. Объяснить принцип строения клеточной мембраны.
11. Рассчитать площадь, которую занимает молекула ПАВ, если предельная адсорбция $\Gamma_{\max} = 8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
12. Рассчитать длину молекулы ПАВ, если $\Gamma_{\max} = 8,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м², $M(x) = 0,074$ кг/моль, $\rho = 800$ кг/м³.
13. Вычислить длину молекулы масляной кислоты, если площадь, которую занимает одна молекула в поверхностном слое, $S_0 = 3,2 \cdot 10^{-19}$ м², $\rho = 978$ кг/м³, $M(x) = 0,088$ кг/моль.
14. Чем отличается адсорбция от абсорбции?
15. Что такое полимолекулярная адсорбция? Чем она отличается от мономолекулярной?
16. Можно ли применять принцип Ле Шателье к физической адсорбции?
17. Что такое равновесная молярная концентрация?
18. Что такое изотерма адсорбции?
19. Существуют ли универсальные адсорбенты?
20. Почему уголь лучше адсорбирует ПАВ из водных растворов, а силикагель — из органических растворителей?
21. Расположить в порядке возрастания адсорбции из водных растворов на активированном угле такие вещества: глюкоза, фенол, бензол.
22. Как изменится равновесная молярная концентрация фенола, находящегося в водном растворе в контакте с активированным углем, при повышении температуры?
23. Как изменится равновесная молярная концентрация уксусной кислоты, находящейся в водном растворе в контакте с активированным углем, при добавлении фенола?
24. Как определить константы уравнения Фрейндлиха?
25. Чем отличается хемосорбция от гетерогенной химической реакции?
26. Какие виды адсорбционной терапии используются в лечебной практике?
27. Одним из токсинов, которые накапливаются в крови при почечной недостаточности, является мочевиная кислота. На рисунке приведены изотермы ее адсорбции из физиологического раствора на активированных углях разных марок: ИГИ (кривая 1), СКТ (кривая 2), СКН (кривая 3). Какой из этих сорбентов по своей адсорбционной способности наиболее пригоден для поглощения мочевиной кислоты из крови?



28. Что общего между избирательной и ионообменной адсорбцией электролитов? Чем они принципиально отличаются?
29. Что такое эквивалентность ионного обмена?
30. Составить схему очистки воды от гидрокарбоната магния с помощью катионитов и анионитов.
31. Привести схему очистки воды от ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- на анионите в OH^- -форме.
32. Рассчитать массу ионов Cl^- в растворе NaCl , если известно, что на титрование фильтрата, полученного при его пропускании через ионит в OH^- -форме, израсходовано 5 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л.
33. При каком pH — 3 или 7 — способность к ионному обмену у катионита с функциональными группами $-\text{COOH}$ будет большей?
34. Почему у катионита с функциональными группами $-\text{COOH}$ способность к ионному обмену существенно зависит от pH среды, а у катионита с функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}$ практически не зависит?
35. Как различают хроматографические методы по признакам: 1) техники выполнения; 2) агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз; 3) механизма процесса разделения смесей компонентов?
36. Для какой из аминокислот — цистеина или тирозина — скорость перемещения на бумаге в смеси вода—фенол будет больше, если известно, что R_f для этих кислот равен соответственно 0,19 и 0,52?

*Жизнь — это особая коллоидная система,
... это особое царство природных вод.*

В.И. Вернадский

В данное время сфера коллоидов есть наиболее обещающим поприщем медицинских исследований.

В.И. Майо

Раздел 7

Физикохимия дисперсных систем

- 7.1 Классификация дисперсных систем
 - 7.2. Методы получения коллоидных систем
 - 7.2.1. Методы диспергации
 - 7.2.2. Методы конденсации
 - 7.3. Методы очистки коллоидных систем
 - 7.4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем
 - 7.5. Оптические свойства коллоидных систем
 - 7.6. Двойной электрический слой. Строение коллоидных частичек
 - 7.6.1. Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала. Явление перезарядки коллоидных частичек
 - 7.6.2. Электрокинетические явления
 - 7.7. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем
 - 7.7.1 Факторы устойчивости дисперсных систем
 - 7.7.2. Теория коагуляции и устойчивости дисперсных систем
 - 7.7.3. Механизм коагулирующего действия электролитов
 - 7.7.4. Кинетика коагуляции
 - 7.7.5. Особые случаи коагуляции
 - 7.7.6. Пептизация как процесс, обратный процессу коагуляции
 - 7.7.7. Коагуляция в биологических системах
 - 7.8. Аэрозоли
 - 7.9. Порошки
 - 7.10. Суспензии
 - 7.11. Пасты
 - 7.12. Эмульсии
 - 7.13. Пены
 - 7.14. Коллоидные поверхностно-активные вещества
- Вопросы и задания для самоконтроля*

После изучения раздела вы сможете:

- 1) различать понятия: “дисперсная система”, “дисперсная фаза”, “дисперсионная среда”, “дисперсность”, “коагуляция”, “пептизация”, “седиментация”, “агрегация”, “коалесценция”, “антагонизм”, “синергизм”, “расклинивающее давление”, “коллоидная защита”;
- 2) классифицировать дисперсные системы по разным признакам: дисперсности, агрегатному состоянию, межфазному взаимодействию; анализировать отличительные особенности отдельных типов дисперсных систем: аэрозолей, порошков, паст, эмульсий, суспензий, пен;
- 3) знать методы получения и очистки дисперсных систем;
- 4) интерпретировать основные молекулярно-кинетические, оптические и электрические свойства дисперсных систем, объяснять причины, определяющие их;
- 5) различать составные части двойного электрического слоя коллоидных частиц и объяснять влияние добавленных электролитов;
- 6) различать составные части мицеллы и составлять формулы мицелл золь;
- 7) рассчитывать величину электрокинетического потенциала по формуле Гельмгольца—Смолуховского;
- 8) анализировать факторы устойчивости дисперсных систем, закономерности и механизм их коагуляции;
- 9) различать особые случаи коагуляции и объяснять их причины.

Дисперсной называют систему, состоящую из двух или большего числа фаз. Одна из них, превалирующая по своей массе, называется **дисперсионной средой**. Другая фаза (или несколько фаз), находящаяся в дисперсионной среде в измельченном (диспергированном) состоянии в виде мелких частичек (кристаллов, пленок, пластинок, капель, пузырьков и т.п.), называется **дисперсной фазой**. Вся дисперсная система состоит из совокупности измельченных частичек, находящихся во взвешенном состоянии в непрерывной дисперсионной среде.

Для дисперсных систем характерны такие особенности, как сильно развитая граница раздела фаз, наличие у ее частиц избытка свободной энергии, высокая адсорбционная способность и повышенная химическая активность. Дисперсные системы термодинамически неустойчивы, способны самопроизвольно увеличивать размеры частиц, что приводит к уменьшению свободной энергии.

Изучать дисперсные системы начали во второй половине XIX в. Следует назвать таких исследователей, как Ф. Сельми, Т. Грэм,

Р. Зигмонди, Г. Фрейндлих, И.Г. Борщев и другие, которые отнесли эти системы к особому классу веществ — *коллоидам* (от греч. *колла* — клей), учитывая то, что они не способны, в отличие от *кристаллоидов*, образовывать истинные растворы и кристаллизоваться. Профессор Киевского университета И.Г. Борщев высказал мысль об универсальности коллоидного состояния материи. Эту идею развил и обосновал экспериментальными исследованиями П.П. Веймарн, доказавший, что коллоидное состояние возможно для любых веществ и определяется только степенью их измельчения.

Окружающий мир — растительные и животные организмы, объекты неживой природы, продукты питания и т.п. — это дисперсные системы разной степени организации. Изучение свойств и закономерностей процессов, характерных для этих систем, дает возможность познавать саму жизнь. Коллоидное, надмолекулярное и высокомолекулярное состояния организации материи реализуются в процессе эволюции всего живого.

7.1. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют по ряду признаков.

Классификация по степени дисперсности приведена в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Классификация систем по степени дисперсности

Тип системы	Диаметр частичек d , м	Дисперсность, $D = 1/d$, м ⁻¹	Примеры
Грубо-дисперсные	$10^{-7}—10^{-4}$	$10^4—10^7$	Суспензии (протаргол, колларгол, альмагель), эмульсии (молоко, сметана, масло, смазочные масла), аэрозоли (пыль, кислородная пенка)
Высоко-дисперсные	$10^{-9}—10^{-7}$	$10^7—10^9$	Коллоидные растворы (золи)
Молекулярно-дисперсные	$\leq 10^{-9}$	$\geq 10^9$	Истинные растворы (молекулярные и ионные)

Следует отметить, что переход от грубодисперсных к молекулярно-дисперсным системам непрерывен. Однако последние не исследуются коллоидной химией, так как являются гомогенными, т. е.

к ним не могут быть применимы понятия “дисперсная фаза” и “дисперсионная среда”.

Среди других классификаций дисперсных систем наиболее распространенной является такая: грубодисперсные системы (размер частичек дисперсной фазы составляет более 10^{-5} м); микрогетерогенные (10^{-7} — 10^{-5} м); ультрамикрогетерогенные (10^{-9} — 10^{-7} м).

Частички дисперсной фазы грубодисперсных систем оседают в гравитационном поле, не проникают сквозь бумажный фильтр, видимы в обычный микроскоп. Частички высокодисперсных систем проникают сквозь обычные фильтры, но задерживаются ультрафильтрами (целлюлоза, коллоиды) и не видимы в оптический микроскоп.

Белки — основа существования живой материи — в клетках живых организмов находятся в виде коллоидно-дисперсных систем. Отдельная клетка — это сложная дисперсная система, в которой определенные вещества — минеральные (кислоты, основания, соли) и органические (белки, нуклеиновые кислоты, моно-, ди-, полисахариды, липиды, витамины, гормоны) — с разной степенью дисперсности формируют цито- и кариоплазму, а также органеллы и включения.

Среди биологических объектов с разными размерами частичек к дисперсным системам можно отнести: эритроциты крови человека ($7 \cdot 10^{-6}$ м), кишечную палочку ($3 \cdot 10^{-6}$ м), вирус гриппа ($0,1$ — $100 \cdot 10^{-6}$ м), вирус сибирской язвы ($1,0 \cdot 10^{-8}$ м). Следует отметить, что размеры частичек в этих системах отличаются на несколько порядков.

Классификация по агрегатному состоянию. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды все дисперсные системы можно разделить на восемь типов (табл. 7.2). Их обозначают в виде обычной дроби начальными буквами названий агрегатного состояния: в числителе — дисперсная фаза, в знаменателе — дисперсионная среда. Например, обозначение Ж/Т означает “жидкая фаза в твердой среде”; Т/Г — “твердая фаза в газообразной среде”.

По этой классификации некоторые системы имеют специальные названия. Так, высокодисперсные системы называют *золями*. В зависимости от природы и агрегатного состояния дисперсионной среды различают *гидрозоли* (дисперсионная среда — вода), *органозоли* (органическая жидкость), *аэрозоли* (газ). Грубодисперсные системы типа Т/Ж называют *суспензиями*, типа Ж/Ж — *эмульсиями*. К дисперсным системам типа Ж/Ж можно отнести и жидкие кристаллы, служащие основой для исследования структур многих биологических систем.

Таблица 7.2

**Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию
дисперсной фазы и дисперсионной среды**

Обозначение системы	Название систем	Примеры
Т/Ж	Золи, суспензии	Золи металлов, пасты, ил
Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазочные масла, масло, кремы
Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, кислородная пена, противопожарные пены
Т/Т	Твердые коллоидные системы	Минералы, сплавы, бетон, твердое ракетное топливо
Ж/Т	Пористые тела, гели	Почва, твердые эмульсии
Г/Т	Пористые и капиллярные системы	Пемза, активированный уголь, силикагель, твердая пена
Т/Г	Аэрозоли	Пыль, дым, смог, порошки
Ж/Г	Аэрозоли	Туман, тучи

Согласно этой классификации, коллоидное состояние материи является промежуточным. Например, моча в зависимости от состояния организма (норма или патология) изменяется от истинного раствора через коллоидное состояние до суспензии.

Классификация по межфазному взаимодействию. Между дисперсной фазой и дисперсионной средой происходит взаимодействие, однако степень проявления его в разных системах существенным образом отличается. Г. Фрейндлих предложил в зависимости от степени межфазного взаимодействия все дисперсные системы разделить на *лиофильные* (“лио” — растворяю, “фило” — люблю) и *лиофобные* (“фобос” — страх). Если дисперсионная среда — вода, то системы называют соответственно гидрофильными и гидрофобными.

В лиофильных системах взаимодействие частичек дисперсной фазы с дисперсионной средой довольно сильное, т. е. происходит сольватация (гидратация) частиц. В лиофобных системах это взаи-

модействие слабое, т. е. взаимодействие дисперсной фазы со средой незначительно. Лиофильные системы называют *обратимыми* (способны самопроизвольно растворяться), а лиофобные — *необратимыми* (после удаления дисперсионной среды не способны самопроизвольно образовывать золи).

К лиофильным системам относят растворы высокомолекулярных соединений: белков, полинуклеиновых кислот, полисахаридов, полиэфиров и т.п.

К лиофобным дисперсным системам относятся золи благородных металлов, золи ряда неорганических соединений, эмульсии, суспензии.

7.2. Методы получения коллоидных систем

Поскольку коллоидные системы по размерам частичек дисперсной фазы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами, их можно получать как путем измельчения грубодисперсных частичек, так и путем объединения (укрупнения) молекул, атомов, ионов в коллоидные частички. В связи с этим различают *диспергационные* и *конденсационные* методы получения коллоидных систем.

Для получения устойчивых коллоидных растворов (золей) необходимы следующие условия:

а) наличие двух взаимонерастворимых или малорастворимых компонентов для образования дисперсной фазы и дисперсионной среды;

б) достижение коллоидной степени дисперсности (10^7 — 10^9 м);

в) наличие стабилизатора, обуславливающего определенную устойчивость системы.

7.2.1. Методы диспергации

Диспергационные методы заключаются в измельчении, раздавливании, растирании больших частичек до более мелких. В лабораторных и промышленных условиях эти процессы проводят в дробилках, жерновах и мельницах разных конструкций. Грубое дробление осуществляют в шаровой мельнице, состоящей из цилиндра, частично заполненного шарами из твердого материала (сталь, агат, фарфор). Вращение цилиндра вызывает перекачивание и падение шаров, перетирающих материал, помещенный в цилиндр. Степень диспергации частичек в шаровых мельницах невысока. Применяются такие мельницы в производстве цемента и стекла.

В фармацевтической промышленности, где нужна более высокая степень дисперсности, применяют коллоидные мельницы. Принцип работы этих механизмов основан на возникновении усилий, которые разрывают большие частички под действием центробежной силы между ротором, вращающимся с большой скоростью, и неподвижным статором. Для приготовления эмульсий и суспензий широко применяют ультразвук. Резкие локальные изменения давления (порядка тысяч атмосфер), происходящие через ничтожно малые промежутки времени (10^{-4} — 10^{-6} с), приводят к диспергированию и жидкостей, и твердых тел. Таким способом получают органозоли, гидрозоли серы, гипса, различных полимеров (крахмала, нитроцеллюлозы).

К диспергационным методам можно отнести и электрический метод Бреди́га, основанный на образовании пара металла в вольтовой дуге с последующей его конденсацией в охлажденном растворителе. Этот метод объединяет в себе признаки диспергационных и конденсационных методов. Используется в медицине для приготовления медицинских препаратов.

Метод пептизации

Пептизация — процесс перевода свежееобразовавшегося осадка в коллоидное состояние под влиянием внешнего фактора.

Впервые этот метод применили в биохимии для расщепления сложных белков на более простые и хорошо растворимые (пептоны) с помощью фермента пепсина, откуда метод и получил свое название.

Пептизацию можно вызвать промыванием свежееобразовавшегося осадка чистым растворителем, изменением значения рН среды, адсорбцией поверхностно-активных веществ, действием электролитов и т.п. Вещества, под влиянием которых происходит пептизация, называются *пептизаторами*.

Пептизация возможна лишь в том случае, когда между частичками имеется прослойка дисперсионной среды, т. е. между ними еще нет непосредственного контакта, поэтому пептизируют свежееосажденные рыхлые осадки.

7.2.2. Методы конденсации

Конденсационные методы широко используются в лабораторной и производственной практике.

1. Метод физической конденсации путем замены растворителя. Коллоидные растворы серы, канифоли и другие можно получить

заменой растворителя. Если спиртовой раствор канифоли вылить в воду, то образуется золь канифоли в воде.

2. Методы химической конденсации. Для получения коллоидных систем применяют любые химические реакции, в результате которых образуются труднорастворимые вещества. К ним относятся реакции гидролиза, окисления-восстановления, обмена и др. Стабилизатором обычно служит одно из реагирующих веществ, которое берут в избытке. Особенностью химических методов является то, что образование золь возможно лишь в узких интервалах концентраций, поскольку в других условиях выпадают осадки.

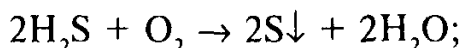
Для того чтобы из пересыщенного раствора образовался золь, а не выпал осадок, необходимо одновременное образование огромного количества зародышей дисперсной фазы. При этом скорость образования зародышей должна быть больше, чем скорость роста кристаллов. Это достигается путем вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого при сильном перемешивании.

Примеры реакций, используемых для получения коллоидных растворов:

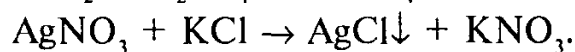
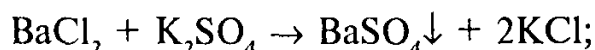
— реакции гидролиза:



— окисления-восстановления:



— реакции обмена:



Все рассмотренные методы используются для получения *лиофобных золь*. Лиофильные системы, в частности растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), образуются самопроизвольно при растворении в определенном растворителе.

7.3. Методы очистки коллоидных систем

Полученные тем ли иным способом дисперсные системы, а также дисперсные системы естественного происхождения — латексы, вакцины, сыворотки и т.п. очищают от примесей (молекул, ионов). Очищенные дисперсные системы становятся устойчивыми и могут

находиться в метастабильном состоянии определенное время. Для очистки дисперсных систем используют различные методы: диализ, вивидиализ, электродиализ, ультрафильтрацию.

Диализ для очистки коллоидных растворов впервые применил Т. Грэм. Диализатор (рис. 7.1) состоит из двух сосудов, разделенных полупроницаемой мембраной, способной пропускать низкомолекулярные ионы и молекулы и задерживать дисперсные частички. В качестве мембран можно использовать пергамент, целлофан, коллодий и т.п. Во внутренний сосуд заливают золь, а через внешний сосуд циркулирует чистый растворитель. Все компоненты, способные проникать сквозь поры мембраны, выводятся из золь в проточный растворитель. Как правило, очистка диализом длится несколько суток. Повышение температуры способствует ускорению процесса вследствие увеличения скорости диффузии.



Рис. 7.1. Диализатор Грэма

Если примесями являются лишь электролиты, их удаляют методом электродиализа. Электродиализатор (рис. 7.2) состоит из трех

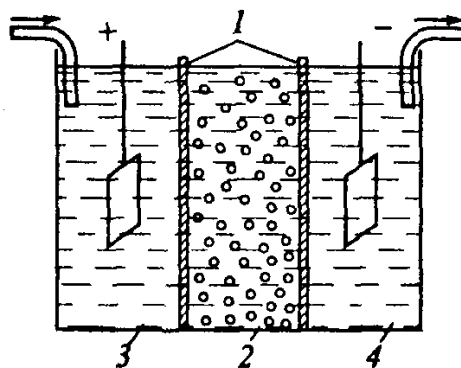


Рис. 7.2. Электродиализатор:

1 — полупроницаемые мембраны; 2 — коллоидный раствор;
3, 4 — камеры с проточным растворителем

камер. Среднюю камеру, куда наливают коллоидный раствор, отделяют от боковых полупроницаемыми мембранами. В боковые камеры помещают электроды, соединенные проводниками с источником постоянного электрического тока.

Скорость очистки увеличивается в результате направленного движения ионов в электрическом поле. При электродиализе время очистки дисперсных систем сокращается до нескольких часов и даже минут. Электродиализ широко применяют в биохимии, медицине и фармацевтической промышленности.

Извлечение низкомолекулярных веществ из биологических жидкостей часто осуществляют методом **компенсационного диализа**. Сущность этого метода состоит в том, что жидкость в диализаторе омывается не чистым растворителем, а растворами низкомолекулярных веществ той концентрации, которую необходимо сохранить в коллоидном растворе. Например, содержание не связанного с белками сахара в сыворотке крови определяют путем диализа сыворотки, помещенной во внутренний сосуд диализатора, а во внешний наливают изотонический раствор хлорида натрия, к которому добавляют различное количество сахара. Концентрация сахара во внешнем растворе при диализе не изменяется только в том случае, если она равна концентрации свободного сахара в сыворотке крови. Так определяют наличие в крови глюкозы и мочевины в свободном состоянии.

Вивидиализ — метод извлечения низкомолекулярных веществ из физиологических жидкостей с целью очистки или анализа, при котором биологическая жидкость проходит через аппарат для диализа и возвращается в живой организм.

Для проведения вивидиализа в конец разрезанного кровеносного сосуда вставляют стеклянную канюлю, разветвленные части которой соединяют между собою трубочками из полупроницаемого материала. Всю систему погружают в сосуд, заполненный изотоническим раствором (рис. 7.3), в который и переходят низкомолекулярные вещества.

По принципу вивидиализа работает аппарат “искусственная почка”, применяющийся при острой почечной недостаточности, например при отравлении сулемой, сульфаниламидными препаратами, при уремии после переливания крови, тяжелых ожогах, токсикозах беременных и т.п.



Рис. 7.3. Аппарат для вивидиализа

Аппарат подключают к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создающимся пульсирующим насосом, подается в изготовленные из полупроницаемого материала капилляры, омываемые извне раствором такого же электролитного состава, что и кровь. Очистка крови (гемодиализ) от метаболитов (мочевины, мочевой кислоты, избытков ионов хлорида калия и т.п.) проводят на протяжении 3–4 ч. В последнее время широкое распространение получили гемодиализаторы разового использования, изготовленные из полимерных материалов: полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полисилоксана и т.п.

Ультрафильтрация — это фильтрация коллоидного раствора через мембрану при повышенном внешнем давлении или под вакуумом. В биохимической практике в качестве мембранных фильтров применяют ацетат целлюлозы, нитроцеллюлозу, стекловолокно.

7.4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Молекулярно-кинетическими называют свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем являются функцией степени дисперсности. Отличия молекулярно-кинетических свойств истинных растворов от свойств дисперсных систем имеют лишь количественный характер.

Броуновское движение. Тепловое хаотическое движение дисперсных частичек получило название *броуновского* в честь английского ботаника Р. Броуна, который открыл это явление в 1827 г., наблюдая под микроскопом водную суспензию цветочной пыльцы. Р. Броун не смог объяснить природу явления, но выяснил, что это движение не ослабевает с течением времени и становится интенсивнее с повышением температуры. В начале XX ст. было установлено и подтверждено теоретическими работами А. Эйнштейна и М. Смолуховского, а также экспериментами Ж. Перрена, Т. Сведберга, что броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу, т. е. является следствием теплового движения частичек дисперсионной среды.

Коллоидные частички получают бесчисленное количество ударов от молекул растворителя, находящихся в постоянном тепловом движении. Если частичка маленькая, то число ударов с разных сторон обычно неодинаково, и она получает импульсы, перемещаю-

щие ее в разных направлениях. Определить траекторию движения частички невозможно, однако можно определить среднее расстояние, на которое она смещается за определенный промежуток времени (рис. 7.4).

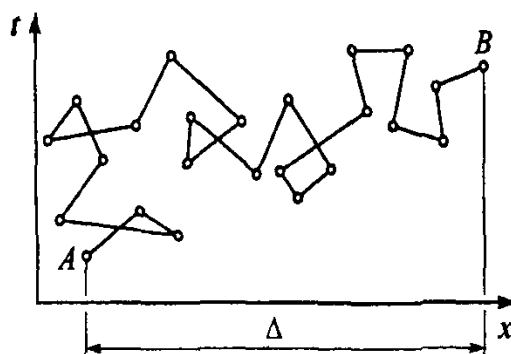


Рис. 7.4. Схема броуновского движения дисперсных частичек

Количественной характеристикой броуновского движения является средний сдвиг частички $\bar{\Delta}$ за время t . *Сдвигом* частички называют расстояние между проекциями начальной (A) и конечной (B) точек траектории на ось смещений (x). Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении, поэтому вычисляют среднюю квадратичную величину:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где $\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 \dots$ — отдельные проекции смещения частички на ось x, n — количество таких проекций, взятых для расчета.

Диффузия — это процесс самопроизвольного выравнивания концентрации диспергированных частичек вследствие теплового хаотического движения частичек системы. Скорость диффузии всегда увеличивается с повышением температуры. Коллоидные частички и по размерам, и по массе значительно больше, чем молекулы и ионы, поэтому скорость их теплового движения и, соответственно, скорость диффузии во много раз меньше. Количественно процесс диффузии описывается законами Фика.

В соответствии с первым законом диффузии Фика,

масса вещества Δm , диффундирующего через вертикальное сечение, прямо пропорциональна площади поперечного сечения S , градиенту

концентрации $\frac{\Delta C}{\Delta X}$ и продолжительности диффузии Δt :

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

где D — коэффициент диффузии, численно равный массе вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентраций, равном единице. Знак “минус” указывает на то, что диффузия происходит из области большей концентрации в область меньшей концентрации частичек.

А. Эйнштейн предложил уравнение, связывающее коэффициент диффузии D с абсолютной температурой системы T , вязкостью среды η и радиусом частички r дисперсной фазы:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \text{ (м}^2\text{/с)},$$

где k — константа Больцмана.

В дисперсных системах радиус частичек значительный, поэтому коэффициент диффузии мал. Если время исследования диффузии в истинных растворах исчисляется несколькими часами, то для дисперсных систем время диффузии составляет дни, а то и недели.

Зная D , можно вычислить радиус частичек дисперсной фазы:

$$r = \frac{kT}{D \cdot 6\pi \eta}.$$

Осмотическое давление. Осмотическое давление коллоидных растворов, как и истинных, рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа. Однако для коллоидных растворов вместо молярной принято записывать частичную концентрацию (число частичек в единице объёма: $v = c(x) N_A$):

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{v}{N_A} RT = v k T,$$

где v — частичная концентрация; N_A — число Авогадро; R — газовая постоянная; T — температура.

Частичная концентрация является незначительной по сравнению с концентрацией молекул в истинных растворах в связи с большими размерами частичек. Отсюда и очень низкие значения осмотического давления, например, осмотическое давление золя серебра с $\omega(\text{Ag}) = 1\%$ равно 0,045 КПа, в то время как для раствора сахарозы с $\omega(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 1\%$ — 72,5 КПа.

Кроме того, в связи с неустойчивостью дисперсных систем величина осмотического давления изменяется во времени.

Седиментационное равновесие

Оседание частичек дисперсной фазы под действием сил разной природы (гравитационной, центробежной, электрической) называется седиментацией.

Силу тяжести F_{τ} под действием которой оседают частички, в дисперсной системе уравнивает сила трения $F_{\text{тр}}$. Их рассчитывают по формулам

$$F_{\tau} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g;$$

$$F_{\text{тр}} = 6 \pi r \eta v,$$

где r — радиус частички; ρ и ρ_0 — плотность соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды; g — ускорение силы тяжести, $g = 9,8$ м/с; η — вязкость среды; v — скорость движения частички.

Оседание происходит с постоянной скоростью, при $F_{\tau} = F_{\text{тр}}$:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6 \pi r \eta v.$$

Отсюда

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta}.$$

Грубодисперсные частички с большим радиусом оседают с большей скоростью. Коллоидно-дисперсные под действием силы тяжести оседают очень медленно.

Определение скорости оседания частичек служит основой седиментационного анализа, используемого в медицине для количественной характеристики функционального состояния эритроцитов. Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) значительно меняется при различных заболеваниях и дает возможность врачу делать вывод о состоянии организма пациента.

7.5. Оптические свойства коллоидных систем

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены их гетерогенностью.

Экспериментальные исследования оптических свойств дисперсных систем дают определенные сведения о размере и форме частичек, их структуре, а также позволяют рассчитать концентрацию дисперсной фазы в гетерофазной системе.

При прохождении световой волны через дисперсную систему свет может преломляться, поглощаться, отражаться или рассеиваться частичками дисперсной фазы.

Преимущество какого-либо из этих явлений зависит главным образом от соотношения длины волны света и размеров частичек дисперсной фазы.

Светорассеяние. В определенной мере рассеяние света наблюдается в любой системе. Более интенсивно свет рассеивается в коллоидно-дисперсных системах, где размеры частичек дисперсной фазы составляют 10^{-9} — 10^{-7} м. В том случае, когда линейные размеры частичек меньше длины волны падающего света, наблюдается **дифракция** — световые волны огибают частички и меняют начальное направление. Дифракция лежит в основе **опалесценции** — матового свечения, чаще всего голубого. Опалесценция — причина мутности лиофильных коллоидных растворов и растворов ВМС при боковом их освещении, а также разной окраски одной и той же бесцветной коллоидной системы в проходящем и в отраженном свете. Опалесценция характерна только для коллоидных растворов. Если размеры частиц меньше половины длины волны падающего света, отражение света от плоскости поверхности частички не происходит, и он рассеивается во всех направлениях.

Явление дифракционного рассеяния света в гетерофазных системах в виде конуса впервые наблюдал Тиндаль. Если пропускать пучок света через коллоидный раствор в темной комнате, виден светящийся конус. Он возникает в результате дифракции света. Падающий луч света огибает частички, находящиеся рядом. Это явление характерно для коллоидных систем, растворов ВМС, высокомолекулярных аэрозолей (например, папиросный дым), в которых частички дисперсной фазы и дисперсионной среды отличаются показателем преломления. Наличие **эффекта Тиндаля** является важным признаком для определения коллоидного состояния. На основе этого явления сконструированы некоторые оптические приборы, позволяющие дифференцировать коллоидные и истинные растворы, определять форму и размеры коллоидных частичек, изучать их физико-химические свойства. К таким приборам, в первую очередь, относятся ультрамикроскоп, нефелометр и фотоколориметр.

Теория светорассеяния разработана английским ученым Дж. Рэлеем (1871), который сформулировал закон:

интенсивность рассеянного света I зависит от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды K , прямо пропорциональна интенсивности падающего света I_0 , количеству частичек дисперсной фазы в единице объема n , квадрату объема частичек, рассеивающих свет, V^2 , и обратно пропорциональна длине волны света в четвертой степени λ^4 :

$$I = K \frac{I_0 n V^2}{\lambda^4}.$$

Константа K содержит в себе показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Этот закон справедлив для сферических частичек, не проводящих электрический ток, малых по сравнению с длиной волны падающего света, бесцветных и высокодисперсных.

Дж. Рэлей на основе теории рассеяния света объяснил цвет неба и морской воды в разное время суток. Причиной голубого цвета неба днем является рассеяние коротких волн солнечного света частичками атмосферы земли. Интенсивность света, рассеянного 1 см³ воздуха или воды, очень мала. Она становится заметной благодаря огромной толщине атмосферы и флуктуации молекул газа. Красный или оранжевый цвет неба утром или вечером объясняется тем, что при восходе или заходе солнца наблюдается в основном свет, прошедший через атмосферу.

Теория светорассеяния легла в основу изготовления ламп для маскировки и сигнализации. Лампы синего цвета применяются для светомаскировки, так как излучаемый ими световой поток рассеивается частичками атмосферы и объект становится невидимым из самолета. Красный свет не задерживается такими частичками и объект видно на больших расстояниях, даже в тумане.

7.6. Двойной электрический слой.

Строение коллоидных частичек

Наличие у частичек коллоидных растворов двойного электрического слоя определяет их существование, а также поведение в различных условиях.

На поверхности твердого тела при его контакте с жидкостью самопроизвольно возникает избыточный электрический заряд определенного знака вследствие формирования слоя потенциалопределяющих ионов, который компенсируется ионами противоположного знака — противоионами. Как следствие, на границе раздела фаз твердое тело (т)—жидкость (ж) возникает двойной электрический слой (ДЭС). Его образование происходит самопроизвольно.

Современная теория строения ДЭС создана трудами Гуи, Чепмена, Штерна, Фрумкина, Грэма. Согласно этой теории, строение ДЭС обусловлено тремя факторами: силами адсорбционного взаимодействия (специфическими или неспецифическими) ионов с поверхностью твердой фазы, электростатическим взаимодействием

ионов с заряженной поверхностью и друг с другом, а также тепловым движением ионов. Выделяют несколько *причин возникновения такого слоя потенциалопределяющих ионов*:

1. *Избирательная адсорбция ионов из раствора*. В этом случае преимущественно адсорбируются ионы, имеющие высокий адсорбционный потенциал (высокую адсорбционную способность), в первую очередь содержащиеся в дисперсионной среде ионы, способные “достраивать” поверхность твердой фазы.

В классическом примере формирование на поверхности кристаллов AgI слоя потенциалопределяющих ионов I^- из раствора KI или Ag^+ из раствора $AgNO_3$ происходит вследствие специфического химического взаимодействия этих ионов с поверхностью кристалла.

2. *Ионизация молекул вещества твердой фазы*. В качестве примера можно рассматривать диссоциацию поверхностных групп силикатов в водной среде.

3. *Переход любого иона из одной фазы в другую* вследствие установления электрохимического равновесия. Так, при погружении пластинки серебра в раствор $AgNO_3$ с достаточно низкой концентрацией ионов Ag^+ происходит переход ионов Ag^+ из металла в раствор, а на поверхности металла возникает отрицательный заряд.

4. *Поляризация поверхности* с помощью внешнего источника тока (например, возникновение заряда на поверхности ртути в растворах электролитов).

В соответствии с современными представлениями о строении ДЭС, *внутреннюю обкладку ДЭС* составляют потенциалопределяющие ионы, относительно прочно связанные с дисперсной фазой. *Внешняя обкладка* образована слоем противоионов, состоящим из двух частей. Одна часть находится непосредственно возле заряженной твердой поверхности и удерживается адсорбционными силами. Такой слой называют *адсорбционным*, или слоем Гельмгольца. На границе адсорбционного и диффузного слоев возникает *потенциал Штерна* (потенциал адсорбционного слоя противоионов). Толщина адсорбционного слоя δ равна диаметру гидратированных ионов (рис. 7.5). Это *плотная часть ДЭС*. Остальные противоионы, необходимые для компенсации заряда поверхности, в результате теплового движения и взаимного отталкивания удаляются на некоторое расстояние от поверхности, образуя *диффузный слой*. Противоионы диффузного слоя не закреплены, они способны перемещаться в его границах вглубь жидкости, т. е. из области высокой концентрации в область низкой. Толщина диффузного слоя λ зависит от ионной силы электролита (рис. 7.5). В соответствии с теорией Штерна, λ

равна расстоянию от заряженной поверхности, на котором ϕ_δ уменьшается в e раз, т. е. ϕ_δ/e , где e — основание натурального логарифма.

Любая точка электрического поля в границах ДЭС характеризуется определенными значениями потенциала ϕ (фи). В соответствии с теорией Штерна, падение потенциала электрического поля в зависимости от расстояния до межфазной поверхности происходит круто, по прямой в адсорбционном слое, и более полого, по кривой — в диффузном (рис. 7.5).

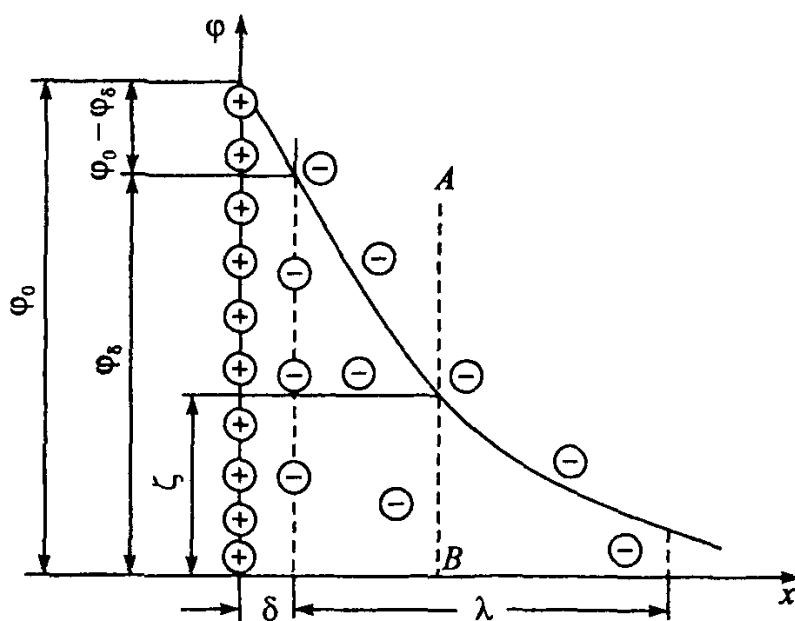


Рис. 7.5. Двойной электрический слой и падение потенциала в нем

ϕ -Потенциал (межфазный потенциал) — это разность электрических потенциалов между дисперсной фазой в глубине от поверхности и дисперсионной средой за пределами ДЭС в состоянии термодинамического равновесия.

Поверхностный потенциал ϕ_0 — это потенциал поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды за пределами ДЭС.

В случае, когда на поверхности твердой фазы адсорбция одноименно заряженных ионов не происходит, поверхностный потенциал ϕ_0 равен межфазному потенциалу ϕ .

Величину межфазного потенциала ϕ измерить невозможно, но можно измерить изменение $\Delta\phi$. Абсолютное значение ϕ_0 также нельзя измерить экспериментально, но можно рассчитать на основе определенных модельных представлений.

Полное падение ϕ_0 -потенциала в ДЭС состоит из падения потенциала ϕ_δ в диффузном слое и разности потенциалов между слоем

потенциалопределяющих ионов и адсорбционным слоем противоположных ионов ($\phi_0 - \phi_s$). Знак заряда ϕ_0 -потенциала совпадает со знаком заряда потенциалопределяющих ионов, величина ϕ_0 -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на твердой поверхности.

Современная теория строения ДЭС позволяет объяснить *электрокинетические явления*, обусловленные относительным перемещением дисперсной фазы и дисперсионной среды. Их интенсивность определяется величиной *электрокинетического потенциала*, или *дзета-потенциала*, который обозначают символом ζ .

Относительное перемещение заряженных частиц и жидкости происходит не по границе твердое тело—жидкость, а вне ее, по *границе скольжения* (линия АВ на рис. 7.5). Граница скольжения — это граница между внутренней частью ДЭС, которая является гидродинамически неподвижной, и его внешней частью, где вязкость среды достигает такого же значения, что и в объеме. Граница скольжения находится в жидкой среде на некотором небольшом расстоянии от межфазной поверхности, но в пределах ДЭС.

По этой границе скольжения происходит взаимное перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Потенциал, возникающий на границе скольжения, называют электрокинетическим, или ζ -потенциалом. Дзета-потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС: он определяет возможность и скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость золь и разрушение дисперсных систем электролитами.

Значение ζ -потенциала можно рассчитать по экспериментальным данным. Его знак определяется знаком заряда потенциалопределяющего слоя ионов: если потенциалопределяющий слой формируется из анионов, ζ -потенциал будет *отрицательным*, если он образуется из катионов, — *положительным*.

Величина ζ -потенциала зависит от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды, концентрации электролита и коллоидного раствора, значения рН среды, температуры.

При добавлении к коллоидному раствору электролита, содержащего ионы одинакового с противоположными ДЭС знака заряда, диффузный слой сжимается вследствие перемещения противоположных ионов из него в адсорбционный слой. Это обуславливает снижение ζ -потенциала. Если количество противоположных ионов в адсорбционном слое станет достаточным для полной компенсации заряда потенциалопределяющего слоя, ζ -потенциал снижается до нуля (*изоэлектрическое состояние*).

ζ -Потенциал зависит от концентрации коллоидного раствора. Уменьшение концентрации приводит к увеличению толщины диффузного слоя, вследствие чего ζ -потенциал возрастает. Но одновременно может происходить и десорбция потенциалопределяющих ионов с поверхности частичек золя, что вызовет уменьшение ϕ_0 - и ζ -потенциала. Таким образом, изменение ζ -потенциала будет зависеть от того, какой из этих эффектов превалирует.

На ζ -потенциал влияет также температура. При повышении температуры возрастает интенсивность броуновского движения противоионов, приводящая к увеличению толщины диффузного слоя и, как следствие, к возрастанию величины ζ -потенциала. Одновременно может происходить десорбция потенциалопределяющих ионов, что является причиной уменьшения как ϕ_0 -, так и ζ -потенциалов.

ζ -Потенциал уменьшается при снижении диэлектрической проницаемости дисперсионной среды.

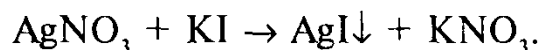
ζ -Потенциал зависит от значения pH дисперсионной среды, что обусловлено значительной адсорбционной способностью ионов H^+ и OH^- .

Теория двойного электрического слоя позволила объяснить строение *мицелл* — структурных единиц коллоидных растворов.

Мицелла — это электрически нейтральная частичка дисперсной фазы с окружающим ее двойным электрическим слоем.

Во внутренней части мицеллы находится микрокристалл, образовавшийся в результате химических или физических процессов из молекул, атомов или ионов, составляющих дисперсную фазу; эту часть мицеллы называют *агрегатом*. На поверхности агрегата расположены *потенциалопределяющие ионы*. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет *ядро мицеллы*. Ядро вместе с противоионами плотной части ДЭС образует *гранулу*. *Гранула — это и есть собственно коллоидная частичка, она всегда заряжена*, знак ее заряда определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Гранулу окружают противоионы *диффузного слоя*, образующие вместе с ней *мицеллу*, которая всегда электронейтральна.

Рассмотрим, например, строение мицеллы золя AgI, полученного в избытке $AgNO_3$ реакцией двойного обмена (методом химической конденсации):



Агрегат этой мицеллы состоит из m молекул AgI (точнее, микрокристалла нерастворимого AgI), образующего вместе со слоем по-

тенциалоопределяющих ионов ($n\text{Ag}^+$) ядро; ядро с частью противоионов $(n-x)\text{NO}_3^-$, наиболее близко расположенных к нему за счет электростатических и адсорбционных сил (адсорбционный слой противоионов), образуют собственно коллоидную частичку, или гранулу. Во внешнем электрическом поле адсорбционный слой противоионов NO_3^- движется вместе с ядром к катоду. Остальные противоионы ($x\text{NO}_3^-$) находятся в диффузном слое мицеллы, вследствие теплового движения они сравнительно слабо связаны с ядром. Гранула вместе с диффузным слоем противоионов образуют мицеллу. Строение мицеллы можно представить формулой и схемой (рис. 7.6):

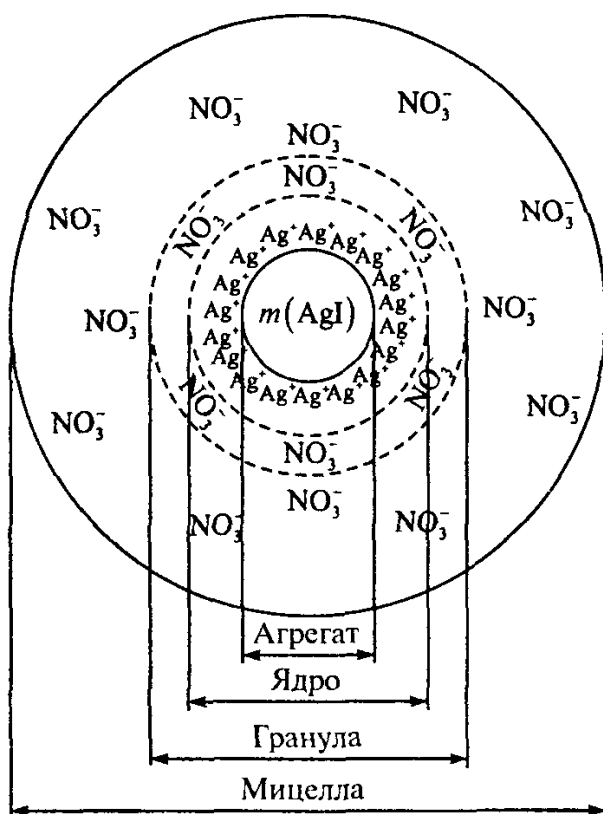
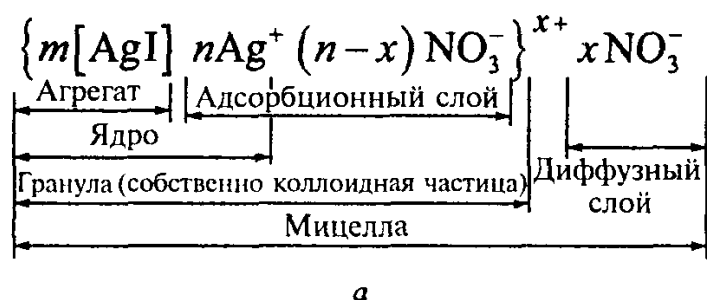


Рис. 7.6. Формула (а) и схема строения (б) мицеллы золя иодида серебра, полученного в избытке нитрата серебра

7.6.1. Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала.

Явление перезарядки коллоидных частичек

ζ -Потенциал коллоидных частичек является важной характеристикой коллоидных систем, поскольку во многих случаях наблюдается корреляция между изменением этой величины и устойчивостью золя. Величина электрокинетического потенциала, а иногда и его знак, могут изменяться под влиянием внешних факторов (добавление электролитов, разбавление, изменение температуры и pH среды и т.д.).

Электрокинетический потенциал является частью ϕ_0 -потенциала, он всегда меньше поверхностного потенциала. Если величина последнего зависит от количества потенциалопределяющих ионов, то величина электрокинетического потенциала — от количества противоионов. Величину ϕ_0 -потенциала экспериментально измерить невозможно, а электрокинетический потенциал определяется непосредственно, по экспериментальным данным.

На ζ -потенциал значительно влияют концентрация и валентность противоионов, содержащихся в дисперсионной среде. В связи с тем, что для компенсации заряда потенциалопределяющих ионов необходимо всегда одно и то же число противоионов, то при увеличении их концентрации толщина диффузного слоя уменьшается, вследствие чего ζ -потенциал снижается. Увеличение заряда противоионов обуславливает их более сильное притяжение к заряженной твердой поверхности, что также приводит к сжатию ДЭС и снижению ζ -потенциала.

Изменение электролитного состава дисперсионной среды сопровождается ионным обменом и вызывает изменение структуры ДЭС. Характер изменения ДЭС определяется свойствами ионов электролита, добавляемого к коллоидному раствору, прежде всего их способностью входить в состав твердой фазы, специфической адсорбцией на границе раздела фаз, а также соотношением зарядов ионов вновь вводимых электролитов и ионов, образующих ДЭС (в основном противоионов). По влиянию на строение ДЭС и, соответственно, на интенсивность проявления электрокинетических эффектов различают индифферентные и неиндифферентные электролиты.

1. **Индифферентные электролиты** не изменяют ϕ_0 -потенциал, но влияют на ζ -потенциал. Такие электролиты не содержат ионов, входящих в состав решетки твердой фазы или являющихся изоморфными к ним. В зависимости от соотношения величин зарядов проти-

воионов двойного слоя и одинаковых с ними по знаку заряда ионов электролита, вводимого в дисперсную систему, можно выделить следующие случаи:

а) *электролит содержит те же ионы, что и противоионы исходного двойного электрического слоя.* Их введение приводит к повышению ионной силы раствора, а это, в свою очередь, — к уменьшению толщины ионной атмосферы, т. е. к сжатию диффузной части ДЭС, сопровождающемуся переходом определенного количества противоионов из диффузного слоя в адсорбционный и уменьшением вследствие этого величины ζ -потенциала. В то же время величина и знак ϕ_0 -потенциала остаются без изменения. Уменьшение ζ -потенциала обуславливает ослабление электрокинетических свойств вплоть до их полного исчезновения;

б) *электролит содержит ионы, отличающиеся от противоионов исходного двойного электрического слоя.* В этом случае происходит процесс обмена противоионов ДЭС коллоидной частички на эквивалентное количество одноименно заряженных ионов электролита, добавляемого к дисперсной системе. Обмен ионами зависит от величины их заряда в том случае, если можно пренебречь адсорбционным потенциалом последних.

Ионный обмен усложняется, если электролит имеет ионы, способные специфически адсорбироваться. Способность этих ионов входить в адсорбционную часть ДЭС определяется их адсорбционным потенциалом: чем он выше, тем сильнее электролит снижает ζ -потенциал и потенциал адсорбционного слоя противоионов. По способности к вытеснению из двойного электрического слоя и по степени влияния на электрокинетические явления одинаково заряженные ионы могут быть расположены в *лиотропные ряды*. Такие ряды существуют как для анионов, так и для катионов. Например, одновалентные анионы располагаются в такой ряд:



Наибольшую адсорбционную способность имеет ион SCN^- . Это обусловлено его высокой поляризуемостью, что дает ему возможность ближе подойти к поверхности. Кроме того, ион SCN^- имеет наименьшую гидратную оболочку, которая не препятствует его специфической адсорбции.

Сильно адсорбирующиеся ионы способны вызвать “перезарядку” адсорбционной части ДЭС. После того как с повышением концентрации вводимого электролита заряд адсорбционной части слоя противоионов станет равным заряду поверхности, адсорбционные взаимодействия могут обусловить дополнительную, “сверхэквива-

лентную” адсорбцию противоионов, вследствие которой электрокинетический потенциал изменяет свой знак. Действительно, изменение скорости электрофореза показывает, что с увеличением концентрации вводимого электролита сначала происходит снижение ζ -потенциала, а при определенном значении концентрации, называемом *изоэлектрической точкой* (ИЭТ), электрокинетический потенциал уменьшается вплоть до нуля (рис. 7.7, кривая 1). При этом никакие электрокинетические явления не наблюдаются. Дальнейшее увеличение концентрации добавляемого электролита приводит к изменению направления электрокинетических эффектов (например, изменение направления движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле).

Такой характер кривой связан с изменением ζ -потенциала и потенциала адсорбционного слоя ДЭС при постоянном значении ϕ_0 -потенциала. Установлено, что после достижения ИЭТ с повышением концентрации электролита скорость электрофореза сначала возрастает (происходит увеличение абсолютной величины ζ -потенциала и потенциала адсорбционной части ДЭС), а потом снова начинает снижаться, что можно объяснить уменьшением величины ζ -потенциала за счет сжатия диффузного слоя. Это явление “сверхэквивалентной” адсорбции наиболее характерно для ионов органических веществ, обладающих большой адсорбционной способностью, а также для многозарядных ионов, способных поляризоваться.

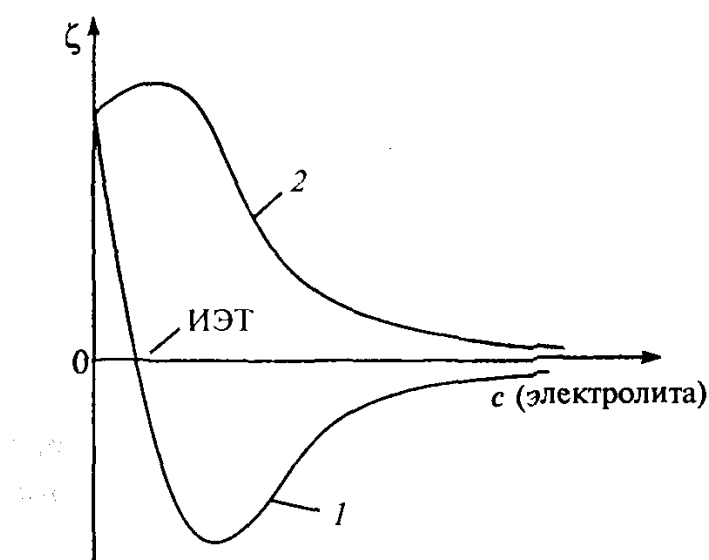


Рис. 7.7. Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролита:

1 — индифферентные электролиты, содержащие противоионы, специфически адсорбирующиеся, и неиндифферентные электролиты, изменяющие знак ϕ_0 -потенциала; 2 — неиндифферентные электролиты, содержащие ионы того же знака, что и потенциалопределяющие ионы

2. **Неиндифферентные электролиты**, т. е. электролиты, способные изменять величину и знак ϕ_0 -потенциала. Такие электролиты содержат ионы, способные входить в состав твердого тела, например, при изоморфном замещении ионов, образующих твердую фазу. Рассмотрим следующие случаи:

а) *ион, способный входить в состав решетки твердой фазы, имеет тот же знак заряда, что и потенциалопределяющие ионы.* С увеличением концентрации введенного электролита повышается абсолютная величина ϕ_0 -потенциала. Вместе с этим происходит сжатие ДЭС. Электрокинетический потенциал при добавлении электролита сначала увеличивается (по абсолютной величине), а потом уменьшается (рис. 7.7, кривая 2).

Такой ход кривой 2 объясняется двумя тенденциями: с одной стороны, потенциалопределяющий ион электролита достраивает кристаллическую решетку микрокристалла (агрегата мицеллы) и поэтому повышает поверхностный и электрокинетический потенциалы. Этот эффект проявляется при низких концентрациях неиндифферентного электролита. С другой стороны, с увеличением его концентрации начинает превалировать способность иона электролита, одноименно заряженного с противоионом ДЭС, сжимать (уменьшать) толщину ДЭС, вследствие чего электрокинетический потенциал падает. Вот почему электрокинетический потенциал сначала возрастает, проходит через максимум, а потом уменьшается;

б) *ион, способный входить в состав решетки твердой фазы, имеет знак, противоположный знаку потенциалопределяющих ионов.* Введение таких электролитов обуславливает полную перестройку ДЭС: наблюдается постепенное уменьшение абсолютной величины ϕ_0 -потенциала вплоть до нулевого значения, а затем перезарядка поверхности, связанная с изменением его знака. Электрокинетический потенциал, как и в случае индифферентных электролитов, сначала уменьшается по абсолютной величине, проходит через нуль, после чего, изменив знак заряда, снова начинает возрастать по абсолютной величине и, в конце концов, падает за счет сжатия ДЭС (рис. 7.7, кривая 1).

7.6.2. Электрокинетические явления

Электрокинетическими называются явления относительного перемещения частичек дисперсной фазы или дисперсионной среды при наложении на дисперсную систему внешней разности потенциалов. К этим явлениям относят также возникновение разности потенциалов при перемещении частичек дисперсной фазы относительно дисперсионной среды или наоборот.

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом в 1808 г. при исследовании закономерностей электролиза. Для предотвращения взаимодействия продуктов электролиза Рейсс разделил катодное и анодное пространства в U-образной трубке диафрагмой из толченого песка (рис. 7.8, а).

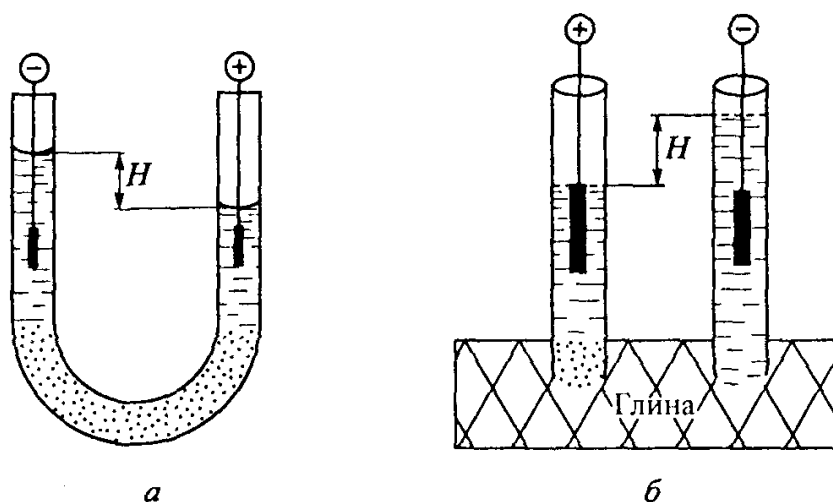


Рис. 7.8. Схема опытов Рейсса:

а — схема прибора для наблюдения электроосмоса;

б — схема прибора для наблюдения электрофореза

При пропускании постоянного электрического тока он обнаружил перенос жидкости из анодного пространства в катодное. Это явление получило название *электроосмоса*.

Электроосмос — это перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористого материала, диафрагмы) под действием внешней разности потенциалов.

Электроосмос приводит к изменению уровня жидкости в сообщающихся сосудах — анодной и катодной частях U-образной трубки. Этот эффект называется электроосмотическим поднятием, он может быть очень сильным, например, напряжение 100 В может вызвать возникновение разницы уровней, составляющей до 20 см. Явление, противоположное электроосмосу, называется *электрофорезом*.

Электрофорез — это направленное движение частичек дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего постоянного электрического поля.

Это явление было открыто Рейссом в аналогичных экспериментах, в которых роль пористой диафрагмы выполнял не грубодисперсный песок, а высокодисперсная глина. Рейсс погрузил во влажный ком глины две заполненные водой стеклянные трубки с электродами, присоединенными к источнику постоянного тока. При этом он обнаружил подъем жидкости около катода и появление в анодном пространстве взвеси частичек, движущихся к аноду (рис. 7.8, б). Схема электрофореза показана на рис. 7.9 (частичка дисперсной фазы приведена в увеличенном масштабе).

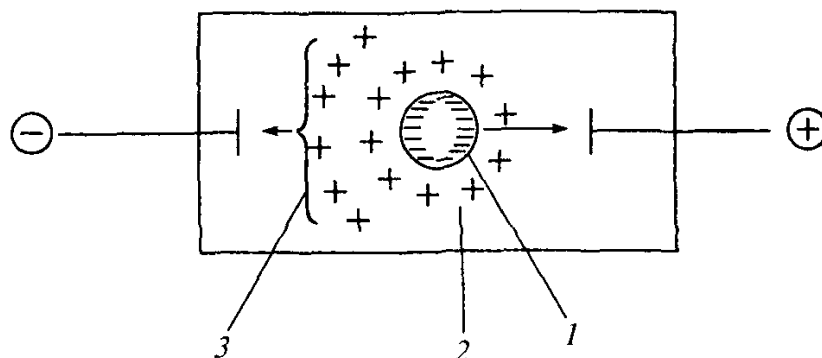


Рис. 7.9. Схема электрофореза:

1 — слой потенциалопределяющих ионов; 2, 3 — противоионы адсорбционного (2) и диффузного (3) слоев

Как следует из рисунка, при наложении внешнего постоянного электрического поля частички дисперсной фазы движутся к электроду, знак заряда которого противоположен знаку заряда коллоидной частички (направление движения частички на рисунке показано длинной стрелкой). Движение частичек при электрофорезе обусловлено притяжением разноименных зарядов.

В процессе электрофореза нарушается сферическая симметрия диффузного слоя противоионов, который начинает двигаться в сторону, противоположную движению частичек (короткая стрелка на рис. 7.9). Противоположно направленный поток противоионов диффузного слоя тормозит движение частичек. Этот эффект называется *электрофоретическим торможением*.

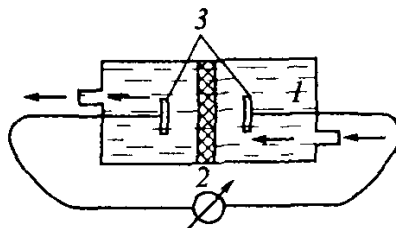


Рис. 7.10. Схема прибора Квинке:

1 — текущая дисперсионная среда; 2 — неподвижная дисперсная фаза; 3 — измерительные электроды

При электрофорезе и электроосмосе движение частичек дисперсной фазы и дисперсионной среды происходит под действием внешнего постоянного электрического поля. Позднее были открыты противоположные явления, а именно — возникновение электрического поля вследствие относительного перемещения дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешних механических сил. Явление, противоположное электроосмосу, — это **ток и потенциал протекания**, т. е. возникновение электрического тока и разности потенциалов при протекании жидкости под давлением сквозь пористую диафрагму (Г. Квинке, 1859) (рис. 7.10). Явление, противоположное электрофорезу (эффект Дорна), — **ток и потенциал седиментации**, т. е. возникновение электрического тока и разности потенциалов при оседании частичек в поле сил тяжести (рис. 7.11).

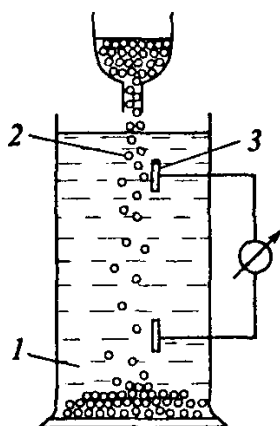


Рис. 7.11. Схема прибора Дорна:

1 — неподвижная дисперсионная среда; 2 — подвижная дисперсная фаза;
3 — измерительные электроды

Причиной всех электрокинетических явлений является наличие у коллоидных частичек двойного электрического слоя. При наложении внешней разности потенциалов на границе скольжения возникает электрокинетический потенциал. Интенсивность электрокинетических явлений определяется величиной ζ -потенциала, поэтому именно эту величину используют для их оценки.

Зависимость скорости электрофореза от величины электрокинетического потенциала описывается уравнением Гельмгольца—Смолуховского:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta},$$

где v — линейная скорость, м/с; ζ — дзета-потенциал, В; E — напряженность внешнего электрического поля, В/м ($E = \Delta\phi / l$, где $\Delta\phi$ — разность потенциалов между электродами, l — расстояние между электродами); η — вязкость дисперсионной среды, Па · с; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, или электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

Приведенное уравнение имеет большое значение, поскольку является справедливым для расчета скорости электрофореза частичек любой формы в концентрированных растворах электролитов (т. е. в случаях тонкого ДЭС). Однако формулу Гельмгольца—Смолуховского нельзя использовать в том случае, когда частички имеют ДЭС значительной толщины (т. е. в разбавленных растворах электролитов). На сегодняшний день нет количественной теории, которая описывала бы скорость электрофореза частичек сложной формы в разбавленных растворах электролитов. Следует подчеркнуть, что для частичек сферической формы такая теория разработана. Она дает возможность рассчитать скорость электрофореза сферических частичек с произвольной толщиной ДЭС с учетом эффекта релаксации. Последний обусловлен нарушением сферической симметрии диффузного слоя коллоидной частички вследствие движения противоионов ДЭС под действием внешнего электрического поля. Поскольку для восстановления симметрии необходимо некоторое время, которое называется *временем релаксации*, симметрия не успевает восстановиться в процессе электрофореза, т. е. происходит поляризация ДЭС коллоидной частички. В результате возникает диполь, уменьшающий величину напряженности внешнего электрического поля, а следовательно, и скорость электрофореза.

Современная теория, развитая Хюккелем, Овербеком, Генри, Духиным и другими, позволяет рассчитать скорость электрофореза сферических частичек путем введения в формулу Гельмгольца—Смолуховского поправочного коэффициента K :

$$v = K \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} E.$$

Для сферических частичек K изменяется от $2/3$ для небольших по сравнению с толщиной ионной атмосферы частичек (т. е. для случая диффузного слоя большой толщины в разбавленных растворах электролитов) до 1 — для частичек значительных размеров (т. е. для случая тонкого диффузного слоя в концентрированных растворах). С учетом эффекта поляризации K значительно уменьшается.

При отнесении скорости движения частичек к единице напряженности внешнего электрического поля получают электрофоретическую подвижность ν_E :

$$\nu_E = \frac{\nu}{E} = K \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta},$$

где ν — электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$.

Эта величина, как правило, не превышает $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$. Она используется для оценки способности разных дисперсных систем к электрофорезу.

Величину электрокинетического потенциала рассчитывают по уравнению Гельмгольца—Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\nu_E \eta}{K \epsilon \epsilon_0}.$$

В том случае, когда необходимо определить лишь относительное изменение ζ -потенциала или форма частичек существенно отличается от сферической, коэффициент K можно не учитывать.

Электрофоретическую подвижность и электрокинетический потенциал определяют экспериментально, по скорости перемещения дисперсной фазы. Разработано много методов определения скорости электрофореза:

- метод подвижной границы (макроэлектрофорез) — непосредственное изучение движения границы между дисперсной фазой и дисперсионной средой под влиянием внешней разности потенциалов;
- метод микроэлектрофореза (наблюдение с помощью микроскопа или ультрамикроскопа за перемещением отдельных частичек);
- метод электрофореза в гелях;
- метод бумажного электрофореза и др.

Электрокинетический потенциал можно определить не только на основании результатов электрофоретических исследований, но и по скорости электроосмотического движения жидкости через капилляр или пористую мембрану. Существуют два электроосмотических метода исследований:

- 1) измерение объема жидкости, перемещающейся при электроосмосе через капилляр или пористую мембрану;
- 2) определение давления, развивающегося вследствие электроосмотического движения жидкости.

Экспериментально найденные величины электроосмотической скорости движения жидкости используют для расчета ζ -потенциала по уравнению Гельмгольца—Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta \chi \vartheta}{\varepsilon \varepsilon_0 I},$$

где χ — удельная электрическая проводимость, Ом/м; ϑ — объемная скорость течения жидкости, м³/с; I — сила электрического тока, А.

Электрофорез широко применяется в медицине для разделения и анализа белков. Компоненты плазмы крови имеют различную электрофоретическую подвижность, поэтому их в процессе продолжительного электрофореза пространственно разделяют в U-образной трубке с помощью сложных оптических схем. В результате получают электрофореграмму — кривую с пиками, соответствующими отдельным компонентам крови. Электрофореграммы плазмы крови всех здоровых людей имеют практически одинаковую картину. Однако в случае наличия патологических процессов электрофореграммы приобретают другой вид, характерный для каждого из заболеваний. Высота пиков на электрофореграмме количественно характеризует содержимое каждой фракции плазмы крови. Поэтому данный метод используется для диагностики и контроля хода заболевания. Электрофореграмма плазмы крови в норме и при патологии приведена на рис. 7.12.

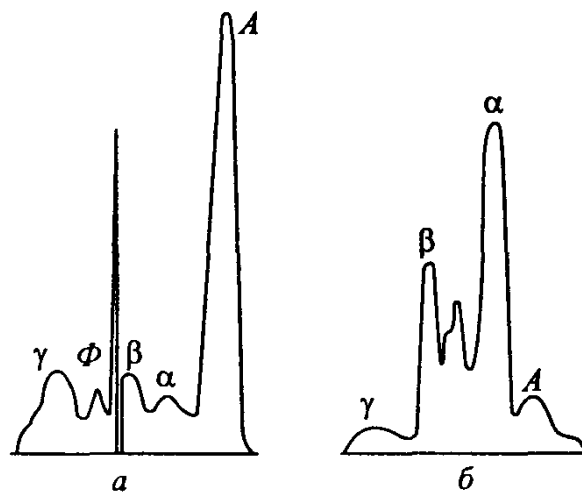


Рис. 7.12. Электрофореграмма плазмы крови:

a — в норме; b — при нефрите; A — альбумин; α , β , γ — глобулины;
 Φ — фибриноген

Электрофорез применяется также для разделения смесей аминокислот, антибиотиков, ферментов, антител, форменных элементов крови, бактериальных клеток, для определения чистоты белковых препаратов.

Электрофорез используют в фармацевтической промышленности для очистки различных лекарственных препаратов. По однородности электрофоретической подвижности можно установить степень чистоты ряда антибиотиков, витаминов и других веществ.

Электрофорез на бумаге используется для разделения и получения различных лекарственных веществ и биологически активных соединений. Сущность метода состоит в том, что полоску фильтровальной бумаги смачивают буферным раствором, ее концы присоединяют к электродам, подключенным к источнику постоянного электрического тока. Затем на линию старта наносят определенное количество исследуемой смеси и включают ток. В зависимости от величины электрофоретической подвижности и взаимодействия с бумагой компоненты располагаются на разных расстояниях от линии старта. После этого бумагу высушивают и обрабатывают специальным красителем, который проявляет разделенные компоненты. Далее в зависимости от цели исследования можно количественно определять содержимое каждого компонента методом фотометрии. Бумагу можно заменить на крахмальный, агаровый или полиакриламидные гели.

Электроосмос также нашел широкое применение в процессах обезвоживания и высушивания многих пористых материалов или концентрированных коллоидных систем, древесины, грунтов. Электроосмос используется для очистки лекарственных сывороток.

С помощью электрофореза осуществляют транспорт лекарственных препаратов через кожу. Электрофорез лекарственных веществ используется при лечении ожогов, атеросклероза, ревматизма, нервно-психических заболеваний и др. Введение лекарственных препаратов через кожу создает депо, которое продолжительное время влияет на организм больного человека. Кроме того, при наложении разности потенциалов на кожу происходит электроосмотический перенос жидкости через ее поры — воздух удаляется, поэтому проницаемость кожи увеличивается.

Именно благодаря исследованию электрофореза было установлено, что все биологические поверхности заряжены отрицательно.

Исследования электрофоретической подвижности бактериальных клеток показали, что их электрокинетический потенциал может изменяться от нуля до нескольких десятков милливольт. Для некоторых бактериальных клеток он зависит от значения рН среды, наличия белков в среде, а также возраста клеток: чем старше клетка, тем меньше величина ее ζ -потенциала. Исследования влияния значения рН на ζ -потенциал бактериальных клеток позволили условно

разделить их на две группы: бактерии белковой и небелковой природы (поверхность последних состоит из полисахаридов). Электрокинетический потенциал первой группы зависит от значения pH, а второй — не зависит. Такая закономерность подтверждается не всегда, поскольку изменение внешних условий существования бактерий вызывает изменение свойств их поверхности.

Измерение ζ -потенциалов разных клеток показало, что его величина изменяется от -10 до -30 мВ. В особенности интересными оказались исследования электрокинетического потенциала эритроцитов. Было установлено, что величина ζ -потенциала эритроцитов характерна для каждого из видов живых организмов (табл. 7.3).

Таблица 7.3

ζ -Потенциалы и скорость электрофореза эритроцитов живых организмов

Вид живого организма	Скорость электрофореза, $v \cdot 10^6$ м/с	ζ -Потенциал, мВ
Кролик	0,55	$-7,0$
Свинья	0,98	$-12,5$
Морская свинка	1,11	$-14,2$
Человек	1,31	$-16,8$
Обезьяна макака-резус	1,33	$-17,0$
Кошка	1,39	$-17,8$
Крыса	1,45	$-18,6$
Собака	1,65	$-21,1$

ζ -Потенциал эритроцитов человека является величиной постоянной и равен $-16,8$ мВ. Изoeлектрическое состояние эритроцитов наблюдается при $pH = 1,7$. Постоянное отрицательное значение электрокинетического потенциала эритроцитов, а также переход в изoeлектрическое состояние в очень кислой среде объясняется диссоциацией кислотных групп фосфолипидов.

Было также установлено, что для каждого вида живых организмов электрокинетический потенциал эритроцитов больше, чем лейкоцитов. Например, для лошади скорость электрофореза эритроцитов, которая коррелирует с ζ -потенциалом, равна $1,01 \cdot 10^{-6}$ м/с, а лейкоцитов — $0,49 \cdot 10^{-6}$ м/с.

Известно, что при воспалительном процессе в любом из органов человека происходит миграция лейкоцитов к области воспаления. Существует мнение, что определенную роль в этом играет от-

рицательный электрокинетический потенциал лейкоцитов, которые приходят в движение вследствие разности потенциалов, возникающей между воспаленным и здоровым участками тканей.

На поверхности биологических мембран формируется двойной электрический слой благодаря наличию отрицательно заряженных функциональных групп и притяжения к ним положительно заряженных ионов межклеточной среды. Возникает электрокинетический потенциал (ζ -потенциал).

7.7. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Устойчивость дисперсных систем является одной из их важнейших характеристик.

Устойчивость — это способность системы сохранять неизменными или практически неизменными размер частичек дисперсной фазы и их равномерное распределение в объеме дисперсионной среды.

Проблема устойчивости коллоидных систем является сложнейшей проблемой коллоидной химии. По силе межфазного взаимодействия коллоидные системы делят на лиофильные и лиофобные, резко отличающиеся по своей устойчивости. В соответствии с классификацией П.А. Ребиндера, **лиофильные системы** образуются путем самопроизвольного диспергирования, они термодинамически устойчивы (свободная энергия Гиббса уменьшается в процессе образования системы: $\Delta G < 0$). В лиофильных дисперсных системах наблюдается довольно сильное межмолекулярное взаимодействие между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Термодинамическая устойчивость этих систем означает постоянство во времени концентрации и размеров частичек.

Лиофобные дисперсные системы не образуются в результате самопроизвольного диспергирования (свободная энергия Гиббса в этом процессе увеличивается: $\Delta G > 0$), они термодинамически неустойчивы. Эти системы характеризуются относительно слабым взаимодействием между частичками дисперсной фазы и дисперсионной среды. Термодинамическая неустойчивость этих систем обусловлена избытком поверхностной энергии, приводящей к самопроизвольному переходу системы в более энергетически выгодное состояние.

К лиофобным дисперсным системам относятся золи благородных металлов, ряда неорганических соединений, эмульсии, суспензии.

Несмотря на термодинамическую неустойчивость, эти системы могут существовать на протяжении определенного времени, иногда

очень продолжительного (годами). Н.П. Песков (1920) разделил устойчивость дисперсных систем на два вида: кинетическую (седиментационную) и агрегативную.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость определяется способностью системы противодействовать оседанию (седиментации) частичек под действием гравитационной силы (силы тяжести). Седиментация является причиной разрушения дисперсной системы, т. е. расслоения ее на две отдельные фазы: дисперсную фазу и дисперсионную среду.

Седиментационное равновесие обусловлено достаточно малым размером частичек, что не позволяет силам тяжести превысить стремление частичек к равномерному распределению по всему объему дисперсионной среды вследствие их теплового (броуновского) движения.

В отличие от седиментационно устойчивых высокодисперсных систем грубодисперсные системы (эмульсии, суспензии) седиментационно неустойчивы.

Агрегативная устойчивость — это способность системы сохранять неизменным первоначальный размер частичек дисперсной фазы, т. е. противостоять их слипанию. Взаимодействие и слипание твердых частичек приводит к образованию **агрегатов**, способных оседать или всплывать. **Агрегацию (слипание) твердых частичек называют коагуляцией**. Укрупнение (коагуляция) частичек происходит самопроизвольно, поскольку оно сопровождается уменьшением удельной поверхности дисперсной фазы и соответствующим уменьшением свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз.

К процессам разрушения дисперсных систем, приводящим к уменьшению свободной поверхностной энергии, относят не только коагуляцию, но и изотермическую перегонку вещества из маленьких частичек к более крупным — **коалесценцию (слияние частичек)**.

Именно эти процессы наблюдаются в лиофобных дисперсных системах, обладающих значительным избытком свободной поверхностной энергии. Вместе с тем, многие лиофобные дисперсные системы могут быть агрегативно устойчивыми.

7.7.1. Факторы устойчивости дисперсных систем

Агрегативная устойчивость определяется временем протекания процессов, вызванных избытком поверхностной энергии дисперсной системы. Поэтому эта устойчивость имеет кинетический характер, т. е. определяется временем и скоростью коагуляции.

Принципиальная термодинамическая неравновесность лиофобных дисперсных систем, обусловленная избытком свободной

поверхностной энергии, инициирует протекание процессов, изменяющих с течением времени их строение и приводящих к разрушению. Скорость процессов разрушения определяется природой, фазовым состоянием, составом дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также дисперсностью и концентрацией дисперсной фазы. В лиофобной системе могут действовать разные факторы устойчивости как термодинамической, так и кинетической природы, замедляющие или практически полностью прекращающие процесс разрушения.

К **термодинамическим факторам устойчивости** относятся следующие:

1) **электростатический**. Роль этого фактора состоит в том, что при сближении двух одноименно заряженных частичек дисперсной фазы диффузные слои их ДЭС перекрываются, вследствие чего между частичками возникают силы электростатического отталкивания. Интенсивность действия этих сил зависит от величин поверхностного и электрокинетического потенциалов;

2) **сольватный** — обусловлен образованием на поверхности частичек сольватных слоев из молекул дисперсионной среды, а в случае воды — гидратных оболочек. По П.А. Ребиндеру, эти сольватные слои имеют высокую вязкость, упругость, сопротивление сдвигу, они способны оказывать при сближении частичек расклинивающее давление, являющееся причиной возникновения сил отталкивания между ними. Сольватация более типична для лиофильных дисперсных систем, характеризующихся большими силами взаимодействия, возникающими между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Для лиофобных систем этот фактор не имеет существенного значения, он может только дополнять действие электрических сил, поскольку частички лиофобных дисперсных систем не имеют развитых сольватных оболочек;

3) **энтропийный** — возникает вследствие сближения частичек с адсорбированными на их поверхности поверхностно-активными веществами или высокомолекулярными соединениями. Длинноцепочечные и гибкие молекулы этих веществ способны адсорбироваться на твердых поверхностях частичек отдельными фрагментами цепей, а другие фрагменты этих молекул находятся в дисперсионной среде и могут осуществлять тепловое (микроброуновское) движение. При сближении частичек с такими адсорбционными слоями резко уменьшается энтропия дисперсной системы, а свободная энергия Гиббса увеличивается ($\Delta G > 0$), что противодействует слипанию частичек.

К кинетическим факторам устойчивости, снижающим скорость агрегации (коагуляции) частиц дисперсной фазы, относят **структурно-механический**, возникающий при адсорбции таких ПАВ, которые способны образовывать гелеобразный структурированный слой на границе раздела фаз. К таким веществам относят белки, гликозиды, производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза), мыла, образованные поливалентными металлами, полимеры, т. е. вещества, образующие двухмерные структуры: их называют *стабилизаторами*. При перекрывании таких адсорбционных слоев возникает структура, имеющая определенную упругость и прочность. Другими словами, возникает структурно-механический барьер, противодействующий слипанию частиц.

Действие структурно-механического барьера изучал П.А. Ребиндер. В соответствии с его представлениями, структурные и механические свойства (повышенная вязкость и механическая прочность) адсорбционных слоев способны обеспечить высокую устойчивость прослоек дисперсионной среды между частичками дисперсной фазы.

Структурно-механический барьер — это важный фактор устойчивости, поэтому его используют для получения высокоустойчивых, концентрированных дисперсных систем (эмульсий, суспензий), однако для этого необходима сравнительно высокая концентрация стабилизатора.

7.7.2. Теория коагуляции и устойчивости дисперсных систем

Существует несколько теорий устойчивости дисперсных систем, объясняющих причины коагуляции с разных позиций. Так, химическая теория Дюкло объясняет коагуляцию тем, что поверхностный заряд частиц дисперсной фазы как будто “нейтрализуется” вследствие происходящих химических реакций на границе раздела фаз.

Адсорбционная теория Фрейндлиха связывает процесс коагуляции с адсорбцией ионов коагулирующего электролита на твердых поверхностях, вследствие чего поверхностный заряд и ζ -потенциал снижаются до критического значения.

Электростатическая теория Мюллера исходит из того положения, что при добавлении к дисперсным системам коагулирующего электролита поверхностный заряд не изменяется, а уменьшается только ζ -потенциал, приводящий к потере устойчивости.

Современная теория коагулирующего действия электролитов, созданная Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау, а позднее — независимо — голландскими физикохимиками Е. Фервесем и Дж. Овербеком (ДЛФО),

основывается на сопоставлении межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде и электростатического взаимодействия диффузных ионных слоев с учетом теплового (броуновского) движения частиц дисперсной фазы.

Согласно этой теории, при сближении двух частиц до определенного расстояния уменьшается толщина h прослойки (пленки) жидкости, находящейся между ними (рис. 7.13). С уменьшением толщины пленки диффузные слои ДЭС начинают перекрываться. Кроме того, на близких расстояниях начинают действовать молекулярные силы притяжения. Совместное действие этих двух факторов обуславливает возникновение расклинивающего давления.

Расклинивающее давление (Π) — это то избыточное давление, которое необходимо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина h оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена.

Расклинивающее давление можно рассматривать как избыточное (по сравнению с объемами фаз 1 и 2, рис. 7.13) давление, действующее со стороны прослойки (пленки) на поверхность и стремящееся их раздвинуть (расклинить).

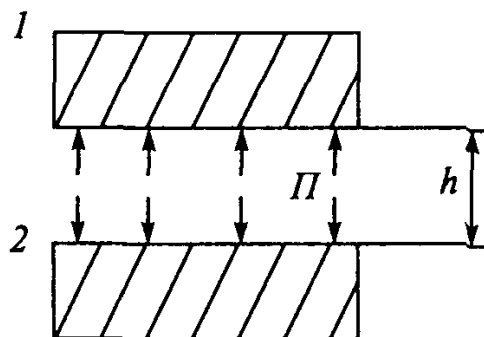


Рис. 7.13. Схема расклинивающего давления в тонких пленках:

1, 2 — частицы дисперсной фазы; h — толщина пленки;
 Π — расклинивающее давление

Расклинивающее давление может быть как положительным, т. е. препятствовать утончению пленки, так и отрицательным — способствовать ее утончению.

Расклинивающее давление обусловлено факторами разной природы. *Молекулярная составляющая расклинивающего давления* обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Она, как правило, отрицательна, т. е. способствует сближению частиц и нарушению агрегативной устойчивости дисперсных систем.

Электростатическая компонента расклинивающего давления проявляется в перекрывании диффузных слоев ДЭС, вследствие чего возникают силы отталкивания между одноименно заряженными противоионами.

Баланс этих энергий определяет результат столкновения двух частиц дисперсной фазы. Их взаимодействие характеризуют с помощью **потенциальной кривой** — зависимости суммарной энергии взаимодействия частиц ($U = U_m + U_e$) от расстояния между ними (рис. 7.14).

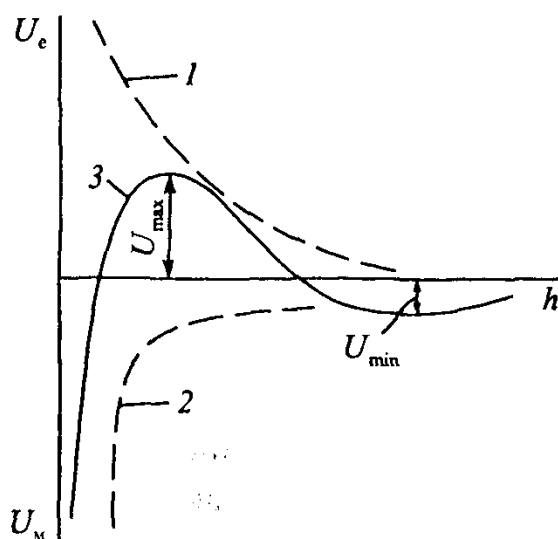


Рис. 7.14. Потенциальные кривые взаимодействия двух частиц золя:

- 1 — изменение энергии электростатического отталкивания;
2 — изменение энергии межмолекулярного притяжения; 3 — результирующая потенциальная кривая взаимодействия двух частиц золя

Вверх от оси абсцисс откладывают значения **энергии отталкивания** (U_e) (кривая 1), вниз — **энергии притяжения** (U_m) (кривая 2). Кривая 3 является результирующей **потенциальной кривой**, построенной путем геометрического сложения ординат первых двух кривых. Результирующая кривая 3 имеет **глубокий первичный минимум** на близких расстояниях, который свидетельствует о значительном преобладании сил притяжения. На средних расстояниях кривая 3 имеет максимальное значение энергии отталкивания — **потенциальный барьер** ($U_{\max}$), т. е. на этих расстояниях преобладают силы электростатического отталкивания. На больших расстояниях между частицами дисперсной фазы на кривой 3 наблюдается **далекий, вторичный потенциальный минимум** ($U_{\min}$). Итак, на больших расстояниях преобладают силы межмолекулярного притяжения.

Наличие высокого потенциального барьера служит гарантией устойчивости дисперсных систем, а потому все факторы, снижающие

его, приводят к уменьшению агрегативной устойчивости дисперсных систем и в результате к их полному разрушению.

Чаще всего изменение агрегативной устойчивости осуществляют добавлением электролитов — коагулянтов. Они способствуют изменению структуры ДЭС и его диффузного слоя (сжатию), уменьшению ζ -потенциала и электростатического отталкивания и таким образом снижают потенциальный барьер, что вызывает коагуляцию.

Коагуляцию золей электролитами исследовали Ф. Сельми, Т. Грэм, И.Г. Борщев. М. Гарди (1900) установил, что *коагулирующее действие проявляют не все ионы электролита, а только те, которые имеют заряд, противоположный знаку заряда коллоидной частицы* (противоионы). Еще раньше Г. Шульце (1882) обнаружил, что *коагулирующая сила иона электролита возрастает с увеличением его валентности*. Эти обобщения получили название *правила Шульце—Гарди*.

При постепенном увеличении концентрации электролита коагуляция заметно проявляется только выше некоторой *критической концентрации*, которая называется *порогом коагуляции* $\left(C_k \left(\frac{1}{z} x \right) \right)$.

Порог коагуляции рассчитывают по формуле

$$C_k \left(\frac{1}{z} x \right) = \frac{C \left(\frac{1}{z} x \right) V(\text{эл} - \text{та})}{V(\text{золя}) + V(\text{эл} - \text{та})},$$

где $C \left(\frac{1}{z} x \right)$ — молярная концентрация эквивалента электролита; $V(\text{золя})$ — объем золя; $V(\text{эл-та})$ — объем электролита.

Порог коагуляции измеряется в миллимолях на литр (ммоль/л).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью* ($V_k(x)$) и выражается в литрах на миллимоль (л/ммоль):

$$V_k(x) = \frac{1}{C_k \left(\frac{1}{z} x \right)}.$$

На основании результатов многочисленных исследований Г. Шульце и М. Гарди установили, что приблизительно коагулирующие способности одно-, двух- и трехзарядных противоионов соотносятся как 1 : 25 : 500.

Эта эмпирически установленная закономерность получила теоретическое обоснование в рамках *теории ДЛФО*, в соответствии с кото-

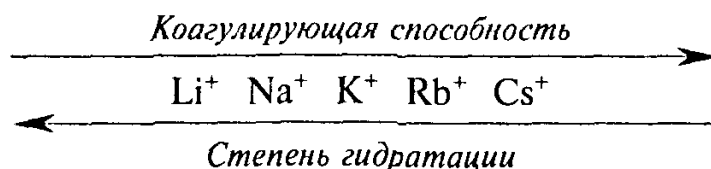
рой для случая сильно заряженных частичек золя *порог коагуляции обратно пропорционален заряду коагулирующего иона в шестой степени*.

Следовательно, для одно-, двух- и трехзарядных противоионов, согласно теории ДЛФО, их коагулирующие способности относятся как 1 : 64 : 729.

Некоторое расхождение в этих данных объясняется увеличением роли специфической адсорбции многозарядных ионов, которая не учитывается теорией ДЛФО.

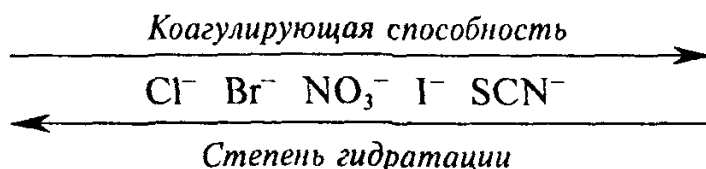
Было установлено также, что вблизи порога коагуляции абсолютная величина ζ -потенциала, независимо от знака заряда коллоидной частички, составляет $\zeta_{кр} \approx 30$ мВ (в пределах от 25 до 50 мВ).

Исследования коагулирующего действия различных электролитов с одинаковым зарядом коагулирующего иона показали, что они образуют лиотропные ряды. Ионы щелочных металлов по их коагулирующей способности располагаются в *лиотропный ряд*:



Коагулирующая способность зависит от степени гидратации ионов: чем больше степень гидратации, тем слабее коагулирующее действие этих ионов.

Анионы также образуют аналогичные ряды, но различие в их коагулирующей способности незначительно:



7.7.3. Механизм коагулирующего действия электролитов

Электролиты способны изменять структуру ДЭС и его диффузный слой, уменьшать или увеличивать ζ -потенциал и электростатическое отталкивание, т. е. способны вызывать или предотвращать коагуляцию.

В соответствии с теорией ДЛФО, возможны два механизма коагуляции: нейтрализационный и концентрационный. Причина их одинакова — снижение ζ -потенциала и уменьшение или полное исключение электростатического отталкивания между частичками дисперсной фазы. Тем не менее, механизм снижения ζ -потенциала различен.

Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция наблюдается для таких зелей, частички которых имеют небольшие значения электрического заряда и поверхностного потенциала ($\phi_0 < 10$ мВ), причем величина ζ -потенциала незначительно отличается от значения ϕ_0 -потенциала.

Нейтрализационную коагуляцию вызывают неиндифферентные электролиты, ионы которых способны к специфической адсорбции, т. е. к адсорбции в потенциалопределяющем слое. Знак заряда таких ионов противоположен знаку заряда потенциалопределяющего слоя, вследствие чего нейтрализуется часть зарядов потенциалопределяющего слоя, снижаются поверхностный и электрокинетический потенциалы, соответственно от ϕ_1 до ϕ_2 (кривые 1, 2, рис. 7.15, а) и от ζ_1 до ζ_2 , что, в свою очередь, приводит к уменьшению электростатического отталкивания и способствует слипанию частичек зелей.

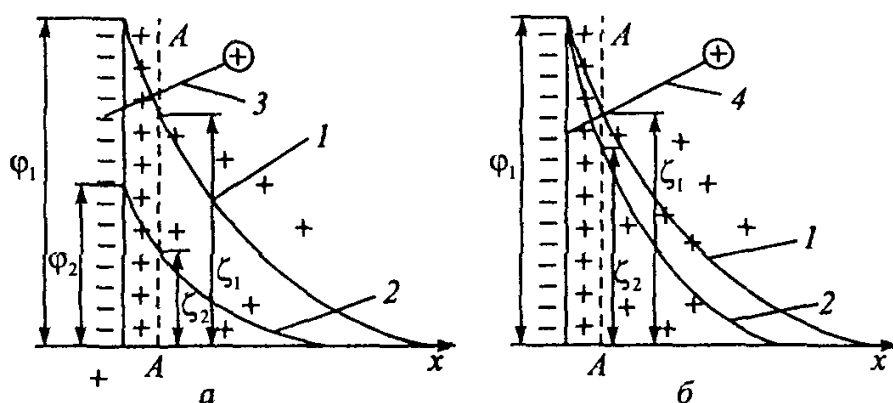


Рис. 7.15. Изменение поверхностного и электрокинетического потенциалов:

1 — до и 2 — после добавления электролита в процессе нейтрализационной (а) и концентрационной (б) коагуляции; ϕ_1 и ϕ_2 , ζ_1 и ζ_2 — значения поверхностного и электрокинетического потенциалов соответственно до и после добавления электролитов; 3 и 4 — направление адсорбции ионов электролита; x — расстояние от твердой поверхности

Специфическая адсорбция ионов электролита может привести к перезарядке поверхности частичек дисперсной фазы. Способность к такой адсорбции увеличивается с возрастанием заряда коагулирующего иона электролита.

Концентрационная коагуляция характерна для зелей, имеющих значительный поверхностный потенциал ($\phi_0 > 100$ мВ). В этом случае различие между ζ -потенциалом и ϕ_0 -потенциалом становится существенным.

При концентрационной коагуляции потеря устойчивости вызывается сжатием диффузной части ДЭС, причем поверхностный потенциал частички зелей не изменяется. Этот вид коагуляции прохо-

дит под влиянием индифферентных электролитов (рис. 7.15, б). Диффузный слой сжимается за счет уменьшения диффузии и перемещения коагулирующих ионов из диффузного слоя в адсорбционный, вследствие чего электрокинетический потенциал снижается от значения ζ_1 до ζ_2 при неизменном поверхностном потенциале (кривые 1, 2). Это позволяет частичкам приблизиться друг к другу на близкое расстояние и в результате сил межмолекулярного взаимодействия образовать агрегат, т. е. коагулировать.

7.7.4. Кинетика коагуляции

Скорость коагуляции измеряется количеством частичек дисперсной фазы, слипающихся за единицу времени в единице объема.

Коагуляция имеет две стадии — скрытую и явную.

Скрытая коагуляция происходит незаметно для невооруженного глаза (рис. 7.16, участок 1), но при дальнейшем увеличении концентрации электролита скорость коагуляции возрастает, и появляются частички более высоких порядков. Коллоидный раствор при этом заметно изменяется: он мутнеет. Эта стадия является **явной коагуляцией**. Она может быть:

1) **медленной**, во время которой скорость коагуляции возрастает с увеличением концентрации коагулирующего электролита (рис. 7.16, участок 2);

2) **быстрой**, в этом случае увеличение концентрации электролита уже не влияет на скорость коагуляции (рис. 7.16, участок 3).

Во время медленной коагуляции не все столкновения коллоидных частичек приводят к их слипанию, и наоборот, быстрая коагуляция обусловлена тем, что все столкновения частичек являются эффективными.

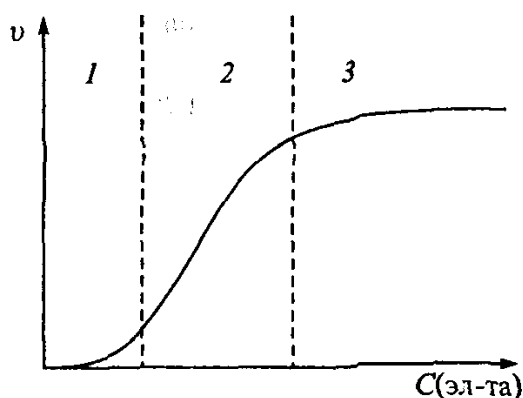


Рис. 7.16. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита:

1 — область устойчивого золя; 2 — область медленной коагуляции;
3 — область быстрой коагуляции

Скорость коагуляции зависит от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды, температуры, наличия других веществ и т.п.

Наибольшей скорости коагуляция достигает в том случае, когда ζ -потенциал уменьшается до нуля. Скорость коагуляции определяется методом ультрамикроскопии, при котором с помощью поточного ультрамикроскопа подсчитывается число частичек за определенный промежуток времени.

Для моодисперсных систем количество всех частичек (одинарных, двойных, тройных и т.п.) во время быстрой коагуляции рассчитывается по уравнению Смолуховского:

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{\theta}},$$

где v_0 — частичная концентрация золя (количество частичек в 1 см³ золя) до начала коагуляции; v — частичная концентрация золя после коагуляции; t — время наблюдения; θ — время, за которое количество частичек уменьшается вдвое.

7.7.5. Особые случаи коагуляции

В процессе коагуляции золь электролитами могут наблюдаться: явление неправильных рядов (чередование зон устойчивости), антагонизм и синергизм, “привыкание” золь к действию электролитов, пептизация, коллоидная защита.

Явление неправильных рядов (чередование зон устойчивости) наблюдается в том случае, когда к золь добавляют электролиты, содержащие многозарядные ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда частичек золя. Если добавлять такие электролиты в постепенно увеличивающихся количествах, то сначала золь будет сохранять свою устойчивость, а при достижении электролитами пороговой концентрации золь коагулирует (первая зона коагуляции). Дальнейшее увеличение концентрации электролита стабилизирует золь (зона устойчивости), при более высоких концентрациях электролита золь снова коагулирует (вторая зона коагуляции). Подобное действие проявляют также большие органические ионы красителей и алкалоидов.

Для того чтобы понять причины подобного явления, необходимо сравнить устойчивость золя с величиной и знаком электрокинетического потенциала. Схема чередования зон устойчивости золя с отрицательно заряженными частичками дисперсной фазы, коагулирующего под действием многозарядных катионов электролита, приведена на рис. 7.17.

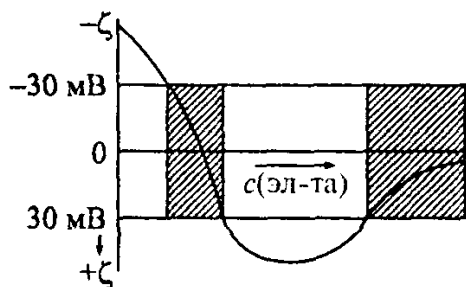


Рис. 7.17. Чередование зон устойчивости и неустойчивости при введении в золь с отрицательно заряженными частичками электролита, имеющего многозарядный катион (зона неустойчивости заштрихована)

Из рис. 7.17 следует, что при низких концентрациях коагулирующего электролита отрицательный ζ -потенциал имеет значение больше критического ($\zeta > -30 \text{ мВ}$). Это первая зона устойчивости. С увеличением концентрации иона-коагулятора электрокинетический потенциал снижается до критического значения ($\zeta_{\text{крит}} = -30 \text{ мВ}$), соответствующего началу коагуляции (первая зона коагуляции). При дальнейшем возрастании концентрации коагулирующего электролита ζ -потенциал уменьшается до нуля, а затем изменяет свой знак на положительный. Перезарядка частичек золя происходит за счет “сверхэквивалентной” адсорбции многозарядных ионов коагулирующего электролита, имеющих высокую адсорбционную способность. Далее происходит увеличение уже положительного электрокинетического потенциала, и золь снова становится устойчивым (вторая зона устойчивости). При высоких концентрациях электролита значение положительного ζ -потенциала уменьшается и достигает критического ($\zeta_{\text{крит}} = +30 \text{ мВ}$), что соответствует второй зоне коагуляции, происходящей по механизму концентрационной коагуляции.

Таким образом, можно сделать вывод, что явление *“неправильных рядов” вызвано перезарядкой частичек дисперсной фазы многозарядными ионами коагулирующего электролита.*

Существуют и другие представления о причинах перезарядки частичек зольей поливалентными ионами. Так, С. Трельстра объяснил перезарядку частичек дисперсной фазы адсорбцией не многозарядных ионов электролитов, а продуктов их гидролиза.

Перезарядка поверхности частичек золя может происходить вследствие специфической адсорбции ионов неиндифферентного электролита. В этом случае происходит замена потенциалопределяющих ионов. Например, при добавлении раствора нитрата серебра к золю иодида серебра с отрицательно заряженными частицами ионы Ag^+ образуют с ионами I^- нерастворимое соединение AgI . Вследствие этого концентрация потенциалопределяющих ионов I^- падает, поэтому одновремен-

но уменьшается и ϕ_0 -потенциал. Параллельно отрицательный ζ -потенциал снижается до критического значения, и начинается коагуляция золя по нейтрализационному механизму. Дальнейшее добавление раствора AgNO_3 приводит к перезарядке частичек золя AgI .

Коагуляция смесями двух или большего числа электролитов сопровождается такими явлениями, как:

1) *аддитивность* — суммарное коагулирующее действие ионов электролитов;

2) *антагонизм* — ослабление коагулирующего действия одного иона при наличии другого;

3) *синергизм* — усиление коагулирующего действия одного иона при наличии другого.

При *аддитивном действии* двух электролитов (если они действуют независимо друг от друга) порог коагуляции $C_k\left(\frac{1}{z}x\right)$ определяется суммой порогов коагуляции каждого из электролитов:

$$C_k\left(\frac{1}{z}x\right) = C_{k_1}\left(\frac{1}{z}x_1\right) + C_{k_2}\left(\frac{1}{z}x_2\right).$$

Аддитивное действие электролитов встречается довольно редко, чаще совместное наличие двух электролитов повышает их коагулирующую способность. Такое явление называется *синергизмом* (рис. 7.18, кривая 3). В других случаях, наоборот, электролиты противодействуют друг другу, т. е. суммарная коагулирующая концентрация электролитов становится выше, чем это следует из правила аддитивности. Это явление получило название *антагонизма* (рис. 7.18, кривая 2).

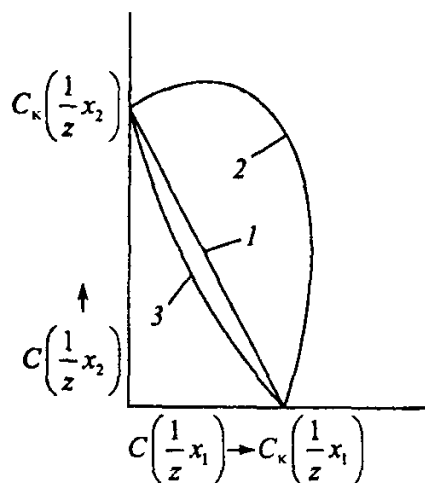


Рис. 7.18. Совместное действие электролитов при коагуляции золь:

1 — прямая, характеризующая аддитивное действие электролитов; 2 — кривая, характеризующая антагонизм; 3 — кривая, характеризующая синергизм

Антагонизм электролитов проявляется в том, что для коагуляции золь их следует добавить больше, чем в соответствии с правилом аддитивности. Антагонизм наблюдается в том случае, когда электролиты значительно отличаются друг от друга своей коагулирующей способностью. Существует несколько теорий, объясняющих механизм антагонистического действия электролитов. Согласно одной из них, антагонизм проявляется в том, что между электролитами происходят химические реакции, вследствие которых образуются комплексные или нерастворимые соединения, не способные вызвать коагуляцию.

В ряде случаев во время коагуляции имеет место *эффект привыкания золь* к электролитам, состоящий в том, что при медленном добавлении электролита коагуляция происходит при условии большей концентрации электролита, чем при его быстром добавлении. Это — *положительное привыкание*. Иногда наблюдается и противоположная картина — *отрицательное привыкание*, когда при медленном введении коагуляция вызывается меньшим количеством электролита, чем при его быстром введении.

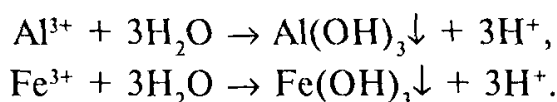
С точки зрения теории ДЛФО более обоснованным является отрицательное привыкание. Действительно, при медленном добавлении электролита происходит постепенное снижение энергетического барьера и увеличивается число эффективных столкновений частичек. В этих условиях каждая новая порция коагулирующего электролита действует уже на качественно иной золь, менее стабильный, чем исходный, поэтому для коагуляции нужно добавлять меньшее количество электролита. Положительное привыкание, наблюдающееся реже, может быть следствием частичной пептизации системы.

Взаимная коагуляция золь наблюдается в том случае, когда смешиваются золи с противоположно заряженными частичками. Разноименно заряженные частички притягиваются друг к другу, причем это притяжение оказывается тем сильнее, чем больше заряд частичек. Двойные электрические слои, имеющие в своем составе противоионы разных знаков заряда, перекрываются, и потому происходит не отталкивание, а электростатическое притяжение и, как следствие, быстрая коагуляция.

Взаимная коагуляция является одним из случаев *гетерокоагуляции*. Гетерокоагуляция — это взаимодействие между частичками, имеющими различный состав или размер, приводящее к коагуляции.

Гетерокоагуляция лежит в основе процесса очистки воды. Так, на водоочистительных станциях к воде добавляют минеральные соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или FeCl_3 . Эти соли не только уменьшают агрегативную

устойчивость системы путем снижения энергетического барьера отрицательно заряженных частичек почвы, микрофлоры и т.п., но и вызывают гетерокоагуляцию, причем не сами соли, а продукты их гидролиза, образующие положительно заряженные частички золь гидроксидов железа(III) и алюминия:



Гидрофобные золи, как уже неоднократно подчеркивалось, имеют избыток поверхностной энергии, что приводит к агрегативной неустойчивости дисперсных систем, поэтому во многих случаях необходимо повышать устойчивость золь по отношению к действию электролитов. Эту проблему решают путем добавления к коллоидным растворам незначительных количеств определенных высокомолекулярных соединений (ВМС), например белков, углеводов, пектинов и др. Длинноцепочечные молекулы ВМС, адсорбируясь на поверхности коллоидных частичек, образуют *адсорбционный слой*. В результате возникает *структура*, препятствующая слипанию коллоидных частичек.

Адсорбционные слои частичек дисперсной фазы могут быть окружены *сольватной оболочкой*, состоящей из соответственно ориентированных полярных молекул дисперсионной среды, чаще всего воды. Адсорбционные слои превращаются в *адсорбционно-сольватные*, представляющие собою двухмерную пленку с повышенной прочностью и упругостью. Высокая прочность этих слоев обусловлена переплетением цепей ВМС, а в некоторых случаях — их поликонденсацией и полимеризацией. ВМС могут образовывать механически прочные гелеобразные пленки. Подобные пленки на поверхности коллоидных частиц образуют, например, желатин и некоторые белки, мыла, смолы, водорастворимые эфиры целлюлозы.

Адсорбционно-сольватные слои лиофилизуют поверхность частичек дисперсной фазы, которая *из лиофобной становится лиофильной*, т. е. усиливают ее взаимодействие с молекулами растворителя и таким образом повышают устойчивость золь. Возникает *структурно-механический барьер*, являющийся одним из факторов устойчивости дисперсных систем.

Кроме того, при перекрывании адсорбционно-сольватных слоев в зазоре между двумя частичками при их сближении возникает *расклинивающее давление*, которое также способствует повышению устойчивости золь.

И наконец, *энтропийный фактор*, сущность которого состоит в том, что при сближении частичек адсорбционные слои ВМС пере-

крываются, что приводит к взаимному отталкиванию их гибких макромолекул, которые могут адсорбироваться на поверхности частичек только отдельными участками.

Стабилизацию лиофобных дисперсных систем с помощью ВМС называют *коллоидной защитой*. Способность ВМС защищать золи от коагуляции количественно характеризуют *защитным числом*.

Защитное число равно массе (в миллиграммах) сухого высокомолекулярного вещества, способного защитить 10 мл золя от коагуляции при добавлении к нему 1 мл раствора хлорида натрия с массовой долей NaCl, равной 10 %.

Р. Зигмонди предложил для характеристики защитного действия ВМС *золотое число*.

Золотое число выражается числом миллиграммов сухого высокомолекулярного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя золота для предотвращения его коагуляции (превращения его в синий золь) при добавлении к нему 1 мл раствора хлорида натрия с массовой долей, равной 10 %.

Защитное действие можно характеризовать также “серебряным”, “железным”, “рубиновым” и другими числами в зависимости от природы золя, защищаемого от коагуляции.

Значения этих чисел для некоторых веществ приведены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Защитное действие высокомолекулярных веществ по отношению к различным зольям

ВМС	Защитное число, мг			
	золотое	серебряное	рубиновое	железное
Желатин	0,01	0,035	2,5	5
Гемоглобин	0,03–0,07	—	0,8	—
Гуммиарабик	0,5	1,25	—	25
Декстрин	20	100	—	20
Казеинат натрия	0,01	—	0,4	—
Картофельный крахмал	20	—	~ 20	—
Сапонин	115	35	—	115
Яичный альбумин	2,5	1,5	2,0	15

Коллоидная защита дисперсных систем используется при изготовлении лекарств. Лекарственные препараты должны равномерно

распределяться и постепенно растворяться в организме человека, а этого можно достичь при условии их высокодисперсного состояния. Поэтому распространенным методом является введение в организм человека фармацевтических препаратов в коллоидном состоянии, защищенных при этом высокомолекулярными веществами. Примером могут служить такие бактерицидные препараты, как колларгол — золь металлического серебра и протаргол — золь оксида серебра, защищенные высокомолекулярными соединениями. Эти препараты можно высушивать и в сухом виде транспортировать, а затем снова растворять в дисперсионной среде, в результате чего вновь образуются золи. Аналогично получают концентрированные коллоидные растворы серебра, золота и их радиоактивных нуклидов, серы и др.

В живых организмах роль защитных веществ играют белки, полисахариды, пектины. Например, белки крови, адсорбируясь на капельках жиров, холестерина, частичках малорастворимых солей карбонатов и фосфатов кальция, увеличивают их растворимость и предотвращают коагуляцию и выделение на стенках сосудов. К примеру, протеины сыворотки крови увеличивают растворимость карбоната кальция в пять раз.

В крови растворяется большое количество кислорода и углекислого газа. Такая способность крови обусловлена также защитным действием белков. Другим примером защищенной дисперсной системы может служить моча, где различные белки защищают мочевую кислоту от коагуляции и выпадения в осадок в виде камней. Молоко также представляет собой дисперсную систему, в которой высокое содержание фосфата кальция обусловлено защитным действием белков.

Если защитное действие белков снижается вследствие патологий, старения организма, возникают различные заболевания: атеросклероз, кальциноз, подагра, образование камней в почках, печени и т.п. Одной из основных причин атеросклероза является нарушение лецитино-холестеринового равновесия.

Защитное число используют в медицине для диагностики некоторых заболеваний. Например, с помощью измерения „золотого числа” спинномозговой жидкости диагностируют менингит.

Коллоидная защита тесно связана с другим, прямо противоположным ему явлением. Сущность его состоит в том, что при небольших количествах введенного ВМС его не хватает для защиты, и происходит не защита, а наоборот, снижение устойчивости золя. Это явление, называемое *сенсibilизацией*, объясняется тем, что мак-

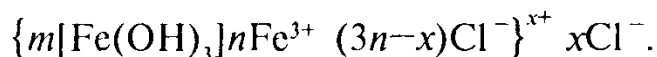
ромолекулы высокомолекулярного соединения адсорбируются отдельными своими участками на двух различных частичках золя, что приводит к их “склеиванию”, т. е. происходит коагуляция золя с образованием агломератов.

7.7.6. Пептизация как процесс, обратный процессу коагуляции

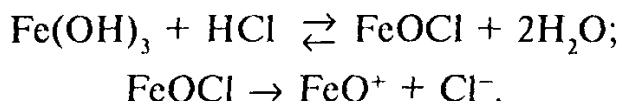
Пептизация как метод получения коллоидных растворов кратко описана в п. 7.3.1. Поскольку пептизация состоит в дезагрегации частичек свежееобразовавшегося осадка до отдельных коллоидных частичек, то ее можно считать процессом, обратным коагуляции. Пептизаторами могут быть как электролиты, так и неэлектролиты. Различают адсорбционную и химическую пептизацию.

При **адсорбционной пептизации** пептизирующее действие объясняется адсорбцией ионов или молекул пептизатора на поверхности частичек золя, в результате чего вокруг них образуется двойной электрический слой, способствующий преодолению сил сцепления между этими частичками. Благодаря броуновскому движению они равномерно распределяются в дисперсионной среде, образуя коллоидный раствор. Перед добавлением пептизатора осадок необходимо промыть чистым растворителем, вследствие чего толщина диффузного слоя увеличивается.

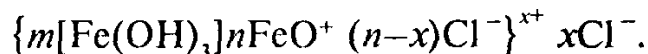
Примером адсорбционной пептизации является добавление к свежееосажденному и промытому водой осадку гидроксида железа(III) небольшого количества раствора хлорида железа(III). Частички осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ избирательно адсорбируют ионы Fe^{3+} , сообщаящие им положительный заряд. Формула мицеллы золя следующая:



Химическая пептизация заключается в том, что между пептизатором и поверхностными молекулами осадка происходит химическая реакция, в результате которой образуется электролит, один из ионов которого служит стабилизатором золя. Приготовление золя гидроксида железа(III) действием хлороводородной кислоты (HCl) на свежееобразовавшийся осадок гидроксида железа(III) можно рассматривать как пример химической пептизации. При этом часть молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаимодействует с HCl с образованием FeOCl . В водном растворе эта соль диссоциирует с образованием ионов FeO^+ , которые, адсорбируясь на поверхности осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, сообщают его частичкам положительный заряд и переводят осадок в коллоидное состояние:



Формула мицеллы золя имеет вид:



7.7.7. Коагуляция в биологических системах

Явление коагуляции играет существенную роль в жизнедеятельности живых организмов, поскольку биологические жидкости, такие, как кровь, лимфа, спинномозговая жидкость, моча и другие, относятся к дисперсным системам. Дисперсной фазой крови служат эритроциты, лейкоциты, тромбоциты, а дисперсионной средой — плазма.

Эритроциты крови под тяжестью своего веса седиментируют с определенной скоростью. Эта способность к оседанию в клинических анализах характеризуется величиной СОЭ (скорость оседания эритроцитов). У здоровых людей СОЭ имеет стандартные значения, но при наличии патологии в крови увеличивается содержание γ -глобулинов и фибриногенов, адсорбирующихся на поверхности эритроцитов, вследствие чего их масса увеличивается, и СОЭ возрастает.

В данном случае происходит *коагуляция эритроцитов в результате уменьшения их электрокинетического потенциала*. Это явление объясняется тем, что макроионы белков вытесняют ионы электролитов с поверхности эритроцитов, суммарный заряд которых больше заряда макроионов белка, поэтому ζ -потенциал эритроцитов уменьшается, они быстрее объединяются и оседают, при этом СОЭ увеличивается.

Нарушение свертывания крови также свидетельствует о наличии патологических процессов в организме. Свертывание крови — это сложный ферментативный процесс, один из этапов которого состоит в коагуляционном образовании тромбина. Свертывание крови, с одной стороны, обеспечивает минимальную потерю крови, с другой — вызывает образование тромбов. В клинических лабораториях проводят исследование свертывающей и антисвертывающей способности крови — коагулографию: это комплексные исследования содержания протромбина, общего количества фибриногена, времени рекальцификации плазмы и т.п. Коагулография необходима перед проведением хирургических операций, так как во время

операции в кровь больного вводят антикоагулянты (гепарин), а после операции — протамин-сульфат для усиления коагуляции.

Одним из факторов свертывания крови является содержание в ней ионов Ca^{2+} , поэтому для приготовления консервированной крови их извлекают разными методами, например, добавляют в кровь цитрат натрия, образующий нерастворимую соль — цитрат кальция, выпадающий в осадок. Такая кровь может сохраняться и использоваться для переливания.

Следует отметить, что при проведении анализа крови учитывают способность крови к свертыванию (коагуляции), поэтому посуда, стекло, иглы обрабатываются водоотталкивающими средствами.

Большой проблемой в медицине является протезирование кровеносных сосудов, клапанов и желудочков сердца. Решение этой проблемы связано с синтезированием таких современных медицинских полимеров, которые при контакте с биологическими жидкостями (например, кровью, клетками) не образовывали бы тромбов, не разрушали белков крови, не дезактивировали ферменты и не изменяли электролитный состав крови. Такие материалы созданы и называются *антитромбогенными*, или *тромборезистентными*.

При добавлении электролитов следует учитывать заряд их ионов, а не только концентрацию, так как электролиты находятся в контакте с кровью, а это может вызвать ее коагуляцию. Поэтому физиологический раствор хлорида натрия нельзя заменить изотоническим раствором хлорида магния, поскольку в нем находится ион магния, имеющий заряд $+2$ и потому оказывающий большее коагулирующее действие.

7.8. Аэрозоли

Аэрозоли — это дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и жидкой или твердой дисперсной фазой.

Классификацию аэрозолей проводят по таким признакам, как размер частичек, агрегатное состояние дисперсной фазы, а также методы получения.

Аэрозоли, дисперсной фазой которых является жидкость, относятся к туманам; аэрозоли с твердой дисперсной фазой — это дым или пыль. Аэрозоли, образовавшиеся при сгорании твердых или жидких веществ, являющиеся одновременно и дымом, и туманом, называются смогом (табл. 7.5).

Таблица 7.5

Классификация аэрозолей по агрегатному состоянию дисперсной фазы

Вид аэрозоля	Агрегатное состояние дисперсной фазы	Диаметр частичек дисперсной фазы, м
Туман	Жидкость	$10^{-9}—10^{-7}$
Дым	Твердое тело	$10^{-9}—10^{-5}$
Пыль	Твердое тело	$> 10^{-5}$
Смог	Жидкое и твердое тело	$10^{-9}—10^{-5}$

По методам получения аэрозоли делят на *диспергационные* и *конденсационные*. Методы диспергации основываются на измельчении твердых тел или распылении жидкостей. С помощью методов диспергации получают аэрозоли с различными размерами частичек дисперсной фазы. Высокодисперсные аэрозоли, практически однородные по размерам частичек, получают методом конденсации.

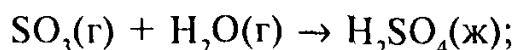
Методы получения аэрозолей

Методы диспергации (физические методы):

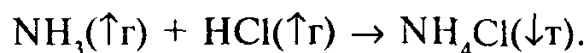
- 1) пневмораспыление (распыление сжатым воздухом);
- 2) ультразвуковое распыление (диспергация под действием ультразвука);
- 3) электродинамическое распыление (диспергация под действием высокочастотного тока);
- 4) механическое распыление (применение различных механических устройств для распыления жидкостей или порошков).

Методы конденсации:

- 1) физическая конденсация:
 - конденсация пересыщенного пара при охлаждении;
 - конденсация пересыщенного пара при повышенном давлении;
- 2) химическая конденсация:
 - образование жидкости в газофазовой реакции:



- образование твёрдого вещества в газофазовой реакции:



В аэрозолях наблюдается интенсивное броуновское движение, вызванное небольшой вязкостью и низкой плотностью газообразной среды.

Для аэрозолей характерны такие физические явления, как фотофорез, термофорез и термопреципитация.

Фотофорез — это перемещение частичек дисперсной фазы аэрозолей при одностороннем освещении.

Термофорез — явление направленного движения частичек дисперсной фазы аэрозолей в сторону области более низких температур.

Термопреципитация — процесс осаждения частичек дисперсной фазы на холодных поверхностях вследствие термофореза.

Для аэрозолей характерно явление светорассеивания, обусловленное большим различием в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В результате столкновения частичек между собой или с поверхностью на частичках дисперсной фазы аэрозолей возникает электрический заряд. Он вызван адсорбцией ионов, образующихся при ионизации газов под действием ультрафиолетового, радиоактивных и космических излучений.

Аэрозоли кинетически устойчивы, что обусловлено высокой дисперсностью системы и низкой концентрацией частичек. Они характеризуются невысокой агрегативной устойчивостью. Коагуляция аэрозолей происходит значительно быстрее, чем лиозолей. На скорость коагуляции аэрозолей влияют концентрация аэрозоля, температура, механическое перемешивание, давление.

Аэрозоли широко применяются в медицинской практике. В фармации аэрозоли используются в качестве лекарственной формы. Для лечения инфекционных заболеваний легких, а также при воспалении верхних дыхательных путей применяют ингаляции различными антибиотиками (пенициллин, стрептомицин, гентамицин и др.). Фармацевтические препараты в форме аэрозолей очень удобны для введения лекарств с помощью ингаляций.

7.9. Порошки

Порошки — это грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и газообразной дисперсионной средой. Диаметр частичек дисперсной фазы составляет 10^{-8} — 10^{-4} м.

Для получения порошков применяют разнообразные мельницы: жерновые, шаровые, вибрационные, молотковые и т.п. В аптеках для получения порошков используют ступку с пестиком. В большинстве случаев частички полученных порошков анизодиаметрические. Как правило, порошки неоднородны по размерам частичек. Частички приблизительно одинакового размера составляют опреде-

ленную фракцию. В аптечных условиях фракционный состав порошков определяют, используя стандартный набор сит.

Порошки характеризуются насыпной плотностью и текучестью. **Насыпная плотность** равна отношению массы свободно насыпанного порошка к объему, который он занимает.

Текучесть порошка определяют по углу естественного откоса. **Углом естественного откоса** называют угол, образованный порошком, насыпанным в виде конуса, и горизонтальной плоскостью, на которой он находится. Чем меньше угол откоса, тем больше текучесть порошка. Текучесть зависит от плотности частичек, их размера, формы и состояния поверхности, а также от влажности порошка.

Процесс переведения порошка в гранулы сферической или цилиндрической формы называется **гранулированием порошков**. В виде гранул порошки почти не распыляются, дольше сохраняются, удобно фасуются и лучше дозируются. Таблетки готовят из гранул методом прессования. Лекарственные формы в виде порошков, гранул, таблеток составляют до 70—80 % лекарств современной рецептуры.

7.10. Суспензии

Суспензии — это грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Диаметр частичек составляет от 10^{-6} до 10^{-4} м.

Суспензии получают методами диспергации и конденсации, но чаще всего — взбалтыванием нерастворимых твердых веществ или предварительно полученных осадков в жидкой среде.

Молекулярно-кинетические и оптические свойства суспензий очень отличаются от аналогичных свойств лиофобных зольей.

Низкая дисперсность обуславливает их слабое броуновское движение, а диффузия и осмос им не присущи. Проходя сквозь суспензии, свет отражается и не рассеивается.

В отличие от лиофобных зольей, суспензии характеризуются мутностью.

Вследствие больших размеров частичек дисперсной фазы седиментационная устойчивость суспензий очень низка. За сравнительно короткое время дисперсная фаза практически полностью выпадает в осадок.

Агрегативную устойчивость суспензий обуславливают электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический факторы.

Двойной электрический слой на частичках дисперсной фазы образуется в результате избирательной адсорбции ионов и поверхностной диссоциации ионогенных групп.

Установлено, что если на поверхности частичек суспензии адсорбируются молекулы растворителя и образуется слой толщиной в 1—2 молекулярных диаметра, то такие сольватированные суспензии агрегативно устойчивы даже без стабилизатора. Чаще всего суспензии стабилизируют с помощью высокомолекулярных ПАВ, которые образуют защитный слой, обеспечивающий сольватацию частичек.

В зависимости от размера частичек дисперсной фазы различают тонкие (10^{-6} — 10^{-5} м) и грубые (более 10^{-5} м) суспензии.

Суспензии широко используются в медицинской практике для наружного и внутреннего применения лекарственных веществ, нерастворимых в воде. Некоторые суспензии можно вводить перорально (альмагель), внутримышечно (бициллин).

7.11. Пасты

Пасты — грубодисперсные системы с высокой концентрацией твердой дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде. Массовая доля дисперсной фазы в пастах колеблется от 25 до 75 %. Дисперсионная среда паст находится в сольватных пленках, разделяющих частички дисперсной фазы. В связи с этим пасты характеризуются большой вязкостью, заметной прочностью, а их пространственные структуры способны к синерезису и тиксотропии.

Пасты используются преимущественно для наружного применения в дерматологии, стоматологии, косметологии и т.п. В качестве дисперсионной среды для паст часто используют жиры (ланолин, вазелин) и масла, смешивающиеся с разнообразными фармакологическими веществами в виде порошков. Пасты имеют противовоспалительные и высушивающие свойства. Порошки, содержащиеся в пасте, способствуют испарению воды с поверхности кожи, вследствие чего последняя высыхает и охлаждается. В результате сосуды сужаются, что вызывает противовоспалительный эффект. С другой стороны, за счет жиров повышается проницаемость эпидермиса для лекарственных веществ.

Примерами лекарственных паст могут быть салицилово-цинковая, сульсеновая, серно-цинковая, ихтиоловая пасты, а также пасты Теймурова, Лассара.

7.12. Эмульсии

Эмульсии — микрогетерогенные системы, состоящие из двух жидкостей, не смешивающихся между собой вследствие разной полярности. У большинства эмульсий полярной жидкостью служит вода.

Различают два типа эмульсий:

- 1) *прямые (эмульсии первого рода)*, в которых дисперсной фазой является масло, а дисперсионной средой — вода, их обозначают *м/в*;
- 2) *обратные (эмульсии второго рода)*, состоящие из неполярной дисперсионной среды — масла и полярной дисперсной фазы — воды, их обозначают *в/м*.

По концентрации эмульсии разделяют на три типа:

- 1) *разбавленные* — концентрация дисперсной фазы составляет не более 0,1 % объема эмульсии;
- 2) *концентрированные* — с концентрацией дисперсной фазы, составляющей от 0,1 до 74 % объема;
- 3) *высококонцентрированные* — концентрация дисперсной фазы составляет более 74 % объема (рис. 7.19).

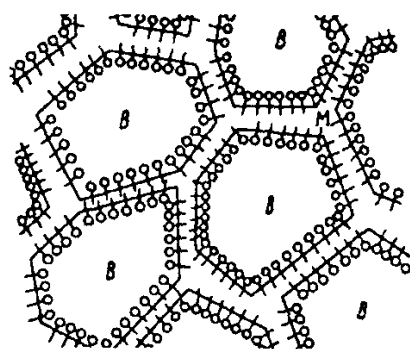


Рис. 7.19. Схема строения высококонцентрированной эмульсии

Эмульсии агрегативно неустойчивы, и капли дисперсной фазы самопроизвольно сливаются. Этот процесс называется *коалесценцией*. Он приводит к полному расслоению эмульсии на две фазы. В эмульсиях возможно также образование агрегатов из нескольких капель, не сливающихся, а существующих индивидуально. Этот процесс называется *флокуляцией*.

Агрегативная неустойчивость эмульсий приводит к *седиментации*, вследствие чего капли дисперсной фазы оседают или всплывают в зависимости от дисперсности, различия в плотности и вязкости фаз, ее образующих. Устойчивость эмульсий зависит от размеров капель и их концентрации. Расслоение фаз наступает тем быстрее, чем больше размер капель и выше их концентрация, а также чем выше температура окружающей среды.

Для повышения агрегативной устойчивости эмульсий применяют *эмульгаторы* — поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения, добавление которых к эмульсиям способствует повышению их устойчивости.

По своей природе эмульгаторы делятся на:

— *гидрофильные*, лучше растворимые в воде (желатин, казеин, альбумин, крахмал, мыла, содержащие щелочные металлы, глина, мел, гипс);

— *гидрофобные*, лучше растворимые в масле (смолы, каучук, холестерин, оксид свинца (II), сажа, мыла, содержащие щелочноземельные металлы);

— *лиофильно-гидрофильные* — полифункциональные органические вещества, в состав молекул которых входят углеводородный радикал и полярные функциональные группы (спиртовые, карбоксильные, карбонильные и др.). Они стабилизируют эмульсии как м/в, так и в/м.

Как правило, гидрофильные эмульгаторы образуют прямые эмульсии, а гидрофобные — обратные. Для обращения фаз, т. е. перехода эмульсии из одного типа в другой, необходимо добавить, например, CaCl_2 , вследствие чего происходит замена стабилизатора, приводящая к обращению фаз.

Эмульсии широко применяются и имеют большое значение в жизнедеятельности человека. Достаточно напомнить, что молоко, сливки, сметана, масло, яичный белок, находящиеся в виде эмульсии, хорошо усваиваются организмом человека с первых часов жизни. При применении эмульсий в лечебной практике необходимо использовать для перорального введения лекарств прямые эмульсии, для наружного — обратные.

7.13. Пены

Пены — это неустойчивые грубодисперсные системы, в которых дисперсной фазой является газообразное вещество, а дисперсионной средой — жидкость или твёрдое вещество.

Пены разделяют на:

— *жидкие*, в которых дисперсионной средой является жидкость (кислородная пенка);

— *твёрдые*, в которых дисперсионная среда — твёрдое тело (пемза).

Дисперсионная среда в пенах находится в виде плёнок, обволакивающих пузырьки газообразной дисперсной фазы, размеры которой составляют 10^{-4} — 10^{-2} м.

Пены получают методом диспергации (взбалтывание, перемешивание, барботирование) и конденсации (физической — при понижении температуры и повышении давления; химической — если в результате химической реакции образуется газ).

Устойчивую пену можно получить только при наличии стабилизатора — пенообразователя, от природы и концентрации которого зависит время существования пены.

Пенообразователи бывают двух типов:

— первого рода, снижающие поверхностное натяжение и тем самым повышающие термодинамическую устойчивость пен (низшие спирты, кислоты, альдегиды, кетоны);

— второго рода, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз (на пузырьках) и образующие прочные гелеобразные пленки (красители, алкалоиды, танины, щелочные соли жирных кислот).

Пены и пенообразование широко применяются в медицинской практике. Для лечения разных болезней используют “кислородную пенку”, пенные аэрозоли применяют в качестве кровоостанавливающего средства.

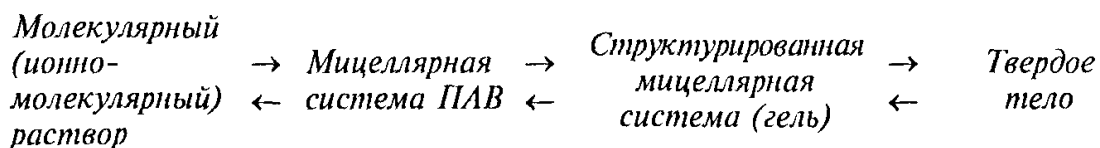
“Искусственные легкие” представляют собой пенные аппараты, экстракарпорально насыщающие кровь кислородом.

7.14. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Ранее рассматривались лиофобные коллоидные системы, являющиеся термодинамически неустойчивыми, с выраженной гетерогенностью и высокой дисперсностью. В отличие от них лиофильные системы термодинамически устойчивы, что соответствует минимальному значению потенциала Гиббса ($\Delta G < 0$), обратимые, образуются самопроизвольно как из истинных растворов с повышением концентрации, так и из макромолекул.

Представителями лиофильных дисперсных систем являются растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), способные образовывать мицеллярные коллоидные системы. К ним относятся, как правило, дифильные органические вещества, в состав молекул которых входят как полярные группы (спиртовые, карбонильные, карбоксильные, аминокгруппы и т.д.), так и неполярные фрагменты молекул, в роли которых выступают алкильные радикалы. Оптимальное количество атомов углерода в цепи радикала составляет от 10 до 20 атомов.

При низких концентрациях эти соединения образуют истинные растворы, а с увеличением концентрации происходит процесс ассоциации молекул ПАВ с образованием мицелл. Этот процесс является самопроизвольным, равновесным (обратимым):



По способности к диссоциации различают две группы ПАВ:

1) *ионогенные* (электролиты);

2) *неионогенные* (неэлектролиты).

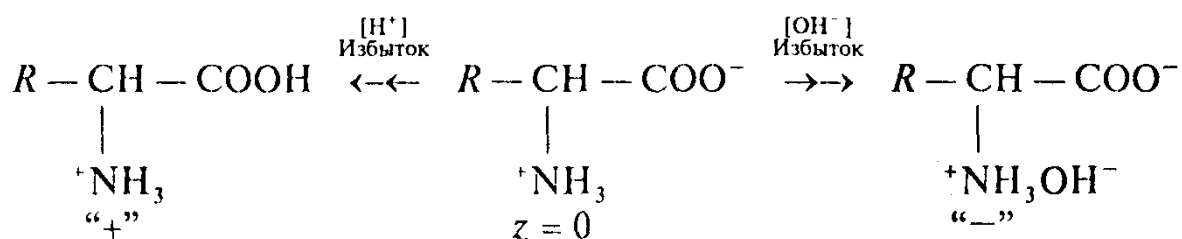
Ионогенные ПАВ, в свою очередь, делят на три вида:

— *анионактивные*, поверхностно-активные ионы которых заряжены отрицательно; это щелочные соли жирных кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, например стеарат натрия: $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$, в котором $C_{17}H_{35}COO^-$ — поверхностно-активный анион;

— *катионактивные*, поверхностно-активные ионы которых заряжены положительно. Это соли аминов, четвертичных аммониевых оснований, алкилпиридиновых соединений:



— *амфотерные*. Это насыщенные аминокислоты, которые в зависимости от значения pH окружающей среды проявляют анион- или катионактивные свойства:



Неионогенные коллоидные ПАВ не способны к диссоциации на ионы. Это продукты взаимодействия оксида этилена со спиртами, фенолами, жирными кислотами и т.д. Общая их формула — $R(OCH_2-CH_2)_nOH$. Их гидрофильность зависит от длины оксиэтиленовой цепи. Количественной мерой активности коллоидных ПАВ является соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств, определяющееся *гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ)*. В зависимости от значения ГЛБ коллоидные растворы применяют для различных целей. Если величина ГЛБ равна 3—6, то ПАВ применяют в качестве гидрофобных эмульгаторов; если 7—9 — в качестве смачивателей; если 13—15 — в качестве моющих средств, а если 16—18 — в качестве гидрофобных эмульгаторов.

Механизм мицеллообразования ПАВ. Молекулы коллоидных ПАВ дифильны. Движущей силой мицеллообразования ПАВ является выталкивание углеводородных радикалов дифильных молекул из водной среды, при этом в воду погружены полярные гидрофильные группы:



При увеличении концентрации ПАВ гидрофобные радикалы образуют новую фазу — мицеллярную. Коллоидные ПАВ образуют мицеллы при определённой концентрации, которую называют **критической концентрацией мицеллообразования** (ККМ). Другими словами, ККМ — это минимальная молярная концентрация ПАВ, при которой в растворе возникает процесс мицеллообразования, сопровождающийся изменением физико-химических свойств системы, например электрической проводимости, поверхностного натяжения, осмотического давления, показателя преломления и др.

Именно на резком изменении физико-химических свойств истинных растворов ПАВ при их переходе в мицеллярную систему основаны методы определения критической концентрации мицеллообразования.

На величину ККМ влияют:

- повышение температуры, увеличивающее тепловое движение частиц и препятствующее образованию мицелл;
- добавление электролитов, снижающих ККМ только для ионных ПАВ;
- увеличение длины радикала, способствующее образованию мицелл.

При увеличении длины радикала значение ККМ для калиевых солей жирных кислот уменьшается (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Зависимость ККМ от длины радикала

№	Мыла	ККМ, моль/л
1	$C_{13}H_{27}COOK$	0,0097
2	$C_{15}H_{31}COOK$	0,0022
3	$C_{17}H_{35}COOK$	0,0005

Солюбилизация — это процесс коллоидного растворения в мицеллярных системах соединений, не растворимых в данном растворителе. Например, алифатические и ароматические углеводороды, не растворимые в воде, но растворимые в определённых пределах в мицеллярных системах ПАВ (из мыла и моющих средств). Веще-

ство, растворяющееся в мицеллярной системе ПАВ, называется *солюбилизатором*. Растворение происходит в самой мицелле ПАВ, а не в межмицеллярном пространстве.

Применение коллоидных ПАВ обусловлено их физико-химическими свойствами:

- высокой поверхностной активностью;
- значительной смачивающей способностью;
- способностью к гелеобразованию;
- солюбилизирующей способностью;
- наличием моющего действия.

Коллоидные ПАВ широко применяются в фармацевтической промышленности в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, солюбилизаторов для изготовления масел, витаминов, антибиотиков и других фармацевтических средств.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как классифицируют дисперсные системы по степени дисперсности и по агрегатному состоянию фаз?
2. Какие существуют методы получения коллоидных систем?
3. В чем состоит особенность молекулярно-кинетических и оптических свойств коллоидно-дисперсных систем? Что отличает их от истинных растворов и грубодисперсных систем?
4. Золь серы получен добавлением 10 мл спиртового раствора серы к 50 мл дистиллированной воды. Каким методом получили золь:
а) химической конденсацией;
б) физической конденсацией;
в) заменой растворителя;
г) пептизацией?
5. Как объяснить возникновение электрического заряда частичек лиофобной коллоидной системы? Каково современное представление о строении двойного электрического слоя?
6. Что такое поверхностный и электрокинетический потенциалы коллоидных частичек? Почему поверхностный потенциал всегда больше, чем электрокинетический? Какие факторы влияют на величину электрокинетического потенциала? Почему он является важной характеристикой коллоидной системы?
7. Что такое мицелла и каково ее строение? Что такое агрегат, ядро, гранула? Объяснить строение мицеллы на конкретном примере. Какие ионы называют потенциалопределяющими и противоионами?
8. Золь ZnS получили при смешивании одинаковых объемов растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с молярной концентрацией 0,02 моль/л и ZnCl_2 с молярной концентрацией 0,005 моль/л. Какие ионы образуют диффузный слой:
а) S^{2-} ; б) Zn^{2+} ; в) Cl^- ; г) NH_4^+ ;
д) все анионы из перечисленных ионов?

9. Какую формулу будет иметь мицелла золя йодида серебра, полученного в избытке йодида калия:
- а) $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{K}^+\}^{x+}x\text{K}^+$; г) $\{m[\text{AgI}](n-x)\text{I}^-(n+x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+$;
 б) $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{I}^-\}^{x+}x\text{I}^-$; д) $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+n\text{I}^-\}$?
 в) $\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+$;
10. Какие ионы из содержащихся в дисперсионной среде — H^+ , Cl^- , Ba^{2+} — будут потенциалопределяющими при получении золя сульфата бария? Ответ мотивировать. Написать формулу мицеллы золя и назвать ее составные части.
11. Какой из ионов будет адсорбироваться агрегатом мицеллы состава $m[\text{AgI}]$: а) SO_4^{2-} ; б) Fe^{3+} ; в) Cl^- ; г) Ag^+ ; д) K^+ ?
12. Какую из формул будут иметь мицеллы золя сульфата бария, полученные сливанием одинаковых объемов сильно разбавленного раствора хлорида бария и менее разбавленного раствора серной кислоты:
- а) $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-}(2n-x)\text{H}^+\}^{x-}x\text{H}^+$;
 б) $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{Ba}^{2+}(2n-x)\text{Cl}^-\}^{x+}x\text{H}^+$;
 в) $\{m[\text{BaSO}_4]2n\text{H}^+(n-x)\text{SO}_4^{2-}\}^{2x+}x\text{SO}_4^{2-}$;
 г) $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{Cl}^-(\frac{n}{2}-x)\text{Ba}^{2+}\}^{2x-}x\text{Ba}^{2+}$;
 д) $\{m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-}2n\text{H}^+\}$?
13. Написать формулу мицеллы золя бромида серебра, полученного при взаимодействии раствора AgNO_3 с избытком NaBr . К какому электроду будут двигаться частички золя?
14. Какие явления относят к электрокинетическим?
15. Что называют электрофорезом? Что такое электроосмос? Для каких целей их используют?
16. Метод электрофореза является фармакопейным методом определения степени чистоты антибиотиков, витаминов и других лекарственных веществ. Что называется электрофорезом:
- а) движение ионов электролита под действием внешнего электрического поля;
 б) оседание коллоидных частичек под действием сил гравитации;
 в) самопроизвольное проникновение ионов низкомолекулярных электролитов через полупроницаемую мембрану;
 г) движение частичек дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под влиянием постоянного электрического поля;
 д) движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под влиянием постоянного электрического поля?
17. Под действием постоянного электрического тока напряжением 180 В граница золя лекарственного вещества за 600 с сместилась на 0,03 м. Расстояние между электродами — 0,2 м, вязкость дисперсионной среды — $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, ее диэлектрическая проницаемость — 81. Рассчитать электрокинетический потенциал.
18. Рассчитать скорость электрофореза коллоидных частичек берлинской лазури в воде, если ζ -потенциал равен 0,058 В, градиент напряжения внешнего электрического поля $E = 5 \cdot 10^{-2}$ В/м, вязкость дисперсион-

ной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

19. Какие виды устойчивости дисперсных систем существуют в соответствии с классификацией Н.П. Пескова? В чем состоит различие между лиофобными и лиофильными коллоидными системами?
20. Какие виды устойчивости характерны для гидрофобных золей? Действием каких факторов обеспечивается их агрегативная устойчивость?
21. Какой процесс называется коагуляцией? Какими факторами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы? Чем завершается процесс коагуляции?
22. Что такое порог коагуляции и коагулирующая способность электролита? В каких единицах измеряют эти величины? От чего зависит коагулирующая способность электролита? Сформулируйте правило Шульце—Гарди.
23. Выберите из предложенного ряда одновалентных катионов ион с наибольшей коагулирующей способностью:
а) Li^+ ; б) Rb^+ ; в) Na^+ ; г) Cs^+ ; д) K^+ .
24. Решение многих проблем в медицине связано с применением лекарств, которые, являясь антикоагулянтами или коагулянтами, влияют на процессы свертывания крови. Золь гидроксида железа(III), частицы которого заряжены положительно, коагулируют электролитами. Какой из приведенных электролитов имеет наибольшую коагулирующую способность:
а) хлорид калия; б) фосфат натрия; в) сульфат железа(II); г) нитрат алюминия; д) карбонат натрия?
25. Коагулирующая способность ионов с одинаковыми зарядами и электронной структурой увеличивается с уменьшением степени их гидратации. Какой из катионов имеет наименьшую коагулирующую способность по отношению к золю AgI с отрицательно заряженными частицами:
а) Rb^+ ; б) Cs^+ ; в) K^+ ; г) Na^+ ; д) Li^+ ?
26. Золь йодида серебра получен в избытке йодида калия. Какой из приведенных коагулирующих электролитов будет иметь наименьший порог коагуляции:
а) нитрат цинка; б) сульфат калия; в) нитрат алюминия; г) хлорид железа(III); д) гексацианоферрат(III) калия?
27. Коагуляция 10 мл гидрозоля гидроксида железа(III) произошла при добавлении к нему 2 мл раствора сульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,0025 моль/л. Рассчитать порог коагуляции.
28. Коагулирующая способность ионов алюминия по отношению к золю сульфида мышьяка(III) равна 10,1 л/ммоль. Рассчитать минимальную молярную концентрацию эквивалента электролита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в золе, вызывающего его полную коагуляцию.
29. Пороги коагуляции золя электролитами NaCl и CaCl_2 одинаковы. Какой вывод можно сделать относительно заряда коллоидных частичек?
30. Определить знак заряда частичек золя, если при его коагуляции электролитами получены такие значения порогов коагуляции, ммоль/л:

$c_k(\text{NaCl}) = 300$; $c_k(1/2\text{MgCl}_2) = 320$; $c_k(1/3\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,6$;
 $c_k(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20$.

31. В чем состоит явление чередования зон устойчивости при добавлении электролита к золю?
32. Что такое взаимная коагуляция? Какие из золей: гидроксид железа(III), йодид серебра, полученный в избытке йодида калия и полученный в избытке нитрата серебра, необходимо смешать, чтобы произошла их взаимная коагуляция?
33. Какое явление называется коллоидной защитой? В чем состоит его значение в биологии и фармации? Приведите примеры. Какова роль коллоидной защиты в живом организме?
34. Что такое пептизация? Назовите виды пептизации. Чем отличается химическая пептизация от адсорбционной? Чем можно вызвать пептизацию осадка? Какие свойства должен иметь осадок для того, чтобы его можно было пептизировать? Какие признаки свидетельствуют о пептизации осадка?
35. Свежеосажденный осадок гидроксида железа(III) пептизируют под действием электролитов: а) хлорида железа(III); б) HCl . Каков механизм пептизации осадка этими электролитами? К какому виду относится пептизация осадка растворами хлорида железа(III) и HCl ?
36. Золотые числа высокомолекулярных соединений равны, мг: желатин — 0,01; яичный альбумин — 2,5; крахмал — 25,0; гемоглобин — 0,25; сапонин — 115. Какое из приведенных веществ имеет наибольшее защитное действие: а) гемоглобин; б) сапонин; в) крахмал; г) желатин; д) яичный альбумин?
37. Фармацевтический препарат колларгол — это коллоидный раствор серебра, в состав которого входит высокомолекулярное соединение. Какую функцию выполняет ВМС: а) вызывает коагуляцию; б) вызывает седиментацию; в) повышает агрегативную устойчивость; г) снижает агрегативную устойчивость; д) увеличивает степень дисперсности?
38. Как классифицируют аэрозоли?
39. Что такое туман, пыль, дым, смог?
40. Какими методами получают аэрозоли?
41. Какое значение имеют аэрозоли в жизнедеятельности человека?
42. Какими свойствами характеризуются порошки?
43. Что называют суспензиями?
44. Чем отличаются суспензии от золей?
45. Как классифицируют эмульсии в зависимости от концентрации дисперсной фазы?
46. Что такое прямые и обратные эмульсии?
47. Какие вещества используют для стабилизации эмульсий?
48. В чем состоит медико-биологическое значение эмульсий?
49. Как классифицируют коллоидные поверхностно-активные вещества?
50. В чем заключается механизм мицеллообразования ПАВ?
51. Что называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)?
52. Что такое солюбилизация?

Физиолог — это физикохимик, имеющий дело с явлениями живого организма.

И.М. Сеченов

При всем разнообразии форм жизни все они основаны на ограниченном количестве общих принципов, и в этом отношении нет существенного различия между королями и капустой.

А. Сент-Дьердьи

Раздел 8

Физикохимия биополимеров и их растворов

- 8.1. Биологические макромолекулы
 - 8.2. Структура биополимеров
 - 8.3. Изоэлектрическое состояние белков
 - 8.4. Растворы ВМС и их свойства
 - 8.5. Термодинамическая устойчивость растворов ВМС. Методы осаждения белков
 - 8.6. Осмос. Осмотическое давление в растворах ВМС
 - 8.7. Вязкость растворов ВМС
 - 8.8. Студни, их образование и свойства
- Вопросы и задания для самоконтроля*

После изучения раздела вы сможете:

- 1) классифицировать различные высокомолекулярные соединения (ВМС) по типу мономеров, по пространственному строению, по элементному составу;
- 2) оценивать свойства ВМС на основе химического состава и пространственного строения макромолекул;
- 3) применять уравнение Штаудингера для расчетов молярной массы биополимеров по характеристической вязкости;
- 4) характеризовать коллигативные свойства растворов ВМС и значение их в жизнедеятельности;
- 5) характеризовать устойчивость растворов ВМС и влияние различных факторов на коагуляцию, коацервацию, пептизацию и т.п.;
- 6) прогнозировать и определять изоэлектрическое состояние (изоэлектрическую точку) полиамфолитов.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — это вещества с молекулярной массой $M_r(\text{ВМС}) \geq 10^4$, макромолекулы которых построены из большого числа повторяющихся мономерных звеньев или молекулярных группировок и содержат в главной цепи атомы углерода, кисло-

рода, азота и серы. Свойства ВМС и их растворов зависят не только от химического состава молекул, но и от их размеров и пространственного строения (конфигурации и конформации). Все ВМС делят на три группы: **природные, искусственные и синтетические.**

Природные ВМС разделяют на:

- **неорганические**, распространенные в земной коре:
 - оксид кремния $[\text{SiO}_2]_n$, входящий в состав кварца, горного хрусталя, аметиста и др.;
 - оксид алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$, содержащийся в минералах корунде, рубине, сапфире, а также входящий в состав глин, применяющихся в медицинской практике, и др.;
- **органические**, служащие основой живой природы:
 - растительного происхождения — полисахариды, лигнин, пектины, белки, каучук и др.;
 - животного происхождения — белки, полинуклеиновые кислоты, полисахариды (гликоген), ферменты и др.;
- **смешанные**, представляющие собой *белки*, содержащие одновременно углеводную, липидную или неорганическую компоненту, или связанные с нуклеиновыми кислотами, а также *полисахариды*, содержащие белковую или липидную компоненту. Смешанные ВМС входят в состав нервной и соединительной тканей организма, секреторных жидкостей, принимают участие в регуляции нервных процессов.

Синтетические ВМС — это полимеры, полученные путем синтеза из низкомолекулярных веществ (полиэтилен, полипропилен, тефлон, капрон, нейлон и др.).

Искусственные ВМС — это высокомолекулярные соединения, образующиеся в результате химических реакций с участием природных высокополимерных соединений (например, целлюлозы), а также элементарноорганические ВМС, занимающие промежуточное положение между органическими и неорганическими полимерами.

По *пространственному строению* макромолекул полимеры делят на линейные, разветвленные и сетчатые. **Линейные** полимеры — это цепь звеньев, соединенных между собой определенной последовательностью ковалентных связей; при этом длина цепей в 1000 раз больше, чем их толщина (каучук, желатин, целлюлоза, белки).

Разветвленные полимеры построены из цепей, имеющих боковые ответвления (крахмал, гликоген, белки).

Сетчатые ВМС — это трехмерные полимеры, звенья которых образуют единую химически связанную пространственную сетку (белки, ферменты и др.).

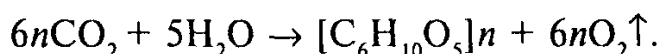
В медицинской практике синтетические полимеры нашли широкое применение для изготовления искусственных заменителей тканей, плазмы крови, сосудов и протезов, они используются также в аппаратах “искусственная почка”, “искусственная печень” и др. Основным требованием к биополимерам является их гемосовместимость и тромборезистентность с целью предупреждения возникновения в организме человека при их использовании нежелательных последствий.

8.1. Биологические макромолекулы

В природе не существует органических соединений, которые имели бы такое большое значение, как полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты.

Полисахариды — это полимеры, содержащие больше десяти моносахаридных звеньев (глюкоза, амилоза, ацетилглюкозамин и др.), соединенных между собой О-гликозидными связями. Они входят в состав мембран клеток и их органелл, а также являются поставщиками энергии. Среди наиболее биологически важных полисахаридов — крахмал, гликоген, целлюлоза и др.

Крахмал содержит приблизительно 20 % амилозы, растворимой в воде, и около 80% нерастворимой фракции, называемой *амилопектином*. По пространственному строению амилоза является линейным полимером ($M_r \approx 500000$), а амилопектин имеет разветвленное строение макромолекул с $M_r \approx 1000000$. Крахмал синтезируется в растениях в результате реакций фотосинтеза:



Крахмал является основным источником углеводов в пищевом рационе человека. Фермент амилаза, содержащийся в слюне, расщепляет его до декстринов и частично до мальтозы, дальнейший их распад до глюкозы происходит в кишечнике. В фармацевтическом производстве он применяется для изготовления таблеток, присыпок, паст и др.

Гликоген — единственный полисахарид, который синтезируется в организме человека и животных для создания энергетического запаса. Благодаря этому полисахариду поддерживается постоянный уровень глюкозы в крови. Гликоген построен аналогично амилопектину, однако обладает еще более разветвленной структурой. Он хорошо растворим в воде и имеет молекулярную массу до $5 \cdot 10^6$.

Целлюлоза — полисахарид растительного происхождения, является составной частью оболочек растительных клеток. Молекула

целлюлозы представляет собой линейную цепь, состоящую из остатков β -D-глюкопиранозы. Молекулярная масса целлюлозы колеблется от 250000 до 1000000. В медицине, фармацевтической и пищевой промышленности широко применяется натриевая соль ацетилцеллюлозы.

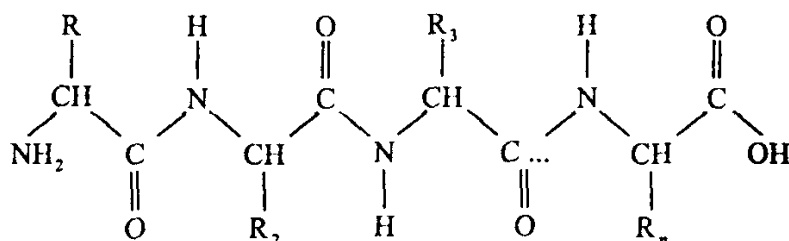
Пектиновые вещества — полисахариды, в молекулах которых содержится полигалактуроновая кислота. Пектины входят в состав многих земных растений и широко применяются в пищевой промышленности для изготовления желе, мармелада, поскольку они при наличии органических кислот образуют с сахарозой студни. Некоторые пектиновые вещества имеют противоязвенные, антиоксидантные, детоксикационные и радиопротекторные свойства и используются в лечебной практике.

Нуклеиновые кислоты — продукты конденсации фосфатной кислоты, моносахаридов (рибоза, дезоксирибоза) и гетероциклических оснований. Они являются линейными полимерами с молекулярной массой от 10^4 до 10^6 (РНК) и до 10^{10} — 10^{11} (ДНК). Нуклеиновые кислоты обеспечивают сохранение и передачу наследственной информации и принимают участие в синтезе клеточных белков. Они входят в состав нуклеопротеидов, содержащихся в клетках растений, животных, бактерий и вирусов.

Белки — это биополимеры, которые состоят из соединенных с помощью пептидных связей в определенной последовательности остатков альфа-аминокислот. Молекулярная масса белков колеблется от 6000 до нескольких миллионов. Белки с низкой молекулярной массой называются *пептидами* (простые белки). Белки, содержащие в своей структуре небелковую часть (простетическую группу), называются *протеидами*. В состав белков человека входят двадцать альфа-аминокислот. Каждый белок имеет свою последовательность аминокислотных остатков — определенную первичную структуру. Биологическая активность белков зависит как от химического состава, так и от пространственного строения макромолекул.

8.2. Структура биополимеров

Первичной структурой полимеров называется последовательность ковалентно связанных различных или одинаковых мономеров. Например, у целлюлозы — это линейная цепь, состоящая из остатков β -D-глюкопиранозы; у пептидов — определенная последовательность чередования остатков альфа-аминокислот; в полинуклеотидах — последовательность нуклеотидов:



Первичная структура полипептидной цепи

Белки отличаются от пептидов более сложным уровнем структуры. Для белков кроме первичной характерны вторичная, третичная и четвертичная структуры.

Вторичная структура полимеров обусловлена образованием водородных, донорно-акцепторных связей между звеньями первичной структуры, что приводит к сложным спиралеобразным пространственным конфигурациям. Это характерно как для белков, так и для полинуклеотидов. Различают два типа вторичной структуры белков: α -спираль и складчатую β -структуру. В то же время в молекуле ДНК две параллельные правозакрученные спирали (двойная спираль) фиксированы между собою вандерваальсовыми силами притяжения, а водородные связи между остатками нуклеиновых оснований этих спиралей стабилизируют вторичную структуру.

Третичная структура — трехмерная, обусловлена расположением в пространстве спиралевидных полипептидных цепей с образованием глобулярных или фибриллярных белковых молекул. Причиной образования третичной структуры является соотношение гидрофобных и гидрофильных взаимодействий звеньев биополимеров с преимуществом первых. При этом неполярные гидрофобные радикалы аминокислот направляются вглубь белковой молекулы, а гидрофильные полярные группы находятся на поверхности и взаимодействуют с молекулами воды. Для каждого белка характерна специфическая третичная структура, которую называют *конформацией белка* (рис. 8.1).

Четвертичная (глобулярная) структура белка — это пространственное размещение нескольких полипептидных цепей, которые имеют первичную, вторичную и третичную структуры, соединенных между собой с помощью межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Например, белком с четвертичной структурой является молекула гемоглобина. Это тетрамер, образованный двумя альфа-полипептидными цепями со 141 остатком аминокислот и двумя бета-полипептидными цепями со 146 остатками аминокислот, каждый из которых окружает гем, расположенный в центре молекулы и содержащий двухвалентный катион железа.

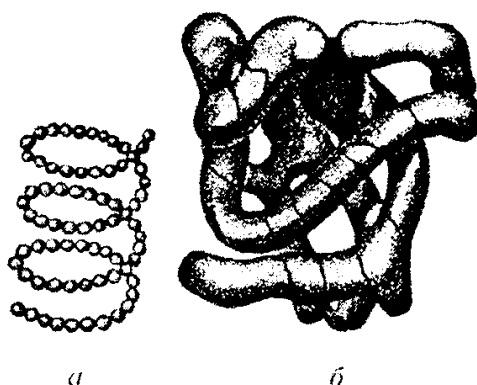
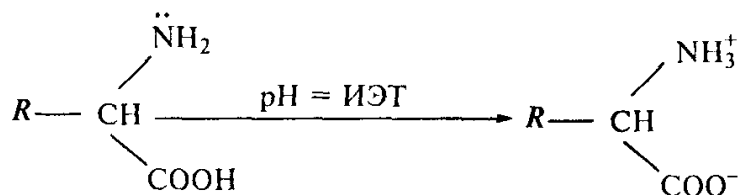


Рис. 8.1. Вторичная (а) и третичная (б) структуры белка

Под влиянием внешних факторов (действие излучений, повышение температуры, изменение pH) разрушаются пространственные формы белков с сохранением первичной структуры. Этот необратимый процесс называется *денатурацией белка*. При этом происходит разрыв межмолекулярных водородных связей, которые стабилизируют пространственную структуру белка, что приводит к потере его биологической активности.

8.3. Изоэлектрическое состояние белков

Белки, в состав макромолекул которых входят как кислотные (карбокси-), так и основные (амино-) группы, проявляют амфотерные свойства. Молекула белка имеет ионогенные группы ($-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$), не задействованные в образовании пептидных связей и способные к электролитической диссоциации при определенных значениях pH среды (раствора):

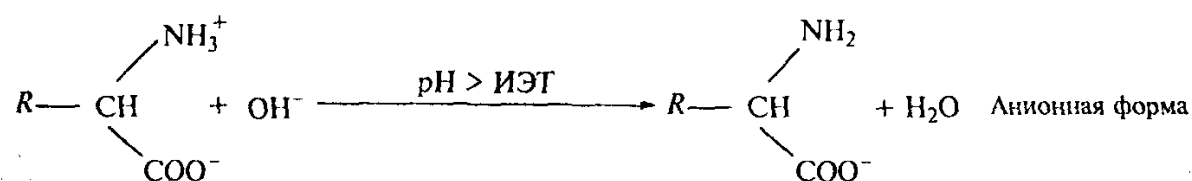


При этом протон, образовавшийся вследствие диссоциации карбоксигруппы, присоединяется к аминогруппе. Таким образом, молекула белка превращается в биполярный ион (цвиттер-ион), оставаясь в целом электронейтральной. Это состояние называется *изоэлектрическим*.

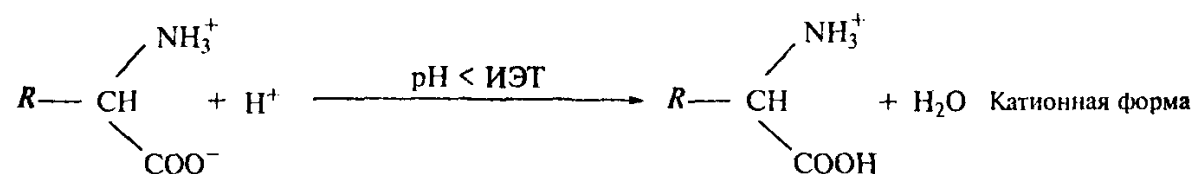
Значение pH, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ).

Значение изоэлектрической точки белка зависит от его строения. Если в молекуле белка преобладают карбоксильные группы, то его изоэлектрическая точка лежит в области $0 < \text{pH} < 7$, если аминокислотные — то при $7 < \text{pH} < 14$.

Заряд белковой макромолекулы зависит от значения pH среды. В растворах с $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ белок заряжен отрицательно:



В растворах с $\text{pH} < \text{ИЭТ}$ белок заряжен положительно:



Таким образом, заряд макромолекулы белка зависит от кислотности среды, от соотношения количества в нем аминокислотных и карбоксильных групп, а также от степени диссоциации последних. Для большинства природных белков ИЭТ колеблется от 2 до 9 (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Изоэлектрические точки некоторых белков

Белок	ИЭТ
Пепсин желудочного сока	2,0
Казеин молока	4,6
Яичный альбумин	4,71
Альбумин сыворотки крови	4,64
Альфа-глобулин крови	4,8
Бета-глобулин крови	5,2
Гамма-глобулин крови	6,4
Фибриноген крови	5,4
Карбоксигемоглобин	6,87
Миозин мышц	5,0
Гистон клеточных ядер	8,5
Химотрипсин сока поджелудочной железы	8,6

Методы определения изоэлектрической точки. Изоэлектрическая точка белков является их важной характеристикой. Ее определяют, применяя физико-химические методы, основанные на различных физических явлениях.

1. **Электрофорез раствора белка.** Исследуют электрофоретическую подвижность. Белок растворяют в буферных растворах с разным значением рН. В буферном растворе, рН которого совпадает со значением ИЭТ, белок не движется, поскольку становится электро-нейтральным.

2. **Высаливание раствора белка.** Определяют степень коагуляции. В буферные растворы с разным значением рН добавляют одинаковое количество исследуемого белка и этанол в качестве водоотнимающего агента, который разрушает гидратные оболочки белка. Раствор мутнеет сильнее в пробирке с буфером, рН которого совпадает с ИЭТ белка.

3. **Студнеобразование в растворе белка.** Изучают скорость студнеобразования. К буферным смесям с разным значением рН добавляют концентрированный раствор исследуемого белка. Скорость застудневания наибольшая в растворе с рН, близким к его ИЭТ.

4. **Набухание сухого белка.** Исследуют степень набухания. Одинаковое количество сухого белка добавляют к буферным растворам с разным значением рН. Наименьшая степень набухания белка наблюдается при рН, совпадающем с ИЭТ белка.

8.4. Растворы ВМС и их свойства

Растворы биополимеров являются гомогенными, термодинамически устойчивыми системами. Растворы ВМС, как и растворы низкомолекулярных соединений (НМС), относятся к истинным растворам, поскольку растворенное вещество находится в виде молекул и ионов (для электролитов). В связи с этим растворы ВМС гомогенные, термодинамически устойчивые системы, хотя по своим физико-химическим свойствам приближаются к типичным коллоидным растворам. В отличие от коллоидных систем, которые относятся к лиофобным, растворы биополимеров являются лиофильными.

Растворы ВМС и коллоидные растворы имеют ряд общих признаков:

- растворённые молекулы ВМС, как и мицеллы, не проникают через мембраны;
- осаждаются при центрифугировании;

- хорошо рассеивают свет, особенно разветвленные и объемно-пространственные ВМС;
- для растворов ВМС-электролитов наблюдается явление электрофореза;
- при добавлении к раствору ВМС солей наблюдается высаливание — выпадение их в осадок;
- вследствие больших размеров молекул и молекулярной массы медленно диффундируют;
- для растворов ВМС-амфолитов характерно изоэлектрическое состояние, хотя оно отличается от изоэлектрического состояния мицелл.

В отличие от коллоидных растворов растворы ВМС имеют:

- значительную постоянную концентрацию растворённого вещества;
- большее осмотическое давление, чем для золь, при условии изомолярности;
- аномально высокую вязкость, которая обусловлена длиной молекул ВМС и их пространственным строением;
- высокую растворимость в дисперсионной среде;
- макромолекулярную природу дисперсной фазы.

Растворы ВМС отличаются от растворов ПМС:

- механизмом растворения;
- более низким осмотическим давлением (в условиях изомолярности);
- аномально высокой вязкостью;
- образованием в определенных условиях студней;
- образованием даже новой фазы при повышении концентрации и снижении температуры благодаря способности к объединению макромолекул в устойчивые ассоциаты;
- малой скоростью диффузии макромолекул и в результате — медленным достижением равновесия.

Растворение полимеров

В отличие от НМС процесс растворения полимеров включает стадию набухания. ***Набухание*** — процесс проникновения молекул растворителя в полимерную структуру, сопровождающийся увеличением объема образца полимера.

Количественной характеристикой набухания является степень набухания α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 — масса образца полимера до набухания; m — масса образца полимера после набухания.

В соответствии с современной теорией (М.П. Песков, С.Н. Липатов, А.Г. Кульман), процесс набухания происходит в две стадии. *Первая стадия* связана с поглощением небольших количеств растворителя, вследствие чего объем почти не изменяется. Считается, что молекулы растворителя расходятся на сольватацию макромолекул поверхностного слоя. Этот процесс характеризуется выделением теплоты, называемой теплотой набухания. Во *второй стадии* происходит поглощение большего количества растворителя, который в результате диффузии проникает в межмолекулярные пустоты макроструктур полимера. Эта стадия сопровождается возрастанием объема образца ВМС вследствие осмотического поглощения молекул растворителя.

В зависимости от природы полимера и свойств растворителя процесс набухания может быть как ограниченным, так и неограниченным. *Ограниченное* — это набухание, при котором полимер поглощает определенное количество растворителя и не переходит в стадию растворения. При ограниченном набухании происходит образование эластичного геля. К полимерам, набухающим ограниченно, относятся ВМС, в структуре которых между макромолекулами существуют определенные химические связи — “мостики”. Наличие таких “мостиков” лишает полимер текучести, не дает возможности разрушить структуру ВМС, чтобы перейти в раствор. Например, ограниченным набуханием характеризуются желатин, агар-агар и каучук. При этом молекулы растворителя проникают в структурные пустоты полимера, раздвигают отдельные цепи и сгибают их. Ограниченное набухание наблюдается в природе при прорастании семян, оно заканчивается разрывом определенных структур оболочки. В живом организме такой вид набухания наблюдается при воспалениях, образовании отеков вследствие укусов насекомых, ожогов крапивой. Для остановки паренхиматозных и капиллярных кровоизлияний используют губки гемостатического коллагена и желатиновые, которые хорошо поглощают жидкость, но совсем не растворяются (при нормальных условиях).

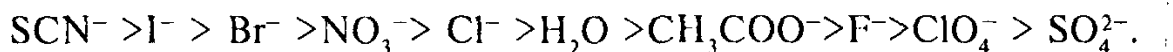
Набухание полимеров избирательно. В соответствии с правилом “подобное растворяется в подобном”, в полярных жидкостях лучше набухают ВМС, в состав макромолекул которых входят полярные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и др.), а в неполярных — углеводородные полимеры, например каучук в бензоле, толуоле.

Неограниченное набухание происходит также в две стадии. Сначала полимер поглощает жидкость, а потом образует с ней гомогенную систему. Этот процесс самопроизвольный, происходит с увеличением энтропии. Такой вид набухания характерен для альбуминов, пектинов, крахмала, желатины в горячей воде и целлюлозы в ацетоне.

На набухание влияют такие физико-химические факторы, как температура, значение pH среды, наличие электролитов и др. Так, с повышением температуры набухание увеличивается, возрастает диффузия, которая усиливает разрыхление структуры.

Опыты по влиянию pH среды на набухание белков показали, что меньше всего набухание происходит в изоэлектрической точке, что обусловлено минимальной сольватацией ионогенных групп.

Экспериментальное изучение влияния некоторых электролитов на процесс набухания показало, что действие ионов на этот процесс связано с сольватацией молекул ВМС. Максимальное набухание наблюдается при наличии анионов SCN^- и I^- , которые практически не гидратируются. В то же время при наличии анионов SO_4^{2-} и ClO_4^- , которые сильно гидратируются, набухание белков почти не наблюдается. Такие последовательности ионов, расположенных по степени относительного влияния на определенный процесс, называют *лиоотропными рядами*:



Анионы, находящиеся в ряду после H_2O , уменьшают набухание, препятствуют образованию гидратной оболочки макромолекулами ВМС. Анионы, стоящие в лиотропном ряду до воды, гидратируются слабо, ослабляют межмолекулярные взаимодействия в макроструктурах, вследствие чего возрастает набухание, которое может перейти в растворение.

Аналогичное влияние установлено для катионов щелочных металлов:



Набухание играет важную роль в процессах жизнедеятельности растений и животных. Различные ткани организма поглощают большое количество воды, от чего зависит их тургор. На набухание и обезвоживание основного вещества и коллагена соединительной ткани изменение pH среды и концентрация солей электролитов влияют по-разному: если в соединительной ткани возрастает концентрация протонов, то основное вещество набухает минимально, а коллаген максимально. Набухание имеет большое значение в процес-

сах старения. Обезвоживание тканей приводит к их уплотнению, что влияет на проницаемость мембран и метаболизм клеток. Снижение проницаемости клеточных оболочек может нарушить обмен веществ между клеткой и окружающей средой.

8.5. Термодинамическая устойчивость растворов ВМС.

Методы осаждения белков

Высокая гидрофильность биополимеров — основной фактор термодинамической устойчивости их растворов. Гидратируются карбокси- и аминогруппы, а также другие полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{S}-\text{S}-$), входящие в состав полипептидов. Экспериментально доказано, что наиболее прочно с макромолекулами связан монослой растворителя, однако взаимодействие отдельных участков молекул белков распространяется и на более отдаленные гидратные слои. Для растворов биополимеров не характерно явление коагуляции. Однако с помощью растворов солей белки можно выделить из системы. Этот процесс называется *высаливанием*.

Для высаливания белков, как правило, используют фосфаты и сульфаты щелочных металлов и аммония. В изоэлектрической точке белка высаливание наиболее эффективно и является одним из способов определения ИЭТ. Механизм процесса высаливания обусловлен гидратацией ионов солей, снижающей количество молекул воды, которые взаимодействуют с белком. Последний остается без гидратной оболочки и выпадает в осадок.

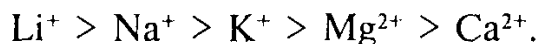
Для фракционного осаждения белков применяют растворы солей разных концентраций. В растворах с низкой концентрацией электролитов осаждаются фракции белков с большой молекулярной массой, а наиболее легкие фракции осаждаются в концентрированных растворах.

Осаждение белков из растворов возможно также при добавлении водоотнимающих средств: ацетона, этанола, метанола. Растворимость белков в таких растворителях зависит также от добавления солей, которые гидролизуют и изменяют кислотность среды.

С целью предотвращения денатурации белков процесс высаливания следует проводить при низких температурах.

Методом высаливания с применением смеси этанола, солей щелочных металлов и аммония при охлаждении до 268,15 К из сыворотки крови было выделено более 12 белков.

На процесс высаливания белков влияет наличие как анионов, так и катионов, которые можно расположить в соответствующие лиотропные ряды:



Влияние приведенных рядов ионов электролитов на процесс высаливания биополимеров противоположно их способности к гидратации.

Механизм высаливания не совпадает с механизмом коагуляции золей электролитами. Если высаливание происходит в концентрированных растворах электролитов, то коагуляция — в разбавленных. При этом наблюдается противоположная зависимость влияния ионов на процессы высаливания и коагуляции.

В растворах ВМС может происходить **коацервация** — слияние гидратных оболочек нескольких частиц без объединения самих частиц.

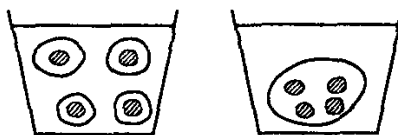


Рис. 8.3. Схема коацервации

Согласно теории А.И. Опарина о происхождении жизни на Земле, этот процесс играет важную роль в возникновении белковых коацерватов из их молекул. Объединенные слои или капли, образовавшиеся в результате коацервации, называются **коацерватами**. В коацерватах частицы, входящие в их состав, отделены моногидратными оболочками, что приводит к обратимости процесса коацервации. При изменении условий (температуры, pH, концентрации электролита) объединения коацерватов могут нарушаться, вследствие чего система становится однофазной. Так можно достичь полного осаждения растворённого вещества. При сливании растворов различных ВМС могут возникнуть комплексные коацерваты. В результате комплексной коацервации происходит высаливание одного полимера другим.

Денатурация представляет собой сложный физико-химический процесс нарушения макроструктуры белка в результате разрушения в основном нековалентных связей. Денатурация может возникать при изменении температуры, значения pH среды, при добавлении химических веществ, действии УФ- и рентгеновского излучений, при механическом воздействии. При этом изменяется биологическая активность белков и их растворимость (например, свертывание яичного белка при варке яиц). Важно, что первичная структура полипептидов при денатурации не нарушается.

Денатурация может быть:

- *обратимой*, если изменения в структуре белка, возникающие под влиянием внешних факторов, могут быть восстановлены. Такой процесс называется *ренатурацией*;

- *необратимой*, если структура белка, нарушенная под влиянием внешних факторов, не может быть восстановлена.

В процессе денатурации белки теряют гидрофильные свойства и приобретают гидрофобные. При денатурации нарушаются структура и размеры молекул, изменяется удельная оптическая активность белков, увеличивается вязкость их растворов вследствие того, что глобулярная форма раскручивается с образованием линейных молекул, уменьшается растворимость белков и степень их набухания и — самое главное — резко снижается или полностью утрачивается биологическая активность белков.

8.6. Осмос. Осмотическое давление в растворах ВМС

Из молекулярно-кинетических свойств в растворах ВМС наиболее выражены диффузия, осмотическое давление, седиментация и вязкость. Макромолекулы ВМС имеют размеры мицелл зольей, и их способность к диффузии незначительна. Определяя коэффициент диффузии D , находят молекулярную массу ВМС.

Осмотическое давление разбавленных растворов ВМС, как и растворов низкомолекулярных соединений, описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = c(x)RT.$$

С увеличением концентрации растворов ВМС осмотическое давление повышается быстрее, чем концентрация ВМС. Это происходит потому, что благодаря большим размерам и гибкости макромолекула ведёт себя в растворе подобно нескольким более коротким молекулам, и поэтому роль кинетической единицы играет не вся макромолекула, а соответствующие ее фрагменты. Чем больше гибкость молекулы, тем выше осмотическое давление и тем больше отклонение от уравнения Вант-Гоффа при прочих равных условиях.

Осмотическое давление более концентрированных растворов ВМС описывается уравнением Галлера:

$$\pi = \frac{\rho(x)}{M(x)} RT + K \rho^2(x).$$

где $\rho(x)$ — массовая концентрация ВМС; $M(x)$ — молярная масса; K — константа, зависящая от свойств растворителя и природы ВМС.

Приведенное уравнение можно использовать для определения средней молекулярной массы полимеров, если преобразовать его в уравнение прямой линии, разделив члены уравнения на $\rho(x)$:

$$\frac{\pi}{\rho(x)} = \frac{RT}{M(x)} + K \rho(x).$$

Осмометрический метод определения молярных масс биополимеров состоит в измерении осмотического давления растворов различных концентраций и построении зависимости $\pi/\rho(x)$ от $\rho(x)$. Экспериментальная прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $RT/M(x)$. Подставляя значения R и T , находят молекулярную массу. Тангенс угла наклона прямой равен значению константы K (рис. 8.3).

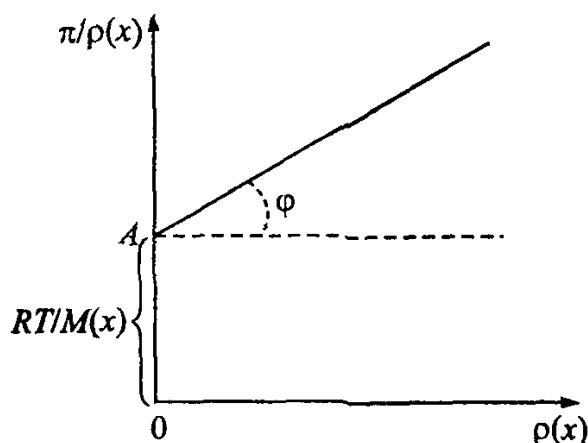


Рис. 8.3. Графическое определение молекулярной массы полимеров осмометрическим методом

На осмотическое давление растворов ВМС существенным образом влияют температура и значение pH раствора. Повышение температуры усиливает диссоциацию ионогенных групп, которые вследствие своей гидратации связывают часть растворителя и тем самым увеличивают концентрацию раствора.

Влияние pH на осмотическое давление растворов биополимеров связано с изменением соотношения между положительно и отрицательно заряженными группами. В изоэлектрической точке осмотическое давление минимально и увеличивается при сдвиге pH в кислую или щелочную относительно ИЭГ область.

Установлено, что осмотическое давление в клетке выше, чем во внеклеточной жидкости. Повышение осмотического давления в клетке по сравнению с внеклеточным раствором Ф. Доннан объяс-

нил с помощью ионного равновесия по обе стороны клеточной мембраны.

Рассмотрим ионное равновесие между клеткой и внеклеточной средой. Сквозь клеточные мембраны, как известно, могут проникать только ионы низкомолекулярных соединений (катионы металлов, анионы неорганических кислот, гидроксоанионы) и не могут — анионы органических кислот, белков и др.

Предположим, что в клетке содержится натриевая соль белка, диссоциирующая по уравнению



Вне клетки находится NaCl, как основной электролит физиологических жидкостей, ионы которого легко проникают сквозь биомембрану, задерживающую анионы белков и ВМС.

Предположим, что из межклеточного пространства в клетку перешло X анионов Cl^- , вместе с которыми в неё попадет такое же количество катионов Na^+ , чтобы клетка осталась электронейтральной. После перехода ионов хлорида и натрия в клетку их концентрация в ней станет равна

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_{\text{кл}} &= C_{\text{кл}}(\text{Na}^+) + X(\text{Na}^+); \\ [\text{Cl}^-]_{\text{кл}} &= X(\text{Cl}^-), \end{aligned}$$

а во внеклеточной жидкости

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_{\text{внк}} &= C_{\text{внк}}(\text{Na}^+) - X(\text{Na}^+); \\ [\text{Cl}^-]_{\text{внк}} &= C_{\text{внк}}(\text{Cl}^-) - X(\text{Cl}^-). \end{aligned}$$

В состоянии равновесия произведения молярных концентраций ионов в клетке и за её пределами, согласно принципу электронейтральности, станут равными:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_{\text{кл}} [\text{Cl}^-]_{\text{кл}} &= [\text{Na}^+]_{\text{внк}} [\text{Cl}^-]_{\text{внк}}; \\ (C_{\text{кл}} + X) X &= (C_{\text{внк}} - X)^2. \end{aligned}$$

Из этого уравнения получим *уравнение Доннана*:

$$X = \frac{C_{\text{внк}}^2}{C_{\text{кл}} + 2C_{\text{внк}}}.$$

Анализ уравнения показывает, что:

1) если $C_{\text{внк}} \gg C_{\text{кл}}$, то

$$X = \frac{C_{\text{внк}}^2}{2C_{\text{внк}}} = \frac{C_{\text{внк}}}{2},$$

т. е. в клетку может перейти только половина ионов ~~извне~~;

2) если $C_{\text{кл}} \gg C_{\text{внк}}$, т. е. в клетке ионов намного больше, тогда их диффузия в неё незначительна и будет зависеть от соотношения $C_{\text{кл}} : C_{\text{внк}}$;

3) если $C_{\text{внк}} = C_{\text{кл}}$, то

$$X = \frac{C_{\text{внк}}^2}{C_{\text{кл}} + 2C_{\text{внк}}} = \frac{C_{\text{внк}}}{3}.$$

В этом случае в клетку переходит треть ионов из межклеточного пространства.

Уравнение Доннана приведено для случая, когда снаружи есть соль, а внутри клетки — только один из ее ионов. Однако выводы не изменятся, если вне клетки для белка и электролита нет общего иона.

Таким образом, при контакте клетки с раствором электролита определенная его часть всегда перейдет в клетку, и поэтому осмотическое давление, зависящее от концентрации ионов электролита и белка, в клетке всегда будет больше, чем вне её. Это способствует поддержанию тургора клеток.

Равенство произведений концентраций разнозаряженных ионов по обе стороны мембраны совпадает с равенством сумм числа ионов при условии отсутствия в клетке белка. Если же в клетке содержится белок, то суммы концентраций ионов по обе стороны мембраны будут неодинаковыми, и это обусловит возникновение разности потенциалов (мембранного потенциала).

Осмотическое давление биологических жидкостей зависит от концентрации растворенных в них главным образом низкомолекулярных веществ, а также белков.

Несмотря на то что в плазме крови содержится 6—8 % белков, осмотическое давление, создаваемое ими, составляет 0,5 % общего осмотического давления крови, равного 780 кПа.

Часть осмотического давления в биологических жидкостях, создаваемая наличием в них высокомолекулярных соединений, называется онкотическим давлением.

Онкотическое давление крови на 80 % связано с альбуминами и на 20 % — с другими белками плазмы. Оно участвует в распределении воды и растворимых в ней веществ между кровью и тканями.

Онкотическое давление крови изменяется при патологии, особенно при гипопроteinемии, снижении содержания белка в сыворотке крови, наступающем вследствие нарушения белоксинтезиру-

ющей функции печени или при голодании. При этом в крови уменьшается содержание белков и снижается онкотическое давление. В межклеточном и межтканевом пространстве накапливается жидкость и возникают отёки, так как вода устремляется в сторону более высокого давления — в ткани; возникают “голодные”, “почечные” отёки. Часто такие отёки наступают при введении в организм больших количеств физиологического раствора.

Растворы ВМС седиментационно устойчивы, что объясняется небольшим коэффициентом диффузии и высокой степенью сольватации, а также низкой плотностью растворенного вещества.

Своими оптическими свойствами растворы ВМС отличаются от золей. Коэффициент преломления растворов ВМС, как правило, приближается к коэффициенту преломления дисперсионной среды, поэтому растворы ВМС рассеивают свет слабее. Существуют методы определения молярной массы ВМС, основанные на изменении мутности его раствора при разбавлении. По интенсивности поглощения растворами ВМС ультрафиолетового и инфракрасного излучений в молекулах полимеров делают соответствующие выводы о наличии сопряженных связей и определенных групп атомов.

8.7. Вязкость растворов ВМС

В отличие от истинных и коллоидных растворов растворы ВМС обладают высокой вязкостью, обусловленной строением и значительной сольватацией их молекул. Для растворов ВМС характерна малая текучесть по сравнению с текучестью растворителя.

Вязкость растворов ВМС зависит от формы макромолекул. Наибольшее сопротивление течению жидкости создают линейные частички, расположенные поперек потока. Вязкость уменьшается, если молекулы ориентируются вдоль потока. Экспериментально доказано, что макромолекулы, расположенные в середине трубки и у её стенок, вытекают с разной скоростью. Если движение каждого из слоёв является равномерным, то такой поток называется *ламинарным*, а при завихрениях движение становится *турбулентным*. Ламинарный поток наблюдается лишь для очень разбавленных растворов ВМС и описывается законами Ньютона и Пуазейля, вследствие чего такие растворы называют *ньютоновскими*. Физиологические жидкости, представляющие собой смесь низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, не являются ньютоновскими.

На вязкость растворов ВМС влияют молекулярная масса и форма макромолекул ВМС. По значению вязкости растворов ВМС рассчитывают среднее значение молярной массы ВМС. Приборы,

применяемые для измерения вязкости, называют вискозиметрами (рис. 8.4).

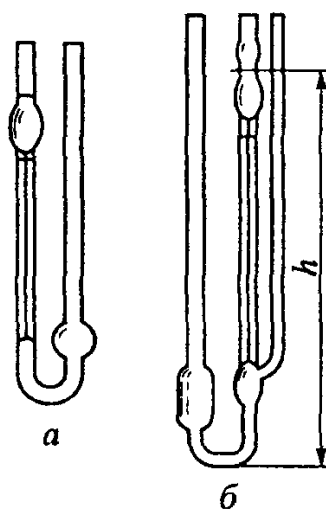


Рис. 8.4. Вискозиметры:

a — Оствальда; *б* — Убеллоде

Сначала рассчитывают *удельную вязкость* раствора ВМС, измеряя отдельно вязкость растворителя и вязкость раствора. Удельную вязкость находят по формуле

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

где η_0 — вязкость растворителя; η — вязкость раствора.

Согласно М. Штаудингеру, удельная вязкость *растворов жестких макромолекул* прямо пропорциональна средней молярной массе ВМС и массовой концентрации раствора:

$$\eta_{\text{уд}} = kM(x)\rho(x),$$

где k — константа для данного полимергомологического ряда веществ; $\rho(x)$ — массовая концентрация; $M(x)$ — молярная масса.

Если все члены уравнения разделить на $\rho(x)$, то полученная величина $\eta_{\text{уд}}/\rho(x)$ называется *приведенной вязкостью*. При $\rho(x) \rightarrow 0$ $\lim \eta_{\text{уд}}/\rho(x) = [\eta]$, называемой *характеристической вязкостью*. Тогда

$$[\eta] = kM(x).$$

Для расчета средней молярной массы ВМС $M(x)$ необходимо измерить вязкость растворителя (η_0), вязкость растворов (η) не меньше чем для трех разных концентраций. На основе полученных экспериментальных данных рассчитывают приведенную вязкость $\eta_{\text{уд}}/\rho(x)$

и строят график зависимости $\eta_{\text{уд}}/\rho(x)$ от $\rho(x)$, представляющий собой прямую, не проходящую через начало координат.

Отрезок OA , отсекаемый прямой на оси ординат, численно равен характеристической вязкости $[\eta]$, по значению которой рассчитывают среднюю молярную массу ВМС (рис. 8.5):

$$M(x) = [\eta]/k.$$

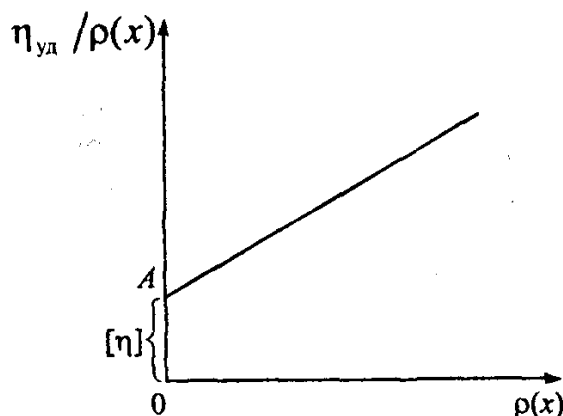


Рис. 8.5. Графическое определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом

Для растворов гибких макромолекул характеристическая вязкость определяется по уравнению Марка—Хевинка:

$$[\eta] = kM^{\alpha(x)},$$

где α характеризует гибкость и степень свертывания цепи.

Экспериментально установлено, что характеристическая вязкость растворов при переходе от глобулярных полимеров к разветвленным и линейным возрастает. Это связано с пространственным строением молекул и степенью сольватации.

Вязкость растворов белков зависит от значения pH среды. В изоэлектрической точке растворы белков имеют наименьшую вязкость, что обусловлено их структурой и электронейтральностью. В средах, pH которых отличается от ИЭТ, вязкость растворов белков возрастает вследствие перехода макромолекул в катионную или анионную форму, что повышает их сольватацию.

8.8. Студни, их образование и свойства

Студни — это нетекучие структурированные системы, образовавшиеся в результате межмолекулярного взаимодействия макромолекул полимеров, ячейки пространственных сеток которых заполнены молекулами дисперсионной среды.

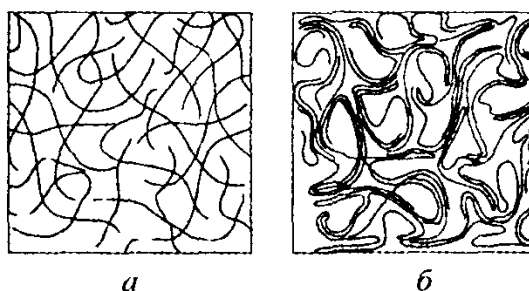


Рис. 8.6. Схема образования студней:

а — структура из отдельных макромолекул; *б* — упорядоченная структура студней

По происхождению различают студни:

- **природные** — цитоплазма живых клеток, кожа, хрусталик глаза и др.;

- **искусственные** — желатин, каучук, агар-агар, синтетический каучук, эфиры целлюлозы (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др.).

Студни также можно разделить на **органические** (кожа, хрусталик глаза, крахмал, агар-агар, целлюлоза, протоплазма клеток) и **неорганические** (минералы: агаты, халцедон, опал и др.).

Студнеобразование — это своеобразная коагуляция, в ходе которой дисперсная фаза вместе с дисперсионной средой образуют структурированные системы (рис. 8.6).

Студни можно получить двумя путями:

- застудневанием растворов ВМС;
- набуханием сухих ВМС в соответствующих жидкостях.

Процесс перехода раствора ВМС в студни называется **студнеобразованием**.

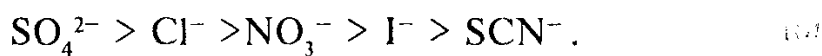
В процессе студнеобразования отдельные удлиненные макромолекулы ВМС образуют ассоциаты за счет донорно-акцепторных, электростатических и водородных взаимодействий, рыхлые структуры (каркас) которых занимают весь объем раствора. Молекулы дисперсионной среды проникают в ячейки этого каркаса, фиксируются там, что приводит к потере подвижности системы. Внешним признаком образования студней является потеря текучести раствора — он не выливается из стакана.

Образовавшиеся структуры довольно непрочные и под механическим воздействием могут переходить в раствор полимеров, а потом вновь структурироваться. Процесс разрушения студней с последующим структурированием называется **тиксотропией**. Для студней характерен процесс старения, обусловленный агрегацией частичек, потерей эластичности, разделением на фазы вследствие выделения жидкости. Разделение студней на две фазы с выделением жидкости называется **синерезисом**.

На процесс студнеобразования влияют концентрация раствора, природа макромолекул и дисперсионной среды, температура, электролиты и значение рН среды.

Студнеобразование не происходит мгновенно даже при достижении раствором определенной температуры; для этого требуется определенное время, необходимое для перегруппировки макромолекул в вязкой системе. Такое постепенное студнеобразование называют *созреванием студня*.

Добавление электролитов к раствору ВМС по-разному влияет на процесс студнеобразования в зависимости от их концентрации и химической природы. Анионы по влиянию на процесс студнеобразования можно расположить в ряд:



Катионы мало влияют на процесс студнеобразования.

Кислотность среды влияет только на студнеобразование растворов ВМС, у которых с изменением рН происходят структурные превращения. Например, на студнеобразование белков значительно влияет рН среды. Скорость студнеобразования растворов белков возрастает с приближением рН раствора к изоэлектрической точке, соответствующей одинаковому количеству противоположных зарядов в молекуле белка.

Добавление неэлектролита, способствующего дегидратации, в большинстве случаев повышает студнеобразование.

Процесс студнеобразования зависит от пространственного строения макромолекул ВМС. Хорошо поддаются процессу студнеобразования линейные, нитевидные молекулы полимеров. Глобулярные и фибриллярные ВМС почти не переходят в студни.

С возрастанием температуры структура студней нарушается вследствие повышения подвижности частичек и дезагрегации высокомолекулярных структур. Снижение температуры способствует студнеобразованию в результате уменьшения растворимости частичек и усилению их агрегации.

Большое значение в этом процессе играет концентрация раствора ВМС: повышение концентрации увеличивает количество соударений частичек в броуновском движении, вследствие чего ускоряется процесс студнеобразования.

Студни и студнеобразование играют важную роль в развитии растительных и животных организмов. В состав живых организмов входят студни различной степени гидратации. Студнеобразные структуры входят в состав роговых тканей, костей, соединительной ткани, хрусталика глаза, суставов, кожи. От концентрации студнеоб-

разных структур в этих тканях зависит их эластичность. С возрастом студнеобразные структуры теряют воду, что приводит к снижению тургора тканей. В основе процесса тромбообразования также лежит процесс студнеобразования — преобразование фибриногена в фибрин под действием фермента тромбина.

В студнях, как и в растворах, могут происходить химические реакции, но более медленно, что связано с повышенной вязкостью среды.

Диффузия в студнях зависит от их концентрации, структуры, природы и концентрации диффундирующего вещества. Из-за отсутствия конвекционных потоков реакции в студнях происходят без перемешивания. Если реакция в студнях протекает с образованием нерастворимого вещества, то кристаллизация идёт медленно, а осадок структурируется в виде спиралевидных полос на определенном расстоянии с определенным шагом.



Рис. 8.7. Структура почечного камня смешанного состава

Примером может служить камнеобразование в почках (рис. 8.7). Экспериментальным путем было доказано, что структура почечных камней — слоистая: в центре их находятся ураты, а по мере удаления от центра — слои фосфатов кальция и магния.

В.Ф. Оствальд объяснил образование периодических наслоений периодическим перенасыщением студней нерастворимыми веществами.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие соединения называют высокомолекулярными (ВМС)?
2. По каким признакам классифицируют ВМС?
3. С помощью каких реакций получают ВМС?
4. В чем состоит различие между полиэлектролитами и полиамфолитами?
5. Какое состояние белка называют изоэлектрическим?
6. Как определяют изоэлектрическую точку полиамфолитов?
7. Каким образом можно выделить альбумин из смеси глобулина (ИЭТ = 7) и альбумина (ИЭТ = 4,9)?

8. К какому электроду будут двигаться частички коллагена ($\text{ИЭТ} = 4$) при электрофорезе, если pH раствора равен 5?
9. Какими методами:
 - а) вискозиметрией;
 - б) кондуктометрией;
 - в) потенциометрией;
 - г) осмометрией;
 - д) полярографиейопределяют молекулярную массу полимеров?
10. При каких значениях pH среды:
 - а) $\text{pH} > \text{ИЭТ}$;
 - б) $\text{pH} < \text{ИЭТ}$;
 - в) $\text{pH} = \text{ИЭТ}$процесс студнеобразования будет более эффективным?
11. В какой форме:
 - а) катионной;
 - б) анионной;
 - в) в форме биполярного ионанаходится белок в растворе с $\text{pH} > \text{ИЭТ}$?

Чем совершеннее техника исследования
состава организмов, тем большее количество
химических элементов находим мы в них...

О.Е. Ферсман

Раздел 9

Химия биогенных элементов

9.1. Общие сведения о биогенных элементах

9.2. *s*-Элементы. Биологическая роль, применение в медицине

9.3. *p*-Элементы. Биологическая роль, применение в медицине

9.4. Общая характеристика *d*-элементов

Вопросы и задания для самоконтроля

После изучения раздела вы сможете:

- 1) дать определение понятий “биосфера”, “органоген”, “макроэлемент”, “микроэлемент”, “биогенный элемент”, “биогеохимическая провинция”;
- 2) классифицировать химические элементы, исходя из жизненной необходимости, концентрации в органах и тканях организма, функции в организме;
- 3) приводить примеры синергизма и антагонизма в действии биогенных элементов на организм;
- 4) сформулировать основные задачи экологии человека в связи с загрязнением окружающей среды неорганическими веществами;
- 5) характеризовать общие свойства *s*-, *p*-, *d*-элементов и зависимость химических свойств *s*-, *p*-, *d*-элементов от свойств их атомов;
- 6) с помощью уравнений реакций описывать химические свойства наиболее распространенных простых и сложных соединений *s*-, *p*-, *d*-элементов; раскрывать химизм биологического действия элементов;
- 7) прогнозировать токсичность действия ионов некоторых элементов и первую помощь при отравлениях ими; прогнозировать взаимозаменяемость ионов биогенных элементов в организме.

9.1. Общие сведения о биогенных элементах

Оболочка Земли, в границах которой живут организмы, называется **биосферой**. Понятие биосферы было введено в 1875 г. Э. Зюссом. Важнейшие исследования биосферы осуществил первый президент Академии наук Украины В.И. Вернадский (1863—1945). Он

развил понятие биосферы, включив в нее не только организмы, но и ту часть среды, в которой они живут. Изучение биосферы показало единство химического состава организмов и их неорганического окружения. В.И. Вернадскому принадлежат также идеи о *ноосфере* — такой стадии развития биосферы, когда разумная деятельность человека делает планету приспособленной не только к удовлетворению его материальных потребностей, но и предоставляет возможности для его духовного совершенствования.

Изучая геохимические превращения в земной коре, В.И. Вернадский установил, что изменения, происходящие в ее верхних слоях, определенным образом влияют на химический состав живых организмов. Исследования химического состава земной коры, почвы, морской воды, растений, животных, человека показали, что в живых организмах, в том числе и в человеческом, содержатся почти все элементы, которые есть в земной коре и морской воде (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Содержание химических элементов в земной коре, почве, морской воде, растениях, животных (по В.И. Вернадскому)

Элемент	Массовая доля, %, в				
	земной коре	почве	морской воде	растениях	животных
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
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	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Окончание табл. 9.1

Элемент	Массовая доля, %, в				
	земной коре	почве	морской воде	растениях	животных
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}	$1 \cdot 10^{-5}$
Ge	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	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
I	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$
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	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	—
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	$2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-12}$

Как следует из табл. 9.1, о некоторых элементах, например кислороде, кальции, цинке, можно сказать, что их содержание в земной коре и в живых организмах коррелируется, но этот факт не является закономерностью. Так, в земной коре содержание кремния и алюминия высокое, а в живых организмах — совсем незначительное. Наоборот, по содержанию в живых организмах углерод занимает второе место после кислорода, а в земной коре его немного. То же самое можно сказать и относительно водорода, фосфора, серы.

Повышенное содержание элемента в организме по сравнению с окружающей средой называют биологическим концентрированием химического элемента.

Основу всех живых систем составляют *шесть элементов-органогенов: углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера*. Их содержание в организме достигает 97 %.

Анализируя данные табл. 9.1, можно прийти к выводу, что геохимические обстоятельства в естественном отборе элементов для построения живых систем путем эволюции от неорганических веществ к органическим, от громадного числа органических соединений до нескольких сотен их не имели существенного значения.

С точки зрения химии естественный отбор элементов-органогенов можно объяснить их способностью образовывать химические связи: с одной стороны, достаточно прочные, т. е. энергоемкие, а с другой, — достаточно лабильные, которые могли бы легко поддаваться гемолизу, гетеролизу, циклическому перераспределению. Этим требованиям в первую очередь отвечает углерод. Его атомы образуют прочные ковалентные связи между собой или с атомами других элементов. Эти связи могут быть одинарными или кратными, благодаря таким связям углерод способен образовывать сопряженные или кумулированные системы в виде открытых или закрытых цепей, циклов.

В отличие от углерода элементы-органогены водород и кислород лабильные связи не образуют, но их наличие в органической, в том числе биоорганической, молекуле определяет ее способность взаимодействовать с биорастворителем — водой. Кроме того, водород и кислород являются носителями окислительно-восстановительных свойств живых систем, они обеспечивают единство окислительно-восстановительных процессов. Азот, фосфор, сера, как и углерод, способны образовывать лабильные связи.

Среди природных соединений элементов-органогенов много хорошо растворимых в воде, что и предопределяет усвоение живыми организмами этих элементов.

По содержанию в организме человека химические элементы делят на *макро-* ($> 10^{-2} \%$) и *микро-* ($< 10^{-2} \%$) *элементы*. Иногда элементы, которые содержатся в организме в количествах $> 10^{-12} \%$, называют *ультрамикроэлементами*.

Исходя из степени значимости химических элементов для жизнедеятельности человека, их разделяют на такие группы:

1. *Незаменимые элементы* — постоянно находятся в организме человека, входят в состав его неорганических и органических соединений. Это H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V. Дефицит содержания этих элементов приводит к нарушению жизнедеятельности организма.

2. *Примесные элементы* — также постоянно находятся в организме человека, но их биологическая роль еще не всегда выяснена или мало изучена. Это 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. *Микропримесные элементы* — найдены в организме человека, но сведений ни о количественном содержании, ни о биологической роли их нет. Это Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb и др.

Химические элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности клеток и организмов, называют биогенными.

Физиологическая роль биоэлементов определяется их физико-химическими свойствами, которые, в свою очередь, обусловлены положением элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

В организме человека в значительном количестве содержатся легкие *s*- и *p*-элементы. Так, к незаменимым макроэлементам принадлежат *s*-элементы первого (H), третьего (Na, Mg) и четвертого (K, Ca) периодов, а также *p*-элементы второго (C, N, O) и третьего (P, S, Cl) периодов. Остальные *s*- и *p*-элементы первых трех периодов (Li, B, As, F) являются примесными физиологически активными элементами. Среди незаменимых *s*- и *p*-элементов больших периодов можно назвать лишь йод. Физиологически активных среди элементов больших периодов также немного. Это Sr, As, Se, Br.

Значения величин электроотрицательностей (табл. 1.2) определяют форму существования элемента в живых системах. Так, *s*-элементы I группы и *p*-элементы VII группы характеризуются соответственно очень низкими и довольно высокими значениями элект-

роотрицательностей и в живых организмах находятся в виде ионов: s -элементы — катионов, а галогены — анионов. Так, хлорид-ион является основным анионом плазмы крови и желудочного сока, ион Na^+ — основной катион внеклеточных жидкостей, а ионы K^+ и Mg^{2+} — внутриклеточных. Кальций и магний содержатся в костной и зубной тканях в виде катионов малорастворимых солей.

Среди d -элементов незаменимые в основном элементы IV периода: Mn, Fe, Zn, Cu, Co. Установлена физиологическая роль и некоторых других d -элементов этого периода: Ti, Cr, V.

d -Элементы, имеющие невысокие значения электроотрицательности, склонны существовать в биосистемах в виде катионов, а наличие свободных орбиталей в их электронных оболочках способствует образованию ими комплексных соединений. В биосредах они и существуют как комплексы с органическими молекулами. Так, ион Fe^{2+} как комплексообразователь входит в состав гемоглобина, Co^{3+} — в состав витамина B_{12} . Известны биоконплексы и других d -элементов.

d -Элементы V и VI периодов, за исключением молибдена, значительную физиологическую активность не проявляют. Молибден входит в состав окислительно-восстановительных ферментов, играющих ключевую роль в протекании такого глобального биохимического процесса, как фиксация азота микроорганизмами почвы.

Некоторые f -элементы выявлены в организме человека в примесных количествах. Как правило, они высокотоксичны, что объясняется их способностью образовывать стойкие комплексные соединения с биомолекулами; это может влиять на ход многих биохимических реакций.

Для характеристики свойств элементов пользуются такими физическими величинами, как атомные и ионные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Выяснилось, что в биологических системах атомы элементов, имеющие близкие значения этих физических величин, способны заменять друг друга. Важным в этом отношении является также склонность к образованию химических связей с атомами одного и того же элемента. Такое замещение может сопровождаться как усилением (*синергизм*), так и угнетением (*антагонизм*) физиологической активности элемента. Например, сходство лития с натрием обуславливает их взаимозаменяемость, которая, как правило, сопровождается синергизмом. Рубидий и цезий по своим физико-химическим характеристикам более близки к калию, в организме они также могут заменять друг друга. Кальций по своим свойствам близок к стронцию и ба-

рию. Эти ионы могут заменять кальций в костях, при этом наблюдается как синергизм, так и антагонизм. Взаимозаменяемыми являются Mg^{2+} и Be^{2+} . Сера и селен сходны по своим физико-химическим свойствам и в биосистемах выступают как синергисты. Среди галогенов фтор значительно отличается от других по электроотрицательности и почти не участвует в замещении атомов хлора, брома, йода, тогда как три последних галогена близки по свойствам и могут заменять друг друга в организме.

Человеческие органы накапливают биогенные элементы по-разному, и распределяются они между органами и тканями организма неравномерно. Большинство микроэлементов концентрируется в печени, костях, мышцах. Их называют основными *депо микроэлементов*. Некоторые химические элементы проявляют специфическое сродство к тому или другому органу. Например, известно, что йод концентрируется в щитовидной железе, фтор — в эмали зубов, алюминий, мышьяк — в волосах и ногтях, молибден — в почках, барий — в пигментной сетчатке глаза.

Химические элементы выполняют в организме человека разнообразные функции.

Главная функция макроэлементов — это построение тканей организма, поддержание постоянства осмотического давления, ионного равновесия, кислотно-основного баланса. Микроэлементы вместе с гормонами, ферментами, витаминами и другими биологически активными молекулами принимают участие в процессах обмена веществ, размножения, роста, обеззараживания токсичных веществ.

Микроэлементы влияют на процессы кроветворения, проницаемость тканей и сосудов, на окислительно-восстановительные процессы.

С возрастом содержание некоторых элементов в организме человека изменяется. Так, известно, что в период полового созревания содержание цинка в организме человека достигает максимального значения, потом постепенно уменьшается (дефицит цинка увеличивается с возрастом). В преклонном возрасте в организме человека наблюдается уменьшение содержания ванадия и хрома и повышение содержания кадмия и молибдена.

Экспериментально установлено, что много соматических, нервных, психических, инфекционных заболеваний сопровождается статистически достоверным нарушением оптимальной концентрации разных микроэлементов на субклеточном, клеточном и организменном уровнях. Так, при рахите возникает нарушение фосфор-

но-кальциевого обмена, приводящее к снижению содержания кальция в организме. При нефрите вследствие нарушения электролитного обмена в организме уменьшается содержание магния и калия.

Выявлены заболевания, связанные с недостатком или избытком элементов в организме человека. Так, дефицит меди в некоторых регионах является причиной онкологических заболеваний, дефицит йода — эндемического зоба, избыток молибдена — эндемической подагры, избыток меди — болезни Вильсона, дефицит селена — эндемической кардиомиопатии.

Такие закономерности обусловлены тем, что в организме человека поддерживается баланс оптимальных концентраций биогенных элементов — *химический гомеостаз*. Нарушение этого баланса может приводить к различным заболеваниям.

Болезни, обусловленные аномальным содержанием некоторых элементов в почве и воде определенных географических местностей, называют эндемическими.

А.П. Виноградов, последователь В.И. Вернадского, ввел понятие *биогеохимических провинций* — географических местностей, в почвах которых содержание химических элементов отличается от среднего. В Украине существуют биогеохимические провинции с пониженным или повышенным содержанием некоторых элементов. Так, Карпаты и Крым являются геохимическими провинциями с пониженным содержанием йода, Кировоградская область — с повышенным содержанием урана.

Установлено, что недостаточное содержание некоторых химических элементов в почве приводит к уменьшению содержания этих элементов в организме людей, живущих в этой местности, и соответственно, к тем или другим заболеваниям. Например, дефицит йода в Центральной Африке обусловил заболевание зобом почти 80 % женщин детородного возраста и детей старше 5 лет.

Информация о содержании того или другого химического элемента в организме человека важна как для диагностики заболевания, так и для определения направления его лечения.

Изменения содержания металлов, возникающие при некоторых болезнях, как, например, показано на моделях атеросклероза, сахарного диабета, рака, туберкулеза, язвенной болезни и других, настолько явные и специфические, что могут использоваться не только с целью диагностики, но и для лечения.

Анализ содержания и соотношения микроэлементов в организме человека используется и в судебно-медицинской экспертизе.

Например, в случае алкогольного отравления под влиянием этилового спирта в печени повышается содержание кальция, а натрия и калия становится меньше. В сердце и почках, наоборот, содержание кальция уменьшается.

Бурное техническое развитие цивилизации привело не только к созданию современных технологий, но и к появлению экологических проблем.

Экология — наука, изучающая взаимоотношения растений и животных со средой, в которой они живут.

В 70-х годах XX ст. возникла *экология человека*, изучающая закономерности взаимодействия общества с окружающей средой и практические проблемы ее защиты.

Окружающая среда загрязняется двумя путями: естественным или антропогенным, т. е. вследствие жизнедеятельности человека.

Естественные катастрофы — землетрясения, извержения вулканов и т.п. — сильно загрязняют окружающую среду. Вулканические газы содержат HCl , SO_2 , CO_2 , H_2 , N_2 , HF , SO_3 , S , CH_4 , NH_3 , H_3BO_3 . Например, пепел вулкана Ирасу (Коста-Рика, 1963) был таким кислым ($\text{pH} < 4$), что вызвал кислотные ожоги растений и коррозию металлических предметов.

Классическим примером естественной катастрофы является извержение вулкана Кракатау (1883), когда в воздух поднялось более чем 18 км^3 горных пород и пепел выпал на площади 827000 км^2 ; наступила почти полная тьма. Пыль достигла стратосферы и распространилась по всей Земле, вызвав необычно окрашенные сумерки.

В естественных условиях образуется значительное количество таких загрязнений, как оксид углерода(II) и оксиды азота. Но природа за много лет приспособилась к большинству естественных загрязнений и научилась их обезвреживать. Так, оксиды азота постепенно превращаются в нитраты, которые усваиваются растениями.

За годы технического прогресса ход естественных процессов изменился, и эти изменения обусловлены прежде всего использованием человечеством огромного количества энергии, для производства которой расходуется значительное количество нефти.

В мире периодически происходят техногенные катастрофы с выбросом или выливом в воздух, воду или почву вредных веществ. Например, наибольшая ядерная авария случилась в Чернобыле 26 апреля 1986 г. В результате ряда ошибок обслуживающего персонала в реакторе накопился водяной пар, который вступил в реакцию с цирконием, образовав водород. Давление газа в активной зоне реактора

начало возрастать, и это в конце концов обусловило разрушение верхней части реактора. Столкнувшись с воздухом, газообразная смесь взорвалась и от пламени загорелся графитовый замедлитель, который горел несколько суток. Радиоактивные вещества из реактора попали в атмосферу и образовали радиоактивное облако, размеры которого составляли 30 км в ширину и 100 км в длину.

Загрязнение окружающей среды влияет на здоровье людей. В организм человека загрязнения попадают прежде всего с водой, которую он употребляет, и с воздухом, которым дышит. Среди неорганических загрязнений воды следует назвать нитраты и фосфаты, используемые в сельском хозяйстве как удобрения; минералы и химикаты — отходы промышленности; радиоактивные вещества, попавшие в воду в результате аварии на ЧАЭС.

Воздушный океан, окружающий Землю и называемый *атмосферой*, представляет собой смесь различных газов, основой которой являются N_2 и O_2 , вместе составляющие ~ 99 %. В *тропосфере*, а это ближайший к земной поверхности слой атмосферы, могут накапливаться SO_2 , NO, O_3 , CO, CO_2 .

Значительное количество SO_2 поступает в атмосферу вследствие промышленной деятельности человека. NO образуется в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания и окисляется до NO_2 , который при действии солнечного света может диссоциировать с образованием NO и атомарного кислорода. Атомарный кислород способен образовывать с O_2 озон O_3 .

CO попадает в атмосферу в основном вследствие неполного сгорания горючего в автомобильных двигателях, хотя главнейшей причиной отравления человека CO является курение или вдыхание дыма сигарет.

CO_2 попадает в атмосферу вследствие естественных процессов, а также в результате хозяйственной деятельности человека. В последние годы содержание CO_2 в атмосфере резко увеличилось, что, по данным ученых, привело к повышению температуры на планете за последние 100 лет на 1 градус.

В 1997 г. в Киото на Международной конференции развитые страны мира подписали соглашение, по которому был установлен лимит на выбросы в атмосферу промышленных газов.

9.2. s-Элементы. Биологическая роль, применение в медицине

Элементы IA-группы — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, элементы IIA-группы — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, водород и гелий принадлежат к блоку s-элементов. Электронная формула внешней оболочки эле-

ментов IA-группы и водорода — ns^1 , элементов IIA-группы и гелия — ns^2 .

Химические свойства s -элементов IA- и IIA-групп сходны. s -Элементы легко отдают валентные s -электроны, т. е. они — сильные восстановители. При потере s -электронов получаются стабильные ионы с внешней электронной оболочкой предшествующего инертного газа. Радиусы ионов увеличиваются в группах с возрастанием порядкового номера элемента и уменьшаются при переходе от IA- к IIA-группе. Близость ионных радиусов Li^+ и Mg^{2+} , K^+ и Ba^{2+} играет важную роль в биохимии этих металлов.

s -Элементы характеризуются маленькими значениями энергии ионизации при больших радиусах атомов и ионов. В основном s -элементы образуют соединения с ионным типом связи, за исключением водорода, для которого в соединениях даже с элементами с наибольшей электроотрицательностью характерна ковалентная связь. Кроме того, частично ковалентный характер связи наблюдается и в соединениях Li, Be, Mg. s -Элементы находятся в растворах в виде гидратированных ионов $\mathcal{E}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_x$.

Водород с электронной конфигурацией атома $1s^1$ часто относят к IA- и VIIA-группам периодической системы элементов. Водород, как и щелочные металлы, одновалентен и проявляет восстановительные свойства. Атомы щелочных металлов и водород, теряя один электрон, должны превращаться в положительные ионы. В действительности к ионному типу относятся только кристаллические решетки соединений щелочных металлов, но нет ни одного соединения, в состав которого входил бы ион водорода (H^+). Водород образует соединения с ковалентным типом связи.

Упрощенно записывают, что кислоты содержат H^+ -ионы, но на самом деле растворы кислот образуют гидратированные ионы $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, или H_3O^+ — *ион гидроксония*. Отличает водород от щелочных металлов и его способность проявлять окислительные свойства. Так, в гидридах NaH , CaH_2 и др. водород находится в виде отрицательного иона H^- , что роднит его с галогенами, образующими с металлами галиды (NaCl , KF и др.). Конечно, считать водород аналогом галогенов нельзя, так как он имеет ряд специфических свойств, обусловленных особой структурой оболочки его атома, — у водорода нет внутренних электронных уровней. До некоторой степени водород имеет двойственную химическую природу. Он способен образовывать соединения со степенями окисления $+1$ и -1 . Свойства бинарных соединений водорода зависят от положения элементов в периодической системе.

Ионные гидриды (H^-) образуют щелочные и щелочноземельные металлы — KH , CaH_2 . Гидриды d -элементов являются *соединениями проникновения*. Они получают путем заполнения водородом пустот в металлических решетках металлов.

Водород имеет три изотопа: протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{H}$ и тритий ${}^3_1\text{H}$.

Концентрация водорода в организме человека — примерно 10 % по сравнению с его содержанием в земной коре (1 %) — свидетельствует о его исключительной роли. В организме человека водород содержится в виде разных соединений, в частности воды.

Химическая связь в молекуле H_2O образуется двумя sp^3 -гибридными орбиталями атома кислорода ($\angle 105^\circ$) и s -орбиталями атомов водорода. Еще две sp^3 -гибридные орбитали кислорода содержат неподеленные электронные пары и образуют отрицательный полюс молекулы H_2O . Дипольный момент молекулы равен 1,86D. Такое строение молекулы воды предопределяет её способность образовывать *водородные связи*. Неподеленные электронные пары, в свою очередь, обуславливают образование донорно-акцепторных связей с другими соединениями, имеющими вакантные орбитали.

Из-за наличия водородных связей важнейшие свойства воды — $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, теплоемкость, плотность — аномальны. Так, температура кипения значительно выше и выпадает из закономерного ряда зависимости “температура кипения — порядковый номер элемента” в соединениях H_2X . Аномальным является также изменение объема с повышением температуры. Все жидкости с возрастанием температуры монотонно увеличивают объем. Вода же имеет наименьший объем и наибольшую плотность не при 0°C , а при 4°C , так как рыхлая структура льда постепенно переходит к более компактной вследствие попадания молекул H_2O в пустоты кристаллической решетки льда.

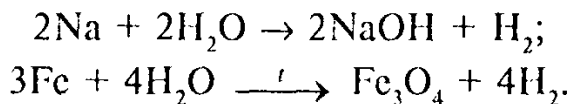
Вода — полярный растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью. По кислотно-основным свойствам вода является протолитическим растворителем и проявляет как протонодонорные, так и протоноакцепторные свойства, т. е. является амфопротонным растворителем. Вода является изолирующим растворителем; например, HClO_4 и H_2SO_4 в ней диссоциированы полностью, тогда как в дифференциальных растворителях — это кислоты разной силы: в безводной уксусной кислоте HClO_4 более сильная, чем H_2SO_4 .

Вода — устойчивое соединение. Равновесие $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 572 \text{ кДж}$ только при 200°C содержит 1,8 % продуктов распада.

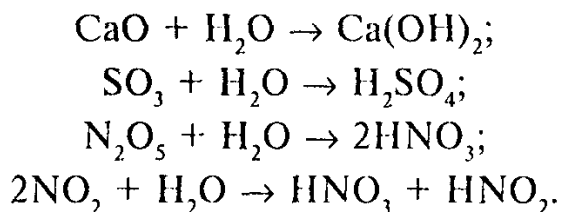
Вода является сравнительно активным химическим соединением благодаря её способности образовывать водородные, донорно-

акценторные связи, а также высокой полярности, способности поляризовать и диссоциировать.

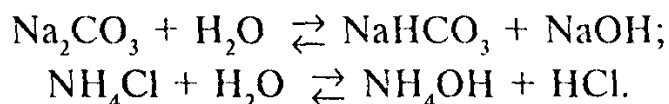
Активные металлы взаимодействуют с водой при комнатной температуре, менее активные — при нагревании с выделением H_2 :



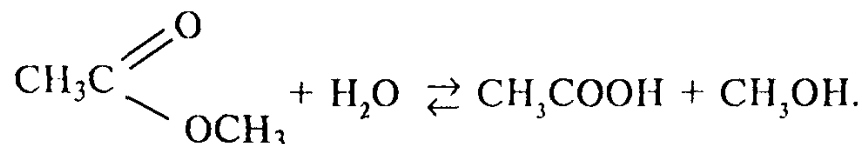
Оксиды с водой образуют основания или кислоты:



Взаимодействие воды с солями может сопровождаться гидратацией и гидролизом:



Такого типа взаимодействие происходит и при растворении других веществ, например органических:



Могут образовываться гидраты или аквакомплексы: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

В связанном состоянии различают воду в кристаллогидратах, гидрогелях, адсорбированную на поверхности твердых тел и капиллярно связанную.

Вода — наиболее распространенное на Земле соединение. Водой покрыта большая часть земной поверхности, в атмосфере она находится в парообразном состоянии, при охлаждении — конденсируется.

В организме взрослого человека содержится 65—67 % воды, в 4-месячных эмбрионах — 94 %, у новорожденных — 74 %. Меньше всего воды содержится в костях, больше всего (92 %) — в крови, где ее содержание постоянно за счет уменьшения или увеличения ее содержания в тканях. Суточная потребность человека в воде составляет 2—3 л. Основная ее часть поступает с пищей, часть образуется в организме при окислении белков, жиров, углеводов. Установлено, что для удаления отходов жизнедеятельности человеческо-

го организма ежедневно необходимо не менее 500 мл воды. При недостаточном поступлении воды в организм часть этих отходов остается в организме, что может привести к его отравлению. Если без пищи человек может существовать до 30 сут, то без воды смерть наступает через 5—7 сут.

Дистиллированную воду применяют как растворитель фарм-препаратов. Для приготовления инъекционных растворов обычная дистиллированная вода неприемлема, так как содержит живую и мертвую микрофлору — пирогенные вещества. Чтобы от них избавиться, дистиллированную воду перегоняют еще раз при наличии перманганата калия. Такая вода называется *апирогенной*, ее необходимо использовать в течение суток.

С лечебной целью часто применяют *минеральные воды*. Это естественные воды сложного химического состава, содержащие минеральные, радиоактивные вещества, обогащенные газом.

Среди *s*-металлов IА-группы есть два жизненно необходимых элемента — Na и K. Каждый из них выполняет определенные функции и в некоторой степени является незаменимым. Так, вместо ионов калия можно частично ввести ионы рубидия и при этом организм продолжает более или менее нормально функционировать, однако лишь до некоторой степени.

Сходство лития с натрием обуславливает их взаимозаменяемость, причем, как правило, они являются синергистами. Оба накапливаются во внеклеточной жидкости.

В настоящее время дефицит натрия в организме не наблюдается, даже наоборот. По мнению многих медиков, избыточное содержание солей натрия вызывает некоторые патологии: склонность к повышению артериального кровяного давления и отложение уратов натрия в разных тканях (подагра).

Дефицит солей калия (*гипокалиемия*) обусловлен небольшим содержанием калия в пищевых продуктах, отравлением солями бария и некоторыми другими причинами. Гипокалиемия устраняется приемом разных солей калия: ацетата, оротата, аспарагината и др. Поскольку ионы калия активируют внутриклеточные ферменты (в частности, фосфатазы), что важно для нормальной работы мышц сердца, то наличие солей калия в организме необходимо.

Следует обратить внимание на то, что соединения натрия и калия имеют много общих химических признаков, но очень различаются биохимическим поведением. Натрий и калий, как правило, являются антагонистами. Они не только выполняют разные биологические функции, но и локализуются в разных местах: калий

концентрируется внутри клетки, а натрий — преимущественно вне клетки. Постоянный градиент концентрации натрия и калия поддерживается с помощью особого высокомолекулярного белка Na, K-АТФазы (натрийкалиевый ионный насос).

Содержание *натрия* в организме человека массой 70 кг составляет приблизительно 60 г (2610 ммоль) — 0,08 %. Из этого количества 44 % натрия находится во внеклеточной жидкости и 9 % — во внутриклеточной. Остальная часть натрия содержится в костной ткани — депо иона Na^+ в организме. Примерно 40 % натрия, содержащегося в костной ткани, принимает участие в обменных реакциях, благодаря чему скелет является или донором, или акцептором ионов натрия, т. е. способствует постоянству их концентрации во внеклеточной жидкости. Ион натрия — основной внеклеточный ион. В организме человека натрий находится в виде его растворимых солей: хлорида, фосфата, гидрокарбоната. Натрий распределен по всему организму: в спинномозговой жидкости, глазной жидкости, соках пищеварения, желчи, почках, коже, костной ткани, легких, мозге. Ионы натрия играют важную роль в обеспечении постоянства внутренней среды человеческого организма: принимают участие в поддержании постоянного осмотического давления биожидкостей (осмотического гомеостаза), в виде соединений с фосфорной кислотой (фосфатная буферная система $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$) и органическими кислотами обеспечивают кислотно-основное равновесие.

Ионы натрия регулируют водный обмен и влияют на работу ферментов. Вместе с ионами калия, магния, кальция, хлорида ион натрия принимает участие в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток и поддерживает нормальную возбудимость мышечных клеток. Хлорид натрия является основным источником соляной кислоты для желудочного сока. Ежедневная потребность организма в натрии составляет 1 г, хотя среднее потребление этого элемента достигает 4—7 г. Бесперывное избыточное потребление NaCl способствует возникновению гипертонии.

Концентрация ионов Na^+ внутри клетки приблизительно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. Наоборот, концентрация ионов K^+ приблизительно в 35 раз выше в клетке, чем вне ее. Чтобы поддерживать такое равновесие, ионы натрия должны из клетки, где их концентрация ниже, перемещаться во внеклеточную жидкость, где их концентрация выше. Этот процесс приводит к повышению энергии Гиббса ($\Delta G > 0$), а это означает, что самопроизвольно он происходить не может. Нормальное распределение ионов обеспечивается работой натрийкалиевых насосов. Эти насосы,

обеспечивающие перенесение ионов через мембрану против градиента концентрации и поддерживающие этот градиент, требуют большой затраты энергии. Натрий-калиевый градиент обуславливает возникновение разности потенциалов на клеточной мембране. За счет гидролиза одной молекулы АТФ три иона натрия выводятся из клетки, а два иона калия попадают внутрь клетки. Такой дисбаланс электрических зарядов является причиной возникновения разности потенциалов на плазматической мембране, например, в нервных волокнах. При этом внутренняя сторона мембраны заряжается отрицательно по отношению к ее внешней поверхности.

Содержание **калия** в организме человека массой 70 кг составляет приблизительно 160 г (4090 ммоль) — 0,23 %. Калий является основным внутриклеточным катионом. Из общего количества калия, содержащегося в организме, 98 % находится внутри клеток и лишь около 2 % — во внеклеточной жидкости.

Ионы калия играют важную роль в физиологических процессах — сокращении мышц, нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов. Ионы K^+ являются активаторами ферментов, находящихся внутри клеток. Ионы калия образуют комплексные соединения с антибиотиком валиномицином, который участвует в транспорте ионов калия в митохондриях. Взрослый человек употребляет с пищей 2—3 г калия в сутки. При калиевом истощении принимают KCl 4—5 раз в день по 1 г.

Близостью ионных радиусов калия и рубидия объясняется аналогия в поведении их ионов, а близость радиусов ионов K^+ и Tl^+ приводит к тому, что введение солей калия при отравлении солями таллия ускоряет выведение последнего из организма. Ионы рубидия, цезия и калия в организме могут замещать друг друга.

Литий по своим биохимическим свойствам резко отличается от других щелочных металлов. Механизм его физиологического действия до сих пор не выяснен. Действие его на ферментные системы подобно действию магния, т. е. и в биохимических свойствах действует правило диагонального сходства химических элементов периодической системы.

s-Элементы IIА-группы входят в состав биомолекул, связываясь через атом кислорода с анионами полифосфатов, фосфатов, карбонатов, карбоновых кислот. Магний образует с белками и нуклеиновыми кислотами соединения, содержащие связь $Mg-N=$.

Сходство физико-химических характеристик ионов Be^{2+} и Mg^{2+} обуславливают их взаимозаменяемость. Mg и Be — антагонисты. Ион Be^{2+} угнетает активность тех ферментов, активность которых

усиливает ион Mg^{2+} , например, в его комплексах с нуклеиновыми кислотами и другими биологическими молекулами. При отравлении солями бериллия вводят избыток солей магния.

Ион Mg^{2+} является комплексообразователем в пигменте зеленых растений хлорофилле — бионеорганическом соединении, принимающем активное участие в процессе фотосинтеза.

Ионы **магния** активируют многие ферменты (фосфатазы, киназы и др.), фиксируют конформации протеинов. Суточная потребность человека в магнии обычно удовлетворяется за счет питьевой воды и рациональной диеты. Соли магния (сульфат, аспарагинат, карбонат, глюконат и др.) входят в состав многих медицинских препаратов.

Еще большие расхождения, чем между натрием и калием, наблюдаются между магнием и кальцием. Ион Ca^{2+} , как правило, — антагонист иона Mg^{2+} . При продолжительном поступлении в организм избытка солей магния происходит усиленное выделение кальция из костной ткани и некоторых белков. Синергизм ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} проявляется в активации некоторых ферментов, однако ион Mg^{2+} большей частью является активатором внутриклеточных ферментов, а ион Ca^{2+} — внеклеточных.

Кальций входит в состав костей, некоторых соединительных тканей, а также внеклеточных жидкостей. Кристаллический минерал гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — основное вещество костной и зубной тканей. Излишек кальция в более зрелом возрасте служит причиной появления отложений в разных частях организма, а именно образования камней. При быстром росте костей и вообще при быстром развитии организма детям назначают внутрь различные растворимые соли кальция — глюконат, хлорид, лактат, пантотенат. Излишек кальция осторожно (во избежание гипокальциемии) выводят из организма с помощью солей этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее производных.

Поскольку микроэлементы **стронций** и **барий** по своим физико-химическим характеристикам близки к кальцию, то, попадая в организм, они могут замещать ионы кальция в костной ткани. Стронций принадлежит к примесным микроэлементам. Его содержание в организме — $10^{-3}\%$. Концентрируется стронций в костях, частично замещая кальций. Важную роль играет стронций в процессах остеогенеза. При введении в организм радиоактивного изотопа ^{90}Sr было установлено, что он больше всего накапливается в тех местах, где происходит интенсивный остеогенез. Определение содержания стронция в плазме и эритроцитах используют для диагностики и

прогнозирования заболеваний лейкозом. Радиоактивный изотоп ^{90}Sr , образующийся при ядерных взрывах, вызывает лучевую болезнь. Он поражает костную ткань и в особенности костный мозг. Накопление ^{90}Sr в атмосфере и организме человека способствует развитию лейкемии и рака костей. Вместе с тем радиоактивные изотопы ^{89}Sr и ^{90}Sr применяют в лучевой терапии при лечении костных опухолей.

Растворимые и в особенности летучие соединения *бериллия* очень токсичны. Ион бериллия имеет небольшой радиус, образует прочные связи с О-донорами, ингибирует многие ферменты, преимущественно щелочные фосфатазы. Бериллиевые токсикозы лечат применением детоксикантов — лигандов, содержащих О-донорные атомы.

Токсичны также растворимые соединения *бария*. Механизм действия ионов бария состоит в том, что они конкурируют с ионами калия (так как имеют близкие по величине радиусы) и вызывают гипокалиемию. Ионы бария могут проникать в костные ткани, вызывая эндемические заболевания. Как antidotes применяют растворы солей калия, основываясь на правиле диагонального сходства химических элементов.

9.3. *p*-Элементы. Биологическая роль, применение в медицине

К *p*-элементам относят 30 элементов IIIA—VIIIA-групп периодической системы. *p*-Элементы входят во II и III малые периоды, а также в IV—VI большие периоды. У элементов IIIA-группы появляется первый электрон на *p*-орбитали. В других группах, IVA—VIIIA, происходит последовательное заполнение *p*-подуровня до 6 электронов.

Среди *p*-элементов есть те, которые могут быть как катионами, так и анионами (Al, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi), или только анионами (B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, At). Все катионы, за исключением Al^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6$), имеют строение внешней электронной оболочки $(n-1)d^{10}$, или $(n-1)d^{10}ns^2$, где n — номер периода. Повышенной устойчивостью характеризуется внешняя электронная оболочка элементов VI периода, поскольку $6s^2$ -электронам предшествуют $4f^{14}5d^{10}$, экранирующие ядро. Ионы с конфигурацией внешнего уровня $(n-1)d^{10}$, и в особенности $(n-1)d^{10}ns^2$, взаимодействуют только с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода или серы, но не реагируют с N-донорными лигандами. Отсюда некоторое сходство ионов K^+ и Tl^+ , а также Pb^{2+} и ионов щелочноземельных металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

В периодах слева направо атомные (r_a) и ионные (r_n) радиусы p -элементов с увеличением заряда ядра уменьшаются, энергии ионизации (E_n) и сродства к электрону (E_{cp}) в целом увеличиваются, электроотрицательность ($\mathcal{E}O$) возрастает, окислительная активность простых веществ и неметаллические свойства усиливаются. В группах с возрастанием порядкового номера элемента радиусы атомов и однотипных ионов, как правило, увеличиваются. Энергия ионизации при переходе от $2p$ -элементов к $6p$ -элементам уменьшается, так как по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование ядер электронами, предшествующими внешним. С увеличением порядкового номера p -элемента в группе неметаллические свойства ослабляются, а металлические — усиливаются.

На свойства p -элементов и их соединений влияют как появление новых подуровней на внешнем электронном уровне, так и заполнение подуровней внутренних электронных слоев. Свойства p -элементов второго периода — В, С, N, О, F — резко отличаются от свойств элементов других периодов. Так, начиная от p -элементов третьего периода, появляется свободный d -подуровень, на который могут переходить электроны с s -, p -подуровней при возбуждении атомов. Полностью заполненный $3d$ -подуровень у p -элементов четвертого периода — Ga, Ge, As, Se, Br — обуславливает их отличие от элементов третьего периода. Максимальное заполнение $4f$ -подуровня в шестом периоде аналогичным образом сказывается на различии свойств p -элементов шестого и пятого периодов.

В периоде слева направо у p -элементов уменьшается способность к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, соответствующим номеру группы, и увеличивается способность к образованию отрицательно заряженных ионов с зарядом, равным разности между числом 8 и номером группы. Некоторые p -элементы образуют двухатомные молекулы $\mathcal{E}_2$ различной устойчивости. Наиболее устойчивы двухатомные молекулы элементов второго периода — N_2 , O_2 и F_2 . При переходе от IIIA- к IVA- и VA-группам устойчивость молекул возрастает, а в дальнейшем при переходе к VIIA-группе — уменьшается. В группах сверху вниз прочность связи $\mathcal{E}-\mathcal{E}$ уменьшается.

p -Элементы II периода — азот, кислород и фтор — проявляют ярко выраженную способность участвовать в образовании водородных связей. Элементы третьего и следующих периодов это свойство теряют. Сходство p -элементов III периода и p -элементов следующих периодов состоит в основном лишь в строении внешних электронных оболочек и тех валентных состояний, которые возникают

за счет неспаренных электронов в невозбужденных атомах. Бор, углерод и в особенности азот очень отличаются от остальных элементов своих подгрупп (благодаря наличию *d*- и *f*-подуровней). При переходе от *p*-элементов II периода к *p*-элементам III и следующих периодов сохраняются все типы связей, характерные для элементов II периода и появляются более разнообразные типы химических связей. В этом направлении увеличивается способность элементов образовывать комплексные соединения и возрастают координационные числа. Так, если *p*-элементы второго периода имеют в соединениях координационные числа 2, 3, 4, то *p*-элементы следующих периодов могут иметь координационные числа 5, 6, 7, 8 и даже 12. В группе сверху вниз устойчивость максимальной положительной степени окисления для *p*-элементов уменьшается и возрастает устойчивость низших степеней окисления. Так, для углерода устойчивой степенью окисления является +4, для свинца — +2, для алюминия — +3, а для таллия — +1.

Физические свойства простых веществ *p*-элементов значительно различаются, в группах и периодах они изменяются не монотонно. Характер таких изменений не всегда можно связать со строением электронных оболочек атомов, типом химической связи, координационным числом.

Итак, у *p*-элементов расхождения в свойствах соседних элементов как в середине группы, так и в периоде выражены значительно ярче, чем у *s*-элементов. Например, сравнение химических свойств аналогичных соединений элементов IVA-группы позволяет сделать вывод: кроме существенного различия в химических свойствах при переходе от C к Si наблюдается менее выраженное расхождение свойств при переходе от Ge к Sn, т. е. свойства производных Ge и Si, имея между собой много общего, значительно отличаются от свойств производных Sn и Pb. Все *p*-элементы и в особенности *p*-элементы II и III периодов (C, N, P, O, S, Se, Cl) образуют многочисленные соединения между собою и с *s*-, *d*- и *f*-элементами. Большинство известных на Земле соединений — это соединения *p*-элементов.

В организме *p*-элементы IIIA-группы находятся в степени окисления +3. Из соединений элементов IIIA-группы наибольший интерес представляют кислородсодержащие соединения бора и алюминия, как обычные, так и комплексные.

Бор принадлежит к примесным микроэлементам. Известно, что бор входит в состав зубов и костей в виде малорастворимых солей борной кислоты. Избыток бора вреден для организма. Есть сведе-

ния о том, что большой избыток бора угнетает амилазы, протеиназы, уменьшает активность адреналина. Предполагается, что снижение активности адреналина, производного полифенола, связано с его взаимодействием с ортоборной кислотой.

Давно известно, что бор необходим высшим растениям, однако данные о его биологической роли противоречивы. Исследования, проведенные в последние годы, показали, что бор является необходимым элементом для некоторых животных. Установлено, что он принимает участие в углеводно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений (углеводами, ферментами, витаминами, гормонами). Вместе с тем, употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора усиливает в организме обмен углеводов и белков, что приводит к возникновению эндемических кишечных заболеваний — энтеритов.

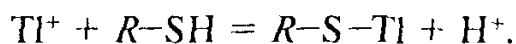
Алюминий, как и бор, относят к примесным микроэлементам. Суточное потребление алюминия взрослым человеком составляет 47 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костной ткани, обмен фосфора, ферментативные процессы.

Преимущественно катион Al^{3+} замещает ионы Ca^{2+} — активаторы ферментов, например ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} . Такое замещение возможно из-за сходства некоторых свойств ионов Al^{3+} и Mg^{2+} , Ca^{2+} . Например, ионы Al^{3+} и Mg^{2+} имеют близкие радиусы, одинаковые координационные числа — 6. У ионов Al^{3+} и Ca^{2+} — близкие энергии ионизации ($E_{и} = 12,2$ кДж/моль), одинаковые координационные числа — 6.

Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, поскольку вследствие довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, принимающих участие в кроветворении. Есть сведения о том, что алюминий может катализировать реакцию трансаминирования. Соли алюминия и кислородсодержащих кислот растворимы в воде, за исключением фосфата алюминия $AlPO_4$. Образование малорастворимого фосфата играет важную роль в жизнедеятельности организмов. Усвоение фосфора организмом замедляется при наличии катионов Al^{3+} вследствие образования в кишечнике малорастворимого фосфата алюминия. В живых организмах алюминий образует с биолигандами (оксикислотами, полифенолами, углеводами, липидами) хелатные комплексные соединения. Как правило, связи с органическими лигандами образуются через атомы кислорода.

Галлий — примесный микроэлемент. Его биологическая роль, так же как и индия, почти не выяснена. Нет достоверных данных и относительно наличия индия в живых организмах. Учитывая близость физико-химических свойств алюминия, индия и галлия, можно прогнозировать сходство их биологического действия. Вероятно, индий, как и алюминий, попадая в организм, накапливается в костной и других тканях в виде малорастворимого фосфата.

Ион **таллия** Tl^+ склонен образовывать стойкие комплексные соединения с серосодержащими лигандами:



Поскольку он угнетает активность ферментов, содержащих тиогруппы — SH , то является очень токсичным. Даже незначительные количества Tl^+ , попадая в организм, вызывают выпадение волос. Из-за близости радиусов K^+ и Tl^+ они способны замещать друг друга в ферментах. Ионы K^+ и Tl^+ — синергисты. Синергизм таллия и калия проявляется в том, что, как и ионы K^+ , ионы Tl^+ накапливаются в эритроцитах. Как противоядие при отравлениях ионами Tl^+ применяют серосодержащий лиганд — аминокислоту цистеин $HS-CH_2CH(NH_2)COOH$.

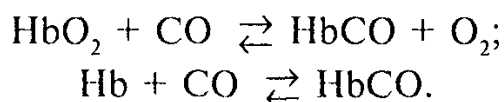
Следует отметить, что биологическая роль *p*-элементов IIIA-группы изучена недостаточно. Вместе с тем можно утверждать, что их биологическая активность связана главным образом со способностью к образованию нерастворимых фосфатов и комплексных соединений с лигандами, содержащими кислород.

Элемент IVA-группы **углерод** проявляет склонность к образованию длинных гомоцепей. Молекулы, содержащие связи между двумя атомами углерода, могут иметь линейное, разветвленное и циклическое строение. Различные органические молекулы, содержащие соединенные между собой атомы углерода с разными заместителями, образуют огромное количество биомолекул. Имея промежуточное значение электроотрицательности, углерод образует малополярные связи с жизненно важными элементами — водородом, кислородом, азотом, серой и др. Остальные элементы этой группы образуют связи преимущественно с атомом кислорода, а свинец — с атомом серы.

Оксид углерода(II) — угарный газ — продукт неполного окисления углерода. Как это не парадоксально, одним из источников CO является сам человек, организм которого вырабатывает и выделяет в окружающую среду (с выдыхаемым воздухом) приблизительно 10 мл

СО в сутки. Это так называемый эндогенный оксид углерода(II), образующийся в процессе кроветворения.

Проникая с воздухом в легкие, СО быстро проходит через альвеолярно-капиллярную мембрану, растворяется в плазме крови, диффундирует в эритроциты и вступает в обратимое химическое взаимодействие как с оксигемоглобином HbO_2 , так и с гемоглобином Hb :

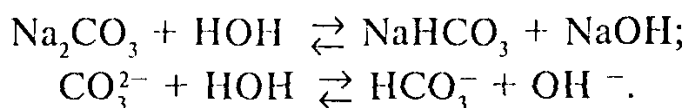


Образующийся карбонилгемоглобин не способен присоединять кислород. Следовательно, становится невозможным перенос кислорода от легких к тканям. Основной причиной взаимодействия СО с гемоглобином является высокое химическое сродство оксида углерода (II) к двухвалентному железу. Можно предположить, что и другие бионеорганические соединения, содержащие ионы Fe^{2+} , должны реагировать с СО.

Поскольку реакция оксигемоглобина с угарным газом обратима, повышение в дыхательной среде парциального давления O_2 ускоряет диссоциацию карбонилгемоглобина и выделение СО из организма (равновесие сдвигается влево по принципу Ле Шателье).

В настоящее время существуют лекарственные препараты, применяющиеся как антидоты при отравлении организма СО. Например, введение восстановленного железа ускоряет удаление СО из организма в виде, по всей вероятности, карбонила железа. Действие этого препарата основано на способности СО выступать в роли лиганда в разнообразных комплексах.

Оксид углерода(IV) CO_2 постоянно образуется в тканях организма в процессе обмена веществ и играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. CO_2 является физиологическим стимулятором дыхательного центра. Большие концентрации CO_2 (свыше 10 %) вызывают сильный ацидоз — снижение рН крови, удушье и паралич дыхательного центра. Раствор CO_2 представляет собой угольную кислоту, растворы солей которой вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$), например:



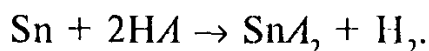
Гидрокарбонатная буферная система ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$) является главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза.

Кремний относят к примесным микроэлементам. Поскольку природный оксид кремния(IV) плохо растворяется в воде, то в организм человека кремний попадает не столько через пищеварительный канал, сколько воздушным путем через легкие в виде пылеобразного SiO_2 . При вдыхании пыли, содержащей SiO_2 , развивается заболевание силикоз. С нарушением обмена кремния связывают появление гипертонии, ревматизма, язвенной болезни, малокровия. Установлено, что кремний находится в коже, хрящах, связках млекопитающих и входит в состав гликозамингликанов (мукополисахаридов), где он прочно связан эфирными связями с гидроксильными группами углеводов.

В отличие от углерода в составе биомолекул кремний соединен лишь с атомами кислорода (связь Si—O), поскольку энергия этой связи существенно выше, чем энергия связей Si—H , Si—C , Si—S и др.

Метаболизм соединений кремния и **германия** в живых организмах взаимосвязан, что обусловлено сходством химических свойств этих элементов. Относительно богаты германием соевые бобы, чай, алоэ, женьшень. Немало германия и в некоторых лекарственных растениях, особенно в тех, что издавна применяются в народной медицине Востока. Поэтому было сделано предположение о существовании определенной связи между содержанием германия в растениях и их фармакологическими свойствами. Отмечен широкий спектр биологического действия ряда соединений германия: нейротропного, анальгезирующего, гипотензивного, фунгицидного, бактерицидного, противовирусного, антималярийного, антирадиационного, противоопухолевого.

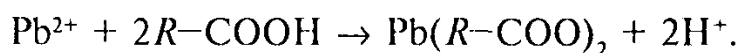
По содержанию в организме человека ($10^{-4}\%$) **олово** относят к микроэлементам. Сведения о его биологической роли противоречивы. Олово попадает в организм человека с кислыми продуктами, консервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова. В кислой среде олово растворяется и попадает в кровь, проявляя токсическое действие:



Однако в опытах на крысах установлено, что олово в небольших количествах проявляет стимулирующее действие на их рост. Это дает основание предполагать его необходимость и для человека. Безусловно, выяснение биологической роли этого микроэлемента требует дополнительного изучения.

Свинец и его соединения, в особенности органические, очень токсичны. Вступая в реакцию с цитоплазмой микробных клеток и тканей, ионы свинца образуют гелеобразные альбуминаты. В не-

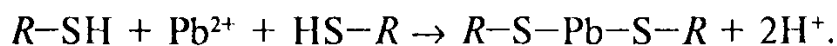
больших дозах соли свинца проявляют вяжущее действие, вызывая гелефикацию белков. Образование гелей препятствует проникновению микробов вглубь клеток и уменьшает воспалительную реакцию. На этом основано действие свинцовых примочек. С повышением концентрации ионов Pb^{2+} образование альбуминатов приобретает необратимый характер, альбуминаты белков накапливаются в поверхностных тканях:



Препараты свинца (II) назначают исключительно для наружного применения, поскольку, всасываясь в пищеварительном канале или дыхательных путях, они проявляют высокую токсичность. Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Много фактов говорит в пользу денатурационного механизма токсического действия. Установлено, что свинец — один из тех элементов, наличие которых в продуктах питания влияет на развитие карисса. Существуют многочисленные доказательства накопления свинца в растениях и тканях животных и человека в результате повседневного загрязнения окружающей среды свинцом. С пищей, водой, атмосферным воздухом человек ежедневно поглощает до 100 мкг свинца. Свинец депонируется в основном в скелете (до 90 %) в форме малорастворимого фосфата $Pb_3(PO_4)_2$.

Массовая доля свинца в организме человека составляет 10^{-6} %. Безопасным для человека считают суточное поступление в организм 0,2—2 мг свинца.

Ионы Pb^{2+} являются более активными комплексообразователями по сравнению с катионами других элементов IVA-группы. Они образуют прочные комплексы с биолигандами. Ионы Pb^{2+} способны взаимодействовать и блокировать сульфгидрильные группы —SH белков в молекулах ферментов:



Ионы Pb^{2+} участвуют в синтезе порфиринов, регулирующих синтез гема гемоглобина и других биомолекул.

Ионы Pb^{2+} могут вытеснять другие катионы Me^{2+} , ингибируя металлоферменты.

Итак, *p*-элементы IVA-группы существенно отличаются между собой как по содержанию в организме человека, так и по биологическому действию. Макроэлемент углерод играет важную роль в жизнедеятельности организмов; микроэлемент кремний достоверно является жизненно необходимым; микроэлемент германий, возмож-

но, выполняет определенную физиологическую роль в организме, в то время как олово и в особенности свинец являются токсическими примесными элементами.

Элемент VA-группы *азот* относят к макроэлементам. Однако немногие организмы способны усваивать газообразный азот. Растения могут использовать как источник азота растворимые нитраты, а для животных необходимы аммиак и аминокислоты. С усвоением растениями азота возникает проблема истощения почв. Поэтому в связи с необходимостью внесения в почву азотных удобрений уже в начале XX ст. были приняты меры по использованию атмосферного воздуха для получения соединений азота, так называемая *азотфиксация*.

В настоящее время синтез аммиака из водорода и азота — основной способ связывания атмосферного азота. Однако такой способ азотфиксации очень энергоемкий, дорогой. Поэтому в последнее время многие ученые исследуют возможность связывания атмосферного азота с помощью разнообразных комплексных соединений.

Интересным в биологическом аспекте является одно важное свойство азота — его растворимость в воде почти такая же, как и кислорода. Наличие избытка азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни. При быстром поднимании водолазов происходит резкое падение давления — соответственно падает растворимость азота в крови (закон Генри), и пузырьки азота, выделяющиеся из крови, закупоривают мелкие сосуды, что может привести к параличу и смерти.

Вместе с кислородом и углеродом азот образует жизненно важные соединения — аминокислоты — биоорганические вещества, играющие роль строительных блоков для образования белков — основы жизни.

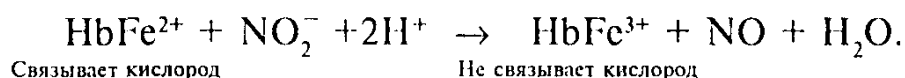
Сам аммиак, в свою очередь, в организме человека является одним из продуктов метаболизма аминокислот и белков, попадающих с пищей или содержащихся в самой клетке как запасные вещества. В крови при $\text{pH} = 7,4$ аммиак почти полностью находится в виде ионов аммония. Ионы аммония, несмотря на то что находятся в крови в большом избытке, не могут проникать сквозь клеточные мембраны, в то время как нейтральные молекулы NH_3 легко проходят сквозь мембраны и могут влиять на мозг. Причина токсического действия аммиака на мозг до конца не выяснена.

К числу токсических относятся и соединения азота с кислородом. При производстве азотной кислоты и некоторых других ве-

ществ образуются нитрозные газы, представляющие собой смесь оксидов азота: NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 . При контакте этих газов с влажной поверхностью легких образуются азотистая и азотная кислоты, поражающие легкие, что приводит к отекам и другим нарушениям. При отравлении нитрозными газами в крови, кроме того, образуются нитраты и нитриты.

Нитриты до последнего времени добавляли как консерванты в колбасы, сосиски и другие мясные продукты. Хотя консерванты добавляют в мизерных количествах, существует мнение, что они опасны для человека. Одна из причин ядовитых свойств азотистой кислоты и нитритов состоит в том, что они являются дезаминирующими агентами, способствуют окислению аминогрупп нуклеиновых оснований. Особенно сильным действием обладает азотистая кислота, образующаяся из органических предшественников, например нитроزامинов, а также из нитросоединений. При этом изменяются структура нуклеиновых оснований ДНК и их способность к образованию водородных связей, т. е. происходят повреждения в ДНК.

Токсическое действие нитритов проявляется и в том, что при их участии гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород:



Метгемоглобин образуется при действии окислителей: оксидов азота, нитритов. Содержание в крови метгемоглобина может также повышаться при некоторых гемоглобинопатиях, связанных с наследственным отсутствием фермента редуктазы, восстанавливающей его в гемоглобин. Кроме того, метгемоглобин образуется при приеме больших доз некоторых лекарственных средств, например сульфаниламидных препаратов.

Метгемоглобин содержит ион трехвалентного железа Fe^{3+} , теряет способность переносить кислород от легких к тканям, поэтому образование его в крови в больших количествах сопровождается гипоксидным состоянием. Небольшое количество метгемоглобина в норме может спонтанно образоваться в эритроцитах, но действие редуктаз восстанавливает его в гемоглобин. При токсичной метгемоглобинемии плазма крови и моча приобретают коричневый цвет.

Лечат метгемоглобинемию метиленовым синим или аскорбиновой кислотой, восстанавливающими его в гемоглобин.

Смерть от недостатка кислорода можно предупредить своевременным повышением парциального давления кислорода, т. е. вдыханием чистого кислорода.

Итак, попадая в кровь, нитриты вызывают кислородную недостаточность. Вместе с тем в очень незначительных количествах некоторые неорганические нитриты (соединения типа $R-O-N=O$) и органические нитраты ($R-O-NO_2$) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики ишемической болезни сердца, для прекращения приступов стенокардии (тринитрат глицерина и др.).

По содержанию в организме человека **фосфор**, как и азот, принадлежит к макроэлементам-органогенам и играет исключительно важную роль в обмене веществ. Значение фосфора состоит в том, что моносахариды и глицерин не могут быть использованы клетками как источник энергии без предшествующего фосфорилирования.

Обмен фосфора в организме тесно связан с обменом кальция. Это подтверждается уменьшением количества неорганического фосфора при увеличении содержания кальция в крови (антагонизм). Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. Фосфор настолько распространен в пищевых продуктах, что случаи его явной недостаточности (фосфатный голод) практически неизвестны. Однако далеко не весь фосфор, содержащийся в пищевых продуктах, может усваиваться, поскольку этот процесс зависит от многих факторов: значения pH, соотношения между содержанием кальция и фосфора в пище, наличия в пище жирных кислот, но в первую очередь — от содержания витамина D.

С биологической точки зрения чрезвычайно важными являются бионеорганические производные дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ и не выделенной в свободном состоянии трифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$. Это аденозиндифосфорная кислота (АДФ) и аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). При $pH = 7,4$ АТФ и АДФ существуют практически в виде анионов ATP^{4-} и ADP^{3-} , т. е. их фосфатные группы полностью ионизированы. Многие реакции биосинтеза происходят благодаря переносу фосфатных групп от высокоэнергетического к низкоэнергетическому акцептору.

Подобно анионам полифосфорных кислот ионы ATP^{4-} и ADP^{3-} гидролизуются. В результате взаимодействия с одной молекулой воды ATP^{4-} гидролизуеться до аниона аденозиндифосфата ADP^{3-} и гидрофосфат-иона HPO_4^{2-} . АДФ и АТФ образуют с катионами металлов комплексные соли. Так, во внутриклеточной жидкости АДФ и АТФ содержатся главным образом в виде комплексов с магнием: $MgATP^{2-}$ и $MgADP^-$. В ферментативных реакциях фосфорилирования, в которых АТФ принимает участие как донор фосфатной группы, активной формой АТФ является комплекс $MgATP^{2-}$.

Фосфатная буферная система является одной из основных буферных систем крови ($\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$). Вместе с тем следует отметить, что некоторые фосфорорганические соединения (ФОС), содержащие связь С–Р, являются сильными нервнопаралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ, используются как пестициды. Токсичным является и белый фосфор, что обусловлено его хорошей растворимостью в жирах и, следовательно, способностью проникать сквозь мембраны клеток, а также его высокой реакционной активностью. Остальные аллотропные модификации фосфора вследствие их нерастворимости нетоксичны.

В отличие от фосфора, у которого токсичны лишь соединения фосфора(III), мышьяк токсичен и в степени окисления +5. Это обусловлено тем, что в организме человека мышьяк(V) легко восстанавливается до мышьяка(III). Механизм токсического действия объясняют способностью мышьяка блокировать сульфгидрильные группы –SH ферментов и других биологически активных соединений.

Кроме того, мышьяк замещает йод, селен, фосфор. Нарушая биохимические процессы метаболизма в организме, он является антиметаболитом этих элементов. Смертельная доза для человека составляет приблизительно 0,1–0,3 г мышьяка. При остром отравлении оксидом мышьяка (III) As_2O_3 смерть наступает приблизительно через 70 ч. Мышьяк накапливается в костях и волосах и на протяжении нескольких лет не выводится из них полностью. Эта особенность используется в судебной экспертизе для решения вопроса об отравлении соединениями мышьяка. Определение мышьяка в биологическом материале проводят по реакции Марша. Реакция Марша очень чувствительна и дает возможность определить $7 \cdot 10^{-7}$ г мышьяка.

Однако соединения мышьяка не только “убивают”, но и помогают. As_2O_3 используют наружно при заболеваниях кожи. В стоматологической практике As_2O_3 применяют для некроза мягких тканей зуба. Кроме того, этот препарат назначают в микродозах (0,001 г на прием) при малокровии, истощении, нервозности. Интересно, что организм может привыкнуть к As_2O_3 , если его вводить, постепенно увеличивая дозу. В медицинской практике применяют и другие соединения мышьяка, например Na_2HAsO_4 .

Физиологическая роль *сурьмы*, очевидно, подобна таковой мышьяка. Ионы мышьяка As^{3+} , сурьмы Sb^{3+} и в меньшей степени *висмута* Bi^{3+} являются синергистами. Так, известно, что в биогеохимических провинциях с избытком мышьяка в организмах увеличива-

ется содержание не только мышьяка, но и сурьмы. При этом оба элемента накапливаются в щитовидной железе жителей, угнетают ее функцию и вызывают эндемический зоб. Синергизм мышьяка и сурьмы обусловлен их способностью к образованию соединений с серосодержащими лигандами. Водорастворимые соединения сурьмы, попадая в организм, проявляют токсическое действие, близкое к действию соединений мышьяка. Висмут более склонен связываться с лигандами, содержащими аминогруппы. Так, соединения висмута угнетают действие ферментов амино- и карбоксиполипептидазы. Токсичны водорастворимые соединения висмута. Например, для собак смертельная доза составляет 6 мг на 1 кг массы. Однако попадая в пищеварительный канал, большинство соединений сурьмы и висмута практически не оказывают отравляющего действия. Это обусловлено тем, что соли $Sb(III)$ и $Bi(III)$ в пищеварительном канале подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, не всасывающихся через его стенки.

Сравнивая биохимические свойства элементов VA-группы, можно сделать такие выводы. Для азота в биомолекулах характерны связи с углеродом и водородом; фосфор связывается через кислород; мышьяк, сурьма и висмут — через кислород и серу. Это обуславливает отсутствие взаимозамещения азота и фосфора, а также этих элементов мышьяком, сурьмой и висмутом. Азот и фосфор являются элементами, незаменимыми для всех живых организмов. Возможно, незаменимым элементом есть и мышьяк, в то время как необходимость сурьмы и висмута для живых организмов не установлена. Мышьяк, сурьма и висмут являются синергистами, они блокируют сульфгидрильные группы биолигандов, в больших дозах очень токсичны. В то же время положительная биологическая роль микроколичеств мышьяка дает основание считать, что сурьма и висмут, возможно, в той или иной мере также могут быть полезными для живых организмов.

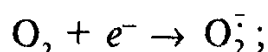
Элемент VIA-группы *кислород* относится к макроэлементам. Он незаменим и принадлежит к числу важнейших элементов, составляющих основу живых систем, т. е. является органогеном. Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ — белков, жиров, углеводов. Без кислорода невозможны многочисленные чрезвычайно важные жизненные процессы, например дыхание, окисление аминокислот, жиров, углеводов. Только немногие микроорганизмы, называемые анаэробными, могут обойтись без кислорода. У высших животных кислород попадает в кровь, соединяется с гемоглобином, образуя оксигемоглобин — соединение, которое

легко диссоциирует. С током крови это соединение попадает в капилляры разных органов, где кислород отщепляется от гемоглобина и через стенки капилляров диффундирует в ткани. Связь между гемоглобином и кислородом непрочная и осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия с ионом Fe^{2+} .

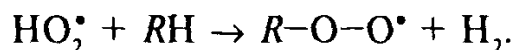
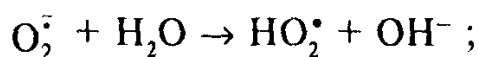
Благодаря донорно-акцепторному взаимодействию с ионами Fe^{2+} , Cu^{2+} кислород образует комплексы $\text{Hb}(\text{Fe}^{2+})\text{O}_2$, $\text{He}(\text{Cu}^{2+})\text{O}_2$, где Hb — гемоглобин, He — гемоцианин. Имея две неподеленные пары электронов, кислород выступает в этих координационных соединениях в роли донора.

В состоянии покоя человек вдыхает приблизительно $0,5 \text{ м}^3$ воздуха в час, но лишь $1/5$ часть кислорода, вдыхаемого с воздухом, удерживается в организме. Однако избыток кислорода ($4/5$) необходим для создания высокой концентрации его в крови, обеспечивающей достаточную скорость диффузии кислорода через стенки капилляров. Таким образом, человек фактически употребляет примерно $0,1 \text{ м}^3$ кислорода в сутки. В тканях кислород используется для окисления различных веществ. Эти реакции в конце концов приводят к образованию основных продуктов метаболизма — оксида углерода (IV), воды и созданию запаса энергии ($\Delta G = -2888 \text{ кДж/моль}$).

Фагоцитарные (защитные) функции организма также связаны с наличием кислорода. Уменьшение содержания кислорода в организме снижает его защитные свойства. В фагоцитах (клетках, способных захватывать и переваривать посторонние тела) кислород O_2 восстанавливается до супероксид-анион-радикала O_2^- :



O_2^- инициирует радикально-цепные процессы окисления посторонних органических веществ RH , захваченных фагоцитами:



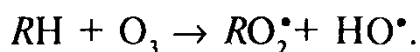
При недостатке кислорода эти процессы замедляются, в результате чего снижается сопротивление организма инфекциям.

Именно такие превращения происходят при лучевом поражении, когда выбитый γ -квантом из молекулы воды электрон захватывается молекулой кислорода плазмы крови. Это явление *кислородного эффекта* при радиоллизе биосреды значительно усиливает действие облучения.

Кислород применяют для дыхания при болезненных состояниях, которые сопровождаются кислородной недостаточностью (гипоксией), заболеваниями дыхательных путей, сердечно-сосудистой системы, отравлениях оксидом углерода (II) CO, синильной кислотой HCN.

Озон O₃ — аллотропная модификация кислорода. Небольшая примесь его в воздухе создает ощущение приятной свежести и благотворно влияет на состояние человека, в особенности легочных больных. При применении кислорода O₂ и озона O₃ следует учитывать их токсичность, обусловленную интенсификацией процессов окисления в организме.

Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов:



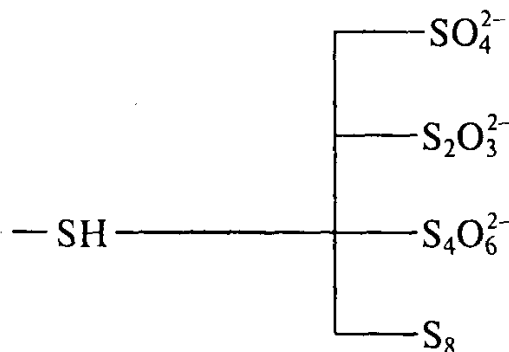
Радикалы RO₂[•] и HO[•] инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами — липидами, белками, ДНК. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток. В частности, озон убивает микроорганизмы, которые содержатся в воздухе и воде. На этом основано применение озона для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов.

Наиболее распространенный на Земле оксид — оксид водорода, вода. За 70 лет жизни человек выпивает около 25 000 кг воды. Благодаря своей структуре вода имеет уникальные свойства. В живом организме она является растворителем органических и неорганических соединений, участвует в процессах ионизации молекул растворенных веществ. Вода является не только средой, в которой происходят биохимические реакции, но и сама интенсивно участвует в гидролитических процессах.

Сера — макроэлемент. Как и кислород, она жизненно необходима. Суточная потребность взрослого человека в сере составляет ≈ 4—5 г. Сера входит в состав многих биомолекул: белков, аминокислот (цистеина, цистина, метионина и др.), гормонов (инсулина), витаминов (B₁). Много серы содержится в волосах, костях, нервной ткани.

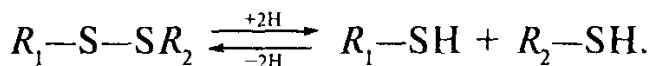
Для серы характерно образование стойких гомоцепей. Образование гомоцепей атомами серы характерно и для ее соединений, играющих существенную роль в процессах жизнедеятельности. Так, в молекулах аминокислоты цистина есть дисульфидный мостик —S—S—. Эта аминокислота играет важную роль в синтезе белков и пептидов.

Характерно для серы и образование сульфидной (сульфгидрильной, тиоловой) группы $-\text{SH}$, содержащейся в аминокислоте цистеине, белках, ферментах. В живых организмах сера, входящая в состав аминокислот, окисляется:

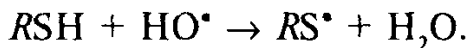


Серная кислота, образующаяся в организме, участвует в детоксикации ядовитых соединений — фенола, крезола, индола, вырабатываемых в кишечнике микробами из аминокислот. Серная кислота также связывает много чужеродных для организма соединений (*ксенобиотиков*) — лекарственных препаратов.

При окислении тиоловых групп возможно образование дисульфидных связей, и наоборот, при восстановлении связей $-\text{S}-\text{S}-$ образуются HS-группы, т. е. эти переходы обратимы:

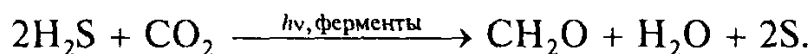


До некоторой степени этот обратимый переход защищает организм от радиационных поражений. Под влиянием ионизирующего излучения вследствие радиолиза воды в организме образуются свободные радикалы, в том числе и очень активные $\text{H}^\bullet$ и $\text{HO}^\bullet$, инициирующие процессы окисления. Сульфидные группы вступают в реакции с этими свободными радикалами:



Радикалы $\text{RS}^\bullet$ малоактивны, чем предотвращается действие активных радикалов на нуклеиновые кислоты и другие биомолекулы.

Ряд белков, содержащих цистеин и кофермент А, в состав которого входит β -аминоэтанол, имеют сульфидные (тиоловые) группы $-\text{SH}$ и ведут себя как биоорганические производные сероводорода. Некоторые фотосинтезирующие бактерии, например зеленые серные бактерии, в качестве источника донора водорода используют сероводород:



Эти бактерии выделяют серу — продукт окисления H_2S . Сероводород — очень токсичное вещество, так как является ингибитором фермента цитохромоксидазы, переносящей электроны по дыхательной цепи. H_2S блокирует перенесение электронов с цитохромоксидазы на кислород.

Оксиды серы (IV, VI) также принадлежат к токсическим веществам. На высших животных оксид SO_2 действует прежде всего как раздражитель слизистой оболочки дыхательных путей. Этот газ является токсичным и для растений. В промышленных районах, где сжигается много угля, содержащего большое количество соединений серы, в атмосферу выделяется SO_2 . Растворяясь во влаге, находящейся на листьях растений, SO_2 образует раствор сернистой кислоты, которая, в свою очередь, окисляется до серной кислоты H_2SO_4 .

Атмосферная влага с растворенными SO_2 и H_2SO_4 выпадает в виде кислотных дождей, приводящих к гибели растений.

Селен относится к микроэлементам. Недостаток селена вызывает уменьшение концентрации фермента глутатионпероксидазы, что, в свою очередь, приводит к окислению липидов и серосодержащих аминокислот. В активном центре глутатионпероксидазы содержится остаток аминокислоты селеноцистеина. Этот фермент вместе с трипептидом глутатионом защищает клетки от разрушительного действия органических пероксидов ROOH и пероксида водорода H_2O_2 . Есть сведения о том, что компенсация недостатка селена в организме путем добавления в рацион крыс селенита натрия Na_2SeO_3 предотвращает некроз тканей.

Хорошо известна также способность селена защищать организм от отравления ртутью Hg и кадмием Cd . Оказалось, что селен способствует связыванию этих токсичных металлов с другими активными центрами, а именно с теми, на которые их токсическое действие не влияет. Интересен факт взаимосвязи между высоким содержанием селена в рационе и низкой смертностью от рака.

В больших дозах селен токсичен. Разложение соединений селена в организме животных приводит к выделению высокотоксичного диметилселена $\text{CH}_3\text{—Se—CH}_3$, имеющего чесночный запах.

Давно известно токсическое действие селенитов $\text{Me}^{2+}\text{SeO}_3$ и селенатов $\text{Me}^{2+}\text{SeO}_4$ на сельскохозяйственных животных. Связанные с селеном заболевания скота наблюдались в местах, где в почве содержатся эти соли в повышенных количествах. В живых организмах селенаты и сульфаты — антагонисты. Так, введение сульфатов приводит к выведению из организма избытка селенсодержащих соединений.

Теллур выявлен в живых организмах. Норма его содержания в органах и тканях не определена. Остается невыясненным и вопрос о том, выполняет ли он какую-либо биологическую роль в живых организмах. Известно лишь, что введение в организм избытка теллура приводит к ингибированию ферментов, что можно объяснить, как и в случае с селеном, замещением им атомов серы в тиоловых группах.

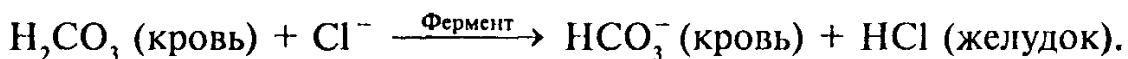
Механизм влияния **полония** на живые организмы до конца не выяснен.

Итак, элементы VIA-группы образуют в биомолекулах связи с разными элементами, в том числе и друг с другом. Для кислорода характерны связи O—H, O—C, O—Me, O—P, O—O; для серы S—H, S—C, S—Me, S—S, S—O, S—Se; для селена Se—H, Se—Me, Se—C, Se—Se, Se—O. Кислород сильно отличается по физико-химическим характеристикам от серы и селена. В то же время сходство физико-химических характеристик — радиусов ионов $\mathcal{O}^{2-}$, координационных чисел (3, 4) — обуславливает взаимозамещение серы и селена в соединениях. Так, селен может замещать серу в активных центрах ферментов. Замена сульфидной группы —SH на селенидную —SeH изменяет ход биохимических процессов в организме. Селен может выступать и как синергист, и как антагонист серы. Следует подчеркнуть, что кислород и сера — жизненно необходимые макроэлементы, селен — физиологически активный, а биологическое действие теллура и полония изучено недостаточно.

Элемент VIIA-группы **хлор** по содержанию в организме человека (0,15 %) относится к макроэлементам, а остальные галогены являются микроэлементами (содержание $\approx 10^{-5}\%$). Галогены в виде разнообразных соединений входят в состав тканей человека и животных.

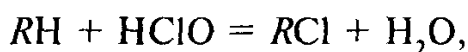
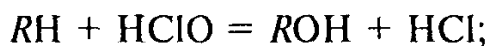
В организме человека содержится около 100 г хлора (мас. доля 0,15 %). Газообразный Cl_2 , являющийся сильным окислителем, — ядовитое вещество, вызывающее раздражения слизистых оболочек глаз, носа, гортани, тяжелое поражение легких. Предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе составляет 0,001 мг/л. Что касается биологической роли хлорид-ионов, то они активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протеолитических ферментов желудочного сока, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Хлор содержится в организме в макроколичествах. Соляная (хлоридная) кислота является необходимым компонентом желудочного сока; ее массовая доля составляет около 0,3 %. Для образования соляной кислоты в желудке необходим NaCl (поваренная соль). Соляная кислота образуется по схеме



Соляная кислота желудочного сока вместе с пепсином необходима для превращения неактивного фермента пепсиногена в активную форму — пепсин. Пепсин обеспечивает переваривание белков путем гидролитического расщепления пептидных связей.

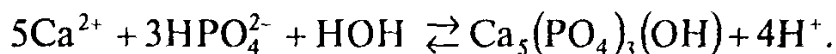
Гипохлоритная (хлорноватистая) кислота — сильный окислитель, ее содержанием объясняется бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды. Атомарный кислород, выделяющийся при разложении HClO , обесцвечивает красители и убивает микробы. Гипохлоритная кислота реагирует с органическими соединениями RH :



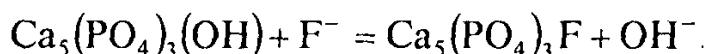
т. е. как окислитель и как хлорирующее вещество HClO разрушает (денатурирует) белки, из которых состоят микроорганизмы.

Масса **фтора** в организме человека составляет примерно 7 мг ($\approx 10^{-5} \%$). Недостаток фтора в организме вызывает кариес зубов. Минеральную основу зубных тканей — дентина — составляют гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

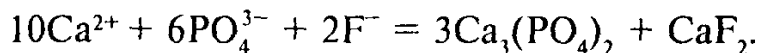
Образование гидроксиапатита (гидроксофосфата кальция) можно выразить схемой:



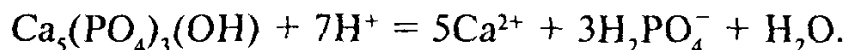
Фторид-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксиапатите, образуя защитный эмалевый слой более твердого фторапатита:



Кроме того, фторид-ионы способствуют осаждению фосфата кальция, ускоряя процесс реминерализации (образования кристаллов):



Кариес начинается с образования на поверхности зуба поврежденного участка эмали в виде пятна. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит растворение гидроксиапатитного компонента эмали:

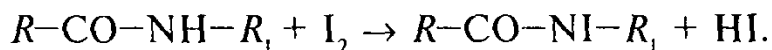


Обогащение питьевой воды фтором, т. е. фторирование воды, с целью приведения содержания фтора к норме (1 мг/л), значительно снижает заболевание населения кариесом зубов. Избыток фтора вреден. При повышении содержания фтора в питьевой воде зубная

эмаль становится хрупкой, разрушается. Заболевание, которое возникает в этом случае, называется *флуорозом* (фторозом). Во многих биохимических процессах фтор выступает ингибитором, блокируя активные центры ферментов, содержащих Ca^{2+} , Mg^{2+} и ионы других металлов.

Масса *брома* в организме человека составляет около 7 мг ($\approx 10^{-5} \%$). Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников. К действию ионов Br^- наиболее чувствительна центральная нервная система. При введении в организм бромид-ионы способствуют восстановлению нарушенного равновесия между процессами возбуждения и торможения. Они легко всасываются в пищеварительном канале. Токсичность их невысокая, однако вследствие медленного выведения из организма (30—60 сут) они могут накапливаться, что вызывает развитие хронического отравления, называемого *бромизмом*.

Йод относится к числу незаменимых биогенных элементов, его соединения играют важную роль в процессе обмена веществ. Йод влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов щитовидной железы — трийодтиронина и тироксина. Йод, так же как и хлор, заменяет атомы водорода возле атомов азота в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели:



В организме человека содержится около 25 мг ($4 \cdot 10^{-5} \%$) йода. Больше половины его приходится на щитовидную железу, секретирующую гормоны тироксин и трийодтиронин. Сниженная активность щитовидной железы (*гипотиреоз*) может быть обусловлена уменьшением ее способности накапливать йодид-ионы, а также недостаточным содержанием йода в пищевых продуктах (*эндемический зоб*).

Анализ биохимических свойств галогенов показывает, что бром и хлор обычно находятся в организме в виде гидратированных ионов Br^- , Cl^- , а фтор и йод — в связанном состоянии: йод образует соединения со связью $\text{C}-\text{I}$, а фтор связывается с металлами (Ca , Mg , Fe). По физико-химическим характеристикам и склонности к координации с биогенными элементами фтор существенным образом отличается от других галогенов: он почти не участвует в замещении хлорид-, бромид- и йодид-ионов. Cl , Br , I близки по свойствам и замещают друг друга в организме, проявляя при этом как синергизм, так и антагонизм.

Итак, большинство *p*-элементов являются неметаллами. Все они могут входить в состав органических молекул и участвовать в создании живых тканей. Шесть элементов (C, N, O, P, S, Cl) содержатся в организме в больших количествах, пять (F, Si, As, Se, I) — жизненно важны для человека, бор — существенно необходим для высших растений. Значение брома для человека не до конца выяснено. Металлы этого блока не принадлежат к жизненно важным. В медицине применяют соединения висмута. Вместе с тем большинство металлов *p*-блока проявляют выраженную токсичность. Наиболее опасны для человека широко распространенные в промышленности соединения свинца, которые нарушают нормальный синтез порфирина, необходимого для дальнейшего синтеза гемоглобина и других гемпротеинов.

9.4. Общая характеристика *d*-элементов

К *d*-блоку относятся 32 элемента периодической системы, они находятся в четвертом—седьмом больших периодах. *d*-Элементы называют еще *переходными*. Это название объясняется их переходным положением между *s*-элементами, начинающими каждый период, и *p*-элементами, его завершающими. В соответствии с емкостью *d*-орбиталей в каждом большом периоде находится по 10 переходных элементов.

У атомов IIIB-группы появляется первый электрон на *d*-орбитали. В следующих IVB—VIIB-группах происходит заполнение *d*-подуровней до 10 электронов. Строение валентных электронных оболочек атомов *d*-блока описывается общей формулой $(n - 1)d^a ns^b$, где $a = 1...10$, $b = 1...2$. Химическая связь в соединениях переходных элементов осуществляется электронами этих орбиталей. Все переходные элементы — металлы.

В периодах с возрастанием заряда ядра увеличение радиуса атомов происходит довольно медленно, непропорционально числу электронов, заполняющих оболочку атомов. Такое “непропорциональное” изменение радиусов объясняется лантаноидным сжатием, а также проникновением *ns*-электронов под *d*-электронный слой (действует принцип наименьшей энергии). Атомные радиусы переходных элементов значительно меньше радиусов *s*- и *p*-металлов того же периода. Особенности химических свойств *d*-элементов позволяют рассматривать их как единую группу. К этим особенностям относятся следующие:

1) все *d*-элементы отличаются от *s*-элементов меньшей восстановительной способностью и большей химической инертностью;

2) для большинства d -элементов характерно проявление двух или больше степеней окисления, почти одинаковых по термодинамической стойкости в обычных условиях, т. е. характерно большое разнообразие окислительно-восстановительных реакций;

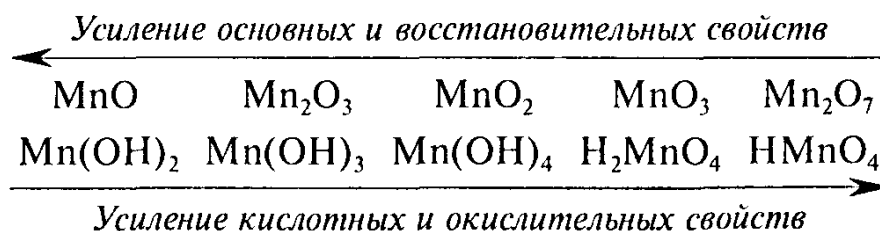
3) соединения многих d -элементов в высших степенях окисления проявляют кислотные, а в низших — слабоосновные свойства;

4) наиболее характерной особенностью d -металлов является способность образовывать разнообразные комплексные соединения, многие из которых устойчивы в водных растворах.

С увеличением порядкового номера элемента устойчивость его высшей степени окисления в периоде уменьшается, а в группе возрастает. Снижение устойчивости высшей степени окисления в периоде обусловлено эффектом d -сжатия. Возрастание стабильности высших степеней окисления в подгруппах обусловлено более эффективным экранированием валентных ns - и $(n - 1) d$ -электронов от действия положительного заряда ядра.

В побочных подгруппах сверху вниз уменьшаются металлические и восстановительные свойства элементов. В растворах d -элементы в высшей степени окисления представлены анионами, обычно кислородсодержащими. При этом соединения в высшей степени окисления проявляют кислотные и окислительные свойства. Низшая степень окисления обуславливает основные свойства, им соответствует катионная форма d -элементов. Амфотерные свойства характерны для соединений в промежуточных степенях окисления.

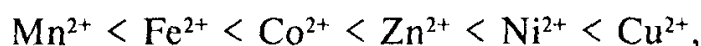
Тенденция в изменении кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений $3d$ -металлов с разными степенями окисления наглядно прослеживается на примере соединений марганца:



В высших степенях окисления переходные металлы теряют все валентные s - и d -электроны, а следовательно, и специфические свойства d -металлов. Их соединения по химическим свойствам становятся похожими на аналогичные соединения p -элементов тех же групп. Им соответствуют аналогичные эмпирические формулы оксидов, кислот и солей. Наблюдаются одинаковые изменения кис-

лотно-основных и окислительных свойств, а также склонность к образованию полимерных форм в водных растворах.

Отличительной особенностью *d*-элементов является то, что *d*-электроны экранируют заряд ядра слабее, чем *s*- и *p*-электроны, поэтому энергия акцепторных орбиталей значительно меньше, чем у ионов элементов *s*- и *p*-блоков. Поэтому ионы *d*-элементов проявляют особую склонность к образованию координационных соединений. Стабильность координационных соединений увеличивается в ряду двузарядных ионов:



что объясняется влиянием электронной конфигурации катиона. Влияние природы катиона на устойчивость комплексов проявляется и в величине заряда катиона, и в размере его радиуса. Увеличение заряда катиона приводит к резкому возрастанию устойчивости комплексов в водных растворах.

Тенденция к образованию ковалентных связей возрастает с увеличением порядкового номера в рядах *d*-элементов и сверху вниз — в группах. Так, катионы элементов начала четвертого периода склонны к образованию комплексов с О-донорными лигандами и редко образуют комплексы с N-донорными молекулами и ионами. С увеличением порядкового номера в рядах *d*-элементов возрастает склонность к образованию аминных комплексов и повышается их устойчивость.

Со второй половины 3*d*-ряда четвертого периода появляется тенденция к образованию координационных соединений не только с О- и N-, но и с S-донорными атомами лигандов. Наиболее универсальные комплексообразователи — с незаполненными *d*-подуровнями, поскольку они способны к образованию наряду с донорно-акцепторными связями дативных π -связей. Характерно, что комплексообразующая способность по отношению к серосодержащим лигандам возрастает в группах сверху вниз. Например, для молибдена и вольфрама она выражена сильнее, чем для хрома. Аналогия наблюдается и при сравнении координационных соединений железа и платины.

Особое место занимают катионы с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}$ (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}), не имеющие вакантных *d*-орбиталей. $(n-1)d^{10}$ -Подуровни проявляют слабое экранирующее действие, поэтому такие катионы образуют очень устойчивые комплексы за счет донорно-акцепторного взаимодействия их валентных *s*- и *p*-орбиталей (линейная *sp*-гибридизация и тетрагональная sp^3 -гибридизация). Для них характерны координационные числа 2 и 4.

Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} способны координировать и 6 донорных атомов в вершинах октаэдра. Центральные ионы с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}$ склонны координировать лиганды с донорными атомами кислорода, азота и серы, но не могут образовывать π -дативные связи.

Геометрия координационной сферы комплексов d -элементов, энергия их связей и устойчивость в водных растворах зависят от природы лигандов.

Особое биохимическое значение имеют комплексы $3d$ -металлов благодаря разнообразию координационных сфер, лабильности и способности изменять окислительно-восстановительные свойства.

d -Элементы относятся к микроэлементам. Металлы-микроэлементы имеют определенные общие свойства:

1) они довольно распространены, т. е. доступны для усвоения из почвы;

2) имеют высокую комплексообразующую способность относительно разных донорных атомов, обладают различными устойчивыми степенями окисления и легко переходят из одной степени окисления в другую.

Эти свойства микроэлементов обеспечивают их активное участие в важнейших процессах, происходящих в клетках, таких как:

1) ферментативный катализ реакций синтеза и реакций клеточной энергетики;

2) перенос электронов, ионов, молекул и молекулярных ферментов;

3) регулирование активности механизмов и систем клетки.

Свободных ионов d -металлов в организме не существует; чаще всего в биохимических реакциях d -элементы принимают участие в виде бионеорганических комплексов металлов.

Жизненно необходимые элементы Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Mo называют *металлами жизни*.

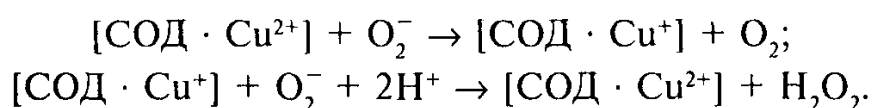
Медь — необходимый микроэлемент растительных и животных организмов. В настоящее время известно около 25 медьсодержащих белков и ферментов. Часть ферментов катализирует взаимодействие кислорода с субстратом. Они входят в группу так называемых оксигеназ.

Есть большая группа медьсодержащих белков, катализирующих окислительно-восстановительные реакции с переносом протонов или электронов непосредственно от вещества, которое окисляется, на молекулярный кислород, это так называемые оксидазы. Для них характерно высокое сродство к кислороду, а также высокие значе-

ния окислительно-восстановительных потенциалов. К оксидазам относится важнейший дыхательный фермент — цитохромоксидаза (ЦХО), катализирующая заключительный этап тканевого дыхания.

Очень важным медьсодержащим белком плазмы крови млекопитающих является церулоплазмин (ЦП) (“голубая” оксидаза). Выполняя транспортную функцию, ЦП регулирует баланс меди и обеспечивает выведение избытка меди из организма.

Известны медьсодержащие белки, например супероксиддисмутаза (СОД), ускоряющая реакцию разложения супероксид-иона O_2^- . Этот ион, вступая во взаимодействие с органическими компонентами клетки, разрушает ее:



Таким образом, СОД переводит супероксид-ион O_2^- в пероксид водорода, относительно более слабый окислитель, быстро разлагающийся в организме под действием фермента каталазы.

Медь вместе с железом участвует в кроветворении. При дефиците меди в организме нарушается обмен железа между плазмой крови и эритроцитами, что может привести к разрушению эритроцитов. В опытах на животных показано, что недостаток меди приводит к тяжелым отклонениям в обмене веществ: медной анемии (лизуха), экзотической атаксии и др. Потребность человека в меди (2—3 мг в сутки) полностью обеспечивается пищей.

Известна болезнь Коновалова—Вильсона, связанная с избыточным содержанием меди в организме. Считается, что избыток меди образуется вследствие нарушения синтеза церулоплазмينا, а потому не обеспечивается выведение избытка меди, поступающей с пищей.

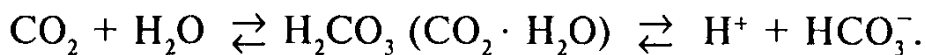
В больших концентрациях растворимые соли меди токсичны. Сульфат меди(II) (медный купорос) массой до 2 г вызывает сильное отравление с возможным летальным исходом. Это объясняется тем, что медь образует с белками нерастворимые бионеорганические хелаты-альбумины, т. е. вызывает свертывание белков.

Цинк входит в состав более чем 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз пептидов, белков, некоторых эфиров и альдегидов. Постоянная степень окисления определяет его роль в реакциях гидролиза, происходящих без переноса электронов.

Одним из наиболее изученных является цинксодержащий фермент — карбоангидраза. Этот фермент крови содержится в эритроцитах и встречается в трех формах, отличающихся активностью. Фермент состоит приблизительно из 260 аминокислотных остатков

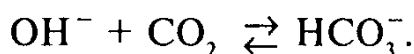
и представляет собой бионеорганический комплекс, в котором координационное число цинка равно 4 — три координационных места заняты аминокислотными остатками, четвертая орбиталь цинка связывает воду (или группу —ОН).

Наличие цинка в ферменте — необходимое условие каталитической активности карбоангидразы, обеспечивающей гидратацию CO_2 :



Единого мнения о механизме действия фермента нет.

По другим данным, цинк координирует гидроксильную группу, участвующую в процессе гидратации CO_2 (механизм “цинк—вода”):



Другой цинксодержащий фермент — карбоксипептидаза (КОП) — существует в нескольких формах, различающихся числом аминокислотных остатков и молярной массой. Карбоксипептидаза участвует в реакциях гидролиза пептидных связей. Механизм действия КОП также до конца не выяснен.

Цинк обязательно входит в состав ферментов, участвующих в гидролизе дипептидов, — дипептидаз, а также в состав гормона инсулина, влияющего на содержание сахара в крови. Наиболее богаты цинком мясо, печень, молоко, яйца.

Марганец необходим для нормального протекания процессов в животных и растительных организмах. В организме марганец образует комплексы с белками, нуклеиновыми кислотами (РНК и ДНК) и аминокислотами. Эти комплексы являются составной частью металлоферментов (аргиназы, холинэстеразы, фосфоглюкомутаза, пируваткарбоксилазы и др.).

Доказано, что, участвуя в биохимических процессах, марганец, как правило, не изменяет свою степень окисления. Это, вероятно, связано с тем, что в организме нет сильных окислителей, а также с тем, что лиганды за счет хелатного эффекта и поля лигандов стабилизируют состояние марганца(II).

Аргиназа как фермент участвует в цикле мочевинообразования, фосфоглюкомутаза — в углеводном обмене на стадии разложения гликогена.

Марганец является участником синтеза витаминов С и В, синтеза хлорофилла. Известно, что переносчиком и аккумулятором химической энергии в организме является система АТФ — АДФ. Существуют такие ферментативные реакции, в которых роль донора фосфатных групп выполняет комплекс MnATP^{2-} . Таким образом,

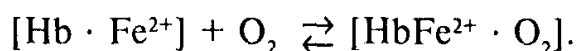
марганец участвует в таком жизненно важном процессе, как аккумуляция и перенос энергии в организме. Суточная потребность в марганце составляет 5—7 мг, она удовлетворяется пищей. Наиболее богаты марганцем чай, свекла, морковь, печень, картофель.

Перманганаты являются для организма ядами.

Большая часть **железа** сконцентрирована в гемоглобине крови ($\approx 70\%$). Железо входит в состав ферментов (цитохромов, каталазы, пероксидазы и др.). В связанной форме железо находится в некоторых белках, выполняющих роль переносчиков железа.

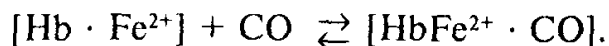
Одним из наиболее важных внутрикомплексных природных соединений железа является гемоглобин. Это сложный белок, содержащий небелковую (простетическую) группу — гем, массовая доля которого составляет 4 %. Простетическая группа — это биоккомплекс железа(II) с полициклическим органическим веществом — порфирином. Эта группа и носит название *гем* (от греч. *гемма* — кровь). Гем имеет плоское строение. В геме ион железа(II) образует четыре связи с атомами азота донорных групп в плоскости порфиринового кольца. Пятую связь ион железа образует с атомом азота имидазольной группы гистидина — аминокислотного остатка глобина. Ион железа(II) в геме имеет и шестую орбиталь, которая используется в процессе связывания кислорода гемоглобином. Эта же орбиталь участвует в образовании связи с оксидом углерода(II).

Физиологическая функция гемоглобина состоит в способности обратимо связывать кислород и переносить его от легких к тканям. Гемоглобин, присоединивший кислород, называется оксигемоглобином, а гемоглобин, отдавший кислород, — дезоксигемоглобином:



Гемоглобин имеет структуру, характеризующуюся наименьшим сродством к электрону, в ней атомы железа гема выступают над плоскостью порфиринового кольца. В то же время в оксигемоглобине атомы железа находятся в плоскости порфиринового кольца.

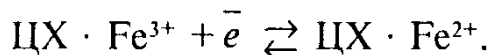
Гемоглобин взаимодействует также с оксидом углерода (II) (угарный газ), образуя макроциклический комплекс — карбонилгемоглобин:



При вдыхании оксида углерода(II) большая часть гемоглобина переходит в карбонилгемоглобин, что и нарушает перенос кислорода от легких к тканям и вызывает отравление организма.

Существует группа железосодержащих ферментов, катализирующих процесс переноса электронов в митохондриях; это так назы-

ваемые цитохромы (ЦХ). Всего известно 50 цитохромов. Наиболее изучен цитохром С. Перенос электронов в окислительно-восстановительной цепи с участием этого фермента осуществляется в результате изменения состояния железа:



Фермент пероксидаза ускоряет реакции окисления органических веществ пероксидом водорода.

В органах и тканях имеется так называемое депонированное железо, используемое при дефиците железа. Депонируется оно с помощью белка ферритина с молекулярной массой 460000, являющегося биокластером. Недостаток железа и кобальта в организме приводит к нарушению синтеза гемоглобина. Это вызывает заболевания крови — *анемию*.

В организме железо может транспортироваться в виде аминокислотных комплексов, образующихся за счет координационной связи атома железа с атомами азота пептидных групп. Образование таких бионеорганических комплексов делает возможным прохождение ионов через клеточные мембраны.

Кобальт в роли микроэлемента выполняет разнообразные функции, поскольку образует каталитически активные центры многих ферментов, необходимых для синтеза ДНК и метаболизма аминокислот. Некоторые из его комплексов с белками являются переносчиками молекулярного кислорода.

В организме кобальт находится в виде витамина B_{12} . По своему составу витамин B_{12} ($\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$) — бионеорганическое комплексное соединение порфиринового ряда, в котором комплексообразователем является Co^{3+} . В молекуле витамина B_{12} координационное число кобальта равно 6, что соответствует d^2sp^3 -гибридизации его атомных орбиталей. Существуют ферментные системы, в составе которых действует не свободный витамин B_{12} , а так называемые B_{12} -коферменты (кофакторы). **Кофактор** — активная часть фермента, которая легко отделяется. Неактивная белковая часть называется **апоферментом**. В роли кофермента B_{12} принимает участие в двух процессах: 1) переносе метильных CH_3 -групп (реакции метилирования); 2) переносе ионов водорода.

Кобальт влияет на углеводный, минеральный, белковый, жировой обмен, а также участвует в процессе кроветворения. Радиоактивный нуклид кобальта ^{60}Co нашел применение в лечении злокачественных опухолей, а комплекс кобальта с никотиновой кислотой (коамид) — в лечении анемии.

Известно, что ферменты, содержащие **молибден**, участвуют в реакциях, связанных с переносом оксогрупп. Это обусловлено способностью молибдена образовывать прочные оксокомплексы $[\text{MoO}(\text{оксалат})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2]^{2-}$ или $[\text{MoO}_3(\text{En})_2]$, где En — этилендиамин. Молибден не образует в биологических системах устойчивые катионы в низких степенях окисления. В организме он существует исключительно в форме комплексов, в которых степень окисления Mo равна +5 и +6. В комплексах молибден связан, как правило, с атомом кислорода.

Молибден входит в состав ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции в растительных и животных организмах. К ним относятся ксантиндегидрогеназа, ксантиноксидаза, альдегидоксидаза. Эти ферменты катализируют реакции, связанные с переносом кислорода. Ксантиноксидаза катализирует окисление ксантина кислородом в мочевую кислоту.

С участием молибдена происходит отщепление электронов и протонов от субстрата.

Важная роль отводится молибдену в процессе мягкой фиксации азота воздуха. Ферменты, содержащие молибден, катализируют процессы преобразования молекулярного азота в аммиак и прочие продукты, содержащие азот. Именно поэтому молибден является важным для растительных организмов микроэлементом.

Ванадий входит в состав одного из важнейших ферментов азотфиксирующих микроорганизмов почвы, восстанавливающего молекулярный азот до аммиака, — ванадийнитрогеназы.

Как микроэлемент **хром** изучен недостаточно, но его существенная биогенная роль в растительных и животных организмах не вызывает сомнений. Он входит в состав некоторых ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные реакции в клетках. Хром входит также в состав пепсина, расщепляющего белки в пищеварительной системе животных, участвует в регуляции усвоения глюкозы тканями животных. Хром, содержащийся в дрожжах в виде комплекса с никотиновой кислотой и алифатическими аминокислотами, считают “фактором толерантности к глюкозе”, необходимым для нормального углеводного обмена в организме человека. Его действие состоит в усилении гипогликемического действия инсулина.

Металлические детали, содержащие хром, не проявляют заметного токсического действия на организм, но металлическая пыль раздражает ткани легких, что может привести к заболеванию. Известно, что соединения хрома(VI) более токсичны, чем соединения

хрома (III). Все соединения хрома вызывают раздражение кожи, приводящее к возникновению дерматитов. Имеются данные о том, что производные хрома (VI) проявляют канцерогенные свойства.

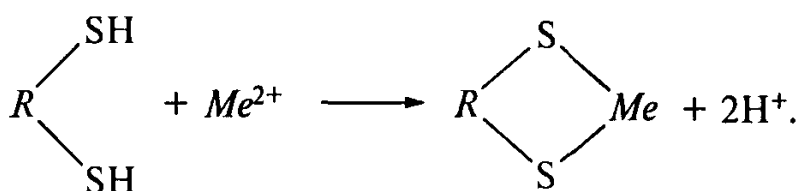
Никель по сравнению с железом и кобальтом играет более скромную роль в организме. Однако имеются данные, что никель, подобно кобальту, участвует в процессах кроветворения, влияет на углеводный обмен. Для Ni^{2+} характерно образование комплексов с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими биологически активными соединениями, имеющими N- или O-донорные группы. Очевидно, посредством образования многочисленных комплексов никель стимулирует синтез аминокислот в клетке, ускоряет регенерацию белков плазмы крови, нормализует содержание гемоглобина в крови.

Серебро — примесный микроэлемент, содержащийся в растительных и животных организмах. Как и большинство тяжелых металлов, этот элемент не играет важной роли, но, как и все тяжелые металлы, попадая в организм, проявляет токсическое действие: соединяясь с белками, содержащими серу, серебро инактивирует ферменты, разрушает и коагулирует белки, образуя нерастворимые альбуминаты. Это же свойство — образовывать альбуминаты — предопределяет бактерицидные свойства серебра и его соединений. Уже при содержании серебра 10^{-8} ммоль/л вода обладает бактерицидным действием. Все препараты серебра, используемые в медицине, являются препаратами наружного действия, применение которых основано на вяжущих, прижигающих и бактерицидных свойствах. Из неорганических соединений с этой целью наиболее широко применяют нитрат серебра (ляпис).

Бионеорганические комплексы серебра с белками — протеинаты — являются коллоидными растворами. Коллоидные препараты серебра не вызывают осаждения белков тканей; они используются для лечения конъюнктивитов, инфекционных заболеваний слизистых оболочек, венерических заболеваний и болезней кожи. Из коллоидных препаратов серебра наиболее известны протаргол (белковый комплекс серебра) и колларгол (коллоидное серебро). В небольших количествах применяется для получения сплавов (медь, серебро, олово), используемых в стоматологии. При попадании в организм больших доз растворимых солей серебра может произойти острое отравление, сопровождающееся отмиранием слизистой оболочки пищеварительного канала. Первая помощь при отравлении — промывание желудка хлоридом натрия: образующийся нерастворимый хлорид серебра выводится из организма.

Высокая токсичность соединений **кадмия** объясняется прежде всего вытеснением ионами кадмия ионов цинка из многих ферментов, а также конкуренцией с ионами кальция в костных тканях (ионы кальция и кадмия имеют близкие размеры радиусов).

Соединения **ртути** более токсичны, чем соединения кадмия. Уже в небольших дозах ртуть поражает мозг и нервную систему. Сулема (HgCl_2) — один из сильнейших ядов. Серьезные отравления вызывает также газообразная металлическая ртуть. Соединения Cd и Hg вызывают нарушение белкового обмена, приводящее к выведению белков плазмы почками (протеинурия). Токсическое действие объясняется еще и тем, что ионы этих металлов взаимодействуют с серой сульфгидрильных групп белков, ферментов и некоторых аминокислот. Блокирование сульфгидрильных групп приводит к угнетению активности ферментов и коагуляции белков по схеме



Наиболее токсичны те соединения, которые растворяются в липидах и легко проникают сквозь мембрану в клетку.

Рассмотрение биохимических свойств *d*-элементов позволяет сделать вывод, что как биогенные *d*-элементы, так и те *d*-металлы, роль которых для живых организмов еще окончательно не выяснена, широко используются в медицинской практике в виде различных соединений. Недостаток их в организме, равно как и избыток, приводят к ряду патологий.

Применение соединений переходных элементов как лекарственных препаратов базируется на их кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойствах и способности образовывать комплексные соединения, принимающие участие в разнообразных биохимических процессах.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие существуют классификации химических элементов, входящих в состав живых организмов?
2. В каком состоянии находятся в организме *d*-элементы?
3. В почвах Украинских Карпат фиксируют незначительное содержание йода. Какие болезни обуславливает дефицит этого элемента?

4. Как называют повышенное содержание элемента в организме по сравнению с окружающей средой? Как можно объяснить большее содержание углерода в живом организме по сравнению с земной корой?
5. Привести примеры синергизма и антагонизма в биосистемах элементов, сходных по химическим свойствам.
6. Какие органы называют депо микроэлементов?
7. Как изменяется содержание цинка в организме человека с возрастом?
8. Какие болезни называют эндемическими?
9. Что изучает экология? Привести примеры природных и техногенных катастроф.
10. Что является главной причиной отравления человека CO?
11. Охарактеризовать химические свойства HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , NH_3 , Ca(OH)_2 , NaOH , H_2O_2 . Написать соответствующие уравнения реакций.
12. С какими из металлов реагирует разбавленная H_2SO_4 : Al , Cu , Ag , Zn , Fe ? Написать уравнения соответствующих реакций.
13. Какие из реакций являются окислительно-восстановительными:
 $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$;
 $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnOHCl} + \text{HCl}$;
 $\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_4] + \text{H}_2$?
14. Какое соединение марганца широко используется в медицине и лабораториях? Благодаря каким его свойствам? Как ведет себя это соединение, реагируя с Na_2SO_3 в средах с разным значением pH? Написать уравнения соответствующих реакций.
15. Могут ли существовать вместе в растворе такие вещества:
а) Na_2CO_3 и CaCl_2 ;
б) FeCl_3 и SnCl_2 ;
в) FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$;
г) KOH и Cl_2 ;
д) KNO_3 и NaOH ;
е) KHSO_4 и NaOH ;
ж) Be(OH)_2 и NaOH ?
16. Привести примеры реакций, характеризующих кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_2O_2 , HNO_2 , H_2SO_3 , H_2S .
17. Предложить способ разделения смеси порошков:
а) Be и Mg ;
б) Zn и Cd .
18. Привести уравнения реакций, которые происходят при смягчении воды, содержащей $\text{Ca(HCO}_3)_2$, CaCl_2 .
19. Какая из приведенных формул является формулой хлорной извести? Негазированной извести? Газированной извести:
а) CaCl_2 ;
б) Ca(ClO)_2 ;
в) CaOCl_2 ;
г) Ca(OH)_2 ;

- д) CaCO_3 ;
е) $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$;
ж) CaO ?
20. Что такое гипс? Какие соединения образуются при его термической обработке?
21. Какие из приведенных соединений: Mg_3N_2 , SiCl_4 , PCl_3 , PI_3 , Na_2CO_3 , BaCl_2 , CaC_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, SbCl_3 , Na_3PO_4 , KCH_3COO , NaOH , KClO гидролизуют? Написать уравнения реакций гидролиза.
22. Написать уравнения реакций взаимодействия Zn , Al , Si , Sn , Cl_2 , Br_2 с растворами щелочей.
23. Какие соединения образуются при пропускании через водный раствор аммиака таких газов: CO_2 , NO_2 , SO_2 , Cl_2 ? Написать уравнения соответствующих реакций.
24. Назвать все известные оксиды азота, серы, железа, хлора, хрома, мышьяка и охарактеризовать их кислотно-основные свойства.
25. Какие соединения образуются при нагревании CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , AgNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3 ?
26. Благодаря каким свойствам P_2O_5 может реагировать с H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 ? Написать уравнения реакций.
27. Как можно получить O_3 ? Какие особенности протекания окислительно-восстановительных реакций с участием O_3 ? Привести примеры.
28. Привести примеры реакций, в которых сера является: а) восстановителем; б) окислителем; в) диспропорционирует.
29. По какой причине сульфиды некоторых металлов не образуются в водной среде?
30. Как реагируют H_2SO_4 и HNO_3 с металлами? Привести примеры реакций.
31. Как изменяется сила восстановителей в ряду $\text{HF} - \text{HI}$?
32. Какой состав хлорной, бромной и йодной воды?
33. Какие реакции происходят при действии избытка щелочи на ZnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, BeCl_2 ? Написать уравнения реакций.
34. Образуются ли кристаллы оксалата кальция в биологической жидкости, если она содержит 0,005 моль/л ионов Ca^{2+} и 0,001 моль/л ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$? ($\text{P}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2$).
35. Моршинская минеральная вода — это раствор, массовая концентрация солей в котором составляет 360 г/л. Какой объем этой воды следует взять для приготовления 250 мл воды с массовой концентрацией солей 3,6 г/л?
36. Определить массовую долю железа в гемоглобине крови, если средняя молекулярная масса гемоглобина 62000, а его состав выражается формулой $\text{C}_{3032}\text{O}_{872}\text{N}_{780}\text{S}_8\text{Fe}_4$.
37. Какие галогены являются незаменимыми элементами?
38. Почему в медицине используют водный раствор I_2 с примесью KI ?
39. Какими галогенами можно вытеснить Br_2 из растворов KBr ?
40. В каких органах концентрируются Si , Ca , B , As ?
41. Написать уравнения химических реакций:
а) образования HCl в желудке;

- б) растворения зубной эмали в кислых растворах;
в) токсического действия CO , NO_2^- ;
г) блокирования сульфгидрильных групп ферментов ионами Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ ;
д) попадания Sn из жестяных банок в организм.
42. Объяснить, почему Tl^+ и K^+ являются синергистами.
43. Какое значение имеет для организма плохая растворимость AlPO_4 ?
44. На чем основано применение NaHCO_3 как антацидного средства?
45. Почему препараты свинца назначают исключительно для наружного применения?
46. Антиметаболитом каких элементов в организме является мышьяк? Какая чувствительность реакции Марша и для чего ее используют?
47. Почему соли Sb^{3+} и Bi^{3+} , являясь ядовитыми для организма, при попадании в него через пищеварительный канал практически не проявляют отравляющего действия?
48. На чем основано применение O_3 для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов?
49. Какую роль играет H_2SO_4 , образующаяся в организме?
50. Привести схемы защиты организма от действия радиационных поражений с участием серосодержащих аминокислот.
51. На чем основана способность Se защищать организм от отравления Hg и Cd ?
52. Какую функцию в организме выполняют оксидазы? Какой d -элемент содержат оксидазы? Какую функцию выполняют церулоплазмин, супероксиддисмутаза?
53. Назвать важнейшие ферменты, в состав которых входит Zn .
54. На чем основано промывание желудка раствором NaCl при отравлении Ag^+ ?
55. Для чего используют коллоидные препараты серебра в медицине? На чем основано их применение?
56. Назвать комплексообразователь в молекуле витамина B_{12} .
57. Как объяснить, почему марганец, содержащийся в организме в виде Mn^{2+} , принимая участие в биохимических процессах, не изменяет степень окисления?
58. Какое свойство должно иметь соединение, используемое как противоядие перманганата?
59. Какую роль выполняет Mo в составе молибденсодержащих ферментов?
60. Через атомы каких элементов происходит координация лигандов с металлами-комплексообразователями в биоконплексах?

Список литературы

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. — 4-е изд., испр. — М.: Высш. шк., Изд. центр “Академия”, 2001. — 743 с.
2. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
3. *Евстратова К.И., Кунина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 1990. — 488 с.
4. *Зайчик А.Ш., Чурилов Л.П.* Основы патохимии. — СПб.: Элби, 2000. — 687 с.
5. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 1989. — 238 с.
6. *Зеленин К.Н.* Химия. — СПб: Специальная литература, 1997. — 686 с.
7. *Кононский А.И.* Физическая и коллоидная химия. — К.: Вища шк., 1986. — 312 с.
8. *Общая химия* / Под. ред. Ю.А. Ершова. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. шк., 2000. — 556 с.
9. *Садовничая Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я.* Биофизическая химия. — К.: Вища шк., 1986. — 270 с.
10. *Системная энзимотерапия. Теоретические основы, опыт клинического применения* / Под ред. К.Н. Вермеенко, В.Н. Коваленко. — К.: Морион, 2000. — 320 с.
11. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1975. — 512 с.
12. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2 т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — Т. 1. — 528 с. — Т. 2. — 620 с.
13. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1989. — 462 с.
14. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Алимину Е.А.* Коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 2004. — 446 с.
15. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. — М.: Мир, 1976. — 600 с.

Предметный указатель

- Автокатализ 94
Абсорбция 229
Агрегация 286
Аддитивность 29'
Адсорбат 229
Адсорбент 229
Адсорбтив 229
Адсорбционная терапия 234
Адсорбция 222
 — избирательная 240
 — ионообменная 342
 — предельная 223
 — физическая 230
 — химическая 230
Азот, биологическая роль 367
Акцептор 29, 51, 154
Алкалоз 153, 179
Алюминий, биологическая роль 362
Анионит 242
Антагонизм 297, 347
Антидот 48
Антиоксидант 90
Аппликационная терапия 237
Ацидоз 153, 179
Аэрозоль 304
- Бериллий, биологическая роль 359
Биогеохимическая провинция 349
Биокластер(ы) 54, 386
Биокомплекс(ы) 53
Биополимеры 320
 — структура 321
Биосфера 342
Биоэнергетика 60
Бор, биологическая роль 361
Бром, биологическая роль 378
Буферная емкость 173
- Валентность 30
Вивидиализ 261
Висмут, биологическая роль 370
Вода
 — апиrogenная 355
 — минеральная 355
Водный баланс 108
Водород 352
Водородная связь 42, **353**
Водородный показатель 150
Восстановитель 211
Высаливание 329
Вязкость
 — приведенная 336
 — удельная 336
 — характеристическая 336
- Галлий, биологическая роль 363
Гемоглобин 48, 177, 364, 385
Гемолиз 139
Гемосорбция 235
Германий, биологическая роль 365
Гетерокоагуляция 298
Гибридизация 35, 52
Гидрат 112
Гидратация 109, 112
Гидроксильный показатель 150
Гидролиз соли 158
Гомеостаз
 — кислотно-основный 151
 — общий 147, 187
 — окислительно-восстановительный 215
 — химический 349
Граница скольжения 270
Гранула 271
Группы элементов 21
 — главная 21
 — побочная 21
- Давление
 — насыщенного пара 127
 — онкотическое 334
 — осмотическое 131
 — осмотическое коллоидных растворов 264
 — осмотическое растворов ВМС 331
 — расклинивающее 289
Двойной электрический слой 196, 268
Денатурация 330
Дентатность 47
Депо микроэлементов 348
Десорбция 232
Диализ 260

- Дисперсионная среда 253
Дисперсная фаза 253
Диффузия 130, 263
Диффузный слой 268, 271
Длина связи 26
Доля
— массовая 117
— мольная 117, 127
— объемная 117
Донор 29, 51, 154

Емкость обменная 243

Железо, биологическая роль 385

Закон
— Вант-Гоффа 133
— Генри-Дальтона 120
— Гесса 67
— Гесса, следствия 69
— действия масс 85
— Нернста 125
— периодический 20
— разбавления Оствальда 146
— Рауля 127
— Сеченова 122
— термодинамики
— — первый 62
— — второй 73
— — третий 76
— Фика 263
Золь 255

Изомерия 50
Изоосмия 138
Изотерма
— адсорбции 225
— БЭТ 228
— Ленгмюра 226
— Фрейндлиха 234
— поверхностного натяжения 220
Изоэлектрическое состояние
— белков 323
— гранулы золя 275
Изоэлектрическая точка 275
— белков 323
Ингибитор 95
Индий, биологическая роль 363
Индиферентные электролиты 273
Ионит 242
Ионная сила 147
Ионное произведение воды 149
Ионообменник 242
Ионообменные смолы 242
Йод, биологическая роль 378

Кадмий, биологическая роль 389
Карбонилгемоглобин 364
Катализ
— гетерогенный 94
— гомогенный 94
— микрогетерогенный 94
— ферментативный 94
Катализатор 93
Катионит 242
Квантовые числа 15
Кессонная болезнь 121
Кинетические факторы устойчивости 288
Кислород, биологическая роль 371
Кислородный эффект 372
ККМ 313
Коагулирующая способность 291
Коагулирующее действие 291
Коагуляция
— быстрая 294
— взаимная 298
— концентрационная 293
— медленная 294
— нейтрализационная 293
— скрытая 294
— эритроцитов 303
— явная 294
Коалесценция 309
Коацерваты 330
Коацервация 330
Кобальт, биологическая роль 386
Коллигативное свойство 126
Коллоидная защита 300
Комплекс активированный 92
Комплексные соединения 44
Комплексон 48
Комплексообразователь 44
Константа
— Больцмана 74
— гидролиза 161
— диссоциации 143
— криоскопическая 128
— Михаэлиса 97
— неустойчивости комплексного соединения 101
— равновесия 100
— скорости реакции 85
— устойчивости комплексного соединения 101
— эбулиоскопическая 130
Конус Тиндаля 266

Концентрация

- массовая 118
- молярная 117
- молярная эквивалента 118
- частичная

Коэффициент

- активности 136, 146
- изотонический 133
- растворимости 116
- температурный 91

Кремний, биологическая роль 365

Криометрия 144

Ксенобиотики 374

Лиганд(ы) 44

Лиганды макроциклические 48

Лизис 139

Ликворосорбция 237

Лимфосорбция 236

Магний, биологическая роль 358

Макроэлемент 346

Марганец, биологическая роль 384

Медь, биологическая роль 382

Мембрана биологическая 132

Металлоферменты 53

Металлы жизни 382

Метгемоглобин 368

Метод(ы)

- валентных связей 28
- калориметрический
- осмометрический 130
- пептизации 258
- полуреакций 212
- получения дисперсных систем 257
- диспергационные 257
- конденсационные 259
- хроматографический 248
- электронного баланса 212

Механизм

- высаливания 329
- коагулирующего действия электролитов 292

Микроэлемент 346

Мицелла 271

Молекулы дифильные 221

Молекулярность реакции 86

Молибден, биологическая роль 387

Моляльность 118

Молярная масса

- ВМС 318, 336
- эквивалента 215

Мышьяк, биологическая роль 370

Набухание 326

- неограниченное 328
- ограниченное 327

Насыщенность связи 30

Неиндифферентные электролиты 276

Никель, биологическая роль 388

Ноосфера 343

Озон 373

Окислитель 211

Оксигемоглобин 177, 364, 385

Олово, биологическая роль 365

Опалесценция 266

Орбиталь 15

- гибридная 35
- несвязывающая 36

Органоген 345

Органоэль 255

Осмоляльность 136

Осмос 130

Пасты 308

Пены 310

Пептизация 310

- адсорбционная 302
- химическая 302

Период полупревращения 87

Периоды элементов 21

Плазмолиз 139

Плазмосорбция 236

Поверхностная активность 220

Поверхностно-активные вещества 219

- анионные 312
- катионные 312
- коллоидные 311

Поверхностное натяжение 219

Поверхностно-инактивные вещества 219

Поверхностно-неактивные вещества 219

Поверхностный слой 218

Повышение температуры кипения 129

Полимеры 319

Понижение температуры замерзания 128

Порог коагуляции 291

Порошки 306

Порядок реакции 86

Постоянная Планка 14

Потенциал

- биоэлектрический 205
- действия 205
- диффузионный 204

- компромиссный 209
- мембранный 204
- окислительно-восстановительный 202
- покоя 202
- поверхностный 269
- протекания 205
- седиментации 279
- фазовый 205
- электродный 196
- электрокинетический 270
- Потенциалопределяющие ионы 271
- Потенциалопределяющий слой 268
- Правило
 - Вант-Гоффа 90
 - вытеснения
 - Дюкло—Траубе 220
 - Клетчковского 19
 - Панета—Фаянса 240
 - Ребиндера 232
 - Хунда 18
 - Шилова 232
 - Шульце—Гарди 291
- Привыкание зольей 298
- Принцип
 - Ле Шателье 102
 - неопределенности Гейзенберга 14
 - Паули 17
- Произведение
 - концентрации ионов 180
 - растворимости 180
- Противоионы 271
- Процесс(ы)
 - восстановления 210
 - изобарные 60
 - изотермические 60
 - изохорные 60
 - несамопроизвольные 77
 - окисления 210
 - самопроизвольные 73
 - экзотермические 60
 - эндотермические 60
- Работа 62
- Равновесие 99, 131, 187, 233, 265
- Радиус атома 22
 - орбитальный 22
- Раствор(ы)
 - буферный 166
 - ВМС
 - гипертонический 136
 - гипотонический 136
 - идеальный 127
 - изотонический 136
 - насыщенный 112, 179
 - ненасыщенный 183
 - пересыщенный 183
 - физиологический 137
- Растворимость
 - газов 118
 - жидкостей 123
 - малорастворимых электролитов 179
 - твердых веществ 123
- Реакция(и)
 - внутримолекулярные окислительно-восстановительные 213
 - гетерогенные 83
 - гидролиза 158
 - гомогенные 83
 - диспропорционирования 213
 - каталитические 94
 - Марша 370
 - межмолекулярные окислительно-восстановительные 213
 - обмена 186
 - обратимые 99
 - окислительно-восстановительные 209
 - параллельные 88
 - последовательные 88
 - растворения 111
 - сопряженные 88
 - среды 151
 - фотохимические 90
 - цепные 89
- Ртуть, биологическая роль 389
- Ряд(ы)
 - лиотропный 241, 274, 328, 339
 - высаливания 330
 - коагулирующей способности 292
 - напряжений 198
- Светорассеивание 266
- Свинец, биологическая роль 365
- Связь
 - δ - 30
 - π - 30
 - σ - 30
 - водородная 42
 - делокализованная 39
 - ионная 39
 - ковалентная 27
 - металлическая 41
 - химическая 24
- Седиментация 265, 309

Селен, биологическая роль 375
 Сенсibilизация 301
 Сера, биологическая роль 373
 Серебро, биологическая роль 388
 Силикоз 365
 Синергизм 297, 347
 Синерезис 338

Система

- буферная 166
- ацетатная 166
- белковая 177
- гемоглобиновая 178
- гидрокарбонатная 176
- оксигемоглобиновая 178
- фосфатная 169
- гетерогенная 61
- гомогенная 61
- дисперсная 253
- грубодисперсная 254
- коллоидная 254
- лиофильная 256, 285
- лиофобная 256, 285
- закрытая 61
- изолированная 61, 74
- открытая 61
- термодинамическая 61
- физическая 61
- химическая 61

Скорость

- коагуляции 294
- химической реакции 84

Слой

- адсорбционный 268
- мономолекулярный поверхностный 223

Соединения высокомолекулярные 318

Сольватация 111

Солубилизация 313

Сорбент 229

Сорбция 229

Степень

- гидролиза 160
- дисперсности 254
- диссоциации 142
- набухания 326
- окисления 33, 209

Стереохимия 34

Студни 337

Суспензии 307

Сурьма, биологическая роль 370

Таллий, биологическая роль 363

Теллур, биологическая роль 376

Теория

- Аррениуса 154
- Бренстеда и Лоури 154
- БЭТ 228
- Вернера 44
- ДЛФО 288
- Льюиса 157
- Михаэлиса—Ментен 96
- протолитическая 154, 159
- строения ДЭС 268
- электролитической диссоциации 154

Теплота 62

- образования 66
- растворения 115
- сгорания 66

Термодинамические факторы устойчивости

- сольватный 287
- электростатический 287
- энтропийный 287

Термохроматография 248

Тиксотропия 338

Тургор 137

Углерод, биологическая роль 363

Угол связи 34

Ультрафильтрация 262

Уравнение

- Аррениуса 92
- Больцмана 74
- Вант-Гоффа 133
- Галлера 331
- Гельмгольца—Смолуховского 279
- Гендерсона—Гассельбаха 168
- Гиббса 76, 114, 222
- де Бройля 14
- Доннана 333
- кинетическое 86
- Ленгмюра 226
- Марка—Хевинка 337
- Нернста 197
- Петерса 202
- Рэлея 266
- Смолуховского 295
- термохимическое 66
- Фрейндлиха 233
- Шишковского 220
- Шредингера 15
- Штаудингера 336
- Эйнштейна 264

Устойчивость дисперсных систем

- агрегативная 286
- кинетическая 286

- Фермент(ы) 94
Фосфор, биологическая роль 369
Фтор, биологическая роль 376
Функция
— волновая 15
— термодинамическая 61
Хемосорбция 231
Хлор, биологическая роль 377
Хром, биологическая роль 387
Хроматография 244
— адсорбционная 246
— аналитическая 245
— афинная 248
— бумажная 246
— газоадсорбционная 246
— газовая 245
— газожидкостная 245
— гель-проникающая 247
— жидкостная 246
— ионообменная 247
— капиллярная 246
— колоночная 246
— осадочная 248
— плоскостная 246
— препаративная 245
— распределительная 247
— тонкослойная 246

Цинк, биологическая роль 383

Частокол Ленгмюра 223
Число
— защитное 300
— золотое 300
— координационное 36, 44
— оборотов фермента 98

Щелочноземельные металлы, биологическая роль 357
Щелочные металлы, биологическая роль 355

Эбулиометрия 140
Экология 350
Экстракция 126
Электрический диполь 32
Электрод 196
— второго рода 199
— ионообменный 200
— ионселективный 200
— нормальный водородный 197
— окислительно-восстановительный 201
— определения 198
— первого рода 199
— сравнения 198
— стеклянный 200
Электродвижущая сила 198
Электродиализ 260
Электрокинетические явления 276
Электролит 142, 273
Электронное облако 15
Электроосмос 277
Электроотрицательность 24, 212
Электорофорез 277
Электрофоретическая подвижность 278
— электрофоретическое торможение 278
Элементы
— *d*- 21, 379
— *f*- 21
— *p*- 20, 359
— *s*- 20, 346
— аналоги 21
— биогенные 346
Эмульгаторы 309
— гидрофильные 310
— гидрофобные 310
Эмульсия 308
Энергия
— активации 91
— внутренняя 63
— Гельмгольца 80
— Гиббса 76, 114, 218
— ионизации 23
— механическая 60
— поверхностная 219
— связи 26
— сродства к электрону 23
— тепловая 60
— электрическая 60
Энзим 94
Энтальпия 64
Энтеросорбция 238
Энтропия 73
Эффект
— солевой 184
— тепловой 65
— тепловой, стандартный 65
— Тиндала 266
— хелатный 48
Эффективный заряд 32
Эфферентная медицина 235

Явление неправильных рядов 295
Ядро мицеллы 271