

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра медичної біології та хімії

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи
Едуард БУРЯЧКІВСЬКИЙ

1 вересня 2024 р.

► МЕТОДИЧНА РОЗРОБКА

ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ З НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Факультет, курс Стоматологічний факультет, I-ий курс
Спеціальність «221» Стоматологія
Навчальна дисципліна Медична хімія

Затверджено:

Засіданням кафедри медичної біології та хімії
Одеського національного медичного університету

Протокол № 1 від "26" серпня 2024р.

Завідувач кафедри _____

Геннадій СТЕПАНОВ

Розробники:

Доцент кафедри, к.х.н., доц. Бурдіна Я.Ф.,
доцент кафедри, к.х.н. Грекова А.В.,
доцент кафедри, к.х.н., доц. Ширикалова А.О.,
асистент кафедри Грідіна І.Р.

ІНСТРУКТАЖ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ «МЕДИЧНА ХІМІЯ»

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

1. Кожен здобувач освіти повинен бути атестованим за знанням норм, правил та інструкцій безпеки і мати при собі посвідчення.
2. Кожен здобувач освіти зобов'язаний отримати у свого керівника інструктаж з обов'язковим записом у журналі інструктажу по ТБ. Зверніть особливу увагу на можливі небезпечні моменти в дорученій роботі, на способи їх усунення, захисні засоби, прилади, та правила і методи надання першої допомоги.
3. Не порушуйте самі і зупиняйте порушників правил безпеки і внутрішнього розпорядку.
4. Не чіпайте, не вмикайте без дозволу керівника чи ст. лаборанта рубильники та інші електричні прилади.
5. При роботі в лабораторії виконуйте тільки ту роботу, яка вам доручена.
6. Під час виконання роботи не ходіть безцільно по приміщенню, так як цим ви відволікаєте увагу своїх колег, не залишайте без нагляду свою роботу, що може визвати критичну небезпечну ситуацію.
7. Забороняється працювати в лабораторії одному.
8. Категорично забороняється виливати в раковини залишки кислот та лугів, органічних речовин, вогнетривких та отруйних рідин. Зливайте вказані речовини у відведені для них склянки.
9. Категорично забороняється в лабораторії палити.
10. Забороняється пробувати хімічні речовини на смак, втягувати ротом різні суміші в піпетки.
11. Обережно працювати із скляним посудом, приборами та предметами обладнання.
12. Забороняється знаходитися в лабораторії у верхньому одягу.

Практичне заняття № 1

Тема: Хімія біогенних елементів. Хімічні елементи в живих організмах.

Мета Сформувати уявлення про роль хімічних елементів у живих організмах; ознайомити з класифікацією біогенних елементів (макро-, мікро-, ультрамікроелементи); з'ясувати функції основних елементів у клітині та організмі людини.

Основні поняття: будова атома, біогенні елементи, s-, p-, d-елементи, класифікація біогенних елементів.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач освіти повинен знати:

- уявлення про сучасні погляди на будову атома, природу хімічного зв'язку; залежності біологічної активності речовин від будови їх молекул; хімію комплексних сполук та біокомплексів організму; ендемічні захворювання, мікроелементози;
- основи хімії біогенних елементів, їх роль в життєдіяльності організму; застосування сполук біогенних елементів в медичній практиці;
- встановлювати причинно-наслідкові зв'язки будови і властивостей хімічних сполук, їх ролі в біологічних процесах;
- узагальнювати набуті знання в курсі загальної хімії та застосовувати їх для характеристики хімічних реакцій за участю сполук біогенних елементів.

Здобувач освіти повинен вміти:

- прогнозувати перебіг реакцій різних типів, враховувати їх конкуруючий характер; інтерпретувати результати експерименту, робити необхідні розрахунки;
- оформляти протоколи навчально-дослідних лабораторних робіт.

3. Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

3.1. Класифікація біогенних елементів.

3.2. Біогенні s-елементи. Біологічна роль.

3.3. Біогенні p-елементи. Біологічна роль.

3.4. Біогенні d-елементи. Біологічна роль.

Зміст практичного заняття

Видатний вчений ХХ ст. В.І. Вернадський відмітив, що розвиток наукових знань швидко скорочує відстань між окремими науками, а учені все більше спеціалізуються не в науках, а в проблемах. Це дає можливість, з одного боку, заглибитися у вивчення явищ, а з іншого боку – якнайширше охопити їх з усіх точок зору.

Така спеціалізація створює найважливішу передумову для взаємодії і взаємопроникнення наук. Взаємний вплив природних наук – явище закономірне, характерне для усієї історії природознавства. Місця зіткнення між окремими науками були мостами, по яких йшло взаємопроникнення одних знань в інші.

Вивчення процесу взаємодії хімії і суміжних наук допомагає зрозуміти її в системі природних наук і роль в розвитку природознавства.

Е. Фішер (1849) писав, що ніяка інша наука природознавця не пов'язана з медициною таким міцним і глибоким зв'язком, як хімія.

Становлення основ наукової, експериментальної і теоретичної хімії в XVII столітті (нові уявлення про хімічні елементи, перші кількісні закони, використання методів : вагового аналізу, газової хімії; створення приладів, призначених для вивчення теплових ефектів хімічних реакцій і тому подібне) зумовило її подальший бурхливий розвиток і активну взаємодію хімії з біологією.

Відносно проблеми взаємодії хімії і біології, найбільший інтерес представляє органічна хімія.

Я. Берцеліус (1807) запропонував речовини, які відносяться до живої природи, називати органічними, а речовини, які відносяться до неживої природи, - неорганічними.

Перші спроби застосувати методи з фізики для вирішення екологічних проблем зроблені в XVIII ст., після того, як Е. Ейлер з'ясував рух крові в по судинах. Видатний фізіолог І. М. Сеченов вивчав проблему поглинання газів кров'ю і сольовими розчинами. Досліджуючи стан CO_2 в крові, І. М. Сеченов (1886) відкрив закон розчинення газів у водяних розчинах електролітів, які є основою сучасного навчання про дихальну функцію крові.

На початку ХХ ст. виникла імунохімія – наука, яка вивчає хімічні процеси імунних явищ. Тим часом увага учених-хіміків притягала проблема взаємодії антиген - антитіло і токсини - антитоксини. Її рішенням займалися видатні хіміки П. Ерліх і С. Ареніус. Більшість речовин тваринного організму осмотичні і капілярні явища грають істотну роль в життєвих процесах, тому біологи звернули особливу увагу на фізичну хімію, її закони і теорії.

Початок ХХ ст. ознаменувався виникненням нової фундаментальної концепції геохімічної ролі речовин в геологічних процесах, що лягла в основу біогеохімії - науки, яка вивчає хімічні процеси земної кори залежно від розвитку органічного світу. В.І. Вернадський довів, що жива речовина, живі організми в процесі життєдіяльності здійснювали і здійснюють великомасштабні перетворення земної кори. Наприклад, "біогенна міграція атомів" охоплює частину атмосфери, гідросфери і верхньої частини літосфери. Всього десять років тому на перехресті неорганічної і біологічної хімії народилася нова суміжна область – біонеорганічна хімія. Впродовж такого короткого часу неорганічна хімія перетворилася на самостійну науку, яка швидко розвивається. Об'єктами її досліджень є біокомплекси. До складу комплексів входять біометали – «метали життя» (Cu, K, Ca, Mn, Co, Mo та ін.), а як ліганди використовуються різні атоми, молекули

Біонеорганічна хімія розвивається в таких напрямках:

1. Дослідження біологічно активних речовин як переносників кисню і іонів (іонофори).
2. Дослідження антитоксинів і міграції токсичних металів в природі.
3. Вивчення структури і механізму дії металоферментів.
4. Дослідження і відтворення найважливіших біохімічних процесів (біохімічне моделювання біологічних структур).

ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ. КЛАСИФІКАЦІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Наукове обґрунтування навчання про хімічні елементи отримало в працях академіка В.І. Вернадського, який показав тісний взаємозв'язок між хімічним

складом земної кори, світового океану і живого організму. Він вважав, що живі організми і земна кора представляють єдину систему, причому живі організми беруть участь в геохімічних процесах розподілу хімічних елементів в земній корі.

Тісний зв'язок живого з неживим проявляється в першу чергу в спільності елементного складу. Речовини живої і неживої природи складаються з тих же хімічних елементів, між ними діють однакові сили хімічної взаємодії. Елементний склад живого організму повністю співпадає з елементами, знайденими в морській воді, а останні майже відповідають складу земної кори.

Досліджуючи переміщення (міграцію) елементів, В.І. Вернадський встановив, що міграція, розсіювання і концентрація елементів залежить від атомної маси хімічного елементу, розмірів атомних і іонних радіусів, а також від здатності елементів до утворення хімічних сполук.

Усі хімічні елементи, які беруть участь у біологічних процесах живих організмів, дістали назву біогенних елементів.

Подальший розвиток хімія біогенних елементів отримала в працях О.П. Виноградова, В.В.Ковальського, О.В. Венчікова, К.Б. Яцимірського, М.Диксона та Е.Уебба, О.І. Войнара, Е. Андервуда, Г.А. Бабенко та ін.

Кількісний вміст хімічних елементів в живій речовині (жива речовина - сукупність усіх живих організмів) оборотно пропорційно до їх порядкових номерів в періодичній системі елементів, тобто кількісний хімічний склад живої речовини є періодичною функцією порядкового номера елементу. Проте, ця закономірність порушується для елементів головних підгруп I, II і VII груп. Порушення відміченої закономірності через те, що вони входять в молекули біоорганічних сполук.

Кількісний вміст ковалентно пов'язаних атомів елементів зменшується із зростанням заряду атомів в групі (наприклад, N, P, As, Sb), а елементів, які знаходяться в організмі у вигляді іонів (s-елементи I і II груп, p-елементи VII групи), - збільшується (до оптимального іонного радіусу), а потім зменшується. Наприклад, при переході від берилія до кальцію вміст елементу в живому організмі росте, а потім знижується; при переході від флуора до хлору також збільшується, а потім знижується (табл. 1)

Таблиця 1. Залежність кількісного вмісту хімічних елементів від заряду ядра

Елемент	Вміст, масова частка, %	Елемент	Вміст, масова частка, %
${}^4\text{Be}$	$10^{-7}-10^{-4}$	${}^9\text{F}$	10^{-5}
${}^{12}\text{Mg}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	${}^{17}\text{Cl}$	$1 \cdot 10^{-1}$
${}^{20}\text{Ca}$	2,0	${}^{35}\text{Br}$	$10^{-4}-10^{-3}$
${}^{38}\text{Sr}$	$10^{-3}-10^{-2}$	${}^{53}\text{I}$	$10^{-5}-10^{-3}$
${}^{56}\text{Ba}$	$10^{-5}-10^{-4}$		

З усіх біогенних елементів одинадцять (O, H, N, S, Ca, Mg, K, Na, Cl, P, C) складають 99,5 % маси організму. Вміст усіх інших елементів представляє менш 0,5%.

Природний відбір елементів був обумовлений такими чинниками:

- здатністю до утворення міцних (енергоємних) зв'язків;
- здатністю утворювати ланцюги;
- лабільністю зв'язків;
- "лабільністю" атомів, наприклад: S, P, Fe / за Дж. Берналом/;
- утворенням легкокорозчинних у воді сполук, що сприяло їх концентрації в організмі;
- схильністю до утворення стійких координаційних сполук з біологічними молекулами.

У живому організмі біогенні елементи розподіляються також нерівномірно. Відомо, що купрум концентрується в печінки, цинк - в підшлунковій залозі; йод в щитовидній залозі; флуор – в зубній емалі, алюміній, арсен накопичуються у волоссі і нігтях; кадмій, ртуть, манган – у нирках; стронцій – в передміхуровій залозі; барій – в сітківці ока.

Розвиваючи ідеї В.І. Вернадського про ролі елементного складу ґрунту в еволюції організмів, О.П. Виноградов розробив навчання про біогеохімічні провінції – райони з підвищеним або зниженим вмістом у них якого-небудь елементу – і ендемічних захворюваннях, обумовлених пов'язаним з цим вмістом елементів в організмі людини.

В.В. Ковальський створив науку про геохімічну екологію – біохімічні і фізіологічні адаптації організму до хімічних елементів цього середовища. За Ковальським більшість організмів пристосовуються до незвичайного вмісту тих або інших елементів і розвиваються нормально. І тільки від 5 до 20 % організмів в цих умовах страждає ендемічними захворюваннями.

В цей час існує ряд різних класифікацій хімічних елементів, які знаходяться в організмі людини. За кількісним вмістом їх ділять на

- макроелементи (10% і більш) – це С, Н, О, Р, N, Na, К, Са, Mg, Cl;
- мікроелементи (10^{-3} - 10^{-120} %) – Mn, Zn, Cu, Co, Fe, I, Mo та ін.;
- ультрамікроелементи (менш 10^{-120} %) – Ва та ін.

Проте така класифікація не вказує на роль і значення в організмі того або іншого елемента. В.В.Ковальський по вивченості і значенню розділив хімічні елементи на три групи:

- елементи, які постійно присутні в живому організмі, беруть участь в обміні речовин і є незамінними;
- елементи, які постійно знаходяться в організмі, але їх біологічна роль мало вивчена;
- елементи, які постійно знаходяться в живих організмах, але їх біологічна роль не з'ясована.

О.І. Венчиков вважав, що хімічним елементам незалежно від їх кількісного вмісту варто дати назву біотичних елементів, якщо доведена їх фізіологічна активність. За О.І. Венчиковим, біотики – це хімічні елементи екзогенного походження, які входять у біохімічні структури і системи організму, які беруть участь у біохімічних і фізіологічних процесах і здатні підвищувати опірність організму на дію шкідливих агентів. З цього визначення потрібно, що до біотиків можуть бути віднесені як макро- так і мікроелементи, які входять до складу вітамінів, ферментів та ін. речовин, які обов'язково беруть участь в процесах обміну. Відповідно до цієї класифікації в окрему групу виділяють елементи, які грають в організмі роль пластичного матеріалу, а фізико-хімічні умови, що також створюють, для протікання фізіологічних процесів (рН середовища, осмотичний тиск і тому

подібне). До цієї групи, окрім С, N, O, H можна віднести макроелементи Na, Ca, K, Mg, Cl, P. До наступної групи відносяться елементи, які активують ферментативні процеси організму або входять в структуру ферментів (Zn), вітамінів (Co), гормонів (I).

До третьої групи відносяться такі названі ретикулоендотеліальні елементи (As, Hg, Sb та ін.), які сприяють ретикулоендотеліальній системі утворення речовин, які пригнічують життєдіяльність мікробів.

А.П. Віноградов запропонував принципово нову класифікацію, виходячи з якої біологічна роль елементів відноситься в залежність від електронної будови їх атомів, тобто залежить від положення в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Виходячи з електронної будови атомів, до біогенних елементів відносять елементи s, p, d-блоків.

Електронна структура атома обумовлює особливості поведінки його в хімічних реакціях, впливає на утворенні їм типи хімічних зв'язків у сполуках.

Біогенні елементи s-, p-, d-блоків і їх біологічна роль

Блок елементів	Елемент	Біологічна роль у живих організмах
s-блок	H (Гідроген)	У складі води та органічних сполук; бере участь у процесах окиснення та відновлення.
	Li (Літій)	Регулює нервову діяльність, впливає на психічний стан, підтримує електролітний баланс.
	Na (Натрій)	Основний позаклітинний катіон; підтримує осмотичний тиск, водно-сольовий баланс, проведення нервових імпульсів.
	Mg (Магній)	Активатор ферментів; входить до складу хлорофілу; бере участь у синтезі білків і АТФ.
	K (Калій)	Основний внутрішньоклітинний катіон; регулює серцеву діяльність, водно-сольовий баланс, нервово-м'язову провідність.
	Ca (Кальцій)	Утворює кісткову тканину, бере участь у скороченні м'язів, згортанні крові, діяльності ферментів.
	Ba (Барій)	У слідових кількостях бере участь у м'язовій діяльності; у великих дозах токсичний.

Блок елементів	Елемент	Біологічна роль у живих організмах
p-блок	Sr (Стронцій)	Може частково заміщати Ca у кістках; у високих концентраціях шкідливий.
	C (Карбон)	Основний структурний елемент органічних сполук (білки, жири, вуглеводи, нуклеїнові кислоти).
	N (Нітроген)	У складі амінокислот, білків, ферментів, нуклеїнових кислот; бере участь у циклі азоту.
	O (Оксиген)	У складі води та органічних сполук; необхідний для дихання.
	F (Флуор)	Забезпечує міцність зубної емалі; нестача призводить до карієсу.
	P (Фосфор)	У складі кісток, зубів, нуклеїнових кислот, АТФ; бере участь у енергетичних процесах.
	S (Сульфур)	У складі амінокислот (цистеїн, метіонін), білків і деяких вітамінів; бере участь у формуванні білкових структур.
	Cl (Хлор)	Регулює осмотичний тиск; входить до складу HCl у шлунковому соку.
	Si (Силіцій)	Сприяє утворенню сполучної тканини, кісток, нігтів, волосся.
	I (Йод)	Необхідний для синтезу гормонів щитоподібної залози (тироксину, трийодтироніну).
d-блок (перехідні метали)	Fe (Ферум)	У складі гемоглобіну, міоглобіну; забезпечує транспорт O ₂ ; бере участь у клітинному диханні.
	Cu (Купрум)	У складі ферментів; бере участь у процесах кровотворення, синтезі меланіну, диханні тканин.
	Zn (Цинк)	Компонент понад 200 ферментів; впливає на ріст, імунітет, загоєння ран.
	Mn (Манган)	Активатор ферментів; необхідний для росту кісток, кровотворення, синтезу ферментів.
	Co (Кобальт)	У складі вітаміну B ₁₂ ; стимулює кровотворення.
	Cr (Хром)	Регулює вуглеводний обмін, підвищує ефективність інсуліну.
	Ni (Нікель)	У невеликих кількостях потрібен для метаболізму, входить до складу деяких ферментів.
	Mo (Молибден)	У складі ферментів, що беруть участь у перетворенні азоту; важливий для рослин.

Блок елементів	Елемент	Біологічна роль у живих організмах
	V (Ванадій)	Може впливати на ріст кісткової тканини; бере участь у регуляції метаболізму.
	Se (Селен)	Антиоксидант; захищає клітини від ушкоджень, входить до складу ферментів, що містять сульфур.

2. Підбиття підсумків

Завдання для самоперевірки

1. Назвіть 6 основних елементів, що становлять 98 % маси живої речовини.
2. До якої групи належать Ca, K, Na, Mg?
3. Який елемент входить до складу гемоглобіну?
4. Який елемент потрібен для функціонування щитоподібної залози?
5. Поясніть, чому нестача фтору шкідлива для зубів.
6. Складіть таблицю «Біогенні елементи — функції в організмі людини».

Тести для закріплення матеріалу

1. До макроелементів належать:

- A. Fe, Zn, Cu
- B. C, H, O, N, P, S
- C. I, F, Co
- D. Au, Ag

2. Який елемент є основним складником білків?

- A. Кальцій
- B. Нітроген
- C. Магній
- D. Калій

3. Елемент, необхідний для нормальної роботи щитоподібної залози:

- A. Флуор
- B. Йод
- C. Купрум
- D. Цинк

4. Елемент, що входить до складу гемоглобіну:

- A. Ферум
- B. Калій
- C. Сульфур
- D. Фосфор

5. Мікроелементи в організмі містяться:

- A. У великій кількості

- В. У слідових кількостях
- С. Лише в кістках
- Д. Лише в крові

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.
6. Хімія біогенних елементів. Біологічна роль і застосування біогенних s-, p-елементів : навч.-метод. посіб. / Я.Ф. Бурдіна, А.В. Грекова, А. О. Ширікалова, Г.Ф.Степанов – Одеса : Астропринт, 2021. – 52 с.

<https://repo.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/13344>

Електронні інформаційні ресурси:

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 2

Тема: Типові властивості, біологічна роль та застосування в медицині біогенних s-елементів. Якісні реакції визначення s-елементів.

Мета: Вивчити біологічні властивості даних елементів та їх сполук. Розглянути основні аналітичні методи визначення біогенних елементів. Оволодіти правилами користування хімічним посудом та аналітичними реактивами для проведення якісного аналізу. Навчитися визначати катіони біогенних металів, правильно давати оцінку отриманим аналітичним результатам.

Основні поняття: s-елементи, розчинність, добуток розчинності, аналітичні реакції.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

4. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
5. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

1. Положення s-елементів в періодичній системі елементів.
 2. Електронну будову s-елементів та характерні для них ступені окиснення.
 3. Характеризувати хімічні та фізичні властивості s-елементів.
 4. Властивості сполук s-елементів і зміну властивостей їх сполук в групах.
 5. Які з s-елементів є біогенними.
6. Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою
 1. Загальна характеристика біогенних s-елементів
 2. Форми сполук біогенних s-елементів.
 3. Розчинність. Добуток розчинності.
 4. Аналітичні реакції відкриття s-елементів (K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+})

Зміст практичного заняття

Загальна характеристика біогенних s-елементів

Біогенні s-елементи — це хімічні елементи головних підгруп I та II груп Періодичної системи (ns^1 і ns^2), електрони яких знаходяться на зовнішньому s-підрівні. Вони відіграють надзвичайно важливу роль у хімічному складі й функціонуванні живих організмів, зокрема в підтриманні гомеостазу, енергетичних

процесах і структурній організації тканин. До них належать водень (H), натрій (Na), калій (K), магній (Mg), кальцій (Ca), а також у меншій мірі барій (Ba).

Загальні властивості s-елементів

- Це активні метали (Na, K, Mg, Ca) або неметал (H).
- У реакціях зазвичай віддають свої s-електрони, утворюючи позитивно заряджені іони (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).
- Добре розчиняються у воді у вигляді солей, легко беруть участь у обмінних реакціях в організмі.
- Багато з них — електроліти, що визначають провідність біологічних рідин і беруть участь у регуляції осмотичного тиску, кислотно-лужного стану та передачі нервових імпульсів.

Біологічна роль основних s-елементів

Елемент	Форма в організмі	Основні функції
H (Водень)	у складі води, органічних сполук	Забезпечує кислотно-лужну рівновагу, бере участь у реакціях окиснення-відновлення, переносі електронів і протонів.
Na (Натрій)	Na^+ (позаклітинна рідина)	Регулює осмотичний тиск, водно-сольовий баланс, бере участь у передачі нервових імпульсів і скороченні м'язів.
K (Калій)	K^+ (внутрішньоклітинна рідина)	Підтримує мембранний потенціал, активує ферменти, бере участь у серцевій діяльності та нервовій провідності.
Mg (Магній)	Mg^{2+} , MgATФ	Активує понад 300 ферментів, бере участь у енергетичному обміні (АТФ), синтезі білків і нуклеїнових кислот.
Ca (Кальцій)	Ca^{2+} , у складі апатитів	Основний компонент кісток і зубів, регулює скорочення м'язів, згортання крові, секрецію гормонів.
Ba (Барій)	у вигляді солей ($BaSO_4$)	Біологічно інертний, використовується в медицині для рентгенологічних досліджень ШКТ.

Біохімічне значення

- s-елементи утворюють основу електролітного балансу організму.
- Іони Na^+ і K^+ беруть участь у роботі натрій-калієвого насоса, що підтримує потенціал спокою клітин.
- Mg^{2+} стабілізує молекули ДНК і РНК, а Ca^{2+} виступає як вторинний месенджер у передачі сигналів між клітинами.

- Кальцій і магній забезпечують мінералізацію твердих тканин — емалі, дентину, кісток.

Медико-біологічне значення

Порушення концентрації s-елементів у крові або тканинах призводить до серйозних патологічних станів:

- дефіцит Ca^{2+} — остеопороз, карієс, порушення згортання крові;
- нестача Mg^{2+} — судоми, аритмії, м'язова слабкість;
- порушення співвідношення Na^+/K^+ — підвищення тиску, порушення серцевого ритму.

Біогенні s-елементи — це основні неорганічні регулятори обміну речовин, які забезпечують структурну цілісність організму, стабільність внутрішнього середовища та перебіг життєво важливих біохімічних процесів. Їхній баланс є необхідною умовою гомеостазу, нормальної функції клітин і здоров'я загалом.

Форми сполук біогенних s-елементів

Біогенні s-елементи (H, Na, K, Mg, Ca, Ba) входять до складу живих організмів не у вигляді вільних елементів, а у вигляді різноманітних хімічних сполук. Ці сполуки можуть бути як органічними, так і неорганічними, перебуваючи в розчиненому, зв'язаному або кристалічному стані. Саме форми існування визначають їхню біологічну доступність, функціональну активність та участь у біохімічних процесах.

1. Гідроген (H)

- Форми сполук:
 - у складі води (H_2O) — головного розчинника в біосистемах;
 - у складі органічних сполук (вуглеводів, білків, жирів, кислот, спиртів);
 - у вигляді іонів H^+ — бере участь у підтриманні кислотно-лужної рівноваги.
- Біологічне значення: регулює рН внутрішнього середовища, бере участь у редокс-реакціях, процесах дихання, фотосинтезу (у рослин).

2. Натрій (Na)

- Форми сполук:
 - Na^+ — основна форма у плазмі крові та позаклітинній рідині;
 - солі: NaCl , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 ;
 - в органічних комплексах — як активатор ферментів.
- Біологічне значення: підтримує осмотичний тиск, водно-сольовий баланс, бере участь у передачі нервових імпульсів.

3. Калій (K)

- **Форми сполук:**
 - K^+ — переважає у цитоплазмі клітин;
 - солі: KCl , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , K_2CO_3 ;
 - входить до складу ферментних систем.
- **Біологічне значення:** забезпечує мембранний потенціал, активує ферменти білкового синтезу, бере участь у скороченні м'язів і роботі серця.

4. Магній (Mg)

- **Форми сполук:**
 - Mg^{2+} — у цитоплазмі клітин та тканинних рідинах;
 - солі: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $MgCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$;
 - у складі комплексів із АТФ (Mg-АТФ), ферментів, хлорофілу (у рослин).
- **Біологічне значення:** активує понад 300 ферментів, бере участь у енергетичному обміні, синтезі білків і нуклеїнових кислот, регулює нервову збудливість.

5. Кальцій (Ca)

- **Форми сполук:**
 - Ca^{2+} — у плазмі крові, міжклітинній рідині, м'язових клітинах;
 - нерозчинні солі: $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, CaF_2 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — у складі кісток, дентину, емалі;
 - у комплексах із білками (наприклад, кальмодулін).
- **Біологічне значення:** формує тверді тканини, регулює скорочення м'язів, згортання крові, секрецію гормонів, забезпечує міжклітинну сигналізацію.

6. Барій (Ba)

- **Форми сполук:**
 - у живих організмах відсутній у значних кількостях;
 - у медицині застосовується $BaSO_4$ — нерозчинна, нетоксична сполука для рентгенографії шлунково-кишкового тракту.

Елемент	Основна форма в організмі	Тип сполук	Біологічна роль
H	H_2O , H^+ , органічні сполуки	Окисно-відновні, кислотно-лужні	Енергетичні процеси, підтримка рН
Na	Na^+ , $NaCl$, $NaHCO_3$	Електроліти, солі	Осмотичний баланс, нервова провідність

Елемент	Основна форма в організмі	Тип сполук	Біологічна роль
К	K^+ , KCl , K_2HPO_4	Електроліти	Мембранний потенціал, робота серця
Mg	Mg^{2+} , $MgATФ$, $Mg_3(PO_4)_2$	Солі, комплекси	Енергетичний обмін, ферментна активність
Ca	Ca^{2+} , $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Солі, комплекси	Формування кісток, згортання крові
Ba	$BaSO_4$	Нерозчинна сіль	Діагностичний засіб у медицині

Біогенні s-елементи перебувають у живих організмах переважно у формі іонів, солей і комплексних сполук, що забезпечують стабільність внутрішнього середовища, структурну міцність тканин та регуляцію біохімічних процесів. Їхні сполуки є основою фізіологічної та біохімічної рівноваги організму.

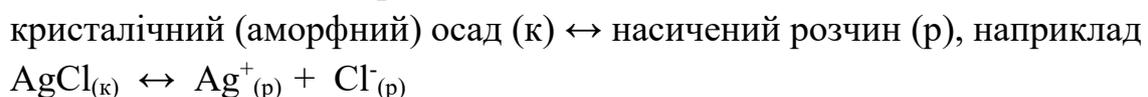
Розчинність. Добуток розчинності

Розчинність - здатність речовини утворювати з іншими речовинами однорідні системи - розчини, в яких речовина знаходиться у вигляді окремих атомів, іонів, молекул або частинок. Розчинність виражається концентрацією розчиненої речовини в його насиченому розчині або у відсотках, або в вагових або об'ємних одиницях, віднесених до 100 г або 100 см³ (мл) розчинника. Розчинність газів у рідині залежить від температури і тиску. Розчинність рідких і твердих речовин - практично тільки від температури. Чисельно розчинність може бути виражена за допомогою коефіцієнта розчинності (k_s). Коефіцієнт розчинності - це маса розчиненої речовини, яка при даній температурі може розчинитися в певному об'ємі розчинника з утворенням насиченого розчину. За здатністю до розчинення всі речовини підрозділяються на:

- 1) Розчинні ($k_s > 1$ г/100 г розчинника);
- 2) Малорозчинні ($1 > k_s > 0,1$ г/100 г розчинника);
- 3) Важкорозчинні або практично нерозчинні ($k_s < 0,1$ г/100 г розчинника).

Розчинність залежить від: речовини, яку розчиняють, розчинника, температури, тиску, наявності в розчиннику інших речовин.

Важкорозчинний електроліт може перебувати в динамічній гетерогенній рівновазі з його насиченим розчином:



У такому розчині концентрація іонів дуже мала і внаслідок цього взаємодія їх один з одним практично відсутня.

Константа рівноваги для гетерогенної системи:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl_k]}$$

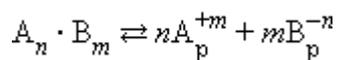
концентрацію твердої фази $AgCl_k$ можна вважати постійною, тоді

$$K \cdot [AgCl_k] = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = \Pi P_{AgCl} = const.$$

або

$$C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = \Pi P_{AgCl} = const.$$

В загальному вигляді для рівняння



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

У насиченому розчині важкорозчинного сильного електроліту добуток концентрації його іонів в ступенях стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величиною постійною, яку називають добутком розчинності (ДР).

Добуток розчинності характеризує розчинність важкорозчинного електроліту при даній температурі. З двох однотипних солей, наприклад, $CaSO_4$ з ДР = $2,5 \cdot 10^{-5}$ і $BaSO_4$ з ДР = $1,1 \cdot 10^{-10}$, більшу розчинність має та сіль, у якої ДР більше.

Концентрація кожного іона в насиченому розчині електроліту може бути змінена, але при цьому змінюється і концентрація іншого іона так, що добуток концентрацій зберігає колишню величину. Тому, якщо в насичений розчин електроліту ввести деяку кількість одного з іонів, що входять до складу електроліту, то концентрація іншого іона повинна зменшитися і частина розчиненого електроліту випаде в осад, тобто розчинність електроліту знижується від введення в розчин однойменних іонів.

У загальному вигляді розчинність L важкорозчинного електроліту A_nB_m визначається співвідношенням

$$L_{A_nB_m} = \sqrt[n+m]{\frac{\Pi P}{n^n \cdot m^m}}$$

ДК - добуток концентрацій іонів в ступенях, відповідних стехіометричних коефіцієнтів для системи в нерівноважному стані.

Знаючи ДК і порівнявши його з ДР, можна встановити, розчиниться або випаде осад при даній температурі:

1. Якщо ДК = ДР - система знаходиться в стані рівноваги (розчин насичений).
2. Якщо ДК < ДР - самодовільне протікання процесу розчинення осаду.

3. Якщо $DK > DP$ - можливий тільки процес утворення осаду.

Якісні реакції виявлення s-елементів

Методика виконання лабораторної роботи

I. ВИЯВЛЕННЯ ДЕЯКИХ s-ЕЛЕМЕНТІВ ПО ЗАБАРВЛЕННЮ ПОЛУМ'Я

Летючі солі s-елементів забарвлюють полум'я газового пальника в наступні кольори: літій - карміново-червоний; натрію - жовтий; калію - фіолетовий; кальцію - цегляно-червоний; стронцію - карміново-червоний; барію - жовто-зелений.

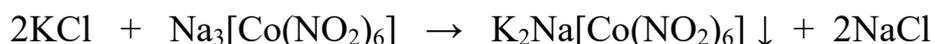
Виконання реакції: летючі солі s-елементів вносять на тонкому платиновому або ніхромовому дроті спочатку в основу полум'я, а потім в його верхню частину. Спостерігають відповідне забарвлення.

II. РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ S-ЕЛЕМЕНТІВ У РОЗЧИНАХ:

1) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ ІОНА K^+ З НАТРІЙ ГЕКСАНІТРОКОБАЛЬТАТОМ

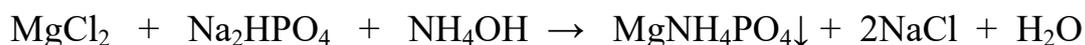
(III):

До 2 крапель розчину калій хлориду додають 2 краплі розчину натрій гексанітрокобальтату (III). Спостерігають випадання жовтого кристалічного осаду:



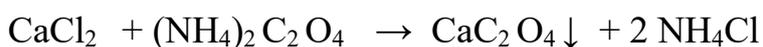
2) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ ІОНА Mg^{2+} З НАТРІЙ ГІДРОГЕНФОСФАТОМ:

У пробірку поміщають 2 краплі розчину магній хлориду, 2 краплі розчину амоніаку і розчину амоній хлориду до повного розчинення осаду $Mg(OH)_2$. До отриманого розчину додають 2 краплі розчину натрій гідрогенфосфату. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



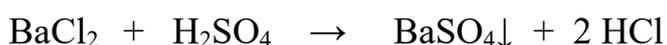
3) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ ІОНА Ca^{2+} З АМОНІЙ ОКСАЛАТОМ:

У пробірку поміщають 2 краплі розчину кальцій хлориду і 2 краплі розчину амоній оксалату. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



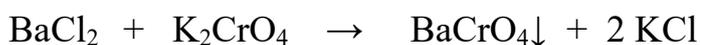
4) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ ІОНА Ba^{2+} З РОЗБАВЛЕНОЮ СУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ:

До 2 крапель розчину барій хлориду додають 2 краплі розведеного розчину сульфатної кислоти. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



5) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ ІОНА Ba^{2+} З КАЛІЙ ХРОМАТОМ:

До 2 крапель розчину барій хлориду додають 2 краплі розчину калій хромату. Спостерігають утворення жовтого осаду:



Після виконання лабораторної роботи необхідно:

- оформити протокол; - записати рівняння реакцій в молекулярній, повній та скороченій іонно-молекулярних формах.

Матеріали контролю для заключного етапу заняття.

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Які елементи належать до біогенних s-елементів?
2. У яких формах сполук перебувають s-елементи в організмі людини?
3. Які функції виконують іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} та Ca^{2+} у підтриманні гомеостазу?
4. Чим зумовлена різниця у вмісті Na^+ і K^+ у клітині та міжклітинній рідині?
5. Яке біологічне значення мають сполуки кальцію у твердих тканинах зубів і кістках?
6. Що таке **добуток розчинності** і як він характеризує розчинність малорозчинних сполук?
7. Як впливають спільні іони на розчинність малорозчинних солей?
8. Які реакції використовуються для аналітичного виявлення іонів Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ?
9. Яке значення мають фосфати кальцію та магнію у стоматології?
10. Як можна експериментально довести наявність кальцію в біологічному зразку?

Практичні завдання

Завдання 1.

Розрахуйте розчинність CaF_2 , якщо добуток розчинності $K_{sp} = 3,9 \times 10^{-11}$.

(Нагадування: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$; $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$).

Завдання 2.

Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна виявити:

- іони Ca^{2+} (з реактивом Сульфату або Оксалату амонію),
- іони Ba^{2+} (з розчином сульфату),
- іони Mg^{2+} (з NaOH або з фосфатом),
- іони K^+ (з хлоридом платини (IV) або виннокислим натрієм).

Завдання 3.

Обчисліть, у скільки разів зменшиться розчинність CaCO_3 , якщо у розчині вже є $0,01$ моль/л іонів Ca^{2+} .

$$K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3,2 \times 10^{-9}.$$

Завдання 4.

Поясніть хімічні процеси, що відбуваються при **демінералізації** емалі зуба під дією кислот. Які іони s-елементів беруть у цьому участь?

Завдання 5.

Складіть таблицю, у якій порівняйте біологічну роль та аналітичні реакції для Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Тести для закріплення матеріалу

1. До біогенних s-елементів належать:

- Fe , Cu , Zn
- Na , K , Mg , Ca
- C , N , O , P
- F , Cl , I

2. Основна форма існування Na у плазмі крові:

- Na_2CO_3
- NaCl
- Na^+ (у водному розчині)
- NaHCO_3

3. Добуток розчинності характеризує:

- швидкість розчинення солі

- B. електропровідність розчину
- C. ступінь іонізації
- D. рівноважну концентрацію іонів у насиченому розчині

4. При додаванні HCl до насиченого розчину CaCO₃ розчинність:

- A. збільшується
- B. зменшується
- C. не змінюється

5. Який реактив використовують для якісного визначення іонів Ba²⁺?

- A. NaOH
- B. (NH₄)₂SO₄
- C. K₂CrO₄
- D. Na₂HPO₄

6. Іони Mg²⁺ можна виявити за допомогою:

- A. реакції з оксалатом амонію
- B. реакції з натрій-фосфатом
- C. реакції з калій-хлоридом

7. Основна роль іонів Ca²⁺ у біологічних системах —

- A. активація ферментів гліколізу
- B. формування кісток і зубів, згортання крові
- C. транспорт електронів у мітохондріях

8. Який катіон переважає у внутрішньоклітинній рідині?

- A. Na⁺
- B. K⁺
- C. Ca²⁺
- D. Mg²⁺

9. Яка сіль кальцію малорозчинна у воді?

- A. CaCl₂
- B. Ca(NO₃)₂
- C. CaCO₃
- D. CaBr₂

10. При додаванні спільного іона (наприклад, Ca²⁺ до CaSO₄) розчинність солі:

- A. збільшується

В. зменшується

Творчі питання (для поглибленого обговорення)

1. Як біогенні s-елементи впливають на формування емалі та дентину?
2. Чому фториди кальцію більш стійкі до дії кислот, ніж гідроксиапатити?
3. Як можна використати поняття добутку розчинності у стоматологічній практиці?
4. Яке значення має рівновага між Ca^{2+} і PO_4^{3-} у підтриманні мінерального складу зубів?
5. Як порушення іонного балансу (Na^+/K^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$) відбивається на роботі серцевого м'яза?

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
5. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.
6. Хімія біогенних елементів. Біологічна роль і застосування біогенних s-, p-елементів : навч.-метод. посіб. / Я.Ф. Бурдіна, А.В. Грекова, А. О. Ширікалова, Г.Ф. Степанов – Одеса : Астропринт, 2021. – 52 с.

<https://repo.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/13344>

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 3

Тема: Хімічні властивості та біологічна роль біогенних р-елементів. Якісні реакції визначення р-елементів.

Мета Ознайомити здобувачів освіти з особливостями будови та хімічних властивостей біогенних р-елементів (С, N, O, P, S, Si, Cl). Розкрити їх біологічну роль та участь у процесах життєдіяльності організму людини. Розглянути якісні реакції для виявлення основних р-елементів та їх сполук у біологічних системах.

Основні поняття: р-елементи, органогени, окисно-відновні властивості р-елементів, гідроліз солей.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

1. Основні відомості про періодичну систему елементів.
2. Поняття електронної конфігурації та розташування р-елементів у таблиці.
3. Закономірності зміни властивостей елементів у періодах і групах.
4. Основні типи хімічного зв'язку (ковалентний, іонний, водневий).
5. Поняття окисно-відновних реакцій та ступенів окиснення.
6. Загальні властивості простих речовин і оксидів неметалів.
7. Основні принципи якісного хімічного аналізу (осадження, зміна кольору, газоутворення).
8. Визначати належність елементів до s-, p-, d-блоків за їх електронною конфігурацією.
9. Складати формули оксидів, кислот, основ і солей на основі ступенів окиснення.
10. Складати та урівнювати хімічні рівняння реакцій.

11. Визначати типи хімічних реакцій (обміну, сполучення, розкладу, окисно-відновні).
12. Аналізувати хімічні властивості речовин на основі положення елементів у періодичній системі.
13. Дотримуватися правил техніки безпеки при роботі з лабораторними реактивами.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Хімічні властивості основних біогенних р-елементів (C, N, O, P, S, Si, Cl).
2. Біологічна роль р-елементів в організмі людини (участь у складі білків, нуклеїнових кислот, тканин).
3. Основні сполуки р-елементів: оксиди, кислоти, солі — приклади та їх значення.
4. Гідроліз солей: визначення, причини, вплив на реакцію середовища. Приклади гідролізу солей слабких кислот і основ (Na_2CO_3 , NH_4Cl , CH_3COONa тощо).
5. Якісні реакції на іони р-елементів (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^-). Спостереження гідролізу солей із використанням індикаторів.

Зміст практичного заняття

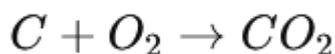
1. Хімічні властивості основних біогенних р-елементів (C, N, O, P, S, Si, Cl)

Біогенні р-елементи — це хімічні елементи головних підгруп IV–VII груп періодичної системи (C, N, O, P, S, Si, Cl), які входять до складу більшості органічних і неорганічних сполук живих організмів. Їхня хімічна поведінка визначається валентністю, електронною конфігурацією, здатністю до утворення різних типів хімічних зв'язків (ковалентних, донорно-акцепторних, водневих).

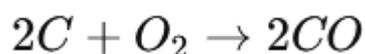
1.1. Карбон (C). Положення в періодичній системі: IVA група, 2 період.

Хімічні властивості:

- Проявляє ступені окиснення від -4 до $+4$.
- Утворює велику кількість сполук завдяки здатності до катенації — зв'язування атомів між собою.
- Вступає у реакції горіння:



- При нестачі кисню утворюється чадний газ:



- Є відновником при нагріванні (взаємодія з оксидами металів):

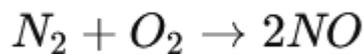


Біологічна роль: основа всіх органічних сполук — білків, жирів, вуглеводів, нуклеїнових кислот.

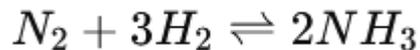
1.2. Нітроген (N). Положення: VA група, 2 період.

Хімічні властивості:

- Має ступені окиснення від -3 до $+5$.
- Виявляє амфотерність — може бути як відновником, так і окисником.
- При високій температурі реагує з киснем:



- Вступає в реакції з воднем:



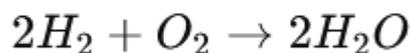
- Утворює оксиди (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₅) — важливі компоненти біохімічних процесів.

Біологічна роль: входить до складу амінокислот, білків, нуклеїнових кислот, АТФ.

1.3. Оксиген (O). Положення: VIA група, 2 період.

Хімічні властивості:

- Проявляє ступені окиснення -2 , -1 (у пероксидах), $+1$, $+2$ (у сполуках з флуором). Є сильним окисником:



- Реагує з більшістю елементів, утворюючи оксиди.
- У воді може утворювати перекис водню (H₂O₂).

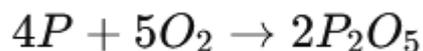
Біологічна роль: забезпечує клітинне дихання, окисні процеси, підтримує енергетичний обмін.

1.4. Фосфор (P). Положення: VA група, 3 період.

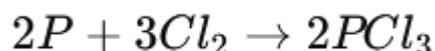
Хімічні властивості:

- Ступені окиснення від -3 до $+5$.

- Реагує з киснем:



- Виявляє відновні властивості:



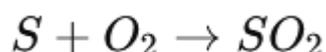
- Утворює оксиди, кислоти (H_3PO_4 , H_3PO_3), солі (фосфати).

Біологічна роль: входить до складу АТФ, нуклеїнових кислот, фосфоліпідів, кісткової тканини.

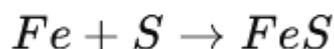
1.5. Сульфур (S). Положення: VIA група, 3 період.

Хімічні властивості:

- Ступені окиснення від -2 до $+6$.
- При нагріванні з киснем:



- Реагує з металами:



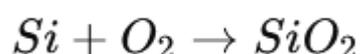
- Утворює кислоти (H_2SO_3 , H_2SO_4) і солі (сульфіди, сульфати).

Біологічна роль: компонент амінокислот (цистеїн, метіонін), коферментів, бере участь у диханні клітин.

1.6. Силіцій (Si). Положення: IVA група, 3 період.

Хімічні властивості:

- Ступені окиснення $+4$, -4 .
- При нагріванні реагує з киснем:



- Реагує з лугами:



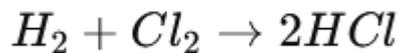
- У кислому середовищі майже неактивний.

Біологічна роль: бере участь у формуванні сполучної тканини, кісток, емалі, дентину, судинних стінок.

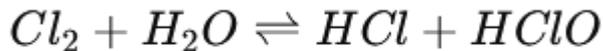
1.7. Хлор (Cl). Положення: VIIA група, 3 період.

Хімічні властивості:

- Сильний **окисник**, ступені окиснення від -1 до $+7$.
- Реагує з воднем:



- У воді утворює суміш HCl і $HClO$:



- Утворює численні солі (хлориди, гіпохлорити).

Біологічна роль: бере участь у підтриманні кислотно-лужної рівноваги, входить до складу HCl шлункового соку, регулює осмотичний тиск.

p-Елементи відіграють ключову роль у життєдіяльності: формують основу органічних сполук;

- беруть участь у диханні, енергетичному обміні, передачі нервових імпульсів;
- підтримують структурну цілісність тканин;
- забезпечують гомеостаз організму.

Основні сполуки p-елементів: оксиди, кислоти, солі — приклади та їх значення

Біогенні p-елементи (C, N, O, P, S, Si, Cl) утворюють широкий спектр сполук — оксиди, кислоти, солі, які мають надзвичайно важливе фізіологічне, біохімічне та екологічне значення. Саме ці сполуки беруть участь у підтриманні гомеостазу, регулюванні кислотно-лужного балансу, енергетичному обміні та структурному формуванні клітин і тканин.

1. Оксиди p-елементів

Елемент	Оксиди	Характеристика і біологічне значення
C	CO, CO ₂	CO ₂ — кінцевий продукт клітинного дихання, бере участь у підтриманні кислотно-лужного балансу (карбонатна буферна система). CO — токсичний газ, блокує гемоглобін, утворюючи карбоксигемоглобін.
N	N ₂ O, NO, NO ₂ , N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅	NO — сигнальна молекула, регулює тонус судин, передачу нервових імпульсів; NO ₂ , N ₂ O ₅ — окисники, у надлишку токсичні.
O	—	Оксид сам є формою елемента — кисень; підтримує процеси дихання та окиснення в організмі.
P	P ₂ O ₃ , P ₂ O ₅	Утворюють фосфорні кислоти; беруть участь у формуванні енергетичних сполук (АТФ).
S	SO ₂ , SO ₃	Входять до складу сірчаних кислот; надлишок SO ₂ у середовищі викликає токсичну дію.
Si	SiO ₂	Основний компонент кісткової та зубної тканини; надає міцності емалі, бере участь у структурі сполучної тканини.

Елемент	Оксиди	Характеристика і біологічне значення
Cl	Cl ₂ O, ClO ₂ , Cl ₂ O ₇	Утворюють хлорнуватисту й хлорну кислоти; використовуються в дезінфекції (ClO ₂).

2. Кислоти р-елементів

Елемент	Типові кислоти	Біохімічне та фізіологічне значення
C	H ₂ CO ₃ (вуглекисла)	Частина карбонатного буферу крові; підтримує сталий рН (≈7,4).
N	HNO ₂ , HNO ₃	У біосистемах у чистому вигляді не зустрічаються, але нітрати і нітрити беруть участь у метаболізмі азоту; у надлишку — токсичні.
P	H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₃	Основні сполуки енергетичного обміну; утворюють АТФ, нуклеїнові кислоти, фосфоліпіди.
S	H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄	Утворюють сульфіти й сульфати — важливі для окисно-відновних реакцій; у тканинах сірка входить до складу сульфгідрильних груп білків.
Si	H ₂ SiO ₃ (ортокремнієва)	Забезпечує міцність сполучної тканини, кісток, зубів; бере участь у синтезі колагену.
Cl	HCl	Основний компонент шлункового соку, активує ферменти (пепсиноген → пепсин), забезпечує антимикробну дію.

3. Солі р-елементів

Елемент	Типові солі	Біологічне значення
C	NaHCO ₃ , CaCO ₃	Гідрокарбонати регулюють кислотно-лужну рівновагу; карбонати кальцію формують емаль і кістки.
N	NH ₄ NO ₃ , NaNO ₂	Нітрати — джерело азоту для рослин; у надлишку викликають метгемоглобінемію.
P	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Na ₂ HPO ₄	Фосфати кальцію — основа твердих тканин (кісток, зубів); фосфати натрію — елементи буферних систем крові.
S	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	Регулюють водно-сольовий обмін, беруть участь у детоксикації, активують ферменти.
Si	Na ₂ SiO ₃ , K ₂ SiO ₃	Зміцнюють тканини, проявляють протизапальні властивості (у косметології та стоматології).
Cl	NaCl, KCl, CaCl ₂	Підтримують осмотичний тиск, об'єм рідини, беруть участь у передачі нервових імпульсів.

**Гідроліз солей: визначення, причини, вплив на реакцію середовища.
Приклади гідролізу солей слабких кислот і основ**

Гідроліз солей — це хімічна реакція між іонами солі та молекулами води, у результаті якої відбувається часткове або повне розщеплення солі, утворення слабкої кислоти або основи і зміна реакції середовища (рН).

Іншими словами, гідроліз — це зворотний процес нейтралізації. Якщо нейтралізація — це взаємодія кислоти й основи з утворенням солі й води, то гідроліз — це взаємодія солі з водою з утворенням кислоти й (або) основи.

Причини гідролізу:

1. Нерівна сила кислот і основ, з яких утворилася сіль. Якщо одна з них є слабкою, то її сполука частково розкладається водою.
2. Тенденція системи до рівноваги: Утворення слабких електролітів (слабкої кислоти або основи) зменшує концентрацію іонів і зрушує рівновагу в бік гідролізу.
3. Полярність молекули води — вона може виступати як слабка кислота або слабка основа (амфотерність води).

Класифікація солей за характером гідролізу

Тип солі	Приклади	Характер гідролізу	Реакція середовища
Сіль сильної кислоти і сильної основи	NaCl, KNO ₃	Не гідролізує	Нейтральне (рН ≈ 7)
Сіль сильної основи і слабкої кислоти	Na ₂ CO ₃ , CH ₃ COONa	За аніоном слабкої кислоти	Лужне (рН > 7)
Сіль слабкої основи і сильної кислоти	NH ₄ Cl, FeCl ₃	За катіоном слабкої основи	Кисле (рН < 7)
Сіль слабкої кислоти і слабкої основи	NH ₄ CH ₃ COO	За катіоном і аніоном	Залежить від сили кислоти та основи

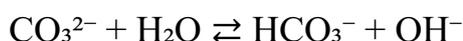
Приклади гідролізу солей

1. Гідроліз солі сильної основи і слабкої кислоти: Na₂CO₃

Дисоціація:



Гідроліз аніону слабкої кислоти (H₂CO₃):



Реакція середовища: лужна, оскільки утворюються гідроксид-іони (OH⁻).

2. Гідроліз солі слабкої основи і сильної кислоти: NH₄Cl

Дисоціація:



Гідроліз катіону слабкої основи (NH₄OH): $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

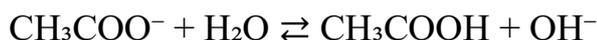
Реакція середовища: кисла (утворюються іони H₃O⁺).

3. Гідроліз солі слабкої кислоти і сильної основи: CH₃COONa

Дисоціація:



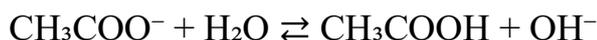
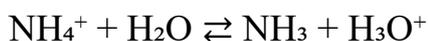
Гідроліз аніону слабкої кислоти (CH₃COOH):



Реакція середовища: лужна (pH > 7).

4. Гідроліз солі слабкої кислоти і слабкої основи: NH₄CH₃COO

Гідроліз катіону і аніону:



Реакція середовища: залежить від сили кислоти (CH₃COOH) і основи (NH₄OH). Якщо їхня сила приблизно однакова — розчин **нейтральний**.

Вплив гідролізу на реакцію середовища

- Кисле середовище — при гідролізі солей слабких основ (NH₄⁺, Fe³⁺, Al³⁺).
- Лужне середовище — при гідролізі солей слабких кислот (CO₃²⁻, CH₃COO⁻).
- Нейтральне середовище — якщо гідроліз не відбувається (NaCl).

Значення гідролізу в біологічних системах

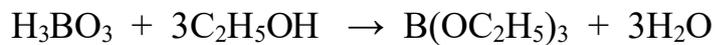
- Підтримання кислотно-лужного балансу у крові (буферні системи).
- Регулювання ферментативної активності (оптимальний pH середовища).
- Вплив на швидкість метаболічних реакцій у клітині.
- У стоматології — вплив солей на pH ротової рідини та процеси демінералізації/ремінералізації емалі.

Якісні реакції виявлення р-елементів

Методика виконання лабораторної роботи

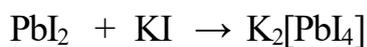
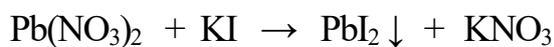
1) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ БОРА (іон B₄O₇²⁻):

У порцелянову чашку поміщають буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 5 крапель концентрованої сульфатної кислоти, 15 крапель етанолу, суміш перемішують скляною паличкою і підпалюють. У присутності борат-іонів полум'я забарвлюється в зелений колір:



2) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ ПЛЮМБУМУ (іон Pb^{2+}):

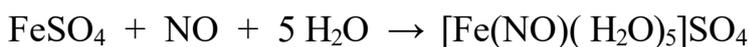
До декількох крапель розчину плюмбуму нітрату додають по краплях розчин калію йодиду, утворюється жовтий осад, який розчинний у надлишку реактиву:



3) РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ НІТРОГЕНУ:

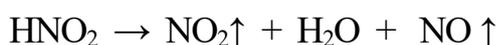
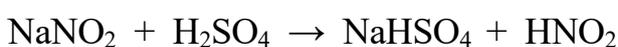
а) іон NO_3^- :

До декількох крапель розчину солі феруму (II) додають кілька крапель розчину калію нітрату і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. З'являється буре забарвлення:



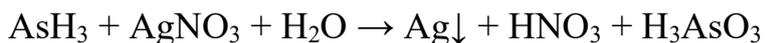
б) іон NO_2^- :

До двох крапель розчину натрій нітрату NaNO_2 додають 2 краплі розведеної сульфатної кислоти. Виділяється бурий газ:



4) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ АРСЕНУ (іон AsO_3^{3-}) (Реакція Маршу-Гутцайта):

У пробірку поміщають гранулу цинку, додають кілька крапель концентрованої соляної кислоти і розчин кисневмісних сполук арсену. Отвір пробірки закривають фільтрувальним папером, змоченим розчином аргентуму нітрату. Спостерігають появу на фільтрувальному папері темної плями:



5) РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ СУЛЬФУРУ:

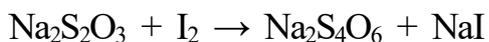
а) сульфїт аніон SO_3^{2-} :

До підкисленого розчину натрію сульфїту додають розчин калїю перманганату. Спостерїгається знебарвлення розчину:



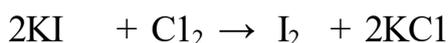
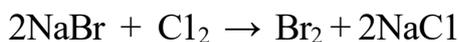
б) тїосульфат аніон $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - аніон тїосульфатної кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тїосульфатна кислота нестійка і у вільному вигляді не існує. Солі лужних металів цієї кислоти тїосульфати - сильні відновники. Окисники, такі як I_2 або KMnO_4 , відновлюються тїосульфатом. В одну пробїрку поміщають 5 крапель розчину йоду, в іншу - 5 крапель 0,1 н розчину калїю перманганату і 1 краплю 2 н H_2SO_4 . В обидві пробїрки додають розчин натрію тїосульфату до повного знебарвлення.



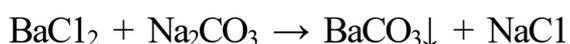
6) РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ ГАЛОГЕНІВ (іони Br^- , I^-):

У дві пробїрки поміщаємо по кілька крапель розчинів NaBr і KI відповідно. Додаємо в кожну хлорну воду і по 1 мл органічного розчинника. Після струшування спостерїгається характерне помаранчеве і червонувато-фіолетове забарвлення органічного шару відповідно:



7) РЕАКЦІЯ ВИЯВЛЕННЯ КАРБОНУ (іон CO_3^{2-}):

До 5 крапель розчину натрію карбонату додають розчин барїю хлориду і спостерїгають випадіння білого аморфного осаду барїю карбонату:



Осад легко розчинний в розведених кислотах HCl, HNO₃, CH₃COOH.



Після виконання лабораторної роботи необхідно:

- оформити протокол;
- записати рівняння реакцій в молекулярній, повній та скороченій іонно-молекулярних формах;
- розставити коефіцієнти (в ОВР - за допомогою методу електронного балансу).

Підбиття підсумків

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке біогенні р-елементи? Які елементи до них належать?
2. Яке місце р-елементи займають у періодичній системі та чим вони відрізняються від s- і d-елементів?
3. У яких формах р-елементи трапляються в організмі людини?
4. Яке біологічне значення мають: Карбон (С), Нітроген (N), Оксиген (O), Фосфор (P), Сульфур (S), Силіцій (Si), Хлор (Cl)?
5. Що таке гідроліз солей? Які умови необхідні для перебігу реакції гідролізу? Які солі не зазнають гідролізу? Наведіть приклади.
6. Як пов'язаний гідроліз солей із силою кислот і основ, з яких вони утворені? Як змінюється рН розчину при гідролізі солей слабких кислот? Які катіони зумовлюють кислотну реакцію середовища під час гідролізу?
7. Напишіть іонно-молекулярне рівняння гідролізу для солей: а) Na₂CO₃; б) NH₄Cl; в) CH₃COONa
8. Поясніть, чому під час гідролізу Na₂CO₃ середовище лужне, а NH₄Cl — кисле.
9. У яких випадках реакція середовища розчину солі буде нейтральною?
10. Які оксиди та кислоти утворюють ці елементи?
11. У яких сполуках р-елементи входять до складу клітин, тканин, біомолекул?
12. Якісні реакції визначення: фосфат-іонів, сульфат-іонів, хлорид-іонів, карбонат-іонів.
13. Чому р-елементи мають важливе регуляторне значення у підтриманні кислотно-лужної рівноваги організму?
14. Яку роль відіграють сполуки С, N, O в процесах дихання та енергетичного обміну?
15. Як нестача або надлишок р-елементів впливає на здоров'я людини (приклади у стоматології)?

Практичні завдання

1. Написати рівняння гідролізу (молекулярне, повне та скорочене іонне):
а) CH₃COONa

- б) NH_4Cl
- в) Na_2CO_3
- г) AlCl_3

2. Визначити реакцію середовища ($\text{pH} > 7$, $\text{pH} < 7$, $\text{pH} = 7$) для розчинів солей: Na_2SO_4 , NH_4NO_3 , KCN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

3. Задача: Розчин солі CH_3COONa має $\text{pH} = 8,9$. Поясніть, який тип гідролізу відбувається і чому середовище лужне.

4. Задача на порівняння:

У яких розчинах концентрація іонів H_3O^+ більша:

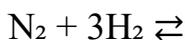
- а) NH_4Cl
- б) NaCl
- в) Na_2CO_3

Обґрунтуйте відповідь.

5. Пояснити:

Чому гідроліз солей слабких кислот і слабких основ має біологічне значення для підтримання кислотно-лужної рівноваги у крові людини?

6. Написати рівняння реакцій, що характеризують хімічні властивості р-елементів:



7. Написати рівняння якісних реакцій на аніони:

- Cl^- : реакція з $\text{AgNO}_3 \rightarrow$
- SO_4^{2-} : реакція з $\text{BaCl}_2 \rightarrow$
- PO_4^{3-} : реакція з $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ у кислому середовищі \rightarrow
- CO_3^{2-} : дія кислот \rightarrow

8. Завдання на аналіз:

У слині пацієнта виявлено підвищений вміст фосфатів і карбонатів.

- Яке значення це може мати для стану зубної емалі?
- Як зміниться pH слини при збільшенні концентрації цих аніонів?

9. Завдання на логіку:

Поясніть, чому Cl^- -іон відіграє важливу роль у підтриманні осмотичного тиску та передачі нервових імпульсів.

10. Завдання з рівнянням реакції:

Напишіть рівняння реакцій, за якими можна виявити наявність іонів фосфату та сульфату у зразку біологічної рідини.

Тестові завдання

1. Яка сіль не зазнає гідролізу?

- A. NH_4Cl
- B. NaCl
- C. Na_2CO_3
- D. CH_3COONa

2. Який тип гідролізу відбувається для солі NH_4Cl ?

- A. За катіоном
- B. За аніоном
- C. За катіоном і аніоном
- D. Не відбувається

3. У результаті гідролізу якої солі реакція середовища буде лужною?

- A. NH_4NO_3
- B. Na_2CO_3
- C. AlCl_3
- D. NH_4Cl

4. Яка з наведених солей має кислу реакцію середовища?

- A. Na_2CO_3
- B. NaCl
- C. NH_4Cl
- D. K_2SO_4

5. Гідроліз — це процес, протилежний до:

- A. Окиснення
- B. Нейтралізації
- C. Дисоціації
- D. Конденсації

6. Яка сіль утворюється при повному нейтралізуванні оцтової кислоти аміаком?

- A. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$
- B. NH_4Cl
- C. NaCH_3COO
- D. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

7. Укажіть сіль, розчин якої буде нейтральним:

- A. KNO_3
- B. Na_2CO_3
- C. NH_4Cl
- D. CH_3COONa

8. Середовище розчину солі FeCl_3 буде:

- A. Кислим
- B. Лужним
- C. Нейтральним
- D. Залежить від температури

9. Укажіть правильну послідовність за зростанням рН розчинів:

- A. $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NaCl} < \text{CH}_3\text{COONa}$
- B. $\text{NaCl} < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{CH}_3\text{COONa}$
- C. $\text{CH}_3\text{COONa} < \text{NaCl} < \text{NH}_4\text{Cl}$
- D. $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{CH}_3\text{COONa} < \text{NaCl}$

10. Гідроліз Na_2CO_3 призводить до утворення:

- A. CO_2
- B. H_2CO_3
- C. HCO_3^- і OH^-
- D. HCO_3^- і H^+

11. До біогенних р-елементів належать:

- A. Na, Mg, Ca, K
- B. C, N, O, P, S, Si, Cl
- C. Fe, Cu, Zn, Mn
- D. Li, Be, B, F

12. Основна біологічна функція фосфору полягає у:

- A. Формуванні гемоглобіну
- B. Участі в енергетичних процесах (АТФ, нуклеїнові кислоти)
- C. Підтриманні осмотичного тиску
- D. Каталізі окисно-відновних реакцій

13. Який елемент входить до складу амінокислот, білків та вітаміну B_1 ?

- A. Силіцій
- B. Фосфор
- C. Сірка
- D. Хлор

14. Який елемент бере участь у диханні, окисненні органічних речовин і підтриманні життя?

- A. Нітроген
- B. Карбон
- C. Оксиген
- D. Хлор

15. Укажіть реакцію, яка є якісною на хлорид-іон:

- A. $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- B. $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$
- C. $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow$
- D. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

16. Укажіть реакцію, яка є якісною на фосфат-іон:

- A. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$
- C. $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$
- D. $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow$

17. Укажіть реакцію, яка є якісною на сульфат-іон:

- A. $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$
- B. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$
- C. $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$
- D. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

18. Карбон в організмі людини входить до складу:

- A. Солей жовчних кислот
- B. Органічних речовин (білків, жирів, вуглеводів)
- C. Неорганічних кристалів

D. Тільки до складу емалі

19. Основна функція сірки в організмі:

A. Участь у процесах дихання

B. Входить до складу білків і ферментів

C. Формує нуклеїнові кислоти

D. Підтримує осмотичний тиск

20. У стоматології сполуки кальцію та фосфору важливі, тому що:

A. Використовуються як джерело енергії

B. Входять до складу емалі та дентину

C. Активують імунну систему

D. Підтримують кислотність слини

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.

2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.

3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.

6. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.

2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.

3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).

4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.

5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

6. Хімія біогенних елементів. Біологічна роль і застосування біогенних s-, p-елементів : навч.-метод. посіб. / Я.Ф. Бурдіна, А.В. Грекова, А. О. Ширікалова, Г.Ф. Степанов – Одеса : Астропринт, 2021. – 52 с.

<https://repo.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/13344>

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 4

Тема: Загальна характеристика біогенних d-елементів. Окисно-відновні властивості сполук d-елементів.

Мета: знати електронну будову d-елементів та можливі ступені окиснення біологічно важливих d-елементів. Вміти визначати можливі ступені окиснення елементів.

Основні поняття: електронна будова d-елементів, ступінь окиснення, окиснення, відновлення, окисно-відновні реакції.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

1. Будова атома: Основні принципи заповнення електронних орбіталей (принцип Паулі, правило Гунда, правило Клечковського).
2. Періодична система: Місце розташування d-елементів (перехідних металів) у ПС.
3. Окисно-відновні реакції (ОВР): Визначення ступеня окиснення, поняття окисника та відновника, процес окиснення та відновлення.
4. Основні класи неорганічних сполук: Властивості оксидів, гідроксидів та солей.
5. Складати електронні конфігурації атомів та іонів, особливо для елементів 4-го періоду (наприклад, Fe, Cu, Zn).
6. Визначати ступені окиснення елементів у сполуках.
7. Складати найпростіші ОВР (визначати, які частинки змінюють СО).

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Хімічні властивості d-елементів.

2. Окисно-відновні реакції (ОВР). Критерії протікання.

3. Класифікація окисно-відновних реакцій.

4. Алгоритм визначення стехіометричних коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях методом електронного балансу.

5. Роль окисно-відновних реакцій у функціонуванні живих організмів.

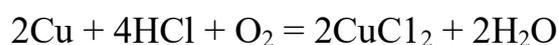
Хімічні властивості d-елементів

До **d-металів ІВ групи** відносяться: Купрум (**Cu**), Аргентум (**Ag**) і Аурум (**Au**).

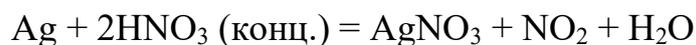
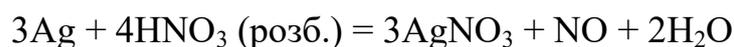
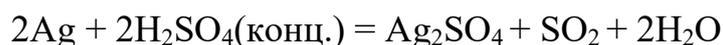
Електронна конфігурація валентної зони даних елементів має вигляд

$(n-1)d^{10}ns^1$. Теоретично ці елементи повинні проявляти ступінь окиснення +1, але участь в утворенні зв'язків двох d-електронів підвищує їх ступінь окиснення до +3. Найбільш стійкі ступені окиснення для Купруму +2, Аргентуму +1, а Ауруму +3.

В електрохімічному ряду напруг металів Купрум, Аргентум і Аурум розташовані після Гідрогену і не відновлюють водень з хлоридної і розведеної сульфатної кислот. Однак, в присутність кисню мідь розчиняється в цих кислотах з утворенням відповідних солей двухвалентного купруму:



У нітратній кислоті і концентрованій сульфатній мідь і срібло розчиняються:



Золото в даних умовах не розчиняється, а розчиняється тільки в суміші нітратної і хлоридної кислот (1:3).

Мідь, срібло і золото в присутності кисню розчиняються в лужних розчинах ціанідів. Наприклад,



Особливістю d-елементів, в тому числі Купруму, Аргентуму і Ауруму, є їх здатність до утворення комплексних сполук:



Срібло легко взаємодіє з сірководнем та іншими сполуками Сульфуру з утворенням на поверхні чорного сульфїду Ag_2S .

Найважливіші сполуки металів ІВ підгрупи:

CuSO_4 – купрум (ІІ) сульфат. У безводному стані CuSO_4 - білий порошок, а при поглинанні води синіє внаслідок гідратації іонів купруму. При кристалізації утворюються сині кристали мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ –гідроксокупруму (ІІ) карбонат.

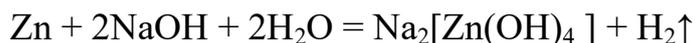
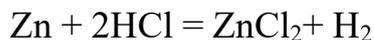
AgNO_3 – аргентуму нітрат (ляпіс). Застосовується в гальванотехніці і медицині. Іони аргентуму мають бактерицидні властивості.

До ***d*-металів ІВ групи** відносяться: Цинк (**Zn**), Кадмій (**Cd**) і Меркурій (**Hg**). Електронна конфігурація даних елементів має вигляд $(n-1)d^{10}ns^2$, тому в своїх сполуках вони двовалентні. Цинк і Кадмій мають постійний ступінь окиснення +2. Цей же ступінь окиснення є характерним і для Меркурія, однак Меркурій може утворювати сполуки типу Cl-Hg-Hg-Cl , в яких він двовалентний, але має ступінь окиснення +1.

Цинк і кадмій - активні метали, розташовані в ряду напруг до водню. За хімічними властивостями цинк є амфотерним металом. Як і для *d*-елементів ІВ групи, для кадмію та цинку характерні реакції утворення аміачних, ціанідних комплексів, аквакомплексів, а для цинку ще й гідроксокомплексів.

Цинк на повітрі покривається міцною плівкою оксиду або основного карбонату. З водою практично не взаємодіє, внаслідок пасивації - утворення на поверхні нерозчинного у воді цинк гідроксиду.

У кислотах і лугах цинк легко розчиняється:



Застосування цинку різноманітно: сплави, гальванічні елементи, металічні покриття залізних і сталевих виробів. В умовах високої вологості повітря, при температурних коливаннях, а також в морській воді цинкові покриття неефективні. З сполук цинку слід зазначити:

ZnO - цинк оксид, застосовується для виготовлення фарби (цинкові білила);

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – цинковий купорос;

$ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ – застосовується для пайки металів;

ZnS і ZnO - мають здатність до люмінесценції, тобто випромінювати холодне світло при дії на них променевої енергії або електронів.

Кадмій має основні властивості. Як і цинк застосовується для захисту залізних і сталевих конструкцій від корозії (кадміювання).

Ртуть - єдиний метал, який при звичайних умовах знаходиться в рідкому стані. Ртуть здатна розчиняти в собі багато металів, утворюючи з ними сплави - амальгами. Важливими сполуками ртуті є каломель Hg_2Cl_2 і сулема $HgCl_2$. Всі розчинні солі ртуті - сильні отрути.

До **d-металів IIIВ групи** відносяться: Скандій (**Sc**), Ітрій (**Y**), Лантан (**La**) і Актиній (**Ac**).

Скандій та його аналоги є першими d-елементами в своїх періодах і у них починають заповнюватися d-орбіталі. Атоми цих елементів мають три валентних електрони: два на s-підрівні зовнішнього енергетичного рівня і один на d-підрівні передостаннього енергетичного рівня (d^1s^2). У збудженому стані атомів трьом неспареним електронам відповідає ступінь окислення +3.

Скандій та його аналоги за хімічною активністю поступаються лише лужним і лужно-земельним металам. В ряду Sc - Y - La - Ac хімічна активність помітно зростає.

До **d-металів IVВ групи** відносяться: Титан (**Ti**), Цирконій (**Zr**) і Гафній (**Hf**). Найбільш характерний ступінь окиснення цих елементів +4. Елементи підгрупи титану тугоплавкі і стійкі до дії води і повітря.

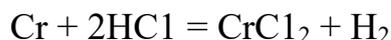
Титан має виключно високу корозійну стійкість, на нього не діє морська вода, розбавлена і концентрована нітратна кислота і навіть царська горілка. Титан трохи важче алюмінію, але в три рази перевершує його за міцністю. Але головна властивість титану і його сплавів - висока жаростійкість і жароміцність - здатність зберігати високі механічні характеристики при підвищених температурах. З сполук можна відзначити: TiO_2 - титанові білила і барію титанат $BaTiO_3$ - сіль здатна деформуватися під дією електричного поля.

До *d*-металів VB групи відносяться: Ванадій (V), Ніобій (Nb) і тантал (Ta). Дані метали відносяться до тугоплавким, тому що їх температури плавлення більші, ніж 1890 °С.

До *d*-металів VIB групи відносяться: Хром (Cr), Молібден (Mo) і Вольфрам (W). Електронна конфігурація даних атомів повинна мати вигляд $(n-1)d^4ns^2$, але з урахуванням проскоку одного електрона для Cr і Mo - $(n-1)d^5ns^1$. Дані метали відносяться до тугоплавких, при цьому вольфрам, в порівнянні з іншими металами, має найвищу температуру плавлення 3390 °С.

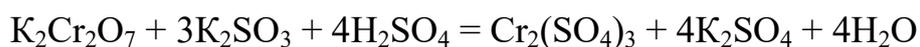
Хром - метал, що знаходиться в електрохімічному ряду напруг до водню, тому металічний хром відновлює водень з розбавлених розчинів H_2SO_4 і HCl . У холодній концентрованої нітратній кислоті хром не розчиняється і після обробки нею стає пасивним.

Солі двовалентного Хрому утворюються при розчиненні металічного хрому в хлоридній або розведеної сульфатній кислотах:



З сполук трьохвалентного хрому відзначимо хрому (III) оксид. Cr_2O_3 є тугоплавкою речовиною зеленого кольору. Застосовується в якості абразивного матеріалу.

Приклад окисних властивостей шестивалентного хрому:



На прикладі Хрому (таблиця 1) показано зв'язок між ступенем окиснення елемента і кислотно-основними властивостями його сполук. Дані, наведені в таблиці, свідчать, що в нижчому ступені окислення Хром проявляє основні властивості, у вищому - кислотні, а в проміжному - амфотерні. Тобто, з підвищенням ступеня окиснення Хрому основні властивості слабшають, а кислотні посилюються, проходячи через амфотерні.

Таблиця 1.

Основні класи сполук Хрому

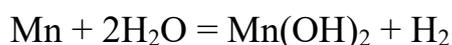
	+2	+3	+6
--	----	----	----

Оксиди	CrO (основний) хром (II) оксид	Cr ₂ O ₃ (амфотерний) хром (III) оксид	CrO ₃ (кислотний) хром (VI) оксид
Гідроксиди	Cr(OH) ₂ хром (II) гідроксид	Cr(OH) ₃ хром (III) гідроксид, HCrO ₂ метахроматна (III) кислота, H ₃ CrO ₃ ортохроматна (III) кислота	H ₂ CrO ₄ хроматна (VI) кислота, H ₂ Cr ₂ O ₇ біхроматна (VI) кислота,
Солі	CrCl ₂ хром (II) хлорид	CrCl ₃ хром (III) хлорид, KCrO ₂ калій метахромат (III), K ₃ CrO ₃ калій ортохромат (III)	K ₂ CrO ₄ калій хромат (VI), K ₂ Cr ₂ O ₇ калій дихромат (VI)

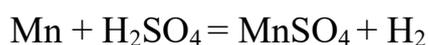
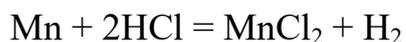
Вольфрам - важкий метал з густиною 19,3 г / см³. На повітрі окислюється тільки при температурі червоного розжарювання.

До *d*-металів **VІІв** групи відносяться: Манган (**Mn**), Технецій (**Tc**) і Реній (**Re**). Електронна конфігурація даних атомів має вигляд **(n-1)d⁵ns²**. Максимальний ступінь окиснення цих елементів дорівнює +7. Найбільш стійкі ступені окиснення для Мангана: +2, +4, +6 і +7.

Манган - сріблясто-білий, крихкий, досить активний метал. В ряді напруги він знаходиться між алюмінієм і цинком. На повітрі покритий оксидною плівкою, яка захищає його від подальшого окислення. У порошкоподібному стані марганець при нагріванні розкладає воду:



З хлоридною і розбавленою сульфатною кислотами марганець інтенсивно реагує:

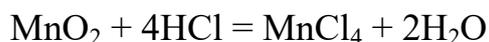


Нітратна і концентрована сульфатна кислоти окислюють марганець також до двовалентного стану:



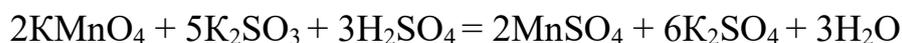
Найбільш стійкою сполукою Мангана є MnO₂, яка широко застосовується в гальванічних елементах. У кислому середовищі MnO₂ - досить сильний окисник.

При взаємодії з хлоридною кислотою спочатку протікає реакція нейтралізації, а потім утворений манган (IV) хлорид розкладається за внутрішньомолекулярною окисно-відновною реакцією:

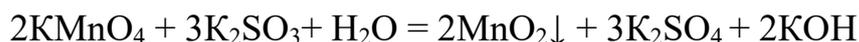


Найбільш широко застосовується сполука семивалентного Мангану - KMnO_4 перманганат калію. Сполуки Мангана у найвищому ступені окислення +7 є сильними окисниками. Ступінь окиснення Мангану в продуктах відновлення калій перманганату залежить від рН середовища:

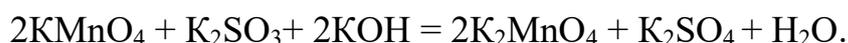
1) у кислому середовищі відновлюється до Mn^{+2} ,



2) в нейтральному середовищі до Mn^{+4} ,



3) в лужному середовищі до Mn^{+6} ,



При нагріванні в сухому вигляді калій перманганат розкладається з виділенням кисню:



У таблиці 2 наведені формули оксидів, гідроксидів і солей Мангана. Збільшення ступеню окиснення елемента послаблює основні властивості його оксидів і гідроксидів і підсилює їх кислотні властивості.

Таблиця 2

Основні класи сполук Мангана

	+2	+4	+6	+7
Оксиди	MnO (основний)	MnO_2 (амфотерний)	MnO_3 (кислотний)	Mn_2O_7 (кислотний)
Гідро- кисиди	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ манган (II) гідроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_4$ манган (IV) гідроксид, H_4MnO_4 манганатна (IV) кислота	H_2MnO_4 манганатна (VI) кислота	HMnO_4 манганатна (VII) кислота
Солі	MnCl_2 манган (II)	MnCl_4 манган (IV) хлорид,	K_2MnO_4 калій манганат (VI)	KMnO_4 калій манганат (VII)

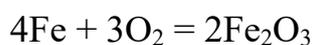
	хлорид	K ₄ MnO ₄ калій орто-манганат (IV)		
--	--------	--	--	--

d-Метали VIII групи включають три тріади. У четвертому періоді це тріада Феруму, а в п'ятому і шостому періодах дві тріади об'єднують під загальною назвою платинові метали.

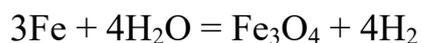
У тріаду Феруму входять: Ферум (Fe), Кобальт (Co) і Нікол (Ni). Це основні конструкційні метали. Електронні конфігурації даних атомів мають відповідно вигляд: $3d^64s^2$, $3d^74s^2$ и $3d^84s^2$. Для Феруму найбільш характерні ступені окиснення +2, +3 і +6, а для Кобальту і Ніколу +2, +3.

Ферум найбільш стійкий при звичайних умовах в ступені окиснення +3, тому сполуки Феруму +2 є відновниками, а +6 - сильними окисниками. Для Кобальту і Ніколу найбільш стійкий ступінь окиснення +2, а в ступені окиснення +3 вони мають сильні окисні властивості.

Ферум, кобальт і нікол - активні метали, що знаходяться в електрохімічному ряду напруг до водню. На повітрі дані метали окислюються з утворенням відповідних оксидів. Розпечене залізо згорає по реакції

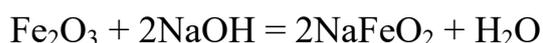
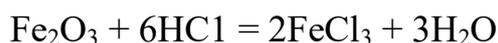


Залізо при температурі червоного коління (~500 °C) окислюється водою:



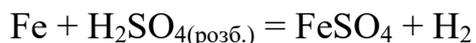
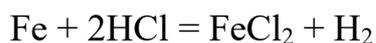
FeO – ферум (II) оксид і відповідний йому гідроксид Fe(OH)₂ мають основні властивості.

Fe₂O₃ – ферум (III) оксид виявляє амфотерні властивості, тобто розчиняється в кислотах, а при сплавленні з лугами утворює солі фератної (III) кислоти:

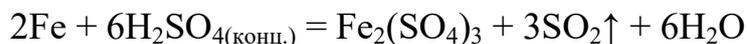


Fe₃O₄ – змішаний оксид заліза FeO·Fe₂O₃ або Fe(FeO₂)₂ -ферума (II) ферат (III), що являє собою сіль, утворену при взаємодії основного оксиду (FeO) і амфотерного оксиду (Fe₂O₃).

Хлоридна і розбавлена сульфатна кислоти розчиняють дані метали з утворенням двовалентних солей:

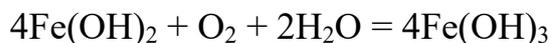


При розчиненні заліза в нітратній або концентрованій сульфатній кислотах утворюються солі феруму (III):



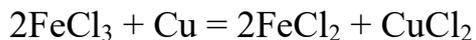
Концентрована нітратна кислота, яка містить NO_2 , і концентрована (близька до 100%) сульфатна кислота пасивують Fe, Co і Ni.

Сполуки феруму (II) виявляють відновні властивості і окислюються до сполук феруму (III) по реакції:



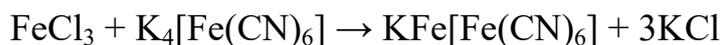
Іони Fe^{3+} проявляють відносно сильні окисні властивості

$\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77$ В. На практиці це використовується для «травлення» друкованих плат по реакції



Іони Fe^{2+} і Fe^{3+} є типовими комплексоутворювачами. Найбільш стійкі їх ціанідні комплекси:

1) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексаціаноферат (II) (жовта кров'яна сіль) є чутливим реактивом на іони Fe^{3+} :



Утворений малорозчинний калій-ферум (III) гексаціаноферат (II) має інтенсивно-синій колір. Цю сполуку часто називають «берлінською блакиттю».

2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексаціаноферат (III) (червона кров'яна сіль) є чутливим реактивом на іони Fe^{2+} :



Утворений осад калій-ферум (II) гексаціаноферату (III) забарвлений в інтенсивно-синій колір. Його називають «турнбулевою синню».

До платинових металів відносяться: Рутеній (**Ru**), Родий (**Rh**), Паладій (**Pd**), Осмій (**Os**), Іридій (**Ir**) і Платина (**Pt**). Вони є електронними аналогами відповідних елементів триади феруму, але значно поступаються їм в хімічній активності. Ці

метали відносяться до рідкісних металів, зустрічаються в природі переважно в самородному стані. Окислюються киснем, хлором і іншими окисниками тільки при високій температурі. Є хорошими комплексоутворювачами.

Платина завдяки тугоплавкості та виключної корозійної стійкості використовується для виготовлення хімічної апаратури. Добре розчиняє водень, особливо в мілкоподрібненому стані.

Паладій здатний поглинати величезну кількість водню (до 900 об'ємів на 1 об'єм металу).

Іридій відрізняється від платини дуже високою температурою плавлення (2450°C) і більшою хімічною стійкістю. З сплаву (90% платини і 10% іридію) виготовлені міжнародні еталони метру і кілограму.

Окисно-відновні реакції (ОВР). Критерії протікання

З окисно-відновними реакціями пов'язані дихання та обмін речовин, гниття і бродіння, фотосинтез і нервова діяльність живих організмів. Окисно-відновні процеси лежать в основі горіння палива, корозії металів, електролізу, металургії тощо. Реакції, що протікають зі зміною ступеню окиснення атомів, що входять до складу реагуючих молекул, називаються окисно - відновними. Процеси окиснення і відновлення протікають одночасно: якщо один елемент, який бере участь в реакції, окислюється, то інший – відновлюється. Окисник - це речовина, що містить елемент, який приймає електрони і зменшує ступінь окиснення. Окисник в результаті реакції відновлюється. Відновник - речовина, що містить елемент, який віддає електрони і підвищує ступінь окислення. Відновник в результаті реакції окислюється. Так, в реакції



відновником є іон I^- . Окисником у запропонованій реакції є іон Fe^{3+} .

Окисну здатність речовин характеризує окисно-відновний потенціал E . У довідниках наведені стандартні окисно-відновні потенціали E° , виміряні щодо оборотного водневого електроду.

У будь-якій окисно-відновній реакції як у вихідних речовинах, так і в продуктах реакції, є сполучені пари окисник-відновник. Напрямок окисно-відновної реакції обумовлює той окисник, у якого значення електродного потенціалу більше.

Величина окисно-відновного потенціалу залежить від температури, тиску і концентрації іонів, присутніх в розчині і визначається рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}$$

де E^0 - стандартний потенціал редокс-системи;

R - універсальна газова постійна, рівна 8,312 Дж / (моль · К);

T - абсолютна температура, К;

F - постійна Фарадея, рівна 96485 Кл / моль;

n - число електронів, що беруть участь в електродній реакції;

a_{ox} , a_{red} - активності відповідно окисленої і відновленої форм редокс-системи.

Напрямок протікання окисно-відновної реакції залежить від знака електрорушійної сили (ЕРС):

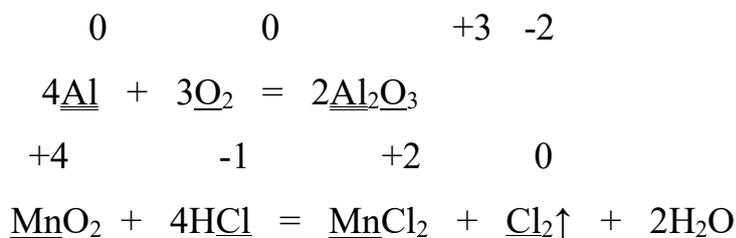
$$\text{ЕРС} = E^{\circ}(\text{ок}) - E^{\circ}(\text{відн})$$

При $\text{ЕРС} > 0$ протікає пряма реакція, при $\text{ЕРС} < 0$ - зворотна.

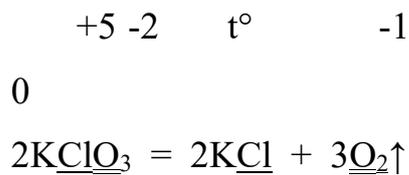
Класифікація окисно-відновних реакцій

Основою для класифікації окисно-відновних реакцій є розташування окисника і відновника у вихідних речовинах.

1. Міжмолекулярні ОВР. Окисник і відновник входять до складу різних речовин (молекул):



2. Внутрішньомолекулярні ОВР. Окисник і відновник входять до складу одної речовини (молекули):

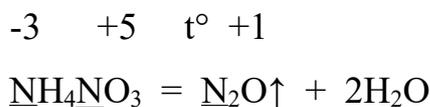


3. Реакції диспропорціонування (дисмутації, самоокислення-самовідновлення). Окисником і відновником є атоми одного і того ж елементу, що знаходяться в проміжному ступеню окиснення і входять до складу одної речовини. Частина атомів підвищує свій ступінь окиснення, а інша частина його зменшує:

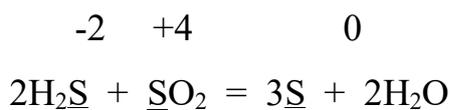


4. Реакції конпропорціонування - це реакції, в яких атоми одного і того ж елементу мають різні ступені окиснення та переходять до проміжного ступеня окиснення. Реакції конпропорціонування можуть бути:

а) *внутрішньомолекулярними* (в сполучі є елемент з різними ступенями окиснення):



б) *міжмолекулярні* (в різних сполуках є один и той же елемент з різними ступенями окиснення):

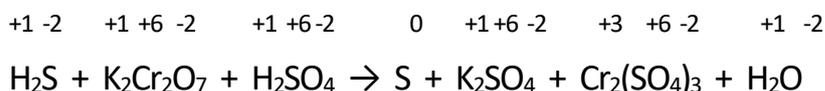


Алгоритм визначення стехіометричних коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях методом електронного балансу

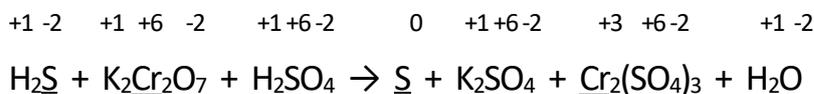
1. Записуємо схему реакції:



2. Визначаємо ступені окиснення всіх хімічних елементів у вихідних речовинах і продуктах реакції:



3. Знаходимо елементи, що змінили ступінь окиснення і підкреслюємо їх (окисник - однією рисою, відновник - двома):



4. Виписуємо елементи, що змінили ступінь окиснення, і зрівнюємо число відданих і прийнятих електронів (електронний баланс).

5. Переписуємо схему реакції і переносимо в неї стехіометричні коефіцієнти, отримані в балансі, при цьому число атомів елементу в балансі ділимо на число його атомів в речовині (речовини з коефіцієнтами підкреслюємо хвилястою лінією):



6. Зрівнюємо число катіонів в лівій, а потім в правій частині:



7. Зрівнюємо число аніонів в правій, а потім в лівій частині:



8. Зрівнюємо число катіонів гідрогену в лівій, а потім в правій частині:



9. Перевіряємо число атомів кисню в правій і лівій частинах. Якщо число атомів кисню в правій ($4 + 12 + 7 = 23$) і лівій ($7 + 16 = 23$) частинах однаково ($23 = 23$), то значить, стехіометричні коефіцієнти визначені правильно, замість стрілочки (\rightarrow) в схемі реакції ставимо знак рівності (=):



Роль окисно-відновних реакцій d-елементів у функціонуванні живих організмів

Окисно-відновні потенціали мають велике значення в фізіології людини і тварин. До числа редокс-систем відносяться такі системи в крові і тканинах, як цитохроми, в яких міститься двох- і тривалентний ферум; аскорбінова кислота (вітамін С), що знаходиться в окисленій і відновленій формах; система глутатіону, цистин-цистеїну, бурштинової і фумарової кислот тощо. Найважливіший процес

біологічного окислення, а саме перенос електронів і протонів з окиснюємого субстрату на кисень, який здійснюється в тканинах за допомогою певного визначеного ряду проміжних ферментів-переносників, також є ланцюгом окисно-відновних процесів. Кожна ланка цього ланцюга відповідає тій чи іншій редокс-системі, яка характеризується певним редокс-потенціалом.

Різні процеси життєдіяльності супроводжуються виникненням в організмі електрохімічних потенціалів, які відіграють істотну роль в обміні речовин. Електрохімічні перетворення в організмі можна розділити на дві основні групи: процеси, пов'язані з переносом електронів і виникненням окисно-відновних потенціалів; процеси, пов'язані з переносом іонів (без зміни їх зарядів) і з утворенням біоелектричних потенціалів. В результаті цих процесів виникають різниці потенціалів між різними прошарками тканин, що знаходяться в різних фізіологічних станах. Вони пов'язані з різною інтенсивністю окисно-відновних біохімічних процесів. До них відносяться, наприклад, потенціали фотосинтезу, що виникають між освітленими і неосвітленими ділянками листка, причому освітлена ділянка виявляється позитивно зарядженою по відношенню до неосвітленої. ОВР використовуються в титрометричному аналізі для визначення вмісту різних речовин у біологічних об'єктах.

Ферум. Загальна маса феруму в організмі дорослої людини приблизно 5г, що становить 0,007%. Найбільш важливими ферумвмісними сполуками є: гемоглобін, що включає ферум в формі (Fe^{2+}), ферменти (каталаза і пероксидаза, що містять фері-форму (Fe^{3+}), 50 видів цитохромів, в активному центрі яких може міститися як Fe^{2+} , так і Fe^{3+} .

Купрум відноситься до металів життя. Загальна маса купруму в організмі людини приблизно 100 - 200 мг, що становить близько $10^{-4}\%$. Приблизно 30% мікроелементу міститься в м'язах. Печінка і мозок, трубчасті кістки, наднирники, статеві залози також багаті купрумом. Купрум входить до складу більше 25 купрумвмісних білків і ферментів, які є оксигеназами і гідроксилазами, що активують процес окиснення органічних сполук.

Цинк відноситься до мікроелементів. В організмі дорослої людини міститься 1,8

г цинку, тобто $2,4 \cdot 10^{-3}\%$. Цинк можна виявити у всіх органах і тканинах, але найбільша його кількість міститься в передміхуровій залозі, спермі, шкірі, волоссі, м'язовій тканині, клітинах крові.

Іони цинку входять до складу алкогольдегідрогенази - ферменту, який бере участь в процесах окисно-відновного перетворення спиртової групи в органічних субстратах, лікарських препаратах і етиловому спирті. Цинк є структурним і функціональним компонентом одного з ферментів вуглеводного обміну - лактатдегідрогенази, контролюючого оборотне перетворення пірвіноградної кислоти в молочну кислоту - завершальної стадії анаеробного метаболізму глюкози.

Манган. У тілі дорослої людини міститься 12 мг мікроелементу. В організмі він присутній у вигляді іонів Mn^{2+} або його комплексів з білками, нуклеїновими кислотами, АТФ, АДФ і амінокислотами. Манган бере участь в процесах акумуляції і перенесення енергії, у формуванні скелету, в імунних реакціях, в кровотворенні, тканинному диханні, бере участь в синтезі вітамінів групи В, в рослинах - в синтезі вітаміну С і хлорофілу.

У медицині зовнішньо застосовуються водні розчини калій перманганату $KMnO_4$ у якості антисептичного засобу для полоскань, спринцювань, змазування виразкових і опікових поверхонь, промивання сечового міхура і сечовивідних шляхів.

Молібден відноситься до металів життя, надходить в організм з їжею. У крові близько 80% молібдену зв'язується з білками і транспортується по всьому організму. Молібден концентрується в печінці, а в крові розподіляється рівномірно між форменими елементами і плазмою. У біохімічних процесах молібден бере участь в ступенях окислення +5 і +6. Молібден входить до складу ферментів ксантиноксидази, ксантингідрогенази, альдегіддегідроксидази, альдегідоксидази, сульфітоксидази, нітратредуктази, що беруть участь в процесах детоксикації ксенобіотиків. Ксантиноксидаза каталізує окиснення ксантину і гіпоксантину до сечової кислоти, альдегідів до кислот.

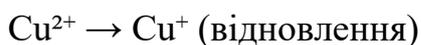
1. Підбиття підсумків

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Які особливості електронної будови атомів d-елементів?
2. Чим зумовлена змінна валентність та ступені окиснення d-елементів?
3. Чому сполуки d-елементів часто мають забарвлення?
4. У чому полягає відмінність між біогенними та токсичними d-елементами?
5. Назвіть основні біологічно важливі d-елементи та їхню роль у живих організмах.
6. Як окисно-відновні властивості d-елементів реалізуються в біохімічних процесах (дихальний ланцюг, фотосинтез, антиоксидантний захист)?
7. У яких сполуках залізо та мідь беруть участь у перенесенні електронів?
8. Як змінюються властивості сполук при переході від Fe^{2+} до Fe^{3+} , від Cu^+ до Cu^{2+} ?
9. Які ферменти містять іони Mn, Zn, Co, Mo? Яка їхня роль у метаболізмі?
10. Яке біологічне значення мають окисно-відновні реакції за участю Fe, Cu, Mn?

ЗАВДАННЯ ДЛЯ ЗАКРІПЛЕННЯ МАТЕРІАЛУ

1. Складіть схеми електронних конфігурацій атомів Fe, Cu, Zn, Co, Mn.
2. Поясніть причину появи різних ступенів окиснення у сполук Fe, Cu та Mn.
3. Наведіть приклади окисно-відновних реакцій за участю $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ та $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$.
4. Опишіть роль Fe у біохімічному процесі дихання (у складі гемоглобіну, цитохромів).
5. Визначте, які окисно-відновні властивості проявляє Mn у складі ферменту супероксиддисмутази.
6. Порівняйте біологічну роль Zn і Cu у ферментативних процесах.
7. Поясніть, чому Zn не проявляє змінної валентності, на відміну від інших d-елементів.
8. Напишіть іонні рівняння реакцій:
 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (окиснення)



9. Опишіть механізм окисно-відновних реакцій у дихальному ланцюзі мітохондрій.

10. Підготуйте коротке повідомлення (2–3 хв) про біохімічну роль одного d-елемента (на вибір: Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo).

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ (одна правильна відповідь)

1. D-елементи — це елементи, в атомах яких електрони заповнюють:

- A) s-підрівень
- B) p-підрівень
- C) d-підрівень
- D) f-підрівень

2. Основна причина змінної валентності d-елементів:

- A) Наявність незаповненого p-підрівня
- B) Наявність незаповненого d-підрівня
- C) Висока електронегативність
- D) Мала атомна маса

3. У біохімічних процесах Fe^{2+} виконує функцію:

- A) Кислотного залишку
- B) Відновника
- C) Окисника
- D) Буферного агента

4. Який d-елемент є складовою частиною гемоглобіну?

- A) Cu
- B) Fe
- C) Zn
- D) Mn

5. Ферум в організмі людини головним чином міститься у:

- A) М'язах і крові

B) Кістках

C) Мозку

D) Слинних залозах

6. Купрум у біохімічних системах входить до складу ферменту:

A) Карбоангідрази

B) Цитохромоксидази

C) Ксантинооксидази

D) Пероксидази

7. Манган бере участь у:

A) Процесах фотосинтезу

B) Синтезі ДНК

C) Розщепленні жирів

D) Утворенні сечовини

8. Дефіцит якого елемента призводить до анемії?

A) Cu

B) Fe

C) Zn

D) Co

9. Який елемент має стабільну конфігурацію і не проявляє змінної валентності?

A) Fe

B) Zn

C) Cu

D) Mn

10. У реакції $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ферум виступає як:

A) Відновник

B) Окисник

C) Комплексоутворювач

D) Ізомеризатор

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
7. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 5

Тема: Координаційна теорія Вернера та склад комплексних сполук.
Застосування комплексних сполук у медицині.

Мета: Сформувані у здобувачів освіти цілісне уявлення про будову, властивості та номенклатуру комплексних сполук на основі координаційної теорії

Вернера, а також розуміння ролі комплексних сполук у функціонуванні живих організмів та їх застосування в медичній практиці.

Основні поняття: координаційна теорія, комплексні сполуки, координаційне число, ліганд, дентатність.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- загальну характеристику комплексних сполук;
 - хімічні властивості комплексних сполук;
 - поняття «мікроелементи», їх роль у життєдіяльності організму;
 - поняття «ступінь окиснення».
- записувати електронну будову d-елементів;
 - знати характерні аналітичні реакції.
 - записувати константу нестійкості для комплексних сполук.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Класифікація і номенклатура комплексних сполук.
2. Поняття комплексоутворення, його природа, координаційне число.
3. Поняття ліганда. Дентатність. Внутрішня і зовнішня сфера комплексу.
4. Внутрішньоконкомплексні сполуки.

Зміст практичного заняття

Здатність утворювати комплексні сполуки є однією з відмітних особливостей перехідних металів. Ці сполуки широко представлені в мінеральному складі рослин і тваринних організмів. Вони виконують численні функції. Багато біологічно важливих речовин є комплексними сполуками, в яких складні органічні речовини пов'язані з металевими іонами.

Усі хімічні речовини підрозділяють на прості і складні. Складні речовини, як відомо, складаються з атомів різних елементів. При цьому складні речовини, у яких значення ступінь окислення співпадають з валентностями (NH_3 , H_2O , SO_2 , SO_3 , NaCl і тому подібне), що проявляються ними, називаються сполуками першого порядку (чи простими сполуками), а речовини, у яких елементи проявляють "додаткові" валентності, розглядають як сполуки вищого порядку і називають комплексними.

З точки зору вчення про хімічний зв'язок "додаткові" хімічні зв'язки в комплексних сполуках мають ковалентний характер і утворюються за донорно-акцепторним механізмом.

Перші комплексні сполуки були синтезовані в середині 19 століття. Проте теоретичні уявлення про них стали розвиватися після публікації в 1893 році швейцарським хіміком Альфредом Вернером координаційної теорії.

Комплексні сполуки представляють один з найбільш численних і різноманітних по складу, будові і властивостям класів хімічних речовин. Значення їх для різних областей людської діяльності дуже велике.

НОМЕНКЛАТУРА

Відповідно до *рекомендацій IUPAC найменування комплексних сполук* утворюються таким чином: у сполуці спочатку називається катіон, потім аніон. Для позначення числа однакових лігандів використовуються числівники ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- тощо. Якщо ліганди складні, то для позначення їх кількості вживають приставки біс-, трис- та ін. Назву складного ліганда беруть в круглі дужки. Якщо ліганди різні, то їх перераховують за абеткою. У катіонному комплексі (координаційна сфера заряджена позитивно) комплексоутворювач називають в родовому відмінку.

Якщо координаційна сфера має нульовий заряд, то комплексоутворювач називають в називному відмінку.

Якщо координаційна сфера заряджена негативно (аніонний комплекс), то комплексоутворювач називають по-латині, використовуючи закінчення -ат. Ступінь окислення комплексоутворювача вказують в дужках римськими цифрами.

Приклади лігандів.

Негативні

Cl^- - хлоро	NO_3^- - ніtrato
Br^- - бромo	SCN^- - тiоцианато
F^- - фторo	OH^- - гiдроксо
CN^- - цiано	CH_3COO^- - ацетато
NO_2^- - нiтро	SO_4^{2-} - сульфато

Нейтральні

H_2O аква	CO карбонiл
NH_3 амин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ пiридин
NO нiтрозил	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ етилендiамiн

КООРДИНАЦІЙНЕ ЧИСЛО

Величина координаційного числа залежить від розміру і заряду комплексоутворювача і лігандів. Чим більше **розмір** комплексоутворювача і чим менше розмір лігандів, тим більше координаційне число, і навпаки.

Чим більше **заряд** комплексоутворювача і чим менше заряд лігандів, тим більше координаційне число, і навпаки.

Якщо значення координаційного числа не відоме, в першому наближенні можна прийняти його рівним подвоєному заряду комплексоутворювача, тобто

$$\text{К.Ч.} = 2Z,$$

де Z – заряд комплексоутворювача.

Для найпоширеніших комплексоутворювачів значення координаційних чисел, що найчастіше зустрічаються, приведені в таблиці.

Комплексоутворювач	Координаційне число	Комплексоутворювач	Координаційне число
Ag^+	2	Cr^{+3}	6
Cu^+	2	Co^{+3}	6

Cu^{+2}	4	Fe^{+2}	6
Cd^{+2}	4	Fe^{+3}	6
Au^{+3}	4	Pt^{+4}	6

Приклади комплексних сполук:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ гексаамін кобальта (III) хлорид

$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ калію амінпентахлороплатинат (IV)

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

$\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ калію тетрахлоромеркурат (II)

$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ натрію диціаноаурат (I)

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ калію триоксалатохромат (III)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонілферум (0)

КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПЛУК

Комплексні (координаційні) сполуки можна класифікувати за різними ознаками. Розглянемо основні типи класифікацій.

1. За природою ліганду

1.1. Аквакомплекси – ліганди представлені молекулами води

- Приклади: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

1.2. Ацидокомплекси – ліганди представлені кислотними залишками

- Приклади: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

1.3. Амінокомплекси – ліганди представлені молекулами аміаку

- Приклади: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

1.4. Змішані комплекси – містять ліганди різної природи

- Приклади: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

2. За зарядом комплексного іону

2.1. Катіонні комплекси (позитивно заряджена внутрішня сфера)

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$

2.2. Аніонні комплекси (негативно заряджена внутрішня сфера)

- $\text{K}^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
- $\text{K}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

2.3. Нейтральні комплекси (внутрішня сфера електронеутральна)

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

3. За дентатністю лігандів

3.1. Монодентатні ліганди – утворюють один зв'язок з центральним атомом

- H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^- , OH^-

3.2. Бідентатні ліганди – утворюють два зв'язки

- Етилендіамін (en): $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- Оксалат-іон: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

3.3. Полідентатні ліганди – утворюють більше двох зв'язків

- ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота) – гексадентатний ліганд
- Триетилентетраамін – тетрадентатний ліганд

4. За координаційним числом

КЧ = 2 – лінійна структура

- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$

КЧ = 4 – тетраедрична або квадратна структура

- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (тетраедр)
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (квадрат)

КЧ = 6 – октаедрична структура (найпоширеніша)

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

5. За типом хімічного зв'язку

5.1. Комплекси з донорно-акцепторним зв'язком

- Класичні комплекси Вернера

5.2. π -Комплекси

- Комплекси з органічними лігандами (ферроцен)

5.3. Кластерні сполуки

- Містять метал-металеві зв'язки

6. За стабільністю

6.1. Лабільні комплекси – швидко обмінюють ліганди

- Більшість комплексів d-металів

6.2. Інертні комплекси – повільно обмінюють ліганди

- Комплекси Cr^{3+} , Co^{3+} , Pt^{4+}

7. За типом комплексоутворювача

7.1. Комплекси d-елементів

- Перехідні метали (Fe, Co, Ni, Cu, Pt та ін.)

7.2. Комплекси p-елементів

- Al, Sn, Pb

7.3. Комплекси f-елементів

- Лантаноїди, актиноїди

8. За біологічним значенням

8.1. Металопротейни

- Гемоглобін (комплекс Fe^{2+})
- Міоглобін

8.2. Металоферменти

- Цитохроми
- Каталаза

8.3. Вітамінні-комплекси

- Вітамін B_{12} (комплекс Co^{3+})

ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Ізомерами називаються хімічні сполуки одного і того ж складу, але відрізняються будовою і властивостями. Існування ізомерів служить важливим аргументом при побудові теорії хімічної будови. Важливим кроком в розвитку координаційної теорії була інтерпретація просторового розташування атомів в комплексних сполуках. Усі види ізомерії підрозділяються на дві групи.

А. Структурні ізомери.

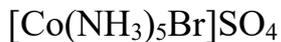
Б. Стереοізомери.

А. СТРУКТУРНА ІЗОМЕРІЯ

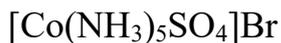
Ізомери, що мають одну і ту ж молекулярну формулу, але різне розташування атомів навкруги комплексоутворювача, називаються структурними ізомерами.

Іонізаційна ізомерія. У цьому типі ізомерії виникають відмінності при обміні груп усередині і поза координаційною сферою. Іонізаційна ізомерія властива тільки комплексам катіонного типу. Ці ізомери утворюють в розчині різні іони.

Наприклад, структурна будова двох сполук:



Пентаамінбромокобальта (III) сульфат (червоно-фіолетовий)

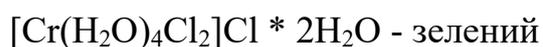
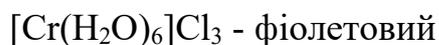


Пентаамінсульфатокобальта (III) бромід (червоний)

Гідратна ізомерія. Цей тип ізомерії подібний до іонізаційної ізомерії. Відмінність у будові ізомерів гідратів полягає в неоднаковому розташуванні молекул води. У одному випадку вона входить у внутрішню сферу комплексу, а в інших частина молекул води є кристалізаційною. Класичним прикладом гідратної ізомерії є гідрати хлориду хрому (III). Існують ізомери з молекулярною формулою



Такі, як



Вони відрізняються один від одного за фізичними і хімічними властивостями.

ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Для характеристики хімічного зв'язку в комплексних сполуках використовуються наступні теорії: валентних зв'язків, молекулярних орбіталей, кристалічного поля. Метод валентних зв'язків (МВЗ) був запропонований Л. Полінгом. Основні положення зводяться до наступного:

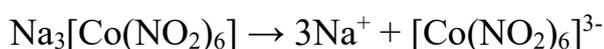
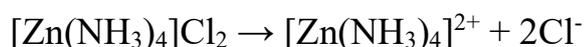
1. Зв'язок між центральним атомом і лігандами донорно-акцепторний. Перехідні метали мають вакантні орбіталі. Ліганди - донори електронів. Мірою міцності зв'язків є міра перекривання орбіталей.

2. Валентні орбіталі центрального атома гібридизовані. Тип гібридизації визначається числом, природою і електронною структурою лігандів.

СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Усі розчинні комплексні сполуки – сильні електроліти, повністю дисоціюючи в розчинах на комплексний іон і іони зовнішньої сфери.

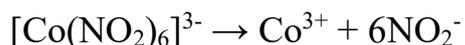
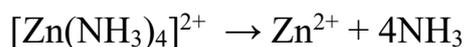
Це так звана первинна дисоціація. Наприклад:



Заряд комплексного іона легко визначити по сумарному заряду іонів зовнішньої сфери.

Комплексні сполуки частково схильні і вторинній дисоціації (дисоціація по другому ступеню). При цьому відбувається дисоціація комплексного іона на іони комплексоутворювача і лігандів.

Наприклад:



Проте слід мати на увазі, що в комплексних сполуках другий ступінь дисоціації протікає в дуже незначному ступені. Рівновага в цьому процесі сильно зміщена вліво.

Таким чином, в розчинах комплексних сполук є присутніми в помітних кількостях тільки іони зовнішньої сфери і комплексні іони. Відповідно саме ці іони і можуть бути виявлені якісними реакціями.

Іони, що утворюються при дисоціації по другому ступеню (тобто іони комплексоутворювача і лігандів), є присутніми в розчині в нікчемно малих кількостях. Виявити їх за допомогою якісних реакцій не можна.

Міцність комплексного іона характеризується константою нестійкості (K_H), яка по суті є константою дисоціації комплексного іона (другого ступеня дисоціації комплексної сполуки).

Наприклад, для комплексних іонів $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ і $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, відповідно до записаних рівнянь другого ступеня дисоціації, константа нестійкості має вигляд:

$$\text{- для першого іона } K_H = \frac{[Zn^{+2}][NH_3]^4}{[[Zn(NH_3)_4]^{+2}]}$$

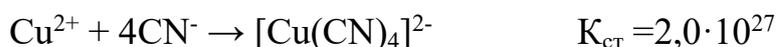
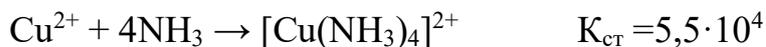
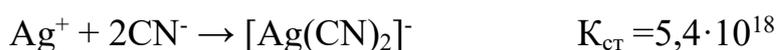
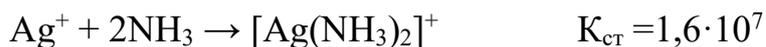
$$\text{- для другого іона } K_H = \frac{[Co^{+3}][NO_2^-]^6}{[[Co(NO_2)_6]^{-3}]}$$

Константи стійкості і нестійкості взаємно зворотні величини

$$K_{ст} = 1 / K_H$$

Величина константи стійкості характеризує стійкість комплексу в розчині.

Значення $K_{ст}$ для деяких комплексів в розчині дані нижче



У наведених прикладах показано, що стійкість ціанідних комплексів вища, ніж аміакатів. Константа стійкості є кількісною мірою міцності комплексу.

Константа стійкості комплексної сполуки є термодинамічною характеристикою, співпадаючою за величиною з константою утворення комплексної сполуки без урахування процесів сольватації. Тепловий ефект комплексоутворення зазвичай малий, тому константа стійкості характеризує, головним чином, ефект ентропії процесу.

На стійкість комплексних сполук впливають також природа і дентатність лігандів. Підвищена стійкість комплексних сполук з полідентатними лігандами називається хелатним ефектом. Максимальна стійкість проявляється в хелатах з п'ятичленими циклами /ефект Л.А. Чугаєва/. Навіть катіони літію і магнію утворюють з етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА) досить міцні комплекси.

ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Великого значення комплексні сполуки набули в якості каталізаторів життєво важливих процесів. Типова координаційна сполука кріоліт $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ у великих кількостях використовується при електролітичному виробництві алюмінію. Комплекси з органічними лігандами широко використовуються як барвники і пігменти. Найбільш поширеною частиною металовмісних барвників є нітрогенсполуки. Внутрішньоконкомплексні сполуки набувають великого значення для аналітичної хімії, на їх застосуванні ґрунтований комплексонометричний метод кількісного визначення іонів металів. В якості реагентів в комплексонометрії зазвичай використовують комплексонометричні речовини, які є похідними амінополікарбонових кислот. Крім того, багато колориметричних методів кількісного визначення іонів металів ґрунтовані на комплексоутворенні.

Відомо, що такі найважливіші речовини, як гем крові, хлорофіл і вітамін B_{12} , є типовими координаційними сполуками відповідно ферума, магнію і кобальту. З другої половини ХХ століття проводяться широкі дослідження біологічної активності комплексних сполук, а також цілеспрямований синтез численних ефективних лікарських засобів. Зокрема, встановлено, що сполука цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ має яскраво виражені протипухлинні властивості. Цікаво відмітити, що транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ такі властивості не проявляє. Нова галузь хімії – біонеорганічна вивчає речовини, що входять до складу живих організмів. У живих організмах іони металів (ферум, цинк, кобальт, молібден, купрум, манган, ванадій та ін.), як правило, пов'язані в комплексні сполуки.

2. Підбиття підсумків

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

Теоретичні питання:

1. Сформулюйте основні положення координаційної теорії Вернера.
2. Що таке комплексна сполука? Які її структурні компоненти?
3. Дайте визначення понять: комплексоутворювач, ліганд, внутрішня сфера, зовнішня сфера.
4. Що таке координаційне число? Від чого воно залежить?
5. Які типи лігандів виділяють за дентатністю? Наведіть приклади.
6. Чим відрізняються катіонні, аніонні та нейтральні комплекси?
7. Яка просторова будова характерна для комплексів з КЧ = 2, 4, 6?
8. Що таке константа нестійкості комплексу? Як вона характеризує стабільність комплексу?
9. Поясніть механізм утворення донорно-акцепторного зв'язку в комплексних сполуках.
10. Як називаються комплексні сполуки за номенклатурою IUPAC?
11. Які комплексні сполуки входять до складу біологічно важливих молекул?
12. Яка роль комплексів заліза в організмі людини?
13. Що таке хелатотерапія? Коли вона застосовується?
14. Які комплекси платини використовуються в хіміотерапії онкологічних захворювань?
15. Як застосовується ЕДТА в медичній практиці?
16. Яку роль відіграють комплекси кобальту (вітамін B₁₂) в організмі?
17. Назвіть комплексні сполуки, що використовуються як антидоти при отруєннях.
18. Які комплекси використовуються як контрастні речовини при МРТ-діагностиці?
19. Поясніть механізм дії D-пеніциламіну при хворобі Вільсона.
20. Які комплекси магнію застосовуються в кардіології?

ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ

Завдання 1. Визначення складу комплексної сполуки

Для наведених комплексних сполук визначте:

- комплексоутворювач та його ступінь окиснення
- ліганди
- координаційне число
- заряд внутрішньої сфери
- іони зовнішньої сфери



- г) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
д) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

Завдання 2. Номенклатура комплексних сполук

Назвіть наступні комплексні сполуки за номенклатурою ІУРАС:

- а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
д) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Завдання 3. Складання формул комплексних сполук

Напишіть формули наступних комплексних сполук:

- а) Хлорид гексаамінкобальту(III)
б) Гексаціаноферат(II) калію
в) Тетрахлороплатинат(II) калію
г) Сульфат тетраамінміді(II)
д) Дихлородіамінплатина(II)

Завдання 4. Рівняння дисоціації

Напишіть рівняння первинної та вторинної дисоціації для:

- а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$

Завдання 5. Обчислення константи нестійкості

Константа нестійкості комплексу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $6,8 \times 10^{-8}$. Обчисліть концентрацію іонів Ag^+ у розчині, що містить 0,1 моль/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ та 1 моль/л NH_3 .

Завдання 6. Порівняння стійкості комплексів

Константи нестійкості:

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $K_{\text{н}} = 2,1 \times 10^{-13}$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $K_{\text{н}} = 6,8 \times 10^{-8}$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $K_{\text{н}} = 3,5 \times 10^{-10}$

Розташуйте ці комплекси в порядку зростання стійкості. Поясніть свою відповідь.

Завдання 7. Медичне застосування

Опишіть механізм дії та покази до застосування:

- а) Цисплатин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- б) ЕДТА (динатрієва сіль)
- в) Ціанокобаламін (вітамін B_{12})
- г) Унітіол (димеркаптопропансульфонат натрію)

Завдання 8. Клінічні ситуації

Ситуація 1: Пацієнт з отруєнням свинцем. Яку комплексну сполуку ви призначите як антидот? Поясніть механізм дії.

Ситуація 2: Хворому на хворобу Вільсона (порушення обміну міді) необхідна хелатотерапія. Які препарати можна використати?

Ситуація 3: При проведенні МРТ-діагностики використовуються контрастні речовини на основі гадолінію. Чому гадоліній вводиться у вигляді комплексу, а не у вільному вигляді?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Центральний атом комплексної сполуки називається:

- а) Ліганд
- б) Комплексоутворювач
- в) Акцептор
- г) Донор

2. У сполуці $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ координаційне число заліза дорівнює:

- а) 3
- б) 6
- в) 9
- г) 2

3. До катіонних комплексів відноситься:

- а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
- в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- г) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

4. Бідентатним лігандом є:

- а) NH_3

- б) Cl^-
- в) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (етилендіамін)
- г) H_2O

5. Комплекс з найбільшою стійкістю має:

- а) Найбільшу константу нестійкості
- б) Найменшу константу нестійкості
- в) Найбільше координаційне число
- г) Найбільший заряд комплексоутворювача

6. У комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ступінь окиснення кобальту:

- а) +2
- б) +3
- в) +6
- г) 0

7. Для комплексів з координаційним числом 6 характерна геометрія:

- а) Лінійна
- б) Тетраедрична
- в) Октаедрична
- г) Квадратна

8. Цисплатин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ застосовується в медицині як:

- а) Антибіотик
- б) Протипухлинний препарат
- в) Знеболювальний засіб
- г) Антисептик

9. ЕДТА використовується в медицині для:

- а) Зниження температури
- б) Виведення важких металів з організму
- в) Знищення бактерій
- г) Зменшення болю

10. Гемоглобін є комплексною сполукою:

- а) Міді
- б) Цинку
- в) Заліза
- г) Кобальту

11. У комплексі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ внутрішню сферу складає:

- а) K^+
- б) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- в) Fe^{2+}
- г) CN^-

12. Монодентатним лігандом НЕ є:

- а) H_2O
- б) NH_3
- в) $C_2O_4^{2-}$ (оксалат)
- г) Cl^-

13. Вітамін B_{12} містить у своєму складі іон:

- а) Fe^{2+}
- б) Cu^{2+}
- в) Co^{3+}
- г) Zn^{2+}

14. Донорно-акцепторний зв'язок у комплексах утворюється за рахунок:

- а) Спільної пари електронів ліганду
- б) Спільної пари електронів комплексоутворювача
- в) Електростатичного притягання
- г) Вільних радикалів

15. При отруєнні ртуттю як антидот використовують:

- а) Глюкозу
- б) Унітіол
- в) Аспірин
- г) Парацетамол

16. Встановіть відповідність між формулою комплексу та його типом:

Комплекс **Тип**

1. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ А. Аніонний
2. $K_3[Fe(CN)_6]$ Б. Катіонний
3. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ В. Нейтральний

17. Встановіть відповідність між комплексом та його координаційним числом:

Комплекс **КЧ**

1. $[Ag(NH_3)_2]^+$ А. 2
2. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ Б. 4

Комплекс КЧ

3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ В. 6

18. Встановіть відповідність між комплексною сполукою та її медичним застосуванням:

Сполука	Застосування
1. Цисплатин	А. Лікування анемії
2. ЕДТА	Б. Хіміотерапія раку
3. Препарати заліза	В. Хелатотерапія при отруєннях
4. Вітамін В ₁₂	Г. Лікування пернициозної анемії

19. До біологічно важливих комплексних сполук відносяться:

- а) Гемоглобін
- б) Хлорофіл
- в) Цитохроми
- г) Вітамін В₁₂
- д) Глюкоза

20. Властивості лігандів:

- а) Мають неподілені електронні пари
- б) Виступають донорами електронів
- в) Завжди заряджені негативно
- г) Можуть бути нейтральними молекулами
- д) Утворюють ковалентні зв'язки з центральним атомом

21. ЕДТА в медицині застосовується при:

- а) Отруєнні свинцем
- б) Отруєнні ртуттю
- в) Гіперкальціємії
- г) Гіпертонічному кризі
- д) Порушеннях обміну міді

22. Характеристики комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$:

- а) Катіонний комплекс
- б) Координаційне число 6
- в) Ступінь окиснення Co +3
- г) Октаедрична будова
- д) Аніонний комплекс

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Задача 1: Пацієнту з діагнозом "рак яєчника" призначено цисплатин. Поясніть, чому саме комплексна сполука платини має протипухлинну активність? Який механізм її дії на клітинному рівні?

Задача 2: Дитина випадково з'їла свинцеві білила. Які симптоми отруєння свинцем можуть з'явитися? Яку комплексну сполуку використаєте для детоксикації? Поясніть механізм її дії.

Задача 3: У пацієнта виявлено хворобу Вільсона (порушення обміну міді з її накопиченням в печінці та мозку). Призначено D-пеніциламін. Поясніть, як працює цей препарат на молекулярному рівні.

Задача 4: Рівень гемоглобіну у пацієнта - 80 г/л (норма 120-160 г/л). Призначено препарати заліза у вигляді комплексів. Чому залізо краще засвоюється у вигляді комплексних сполук, ніж у вигляді простих солей?

Задача 5: Пацієнту з пернициозною анемією призначено ін'єкції ціанокобаламіну (вітамін B₁₂). Поясніть будову цієї молекули як комплексної сполуки та її роль у кровотворенні.

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).

4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 6

Тема: Біологічна роль і застосування в медицині d-елементів. Якісні реакції на d-елементи

Мета: Сформувати у здобувачів освіти уявлення про біологічне значення d-елементів, їхню участь у метаболічних процесах та застосування в медичній практиці. Ознайомити з якісними реакціями на d-елементи, що використовуються в аналітичній хімії та лабораторній діагностиці.

Основні поняття: електронна будова d-елементів, біологічна роль d-елементів, якісні реакції визначення d-елементів.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План:

1. Біологічна роль d- елементів.
2. Топографія d- елементів в організмі людини.
3. Застосування сполук d- елементів в медицині, токсична дія.
4. Якісні реакції на іони d- елементів (Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+})

Біологічна роль d- елементів і їх сполук

Організми вибірково асимілюють із зовнішнього середовища необхідні хімічні елементи, концентруючи їх в певних органах і тканинах. Джерело вступу - їжа і вода, а для деяких хімічних елементів - повітря.

Масова доля різних елементів не однакова, вона коливається у великих межах. Основними чинниками, що обумовлюють накопичення хімічних елементів в організмі людини, являються: кількісний вміст в зовнішньому середовищі, властивості хімічних елементів, атомна вага і заряд атомів, розчинність природних сполук, здатність до комплексоутворення та т.п.

Комплексоутворення - ця специфічна властивість елементів d- блоку. Більшість біогенних d- елементів - це мікроелементи. Як складові ферментів, гормонів, вітамінів і інших біологічно активних речовин вони беруть участь в процесах розмноження, зростання, обміну білків, ліпідів, вуглеводів і так далі. Комплексні сполуки, в яких центральним іоном є елементи вставних декад, а лігандами - амінокислоти, білки і так далі, легко розчиняються у воді і добре засвоюються живими організмами. В організмі людини, як ліганди, у біологічних комплексах входять білки, амінокислоти і їх похідні, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, азотисті основи, пептиди, жирні кислоти, вуглеводи, вітаміни, гетероциклічні сполуки, жовчні кислоти і інші.

З усіх d- елементів найбільшу біологічну активність мають елементи четвертого періоду : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, а також деякі d- елементи п'ятого і шостого періодів.

У такому життєво важливому процесі, як кровотворення, міра участі d- елементів першої вставної декади відповідає такій послідовності: Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Коротка інформація про деяких з біогенних елементів d блоку.

Ванадій (V) - токсичні сполуки ванадію містять деякі рослини: тютюн, бук, дуб, цукровий буряк. Органічні сполуки цього металу в крові деяких морських безхребетних виконують ту ж функцію і сполуки ферума в крові вищих хребетних.

Хром (Cr) відноситься до біогенних елементів, який міститься в тканинах рослин і тварин, і потрібний для нормального розвитку і функціонування організму. Найважливіша його біологічна роль полягає в регуляції синтезу жирів, вуглеводного обміну і рівня глюкози в крові. Хром входить до складу низькомолекулярного органічного комплексу - чинника толерантності до глюкози, нормального рівня глюкози в крові, що забезпечує підтримку. Хром разом з інсуліном діє як регулятор

рівня цукру в крові, забезпечуючи нормальну активність інсуліну. Хром бере участь в регуляції обміну холестерину (входить до складу ферменту трипсину) і є активатором деяких ферментів, беручи участь в регуляції роботи серцевого м'яза і функціонуванні кровоносних судин. Також хром сприяє виведенню з організму токсинів, солей важких металів, радіонуклідів.

Манган (Mn) - це важливий мікроелемент. Біогенна функція іонів Mn^{2+} полягає в регуляції активності ферментів. Тому іони Mn^{2+} мають широкий спектр біологічних ефектів: роблять вплив на кровотворення, мінеральний обмін, зростання, розмноження і т. д. Крім того, іони Mn^{2+} стабілізують структуру нуклеїнових кислот.

Ферум (Fe). Серед біоелементів, важливих для життєдіяльності усіх живих істот, ферум грає домінуючу роль, оскільки він є активатором багатьох каталітичних процесів в організмі і бере участь в транспортуванні газів кров'ю. У організмі дорослої людини міститься близько 3,5 г ферума. Основна його маса сконцентрована в дихальному пігменті еритроцитів - гемоглобіні. Гемоглобін - складний білок, молекула якого складається з двох частин : білкової (глобін) і ферумвмісної (гем). Гем - комплекс ферума з порфірином (замкнутим циклом з чотирьох пірольних кілець). У складі молекули гемоглобіну чотири геми, і в кожному по атому ферума. І хоча на долю цих атомів доводиться усього 0,35% маси величезної молекули, саме ферум надає їй унікальну властивість - здатність захоплювати молекулярний кисень і віддавати його там, де він потрібний.

Кобальт (Co). Кобальт належить мікроелементів, тобто постійно є присутнім в тканинах рослин і тварин. Деякі наземні рослини і морські водорості здатні накопичувати кобальт. Входячи в молекулу вітаміну B12 (кобаламіну), кобальт бере участь в найважливіших процесах тваринного організму - кровотворенні, функціях нервової системи і печінки, ферментативних реакціях.

Нікол (Ni) належить мікроелементів, необхідних для нормального розвитку живих організмів. Проте про його роль в живих організмах відомо мало. Відомо, що нікол бере участь у ферментативних реакціях у тварин і рослин. У організмі тварин він накопичується в ороговілих тканинах, особливо в пір'ї. Підвищений вміст ніколю

в ґрунтах приводять до ендемічних захворювань - у рослин з'являються потворні форми, у тварин - захворювання очей, пов'язані з накопиченням ніколю в рогівці.

Купрум (Cu) є необхідним мікроелементом для нормальної життєдіяльності тварин і рослин. У організмі дорослої людини міститься близько 100 мг купрума. Купрум входить до складу купрумвмісних білків і ферментів (близько 25), що відіграють важливу роль в прискоренні процесів обміну, посиленні тканинного дихання, прискоренні процесу окислення глюкози та ін. Купрум разом з ферумом відіграє важливу роль в кровотворенні. Купрум активує реакцію утворення гема крові. Утворення цього комплексу знижує енергію активації реакції синтезу гемоглобіну. Основні купрумвмісні ферменти: оксигенази і гідроксилази. До оксидази відноситься такий важливий дихальний фермент як цитохромоксидаза (ЦХО), яка каталізує завершальний етап тканинного дихання і здійснює перенесення електронів на кисень.

Цинк (Zn). У організмі дорослої людини міститься в середньому близько 2 г цинку, у вигляді його сполук, який концентрується переважно в м'язах, печінці і підшлунковій залозі. Більше 400 ферментів містять цинк. Серед них ферменти, що каталізують гідроліз пептидів, білків і складних ефірів, утворення альдегідів, полімеризацію ДНК і РНК. Іони Zn^{2+} у складі ферментів викликають поляризацію молекул води і органічних речовин. Сполуки цинку використовуються в медицині, головним чином у вигляді компонентів мазі.

Кадмій (Cd) і його сполуки дуже токсичні. Попадання призводить до дерматиту шкіри, екземи, яка важко піддається лікуванню.

Меркурій (Hg). У зв'язку з високою токсичністю меркурій майже повністю витіснений з медичних препаратів. Його сполуки (зокрема, мертиолят) іноді використовуються в малих кількостях як консервант для вакцин. Сам меркурій зберігається в ртутних медичних термометрах (один медичний термометр містить до 2 г меркурію). Проте аж до 1970-х років сполуки меркурію використовувалися в медицині дуже активно.

Молибден (Mo) промотує (робить ефективнішою) роботу антиокисників, у тому числі вітаміну С. Важливий компонент системи тканинного дихання. Посилює

синтез амінокислот, покращує накопичення нітрогену. Молібден входить до складу ряду ферментів (альдегідоксидаза, сульфитоксидаза, ксантинооксидаза та ін.), що виконують важливі фізіологічні функції, зокрема, регуляцію обміну сечової кислоти.

Топографія d- елементів в організмі

ІБ групу елементів складають Cu, Ag, Au.

З трьох металів групи ІБ купрум виконує найбільш важливу біологічну роль. Він є необхідним мікроелементом, відноситься до металів життя. Аргентум - домішковий мікроелемент. Аурум - мікроелемент, що не грає ролі для живих організмів.

У організмі людини купрум в основному концентрується в печінці, головному мозку і крові. Відомо близько двадцяти п'яти купрумвмісних білків і ферментів. У купрумвмісних ферментах купрум знаходиться в ступені окислення +1. У окислювальних процесах купрум окислюється до +2. Велику групу купрумвмісних білків складає оксидаза, до якої відноситься найважливіший дихальний фермент цитохромоксидаза. Дуже важливим купрумвмісним білком є церулоплазмін, який бере участь в окисленні феррума (Fe^{+2} до Fe^{+3}), при цьому купрум, що входить до складу білку, відновлюється (Cu^{+2} до Cu^{+}). Церулоплазмін, утворюючи комплекс з іонами купрума, транспортує їх в органи, регулює баланс купрума в організмі і забезпечує виведення надлишку купрума з організму.

Купрум разом з ферумом бере участь в кровотворенні. При дефіциті купрума в організмі порушується обмін ферума між плазмою крові і еритроцитами, що може привести до руйнування еритроцитів і розвитку купрумдефіцитної анемії. Потреба людини в купруме складає 2-3 мг в добу. Вона повністю забезпечується споживаною їжею. Відома хвороба Коновалова-Вільсона, яка пов'язана з надмірною кількістю купрума в організмі.

Zn, Cd та Hg складають групу елементів ІІБ.

З трьох металів ІІБ- групи цинк виконує найбільш важливу біологічну роль і по мірі своєї необхідності для людини відноситься до металів життя. Вважають, що кадмій і меркурій якої-небудь помітної біологічної функції не виконують. Якщо

цинк є активатором багатьох біохімічних процесів, то кадмій і ртуть потрапляють в організм ззовні, чинять інгібірувальну (що гальмує) дію на ряд ферментів, руйнуючи їх. Кадмій і ртуть - домішкові токсичні елементи, вони концентруються в основному у нирках.

Цинк в організмі концентрується головним чином в м'язах, печінці, підшлунковій залозі, міститься також в гіпофізі, статевих залозах, щитовидній залозі. Цинк входить до складу більше 40 металоферментів, які каталізують гідроліз пептидів, білків, деяких естерів і альдегідів. Одним з найбільш вивчених ферментів є карбоангідраза. Цей фермент крові є біонеорганічним комплексом, в якому координаційне число цинку дорівнює 4. Він впливає на процес дихання, газообмін в організмі.

Цинк входить до складу гормону інсуліну, який впливає на вміст цукру в крові. Іншими словами, цинк бере участь у вуглеводному обміні.

Розчинні сполуки цинку, кадмію і ртуть чинять дратівливу дію на шкіру, а при попаданні всередину організму у великих концентраціях викликають отруєння. Токсичність їх збільшується від цинку до ртуть, що обумовлено посиленням здатності іонів цих металів взаємодіяти з SH- групами, а це призводить до пригнічення активності ферментів і згорання білків.

Mn, Tc, Re – елементи, що утворюють групу VIII.

З елементів цієї групи найбільш поширений в природі манган. Він відноситься до життєво необхідних елементів - металів життя. Реній і технецій не є біогенними елементами. Реній міститься в земній корі в незначних кількостях, технецій - радіоактивний елемент, в природі практично не зустрічається, отриманий штучним шляхом.

У медичній практиці із сполук мангану найширше використовують перманганат калію $KMnO_4$.

Групу VIII складають дев'ять d- елементів: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Не у всіх елементів цієї групи число валентних електронів співпадає з номером групи. Ферум, кобальт, нікель об'єднані в сімейство ферума. Інші 6 елементів утворюють сімейство платини.

Ферум та кобальт – життєво необхідні елементи, нікель - домішковий токсичний елемент. Елементи сімейства платини не є біогенними.

Ферум є важливим біогенним елементом і відноситься до "металів життя". У організмі людини міститься близько 5 г ферума. Велика частина його зосереджена в гемоглобіні крові (близько 70 %). Гемоглобін - складний по складу білок, що містить і небілкову групу, - гем (від греч. "гемо" - кров). Фізіологічна функція гемоглобіну полягає в здатності оборотно зв'язувати кисень і переносити його від легенів до тканин.

Ферум входить також до складу ферментів, наприклад, цитохромів, каталази, пероксидази та ін. Нестача ферума і кобальту в організмі призводить до порушення синтезу гемоглобіну. Це, у свою чергу, викликає захворювання крові, пов'язане з дефіцитом ферума, яке називається анемією. Для лікування анемії використовуються солі двовалентного ферума: хлорид і сульфат. Ефективним засобом для лікування анемії є ферамид і коамід, які є біонеорганічними комплексами відповідно ферума і кобальту з нікотинамідом.

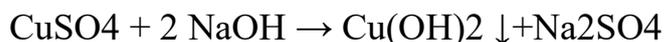
ЛАБОРАТОРНА РАБОТА:

АНАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ D- ЕЛЕМЕНТІВ

Методика виконання лабораторної роботи:

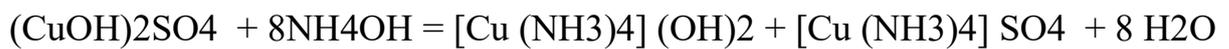
1. Якісні реакції на іон купрума (Cu²⁺):

1.1. Реакція з їдкими лугами: до 4-5 крапель розчину CuSO₄ додати 7-8 крапель розчину NaOH. Осад Cu(OH)₂ розчинити в NH₄OH, Утворюється комплексна сполука:

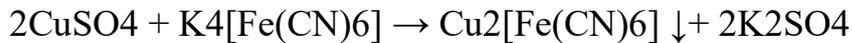


1.2. Реакція з гідроксидом амонія: до 4-5 крапель розчину сульфату купрума додати по краплях розчин NH₄OH до утворення основної солі. Додати надлишок гідроксиду амонія до повного розчинення осаду:



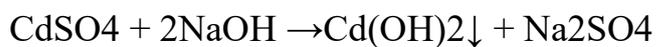


1.3. Реакція з калію гексацианофератом (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: до 4-5 крапель розчину сульфату купрума додати розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до утворення осаду червоно-бурого кольору. Осад розчинити в NH_4OH .



2. Якісна реакція на іон кадмію (Cd^{2+}):

Реакції з лугами. До 4-5 крапель розчину солі кадмію додати луг до отримання осаду, потім осад розчинити в NH_4OH .

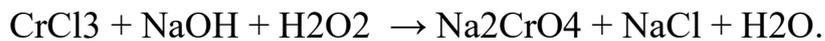


3. Якісна реакція на іон хрому (Cr^{3+}):

До 5 крапель розчину CrCl_3 додати розчин NaOH до сильно лужної реакції середовища, а потім додати 3 краплі розчину перекису водню 3%.

Спостерігається поява жовтого кольору, характерного для іонів CrO_4^{2-} .

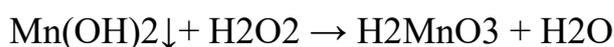
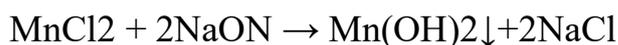
Реакція йде по рівнянню:



(Розставте коефіцієнти в ОВР)

4. Якісна реакція на іон мангана (Mn^{2+}):

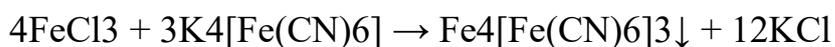
Реакції з лугами. До 4-5 крапель розчину солі мангана додати 5 крапель лугу, а потім декілька крапель H_2O_2 . Утворюється осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$, який швидко окислюється на повітрі до манганової кислоти:



(Розставте коефіцієнти в ОВР)

5. Якісна реакція на іон ферума (Fe^{3+}):

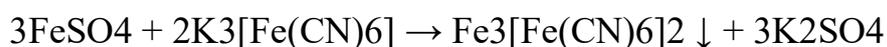
Реакція з калію гексаціанофератом (II) : до 5 крапель розчину FeCl₃ додати 2 краплі HCl і 4 краплі розчину K₄[Fe (CN)₆].



Утворюється осад берлінської блакиті.

6. Якісна реакція на іон ферума (Fe²⁺):

Реакція з калію гексаціанофератом (III): до 4 крапель розчину солі ферума (II) додати 2 краплі K₃[Fe(CN)₆] і 2 краплі луку для пригнічення гідролізу.



Утворюється осад турнбулевої сині.

7. Якісна реакція на іон кобальту (Co²⁺):

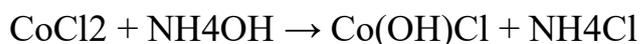
7.1. Реакція з роданідом амонія (NH₄CNS):

До розчину солі кобальту підлити декілька крапель концентрованого розчину роданіду амонія. Додати до розчину суміш амілового спирту і естера. Утворюється синє фарбування спиртового і естерного шарів.



7.2. Реакція з гідроксидом амонія:

До розчину солі кобальту додати декілька крапель гідроксиду амонія. Утворюється аміакат кобальту:



8. Якісна реакція на іон ніколу (Ni²⁺):

Реакція з гідроксидом амонія:

До декількох крапель розчину солі ніколу додати надлишок гідроксиду амонія. Спостерігається утворення осаду аміакату ніколу синього кольору:



2. Підбиття підсумків

Теоретичні запитання

1. Що таке d-елементи? Які їхні електронні особливості?
2. Які d-елементи мають біологічне значення для людини?
3. Які функції виконує $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в організмі?
4. Яку роль відіграє Zn^{2+} у ферментативній активності?
5. Як проявляється дефіцит Cu^{2+} у біохімічних процесах?
6. Які d-елементи використовуються в медичних препаратах?
7. Якісна реакція на Fe^{3+} — опис, реагент, результат.
8. Якісна реакція на Cu^{2+} — опис, реагент, результат.
9. Як виявляють іони Ag^+ у лабораторній практиці?
10. Які d-елементи мають токсичну дію при надлишку?

Практичні завдання

1. Напишіть рівняння якісної реакції на Fe^{3+} з тіоціанатом калію (KSCN).
2. Опишіть зміну забарвлення при реакції Cu^{2+} з аміаком.
3. Складіть рівняння реакції осадження AgCl при додаванні NaCl до розчину AgNO_3 .
4. Визначте, який d-елемент входить до складу гемоглобіну та яку функцію він виконує.
5. Порівняйте біологічну роль Zn^{2+} і Mn^{2+} у ферментних системах.

Тестові запитання

1. Який d-елемент є компонентом гемоглобіну?
 - а) Zn
 - б) Fe
 - в) Cu
 - г) Mn
2. Якісна реакція на Fe^{3+} з тіоціанатом калію дає забарвлення:
 - а) синє
 - б) червоне
 - в) зелене
 - г) жовте
3. Іон Cu^{2+} у присутності аміаку утворює комплекс із забарвленням:
 - а) жовтим
 - б) темно-синім
 - в) рожевим
 - г) безбарвним
4. Який d-елемент входить до складу інсулін-залежного ферменту?
 - а) Zn

б) Fe

в) Co

г) Cr

5. Який d-елемент використовується в стоматології для антисептичної обробки?

а) Ag

б) Cu

в) Fe

г) Mn

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
 4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Тема: Основні поняття хімічної термодинаміки. Теоретичні основи біоенергетики. Перший закон термодинаміки. Термохімія. Закон Гесса.

Мета: інтегрувати системні знання про предмет і завдання термодинаміки, термодинамічні системи, теоретичні принципи термохімії, функції стану систем як фізико-хімічні основи біоенергетики; інтерпретувати основні поняття хімічної термодинаміки (внутрішня енергія системи, ентальпія, теплота і робота); застосовувати закони і принципи термохімічних розрахунків для формування цілісного підходу до вивчення хімічних і біологічних процесів.

Основні поняття: термохімія, тепловий ефект хімічної реакції, закон Гесса, наслідки закону Гесса, перший закон термодинаміки, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- типи термодинамічних систем згідно з наявністю межі розділу фаз;
- термодинамічний процес і його типи залежно від обміну енергією і речовиною з довкіллям;
- екстенсивні і інтенсивні параметри системи, функції стану системи;
- внутрішня енергія, тепло, робота, ентальпія;

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Перший закон термодинаміки.
2. Термохімія. Закон Гесса і наслідки з нього. Термохімічні розрахунки.
3. Приклади біохімічних реакцій.

Зміст практичного заняття

Термодинаміка досліджує енергетику різних фізичних і хімічних процесів. При цьому вона розглядає тільки макроскопічні об'єкти. В основі термодинаміки немає модельних напрямків, і вона не залежить від змін наших поглядів на природу атомів і молекул або від створення нових фізичних або хімічних теорій.

Знання енергетичних змін принципово важливо для розуміння найважливіших біологічних процесів. Так, істотні відомості про кількість калорій, одержуваних в процесі харчування і витрачаються на виконання тієї чи іншої роботи. З точки зору біоенергетики всі живі істоти діляться на **аутофори**, які накопичують енергію в організмах за рахунок біохімічних процесів (наприклад, рослини), і **гетерофори**, що виробляють її в результаті окислення поживних речовин – жирів і вуглеводів. Тварини є гетерофорами. Термодинамічний підхід активно застосовується в сучасній біології.

Для зручності вивчення необхідно ізолювати об'єкт дослідження від навколишнього середовища. Така сукупність тіл, виділена з простору, називається **системою**. Якщо всередині системи можливий масо-і теплообмін, то система називається термодинамічною. При відсутності масо-і теплообміну з зовнішнім середовищем говорять про ізольовану систему. Якщо ця умова не дотримується, то система відкрита. Термодинамічні залежності для відкритих систем мають складний характер.

Кожен живий організм і його окремі частини являють собою відкриті системи, які здійснюють безперервно як обмін речовин, так і енергетичний обмін.

Стан системи визначається сукупністю її властивостей і характеризується термодинамічними параметрами, до числа яких відносяться температура, тиск, об'єм. Стан системи змінюється зі зміною хоча б одного з її параметрів. Стан системи можна уявити у вигляді рівняння стану, яке пов'язує між собою всі параметри. Конкретний вид рівняння стану відомий лише для невеликого числа простих об'єктів. Наприклад, рівняння Клапейрона-Менделєєва є рівнянням стану ідеального газу. Для більшості ж систем при термодинамічній описі користуються функціями стану, які можуть бути однозначно визначені через параметри P , V , T (тиск, об'єм, температура).

Однією з основних функцій стану є повна енергія E , яка є сумою трьох складових: кінетичної енергії K , потенційної енергії Π , зумовленої дією зовнішніх силових полів (гравітаційного, електромагнітного та ін.), і внутрішньої енергії системи U :

$$E = K + \Pi + U$$

При термодинамічній описі припускають, що система знаходиться у відносному спокої ($K = 0$) і вплив зовнішніх полів дуже малий ($\Pi = 0$). В такому випадку повна енергія системи визначається запасом внутрішньої енергії U . Остання складається кінетичної енергії молекул, поступального і коливального руху окремих атомів в молекулах, енергії міжмолекулярних, між'ядерних, внутрішньоядерних взаємодій і т.п.

Облік всіх цих складових неможливий, але для термодинамічної аналізу в цьому немає необхідності, тому що досить знати лише зміну внутрішньої енергії при переході з одного стану в інший, а не її значення в цих станах. Якщо відсутній теплообмін системи із зовнішнім середовищем, то загальний запас внутрішньої енергії системи залишається постійним. По суті це – закон збереження енергії, який і є **першим законом термодинаміки**.

Повідомлена системі теплота Q витрачається на зростання внутрішньої енергії ΔU і на здійснення роботи проти зовнішніх сил A :

$$Q = \Delta U + A$$

Цей вислів є математичний вираз закону термодинаміки.

Введемо нову функцію стану:

$$H = U + pV,$$

яка більше внутрішньої енергії на величину роботи розширення. Ця функція стану називається **ентальпією**. Таким чином, при постійному тиску (тобто в ізобарних умовах) теплота, що підводиться до системи, веде на збільшення її ентальпії.

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

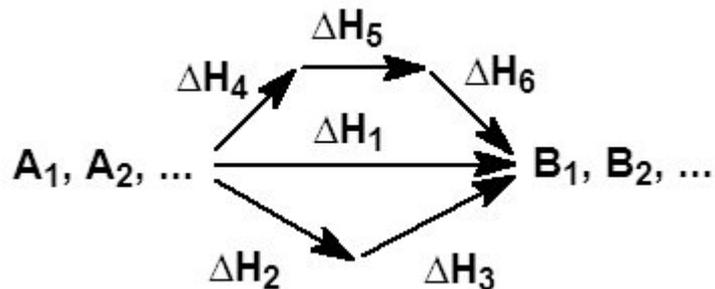
Іншими словами, ентальпія еквівалента внутрішньої енергії системи при постійному тиску.

Термохімія. Закон Гесса

Хімічна взаємодія, як правило, супроводжується тепловим ефектом. При цьому тепло може виділятися (екзотермічні реакції) або поглинатися (ендотермічні реакції). Тепловий ефект реакції необхідно характеризувати тому не тільки абсолютною величиною, а й знаком. У термодинаміці прийнято вважати тепло, поглинене системою (ендотермічні реакції), позитивними, а тепло, віддане системою в навколишнє середовище (екзотермічні реакції), - негативним. Зазвичай хімічні реакції протікають при постійному тиску, тому тепловий ефект реакції в ізобарних умовах визначається різницею ентальпій кінцевого і початкового станів.

На малюнку приведено схематичне зображення деякого узагальненого хімічного процесу перетворення вихідних речовин $A_1, A_2 \dots$ в продукти реакції $B_1, B_2 \dots$, який може бути здійснений різними шляхами в одну, дві або три стадії, кожна з яких супроводжується тепловим ефектом ΔH_i . Відповідно до закону Гесса, теплові ефекти всіх цих реакцій пов'язані наступним співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$



Мал. 1. Схематичне зображення закону Гесса

Якби були відомі ентальпії всіх елементів і їх сполук, то можна було б розраховувати теплові ефекти будь-яких реакцій, не проводячи ніяких дослідів. Однак не існує способу вимірювати абсолютні значення ентальпій.

Стандартною ентальпією утворення речовини називається зміна ентальпії при отриманні одного моля цієї речовини з їх простих речовин, узятих в агрегатному стані, звичайному для них стандартних умов.

Глибоке узагальнення термохімічних закономірностей дає основний закон термодинаміки, сформульований в 1836 році академіком Г.І. Гессом: тепловий ефект

реакції не залежить від числа проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи (мал.1).

Закон Гесса (1840 р.) формулюється так: Тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи, а не від шляху, за яким відбувається реакція.

Іншими словами, якщо речовина утворюється з певних вихідних речовин кількома способами (через різні проміжні стадії), то загальна кількість теплоти, що виділяється або поглинається, завжди однакова.

Закон ґрунтується на законах збереження енергії — енергія не зникає і не створюється, а лише переходить із однієї форми в іншу.

Наслідки закону Гесса

З цього фундаментального закону випливає кілька важливих практичних наслідків, які активно застосовують у термохімії, хімічній технології, біоенергетиці та аналітичній хімії.

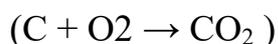
1. Можливість розрахунку теплового ефекту реакції за кількома етапами

Якщо пряма реакція відбувається у кілька послідовних стадій, то її тепловий ефект дорівнює **сумі теплових ефектів окремих стадій**.

Згоряння вуглецю до CO_2 може бути подане двома шляхами:



Отже, повне згоряння вуглецю:



має тепловий ефект:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-110,5) + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

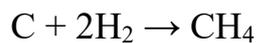
Це такий самий результат, якби вуглець згорів безпосередньо до CO_2 .

2. Можливість обчислення теплоти утворення речовини

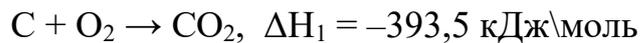
Теплота утворення сполуки може бути знайдена через інші реакції, якщо пряма реакція складна або експериментально недосяжна.

Приклад:

Не можна безпосередньо виміряти теплоту утворення метану з елементів:



Але можна скористатися відомими теплотами згоряння:



Тоді за законом Гесса:

$$\Delta H_{\text{утв}}(\text{CH}_4) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = (-393,5) + (-571,6) - (-890,3) = -74,8 \text{ кДж/моль}$$

3. Можливість розрахунку теплоти реакції за теплотами утворення

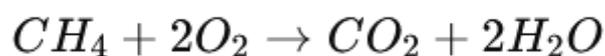
Ще один важливий наслідок:

$$\Delta H_{\text{реакції}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{продукти}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{реагенти})$$

де (ΔH_f) — стандартна теплота утворення (утворення 1 моль сполуки з простих речовин у стандартних умовах).

Приклад:

Для реакції горіння метану:



Підставляємо теплоту утворення:

$$\Delta H = [(-393,5) + 2(-285,8)] - [-74,8 + 0] = -890,3 \text{ кДж/моль}$$

4. Можливість розрахунку теплоти реакції, яку важко або неможливо виміряти експериментально

Наприклад, для реакцій, що протікають при високих температурах, вибухово або дуже повільно, закон Гесса дає можливість **обчислити тепловий ефект за допомогою допоміжних реакцій.**

Приклад: Розрахунок теплоти утворення (Al_2O_3) через відомі теплові ефекти згоряння Al і H_2 , а також розкладу води.

5. Пояснення енергетичних закономірностей у біохімії

У живих організмах усі метаболічні реакції пов'язані енергетично. Закон Гесса пояснює, чому енергія, яка виділяється при окисненні поживних речовин, не

втрачається, а поступово накопичується у високоенергетичних сполуках (наприклад, АТФ).

Глюкоза окислюється до CO_2 і H_2O з виділенням 2870 кДж/моль. В організмі цей процес іде через десятки стадій (гліколіз, цикл Кребса, дихальний ланцюг), але загальний енергетичний результат — той самий, що підтверджує закон Гесса.

6. Практичне значення закону Гесса

- Використовується в термохімічних розрахунках (теплоти згоряння, утворення, розчинення тощо).
- Дає змогу обчислювати енергетичний баланс у хімічних і біохімічних процесах.
- Є основою для визначення калорійності речовин, енергії зв'язків, енергетичної цінності продуктів харчування.
- Застосовується в медичній хімії для аналізу енергетичних процесів клітини.

Закон Гесса — один із фундаментальних законів термохімії, який:

- базується на законі збереження енергії;
- дозволяє розраховувати теплові ефекти реакцій будь-яким шляхом;
- має широке практичне застосування — від фізичної хімії до біоенергетики.

Приклади біохімічних реакцій для термодинамічних розрахунків

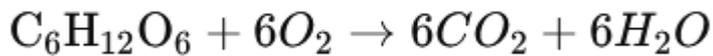
Біохімічні процеси, що відбуваються в організмі людини, підпорядковуються тим самим термодинамічним законам, що й неорганічні хімічні реакції. Зокрема, при їх аналізі широко застосовується закон Гесса, поняття ентальпії (ΔH), вільної енергії Гіббса (ΔG) та ентропії (ΔS).

Такі розрахунки дозволяють визначити, чи є реакція енергетично вигідною, а також, яку кількість енергії організм може використати для життєвих функцій (наприклад, синтез АТФ).

1. Окиснення глюкози — головне джерело енергії

Однією з найважливіших реакцій у живих системах є біохімічне окиснення глюкози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Загальне рівняння реакції:



Тепловий ефект реакції (ΔH): $\Delta H = -2870 \text{ кДж/моль}$

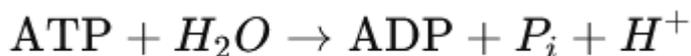
Це означає, що при повному окисненні 1 моль глюкози виділяється 2870 кДж енергії, що еквівалентно приблизно 686 ккал.

Біологічне значення: енергія не вивільняється одразу, а передається через низку проміжних реакцій (гліколіз, цикл Кребса, електрон-транспортний ланцюг) і накопичується у формі АТФ. З 1 моля глюкози синтезується близько 36–38 молекул АТФ, тобто близько 40% енергії зберігається у хімічних зв'язках, а решта — розсіюється як тепло.

2. Гідроліз аденозинтрифосфату (АТФ)

АТФ — головна «енергетична валюта» клітини. Її гідроліз є екзергонічним процесом, тобто супроводжується виділенням енергії.

Реакція:



Тепловий ефект (ΔH): $\approx -30,5 \text{ кДж/моль}$

Вільна енергія Гіббса (ΔG): $\approx -31 \text{ кДж/моль}$

Біологічне значення: Вивільнена енергія використовується для:

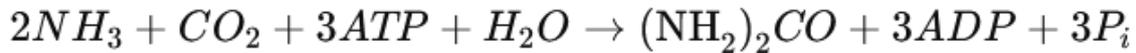
- скорочення м'язів;
- активного транспорту речовин через мембрани;
- біосинтезу білків, нуклеїнових кислот, ліпідів;
- проведення нервових імпульсів.

АТФ може відновлюватися з АДФ за рахунок енергії, що вивільняється при катаболічних реакціях (наприклад, окисненні глюкози).

3. Реакція утворення сечовини (цикл Орнітіна)

Цей процес відбувається в печінці та є основним шляхом знешкодження амоніаку — токсичного продукту розпаду амінокислот.

Реакція (спрощено):



Енергетичний ефект:

- споживається ≈ 125 кДж енергії (у вигляді 3 молекул АТФ);
- реакція ендергонічна, тобто потребує енергії.

Біологічне значення: організм витрачає частину енергії, щоб перетворити токсичний амоніак у безпечну сечовину, яка потім виводиться нирками.

4. Синтез білка з амінокислот

Під час утворення пептидного зв'язку між амінокислотами відбувається реакція конденсації, що вимагає енергії:

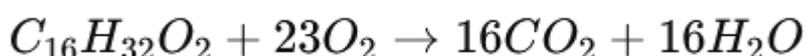


$\Delta G > 0$, тобто процес ендергонічний. Необхідна енергія постачається за рахунок гідролізу АТФ, який активує амінокислоту перед включенням у поліпептидний ланцюг.

Біологічне значення: таким чином, катаболізм (розщеплення) забезпечує енергією процеси анаболізму (синтезу), що відображає єдність енергетичного обміну.

5. Окиснення жирних кислот

Жирні кислоти — концентроване джерело енергії. Наприклад, при повному окисненні пальмітинової кислоти ($C_{16}H_{32}O_2$):



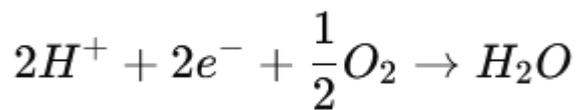
$$\Delta H = -10\,240 \text{ кДж/моль}$$

Це майже у 3,5 рази більше енергії, ніж при окисненні 1 моля глюкози.

Біологічне значення: жири — головне депо енергії організму. Їх окиснення забезпечує тривале енергопостачання, особливо в умовах голодування.

6. Реакції дихального ланцюга (електрон-транспортна система)

У мітохондріях електрони відновлених коферментів (NADH, FADH₂) передаються через послідовність переносників до O₂:



$$\Delta G \approx -220 \text{ кДж/моль електронної пари}$$

Енергія цієї реакції використовується для фосфорилування АДФ → АТФ. Всього під час окиснення 1 моля NADH синтезується приблизно 3 молекули АТФ.

Біохімічні реакції — це енергетично взаємопов'язані процеси, які підкоряються законам термодинаміки:

- Закон Гесса дозволяє розрахувати енергетичний баланс навіть для складних метаболічних шляхів.
- Вільна енергія Гіббса (ΔG) визначає напрямок реакцій у живих клітинах.
- АТФ виступає універсальним переносником енергії між реакціями катаболізму та анаболізму.

Підбиття підсумків

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Сформулюйте перший закон термодинаміки. Що таке внутрішня енергія?
2. Які види енергії входять до складу внутрішньої енергії системи?
3. Що таке тепло і робота в контексті термодинаміки?
4. Як записується математичне рівняння першого закону термодинаміки?

5. Що таке ентальпія? Як вона пов'язана з тепловим ефектом реакції?
6. Чим відрізняються екзотермічні та ендотермічні реакції?
7. Що вивчає термохімія? Які її основні поняття?
8. Сформулюйте закон Гесса. Яке його практичне значення?
9. Чому ентальпія є функцією стану?
10. Як використовують стандартні ентальпії утворення для розрахунку теплового ефекту реакції?

Тестові запитання

1. Що описує перший закон термодинаміки?
 - а) Зміни температури
 - б) Збереження енергії
 - в) Розширення газу
 - г) Зміни тиску
2. Яка реакція є екзотермічною?
 - а) Розкладання води
 - б) Згоряння метану
 - в) Фотосинтез
 - г) Електроліз
3. Що таке ентальпія?
 - а) Тиск газу
 - б) Кількість теплоти при постійному об'ємі
 - в) Кількість теплоти при постійному тиску
 - г) Робота системи
4. Закон Гесса дозволяє:
 - а) Виміряти температуру
 - б) Визначити рН
 - в) Розрахувати тепловий ефект реакції за проміжними стадіями
 - г) Визначити об'єм газу
5. Якщо ($\Delta H > 0$), то реакція є:
 - а) Екзотермічною
 - б) Ендотермічною
 - в) Ізотермічною
 - г) Адіабатичною

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.

3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 8

Тема: Другий закон термодинаміки. Термодинамічні потенціали .

Мета: Інтегрувати системні знання про предмет і завдання термодинаміки, термодинамічні системи, теоретичні принципи термохімії, функції стану систем як фізико-хімічні основи біоенергетики; інтерпретувати основні поняття хімічної термодинаміки (внутрішня енергія системи, ентальпія, теплота і робота); застосовувати закони і принципи термохімічних розрахунків для формування цілісного підходу до вивчення хімічних і біологічних процесів.

Основні поняття: другий закон термодинаміки, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, критерії напрямку процесу.

Обладнання: Лабораторія кафедри.

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- типи термодинамічних систем згідно з наявністю межі розділу фаз;
- термодинамічний процес і його типи залежно від обміну енергією і речовиною з довкіллям;
- екстенсивні і інтенсивні параметри системи, функції стану системи;
- внутрішня енергія, тепло, робота, ентальпія;
- 1-й закон термодинаміки.
- розраховувати термодинамічні потенціали: енергія Гельмгольца і енергія Гіббса;
- пояснювати поняття ізохорно-ізоермічного і ізобарно-ізоермічного потенціалів;
- визначати стандартні теплоти утворення й спалювання.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Ентропія і ймовірність. Другий закон термодинаміки.
2. Теплові ефекти хімічних і біохімічних процесів.
3. Залежність напрямку хімічного процесу від ентальпійного і ентропійного факторів.
4. Застосування термодинамічних функцій для оцінки спрямованості процесу.

Зміст практичного заняття

Перший закон термодинаміки дозволяє розраховувати енергетичний баланс хімічного процесу. Однак, він нічого не говорить про те, чи буде відбуватися те чи інше перетворення і в якому напрямку повинна самовільно (без дії зовнішніх сил) протікати хімічна реакція.

Спробою скористатися першим законом термодинаміки для оцінки спрямованості хімічних процесів з'явився принцип Бертло-Томсона, згідно з яким реакція самовільно протікає в бік виділення теплоти, тобто зменшення ентальпії ($\Delta H < 0$, екзотермічна реакція). У багатьох випадках цей принцип дійсно дозволяє передбачити напрямок хімічного процесу, проте, обмеженість його була показана

великим числом прикладів самовільно відбуваються ендотермічних явищ. Наприклад, самостійно протікає процес розчинення кухонної солі у воді, що відбувається з поглинанням тепла.

Ентропія і ймовірність. Другий закон термодинаміки

Ентропія (S) — це термодинамічна функція стану, яка характеризує ступінь неупорядкованості (хаотичності) системи або ймовірність реалізації певного стану системи.

Вперше поняття ентропії ввів німецький фізик Рудольф Клаузіус у 1850-х роках. Він визначив ентропію як міру кількості енергії, непридатної для виконання роботи.

Математичне визначення ентропії

Для оборотного процесу зміна ентропії визначається співвідношенням:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

де

- dS — нескінченно мала зміна ентропії,
- $\delta Q_{\text{обр}}$ — кількість теплоти, переданої системі в оборотному процесі,
- T — абсолютна температура (в Кельвінах).

Для скінченного процесу:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$$

Одиниця вимірювання ентропії: Дж/(моль·К).

Статистичне (ймовірнісне) тлумачення ентропії

Це тлумачення дав **Людвіг Больцман**, який встановив зв'язок між ентропією (S) та ймовірністю мікроскопічного стану системи (W):

$$S = k \ln W$$

де

- k — стала Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К),
- W — число можливих мікроскопічних станів системи (ступінь ймовірності).

Отже, чим більша кількість можливих мікростанів (варіантів розташування частинок), тим вища ентропія системи, тобто система стає більш неупорядкованою.

Приклад:

Лід \rightarrow вода \rightarrow водяна пара

$$S_{\text{лід}} < S_{\text{вода}} < S_{\text{пара}}$$

— тому що зростає хаотичність руху молекул.

Другий закон термодинаміки

Формулювання Клаузіуса: Неможливий процес, єдиним результатом якого було б передавання теплоти від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою без затрат енергії.

Формулювання Кельвіна–Планка: Неможливо створити теплову машину, яка б повністю перетворювала теплоту в роботу без втрат.

Термодинамічне формулювання: У будь-якому спонтанному (самодовільному) процесі ентропія ізольованої системи зростає:

$$\Delta S_{\text{ізол.}} \geq 0$$

Біологічний аспект другого закону термодинаміки

Живі організми є відкритими термодинамічними системами, тому:

- всередині них підтримується низька ентропія (високий порядок);
- але при цьому організм підвищує ентропію навколишнього середовища (виводить тепло, продукти метаболізму).

Загальний баланс:

$$\Delta S_{\text{організму}} + \Delta S_{\text{середовища}} > 0$$

Тобто другий закон не порушується — організм підтримує порядок за рахунок збільшення ентропії зовні.

Ентропія в біохімічних і фізіологічних процесах

- Під час катаболізму (розщеплення складних сполук) ентропія збільшується, бо зменшується впорядкованість молекул.

Наприклад: гідроліз білків, окиснення глюкози.

- Під час анаболізму (синтезу біополімерів) ентропія зменшується, але це можливо лише завдяки витраті енергії (АТФ).
- Температуре регуляція організму також пов'язана зі зміною ентропії — підвищення температури тіла супроводжується зростанням хаотичності руху молекул і виведенням надлишкової теплоти.

Приклади прояву другого закону

1. Охолодження гарячого чаю — теплота переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого.
2. Дифузія газів чи розчинених речовин — процес самодовільний, бо супроводжується збільшенням ентропії.
3. Розкладання органічних речовин після смерті — зростання ентропії системи, повернення до хаосу.

Біологічне значення ентропії

- Ентропія визначає напрямок енергетичних і біохімічних процесів у живих системах.
- Вона пояснює, чому для підтримання порядку в клітині потрібен постійний притік енергії (АТФ, глюкоза, кисень).
- Другий закон термодинаміки підкреслює, що життя можливе лише в нерівноважних умовах — за постійного обміну речовиною й енергією з середовищем.

Поняття	Сутність	Формула / Приклад
Ентропія (S)	Міра неупорядкованості системи, кількість енергії, непридатної для роботи	$(S = k \ln W)$
Зміна ентропії	Визначається як відношення теплоти до температури	$(\Delta S = Q/T)$
Другий закон термодинаміки	Ентропія ізольованої системи завжди зростає	$(\Delta S \geq 0)$
Живі системи	Підтримують низьку ентропію за рахунок енергетичного обміну	Обмін речовиною й енергією з середовищем

Теплові ефекти хімічних і біохімічних процесів

Тепловий ефект реакції (Q) — це кількість теплоти, яка виділяється або поглинається під час перебігу хімічної реакції.

Він показує, як змінюється енергія системи в результаті перетворення речовин і є одним із головних об'єктів вивчення хімічної термодинаміки.

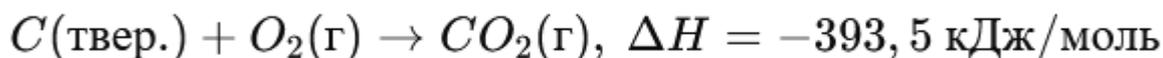
$$Q = Q_{\text{виділено}} \text{ або } Q_{\text{поглинуто}}$$

- Якщо реакція **виділяє тепло** → **екзотермічна реакція** ($Q < 0$).
- Якщо реакція **поглинає тепло** → **ендотермічна реакція** ($Q > 0$).

Закон Гесса — основа термодинаміки: Тепловий ефект хімічної реакції залежить лише від початкового і кінцевого стану системи, а не від шляху, за яким реакція відбувається.

$$\Delta H_{\text{загальний}} = \sum \Delta H_{\text{окремих реакцій}}$$

Приклад:

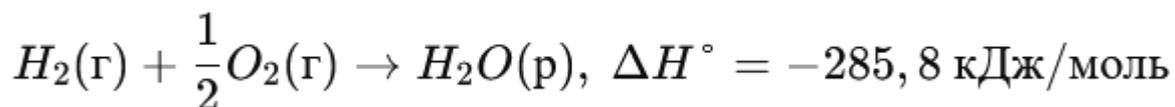


Незалежно від того, чи реакція відбувається безпосередньо, чи через проміжну стадію з утворенням CO, тепловий ефект буде однаковий.

Види теплових ефектів реакцій

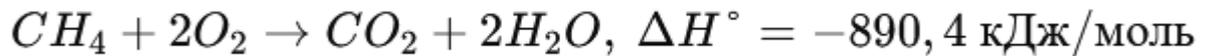
1. **Теплота утворення (ΔH°_f)** — теплота, що виділяється або поглинається при утворенні 1 моль сполуки з простих речовин у стандартних умовах.

Наприклад:

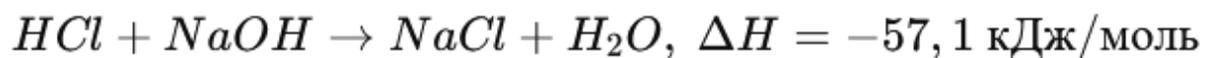


2. **Теплота згоряння ($\Delta H^\circ_{\text{comb}}$)** — теплота, що виділяється при повному згорянні 1 моля речовини в кисні.

Наприклад:



3. **Теплота розчинення** — теплота, що виділяється або поглинається при розчиненні речовини у воді.
4. **Теплота нейтралізації** — теплота, що виділяється при реакції між кислотою та основою з утворенням води:



5. **Теплота фазових переходів** — теплота плавлення, випаровування, кристалізації тощо.

Ентальпія як міра теплового ефекту

Ентальпія (H) — функція стану, що характеризує тепловий вміст системи при постійному тиску.

$$\Delta H = H_{\text{продуктів}} - H_{\text{реагентів}}$$

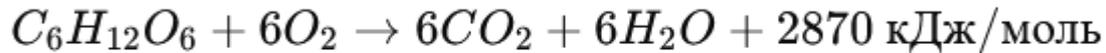
- Якщо $\Delta H < 0$ → реакція **екзотермічна** (тепло виділяється).
- Якщо $\Delta H > 0$ → реакція **ендотермічна** (тепло поглинається).

Теплові ефекти в біохімічних реакціях

У живих організмах більшість реакцій — екзотермічні, оскільки вони забезпечують енергетичні потреби клітини. Основна роль — перетворення хімічної енергії в біологічно корисну (АТФ).

а) Реакції катаболізму (розщеплення)

- Екзотермічні (енергія виділяється).
 - Наприклад, окиснення глюкози:



Виділена енергія частково акумулюється у вигляді АТФ, решта — розсіюється як тепло.

б) Реакції анаболізму (синтезу)

- Ендотермічні (потребують енергії).
- Наприклад, синтез білка або ДНК з амінокислот і нуклеотидів. Ці процеси протікають з витратою енергії АТФ, отриманої з катаболічних реакцій.

Біологічне значення теплових ефектів

1. Підтримання постійної температури тіла (гомеотермія) — тепло, що виділяється в екзотермічних реакціях, використовується для терморегуляції.
2. Енергетичне забезпечення клітин — енергія окиснення поживних речовин забезпечує функціонування м'язів, нервів, біосинтез.
3. Контроль швидкості реакцій — зміна температури впливає на активність ферментів.
4. Діагностичне значення — вимірювання теплових ефектів реакцій використовується у калориметрії для визначення енергетичної цінності їжі.

Калориметрія — вимірювання теплових ефектів

Для визначення теплоти реакції використовують калориметри, де процеси відбуваються в ізольованій системі. Теплота визначається за формулою:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

де

- c — питома теплоємність речовини,
- m — маса,
- ΔT — зміна температури.

Приклади біохімічних процесів з тепловими ефектами

Біохімічний процес	Тип реакції	Енергетичний ефект (кДж/моль)	Біологічне значення
Окиснення глюкози	Екзотермічна	-2870	Джерело енергії для синтезу АТФ
Гідроліз АТФ	Екзотермічна	-30,5	Забезпечення енергією біохімічних реакцій
Фотосинтез	Ендотермічна	+2860	Накопичення енергії в органічних сполуках
Синтез білка	Ендотермічна	Потребує АТФ	Побудова структур клітини
Нейтралізація кислот у крові	Екзотермічна	-	Підтримка рН крові

Узагальнення

- Будь-яка хімічна або біохімічна реакція супроводжується тепловим ефектом.
- Екзотермічні реакції — основа енергетичного обміну.
- Ендотермічні реакції — забезпечують синтез і ріст.
- Ентальпія (ΔH) — основна термодинамічна характеристика теплових ефектів.
- У біосистемах енергія реакцій перетворюється в енергію макроергічних зв'язків АТФ.

Для прогнозування можливості і напрямки процесів необхідно ввести ще одну функцію, яка повинна відповідати ряду вимог. По-перше, вона повинна бути функцією стану, тобто не залежати від шляху реалізації даного стану. По-друге, для всіх самовільних процесів зміна цієї функції повинна мати один і той же знак.

Всі самовільні процеси в ізольованих системах протікають в бік збільшення безладу. Таким чином, критерієм спрямованості процесу може служити ступінь неупорядкованості системи. Мірою цієї неупорядкованості є функція S , яка називається ентропією. Ентропія – міра неупорядкованості. У найбільш нерегульованих стані ентропія буде максимальною.

З'ясувавши зміст нової функції стану – ентропії, сформулюємо другий закон термодинаміки, згідно з яким будь-який самовільний процес в ізольованій системі йде зі зростанням ентропії. Таким чином, якщо в результаті процесу $\Delta S < 0$, то його самовільне протікання виключається.

Больцманом було висловлено припущення, що ентропія S виражена через термодинамічну ймовірність W наступним чином:

$$S = k \cdot \ln W, \text{ де } k - \text{константа Больцмана.}$$

Абсолютні значення ентропії використовуються для обчислення стандартних ентропій утворення речовин. Ентропія утворення речовини ($\Delta S^0_{\text{утв}}$) дорівнює різниці між сумами абсолютних ентропій продуктів реакції ($\Delta S^0_{\text{прод.}}$) і абсолютних ентропій реагуючих речовин ($\Delta S^0_{\text{реак.}}$).

Стійкість будь-якої системи визначається співвідношенням ентальпійного і ентропійного факторів. Ентальпійного фактор характеризує прагнення системи до впорядкування, тому що цей процес супроводжується зменшенням внутрішньої енергії. Другий фактор відображає тенденцію до неупорядкованості, оскільки такий стан найбільш ймовірним.

Більш доцільно ввести таку функцію стану, яка враховує спільне вплив обох факторів. Така функція є різницею

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

Ця функція стану називається вільною енергією Гіббса і є мірою стійкості системи при постійному тиску.

За знаком функції вільної енергії судять про можливість самовільного процесу: якщо $\Delta G < 0$, тобто процес супроводжується зменшенням вільної енергії, то процес термодинамічно можливий. Якщо $\Delta G > 0$, то самовільний процес

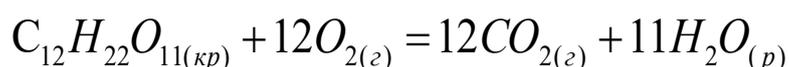
неможливий. Тобто все самовільні процеси протікають в сторону зменшення вільної енергії. Для системи, що знаходиться в рівновазі, $\Delta G = 0$.

З рівняння видно, що знак ΔG залежить від відносних величин ΔH і $T\Delta S$. Якщо ΔH негативна (екзотермічна реакція), а ΔS позитивна, то при будь-якій температурі процес буде йти самовільно. Можливі співвідношення між ентальпійного і ентропійного складовими і характеристика процесу наведені в таблиці 1.

Табл. 1. Фактори, що визначають хід процесу.

ΔH	ΔS	Можливість самовільного процесу
-	+	Процес йде самовільно при будь-якій температурі
-	-	Процес може йти самовільно при низьких температурах
+	+	Процес може йти самовільно при високих температурах
+	-	Процес не йде самовільно ні при якій температурі

Розглянемо реакцію окислення сахарози в організмі:



	CO ₂	H ₂ O	O ₂	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
$\Delta H_{f,298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-393,77	-286,02	0	-2220,86
$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	213,66	69,95	205,04	360,3

Повну зміну ентальпії (тепловий ефект реакції) можна розрахувати, користуючись величинами стандартних ентальпій утворення:

$$\Delta H_{\text{реакції}} = 11 \cdot \Delta H (H_2O) + 12 \cdot \Delta H (CO_2) - \Delta H (C_{12}H_{22}O_{11}) = 11 \cdot (-286,02) + 12 \cdot (-393,77) - (-2220,86) = -5650,6 \text{ кДж / моль}$$

На підставі табличних значень стандартних ентропій утворення розрахуємо ΔS реакції:

$$\Delta S_{\text{реакції}} = 11 \cdot \Delta S (\text{H}_2\text{O}) + 12 \cdot \Delta S (\text{CO}_2) - \Delta S (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) - 12 \cdot \Delta S (\text{O}_2) = 11 \cdot 69,95 + 12 \cdot 213,66 - 360,3 - 12 \cdot 205,04 = 512,59 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

отже,

$$\Delta G_{\text{реакції}} = -5650,6 \text{ кДж / моль} - 298\text{К} \cdot \frac{512,59 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}}{1000} = -5803,4 \text{ кДж / моль}$$

Велике негативне значення ΔG свідчить про те, що окислення сахарози – процес самовільний.

Тут може виникнути питання: якщо окислення сахарози – процес самовільний, чому вона зберігається на повітрі як завгодно довго без будь-яких ознак зміни? В цьому проявляється обмеженість термодинаміки, яка дозволяє отримувати відомості тільки про можливе направлення реакції, але не про її швидкості. Щоб відбулася яка-небудь реакція, необхідно подолати енергетичний бар'єр. Молекули сахарози при кімнатній температурі не володіють такою енергією і тому стійкі.

2. Підбиття підсумків

Питання для самоконтролю

1. Що таке ентропія? Як вона пов'язана з ймовірністю стану системи?
2. Сформулюйте другий закон термодинаміки в термінах ентропії.
3. Чому ентропія ізольованої системи з часом зростає?
4. У чому полягає різниця між екзотермічними та ендотермічними реакціями?
5. Що таке ентальпія (ΔH) і як вона вимірюється?
6. Як співвідносяться між собою ΔH і ΔS при самовільному процесі?
7. Запишіть рівняння Гіббса та поясніть його значення.
8. Що таке вільна енергія Гіббса (ΔG)? Яке її значення має процес у рівновазі?
9. Як впливає температура на спрямованість реакцій?
10. Наведіть приклади біохімічних процесів, у яких спостерігається зменшення ентропії системи.
11. Як термодинамічні функції (ΔH , ΔS , ΔG) застосовують для прогнозування реакцій в організмі людини?
12. Поясніть, чому реакція гідролізу АТФ є самовільною.

Практичні завдання

1. **Обчисліть зміну ентальпії (ΔH)**, якщо в результаті реакції згоряння 1 моль метану (CH_4) виділяється 890,4 кДж теплоти. Визначте, чи є процес ендо- чи екзотермічним.

2. Поясніть, чому реакція фотосинтезу є ендотермічною та несамовільною при відсутності світла.
3. Наведіть приклад біохімічної реакції, де ендотермічний процес (синтез білка, фотосинтез) супроводжується витратою енергії АТФ.
4. Поясніть з позицій другого закону термодинаміки, чому живі організми не суперечать принципу зростання ентропії.
5. Порівняйте тепловий ефект реакції нейтралізації $\text{HCl} + \text{NaOH}$ і реакції окиснення глюкози в організмі.

Тестові завдання (з вибором однієї правильної відповіді)

1. Ентропія — це:

- а) міра теплового ефекту реакції;
- б) міра впорядкованості системи;
- в) міра хаотичності або неупорядкованості системи;
- г) зміна внутрішньої енергії системи.

2. Другий закон термодинаміки стверджує, що:

- а) теплота переходить від холодного тіла до теплого;
- б) енергія не зникає і не створюється;
- в) ентропія ізольованої системи з часом не зменшується;
- г) робота не залежить від шляху процесу.

3. Якщо $\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$, то процес є:

- а) ендотермічним і самодовільним;
- б) екзотермічним і самодовільним;
- в) ендотермічним і несамодовільним;
- г) екзотермічним і зворотним.

4. Вільна енергія Гіббса (ΔG) визначається рівнянням:

- а) $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$;
- б) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$;
- в) $\Delta G = \Delta S - T\Delta H$;
- г) $\Delta G = T(\Delta H - \Delta S)$.

5. Якщо $\Delta G = 0$, то система знаходиться:

- а) у нестійкому стані;
- б) у рівновазі;
- в) у стані активного розкладу;
- г) у зворотній реакції.

6. У реакції гідролізу АТФ теплота:

- а) поглинається;
- б) не змінюється;
- в) виділяється;
- г) споживається для синтезу білків.

7. Який із наведених процесів супроводжується зростанням ентропії?

- а) Кристалізація льоду;
- б) Плавлення льоду;
- в) Стиснення газу;

г) Осадження солі.

8. У якій реакції відбувається зменшення ентропії?

а) Окиснення глюкози;

б) Фотосинтез;

в) Гідроліз білків;

г) Згоряння метану.

9. Якщо $\Delta H > 0$ і $\Delta S < 0$, то процес є:

а) завжди самодовільним;

б) можливим лише при низьких температурах;

в) неможливим при будь-яких температурах;

г) екзотермічним.

10. Біологічна роль екзотермічних реакцій полягає в:

а) зберіганні енергії в макроергічних зв'язках;

б) передаванні спадкової інформації;

в) утворенні складних речовин;

г) нейтралізації продуктів метаболізму.

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 9

Тема: Фізико-хімічні основи кінетики реакцій.

Мета: ознайомитися з найважливішими поняттями і законами хімічної кінетики; аналізувати вплив різних чинників (концентрація, тиск, температура) на швидкість хімічної реакції.

Основні поняття: хімічна реакція, швидкість хімічної реакції, константа хімічної реакції, енергія активації, молекулярність реакції.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- основні поняття: хімічна реакція, швидкість хімічної реакції;
- фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції;
- закон діючих мас;
- молекулярність і порядок реакції;
- період напівперетворення;
- кінетичне рівняння реакцій 1-го та 2-го порядку;
- константа швидкості реакції (1-го та 2-го порядків);
- залежність швидкості реакції від температури.
- класифікувати типи хімічних процесів;
- аналізувати вплив основних чинників (концентрації, температури і тиски) на швидкість хімічних процесів;
- розраховувати швидкість хімічних реакцій на основі закону діючих мас і при зміні температури.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Швидкість реакції, способи її виразу. Константа швидкості.
2. Чинники, що впливають на швидкість хімічної реакції.
3. Залежність швидкості хімічної реакції від температури.
4. Енергія активації. Рівняння Ареніуса.

Зміст практичного заняття

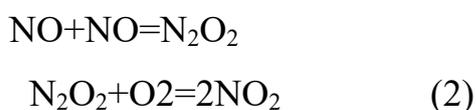
Хімічна кінетика – це вчення про швидкість і механізм хімічних реакцій.

Під час хімічної реакції одна чи декілька хімічних речовин, які називають *вихідними*, перетворюються в одну чи декілька інших, які називають *продуктами реакції*. Хімічні реакції являються *складними* і складаються з декількох стадій, які характеризують перехід вихідних речовин в продукти реакції.

До складної реакції відноситься окиснення Нітроген (II) оксиду, сумарно вона виглядає ось так:



А фактично складається з двох стадій:



Число проміжних стадій, які являються простими або елементарними, може бути значно більше двох і складати десятки і навіть сотні і тисячі.

В рівнянні (2) проміжною речовиною являється нітроген (I) оксид з підвищеною реакційною здатністю. В якості проміжних в різних реакціях можуть виступати реакційно-здатні валентно-ненасичені молекули (наприклад, NO, NO₂), іони (OH⁻), вільні радикали (H, I), іон-радикали (O₂) і інші.

Кожна хімічна реакція буде проходити за умовою, що взаємодіючі молекули реакційно-здатні, тобто мають певний запас енергії.

В залежності від стану системи розрізняють *статичні* і *динамічні* хімічні реакції.

Статичні – це реакції в замкнених системах, які не здатні обмінюватися масою з навколишнім середовищем, **динамічні** проходять у відкритих системах, де крім

енергії відбувається обмін масою реагуючих речовин з навколишнім середовищем, тобто реакції відбуваються в безперервному потоці.

Розрізняють гомогенні і гетерогенні хімічні реакції.

Гомогенні хімічні реакції відбуваються в межах однієї фази на відміну від гетерогенних, які відбуваються на межі розділу фаз.

Швидкість хімічної реакції та її вираз. Вплив концентрації на швидкість хімічної реакції.

До числа найважливіших кінетичних параметрів відноситься швидкість хімічних реакцій.

Швидкість хімічної реакції – це кількість речовини, яка прореагувала за одиницю часу в одиниці об'єму.



В загальному виді швидкість хімічної реакції можна показати як зміну числа молів даного компонента n в одиницю часу τ в одиниці об'єму V реакційного середовища, тобто:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{\Delta \tau}$$

В гомогенній закритій системі, коли нема матеріального обміну з навколишнім середовищем і об'єм системи, в якій відбувається реакція, залишається сталим:

$$v = + \frac{\Delta n}{\Delta \tau}$$

З цієї формули видно, що швидкість **гомогенної хімічної реакції**, яка відбувається при постійному об'ємі, по відношенню до одного з компонентів є **зміною концентрації цього компонента в одиниці часу**. Також видно, що швидкість хімічної реакції має розмірність – концентрація/час. В хімії звичайно мають діло з молярною концентрацією, яку виражають через моль/л [кмоль/м³]. Час

звично вимірюється в секундах. Таким чином, швидкість хімічної реакції вимірюють в моль(л·с) [кмоль/(м³·с)].

Для простих гомогенних реакцій залежність між швидкістю хімічної реакції і концентрацією реагуючих речовин виражається за допомогою закону діючих мас, який можна сформулювати наступним чином: **при постійній температурі швидкість простих гомогенних реакцій прямо пропорційна концентрації реагуючих речовин**, причому кожна концентрація береться в ступенях, рівний стехіометричним коефіцієнтам перед цією речовиною в рівнянні реакції.

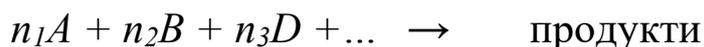
Закон діючих мас був встановлений норвезьким вченим Гульдбергом Вааге (1864-1867) на основі емпіричних узагальнень. Пізніше цим законом надали теоретичну основу: він справедливий **тільки для простих реакцій і для елементарних стадій складних реакцій**.

Швидкість мономолекулярної реакції відповідно до закону діючих мас дорівнює:

$$v = kc$$

де k коефіцієнт пропорційності, який називається константою швидкості реакції, C - концентрація речовини.

У загальному вигляді реакцію можна зобразити так:



Швидкість простої або елементарного акту складної хімічної реакції на основі закону діючих мас буде:

$$v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot c_D^{n_3} \dots$$

де n_1, n_2, n_3 є стехіометричними коефіцієнтами.

Тобто, швидкість простий або елементарної стадії хімічної реакції пропорційна концентрації вихідних речовин, взятих у ступеня їх стехіометричних коефіцієнтів.

Якщо концентрації реагуючих речовин, рівних одиниці:

$$v = k$$

k – константа швидкості хімічної реакції показує частку від загального числа молекул, які вступили в реакцію за певний час при даній температурі, і чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрація всіх реагуючих речовин дорівнює одиниці.

Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа.

Швидкість реакції (і константа швидкості) хімічної реакції залежить від температури, як правило, при підвищенні температури швидкість росте.

Орієнтовно залежність константи швидкості від температури висловлюють правилом **Вант-Гоффа**, згідно якому *підвищення температури на 10° збільшує швидкість реакції в 2-4 рази:*

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості (γ) припиняє бути постійним.

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості (γ) перестає бути постійним.

Для більшості біохімічних реакцій температурний коефіцієнт Вант-Гоффа варіює від 1,5 , 3,0. Тому, якщо в результаті якого-небудь захворювання температура людського тіла піднялася, наприклад, з 36,5⁰ до 39,5⁰С, це означає збільшення швидкості відбуваються біохімічних процесів в 1,13 - 1,39 разів, тобто на 13-39%.

Теорія активних зіткнень Арреніуса

Для пояснення закономірностей відбування хімічної реакції і розрахунку констант швидкостей були запропоновані дві теорії: теорія активних зіткнень Арреніуса и теорія перехідного стану Ейрінга і Полянї.

С.Арреніус висунув гіпотезу, згідно з якою в реакцію вступають тільки активні молекули, тобто такі, кінетична енергія яких перевищує певну величину, характерну для даної реакції, і називається – *енергією активації*. Активні молекули знаходяться в рухомому статичному рівновазі з іншими молекулами, обмінюючись з ними енергією при зіткненнях.

Рівняння Арреніуса висловлює залежність константи швидкості реакції k від температури:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

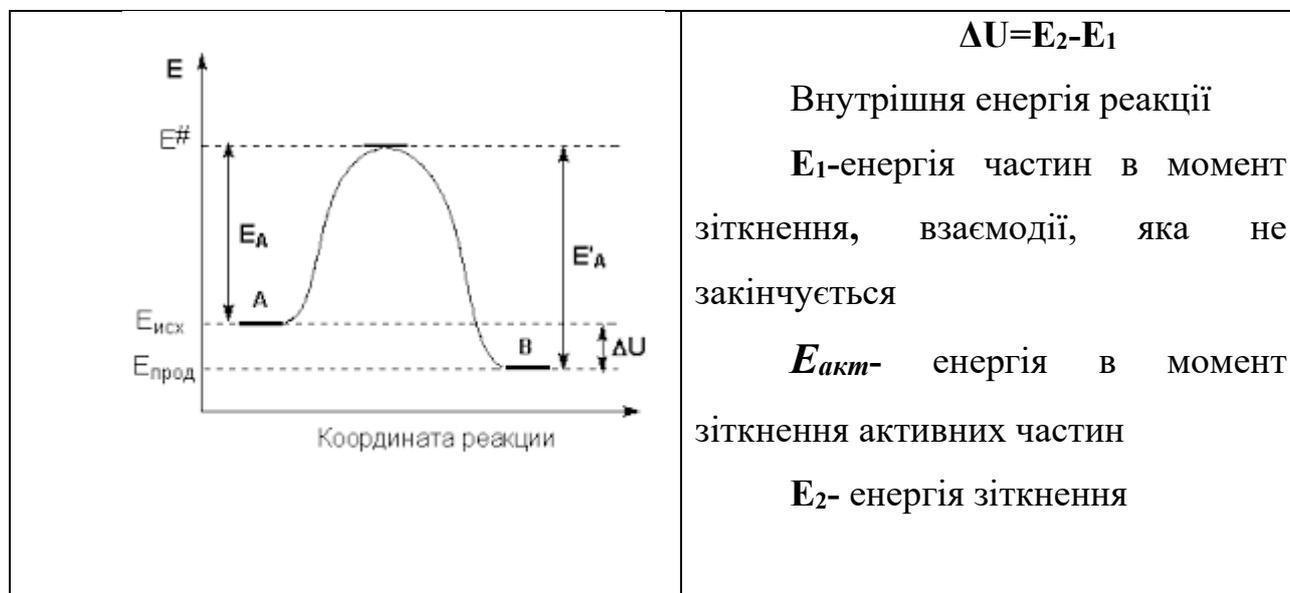
A – передекспоненційний множник, e – основа натурального логарифма, E_a – енергія активації. R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура.

Рівняння Арреніуса у логарифмічному вигляді

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{акт}}{RT}$$

Наприклад, в реакції $H_2 + I_2 \text{ пар} = 2HI$

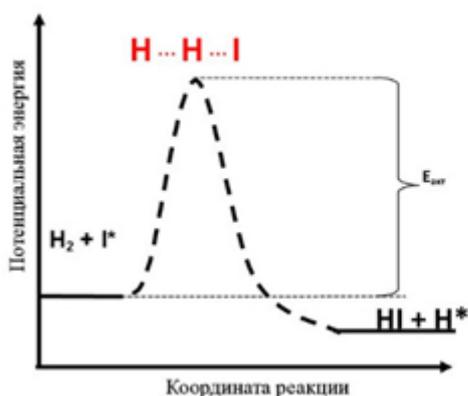
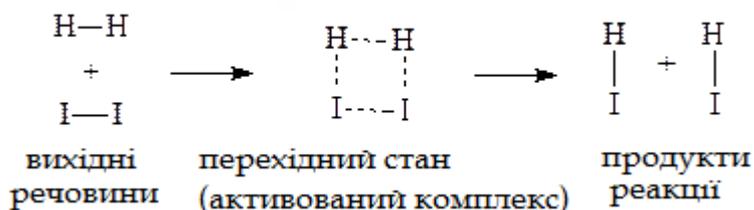
При температурі 300° за одну секунду відбувається 10^{31} зіткнень, але тільки 10^{14} закінчуються хімічним взаємозв'язком (при концентрації компонентів 1 моль/л). В загальному виді для гомогенної системи, яка складається з двох компонентів **A** і **B**, реакція між ними буде можливою, якщо вони будуть мати мінімальний запас (рівень) енергії $E_{акт}$, який забезпечить хімічну взаємодію.



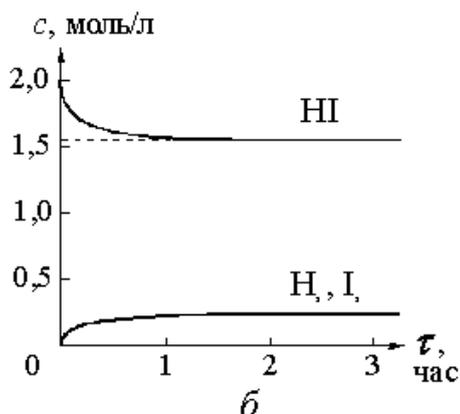
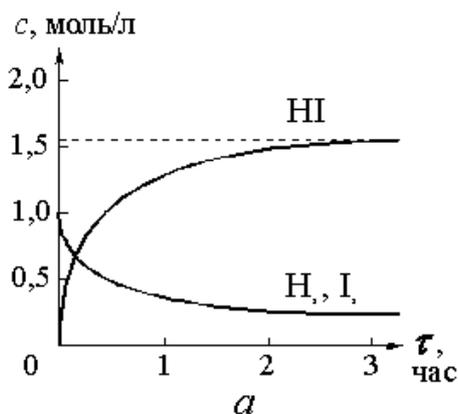
Теорія перехідного стану дозволяє більш точно обрахувати $E_{акт}$ та константи швидкостей. Вона була запропонована в 30-і роки ХХ сторіччя. Згідно цій теорії умовою ходу реакції є створення нестабільного проміжного комплексу за рахунок перерозподілу зв'язків в реагуючих молекулах. Проміжний комплекс, в свою чергу, може утворюватися тільки у тому випадку, якщо реагуючі частинки мають енергією

не меншу, ніж енергія активації перехідного стану. Наприклад, система з H_2 і I_2 утворюють HI , якщо молекули H_2 та I_2 мають достатню енергію для утворення проміжного комплексу.

Теорія перехідного комплексу доповнює теорію активних зіткнень. Структура перехідного комплексу має велике значення, тому що константа швидкості в кінетичному рівнянні залежить від константи рівноваги процесу утворення перехідного комплексу.



Активованій комплекс - перехідний стан на шляху від реагентів до продуктів. одні звязки розтягуються, потім розриваються, інші утворюються. стан з максимальною енергією. (всі звязки натянуті)



Утворення активованого комплексу потребує деякої енергії активації, розпад же активованого комплексу - є самодовільним. Тому швидкість реакції

дорівнює кількості активних комплексів, які проходять через енергетичний бар'єр за одиницю часу в напрямку ходу реакції.

2. Підбиття підсумків

Питання для контролю знань

1. Дайте визначення швидкості хімічної реакції. Якими способами її можна виразити?
2. Що таке константа швидкості реакції та від яких чинників вона залежить?
3. Як впливають концентрація реагентів, каталізatori та поверхня контакту на швидкість реакції?
4. У чому полягає залежність швидкості реакції від температури? Як її описує рівняння Ареніуса?
5. Що таке енергія активації, яку роль вона відіграє у перебігу хімічної та біохімічної реакції?

Завдання

1. Розрахункове завдання:
Для реакції першого порядку константа швидкості ($k = 0,003 \text{ , s}^{-1}$).
Обчисліть, яка частка речовини прореагує за 5 хвилин.
2. Порівняльне завдання:
Поясніть, чому біохімічні реакції в організмі (наприклад, гідроліз АТФ) відбуваються швидко лише в присутності ферментів, навіть при температурі тіла $37 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. Температурне завдання:
При підвищенні температури з $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ швидкість реакції збільшилась у 4 рази.
Обчисліть температурний коефіцієнт реакції (γ).
4. Аналітичне завдання:
На графіку залежності ($\ln k$) від ($1/T$) отримано пряму лінію.
Як визначити енергію активації з цього графіка?
5. Прикладне завдання:
Поясніть, як зміниться швидкість реакції розкладу пероксиду водню, якщо додати фермент каталазу. Назвіть тип каталізу та поясніть механізм дії ферменту.

Тестові завдання

1. Швидкість хімічної реакції — це:
А. Кількість речовини, що вступила в реакцію
В. Зміна концентрації реагентів або продуктів за одиницю часу

- C. Кількість молекул у системі
- D. Залежність температури від часу

2. Константа швидкості реакції:

- A. Залежить від концентрації реагентів
- B. Є сталою для будь-якої температури
- C. Характеризує природу реакції і залежить від температури
- D. Визначається лише тиском

3. Визначте одиницю швидкості реакції для реакції 1-го порядку:

- A. моль/(л·с)
- B. л/(моль·с)
- C. с⁻¹
- D. Дж/моль

4. Підвищення температури на 10 °С збільшує швидкість більшості реакцій у:

- A. 1,5–2 рази
- B. 2–4 рази
- C. 10 разів
- D. 100 разів

5. Рівняння Ареніуса має вигляд:

- A. ($v = k[A][B]$)
- B. ($k = A e^{-E_a/RT}$)
- C. ($E = mc^2$)
- D. ($pV = nRT$)

6. Енергія активації — це:

- A. Енергія, необхідна для подолання бар'єру реакції
- B. Потенційна енергія продуктів
- C. Енергія утворення молекул
- D. Теплота реакції

7. Яка з наведених реакцій відбувається швидше?

- A. Газова при високій температурі
- B. Твердофазна при низькій температурі
- C. Реакція між двома твердими речовинами
- D. Реакція без змішування реагентів

8. Каталізатори:

- A. Змінюють рівновагу реакції
- B. Змінюють швидкість реакції, не витрачаючись
- C. Збільшують енергію активації
- D. Підвищують температуру реакції

9. У біологічних системах каталізаторами є:

- A. Солі
- B. Ферменти
- C. Газоподібні речовини
- D. Луги

10. Якщо при збільшенні температури реакція прискорюється, то це означає, що:

- A. Зменшується енергія активації
- B. Збільшується кількість активних зіткнень
- C. Зменшується ентальпія
- D. Зростає ентропія системи

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ

Практичне заняття № 10

Тема: Кінетика складних реакцій. Каталіз. Особливості дії ферментів

Мета: класифікувати типи хімічних процесів за кінетичною ознакою; інтерпретувати вплив каталізаторів на швидкість хімічних процесів і пояснювати механізм їх дії; знати особливості ферментативного каталізу.

Основні поняття: хімічна реакція, швидкість хімічної реакції, молекулярність реакції, прості та складні хімічні реакції, каталізатор, ензим, енергія активації.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- основні поняття: хімічна реакція, швидкість хімічної реакції;
- фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції;
- закон діючих мас;
- молекулярність і порядок реакції;
- період напівперетворення;
- залежність швидкості реакції від температури.
- класифікувати типи хімічних процесів;
- аналізувати вплив основних чинників (концентрації, температури і тиски) на швидкість хімічних процесів;
- розраховувати швидкість хімічних реакцій на основі закону діючих мас і при зміні температури.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Складні реакції. Класифікація та особливості кінетики.
2. Гомогенний і гетерогенний каталіз.
3. Енергія активації. Рівняння Ареніуса.

4. Теорія перехідного стану.

Зміст практичного заняття

Складні реакції поділяють на оборотні, послідовні, паралельні, поєднані (спряжені) і ланцюгові.

Оборотні реакції. Хімічні реакції, які відбуваються одночасно у прямому і зворотному напрямках, називають оборотними. Доведено, що більшість хімічних реакцій є оборотними. До них, наприклад, належить реакція водню з киснем за високих температур (2000-3000 °C)



Паралельні реакції. Реакції, в яких одна вихідна речовина одночасно реагує з утворенням кількох різних продуктів, називають паралельними. Наприклад, при нітруванні фенолу одночасно утворюються два ізомерні продукти – пара- і орто-нітрофеноли. Такі процеси відбуваються і в організмі. Так, глюкоза окиснюється спочатку до піровиноградної кислоти гліколітичним шляхом, а потім окиснення може відбуватися двома паралельними шляхами – за циклом трикарбонових кислот (цикл Кребса) або за циклом гексозомонофосфату. Та з паралельних реакцій, яка відбувається з більшою швидкістю, є основною, а інші реакції – побічними.

Поєднані реакції. Важливу роль у хімії і біології відіграють спряжені реакції. Поєднаними називають реакції, одна з яких, що відбувається самовільно, спричинює перебіг в системі іншої реакції.

Особливості біохімічних реакцій полягають у тому, що одночасно з самовільним процесом, який характеризується зменшенням вільної енергії Гіббса ($\Delta G < 0$), здійснюються реакції, які є термодинамічно неможливими ($\Delta G > 0$). При цьому $|\Delta G_{\text{можл.проц.}}| > \Delta G_{\text{немож.проц.}}$

Наприклад, реакція гліколізу (розщеплення глюкози у клітинах організму до молочної кислоти відбувається за участю ферментів у кілька стадій. Перша стадія, фосфорилування *D*-глюкози, є ендергонічним процесом ($\Delta G > 0$):



Така реакція за звичайних умов є термодинамічно неможливою, але при поєднанні її з екзергонічною реакцією гідролізу АТФ:



вона відбувається, оскільки зміна енергії Гіббса сумарного процесу стає від'ємною величиною ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 = -30,5 + 13,4 = -17 \text{ кДж/моль.}$$

Тому реакція Глюкоза + АТФ \rightarrow Глюкозо-6-фосфат + АДФ;

$$\Delta G = -17,1 \text{ кДж/моль}$$

Їх перебіг у клітинах організму стає можливим за рахунок поєднання неможливої реакції з можливою (ведучою). Вона належить до групи реакцій, що регулюються термодинамічними чинниками, оскільки сама не є самовільною і для її здійснення потрібне зовнішнє джерело енергії.

Отже, поєднані реакції відбуваються в системі одночасно, містять один спільний реагент (інтермедіат), причому одна реакція зумовлює (індукує) іншу.

Ланцюгові реакції. Ланцюговими називають хімічні реакції, які відбуваються через ряд елементарних реакцій, що регулярно повторюються.

До ланцюгових радикальних належать реакції окиснення і горіння, полімеризації, крекінгу нафтопродуктів, розпаду ядер радіонуклідів, деякі фотохімічні перетворення тощо. Вони відбуваються за участю вільних радикалів.

Радикали – це нестійкі активні частинки з неспареним електроном на зовнішній атомній або молекулярній орбіталі. Їх позначають крапкою, що символізує неспарений електрон, наприклад; Н•, НО•, СІ• тощо. Вони утворюються в процесі термічного розкладу речовин, при освітленні, дії електророзряду або радіоактивного випромінювання. Радикальні реакції мають малу величину E_a .

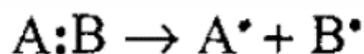
Для ланцюгових реакцій характерні три етапи: зародження ланцюга, розвиток і обрив ланцюга. Розглянемо типову ланцюгову реакцію – взаємодію хлору з воднем $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

1.Зародження ланцюга – це виникнення в системі активних частинок (атомів, радикалів, іонів) внаслідок нагрівання, дії випромінювання або радіоактивних частинок, а також при додаванні у реакційне середовище спеціальних речовин, які

називають ініціаторами. У наведеній реакції молекула хлору дисоціює на атоми (вільні радикали) при вбиранні кванта енергії УФ-променів:

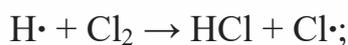
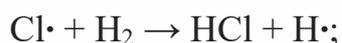


утворення радикалів відбувається шляхом розділення електронної пари за схемою:



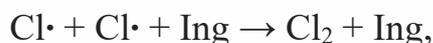
Такий механізм розриву хімічного зв'язку називають радикальним, або гомолітичним.

2. Розвиток ланцюга. радикали Хлору, що утворились, є хімічно активними частинками, які реагують з молекулою водню з утворенням HCl і радикала H \cdot . Останній, взаємодіючи з молекулою Cl $_2$, утворює HCl і новий радикал Cl \cdot . Отже, перетворення здійснюється шляхом послідовних елементарних актів, що схематично можна зобразити так:



Реакція триває доти, поки не прореагує вся вихідна речовина, або поки в системі не зникнуть активні частинки.

3. Обрив ланцюга пов'язаний із зникненням у системі активних частинок. Процес може відбуватися при одночасному зіткненні двох вільних радикалів з третьою частинкою, наприклад молекулою-інгібітором, що міститься в системі як домішка:



а також при захопленні активних частинок стінками реакційної посудини.

Число активних частинок зростає лавіноподібно, що у разі некерованих ланцюгових процесів призводить до різкого зростання швидкості реакції й може спричинити вибух.

Реакції окиснення, що відбуваються в організмі під дією ферментів, а також деякі патологічні процеси – променева хвороба, ріст злоякісних пухлин, дія токсинів на організм – мають ланцюговий характер. Тому всебічне вивчення таких реакцій має теоретичне і практичне значення.

Теорію ланцюгових реакцій створили вчені М. Семенов і С. Хіншелвуд, за що були удостоєні Нобелівської премії 1956 року. Значний внесок в її розвиток зробили академіки М. Емануель, В. Каргін, Р. Кучер, В. Кондратьєв та інші.

За участю радикалів відбуваються реакції біохімічних процесів – дихання і фотосинтез.

Проте в реакціях клітинного дихання можливе утворення надмірної кількості вільних радикалів, які згубно діють на живі клітини. Щоб запобігти цьому і не допустити порушення функцій клітинних мембран, у процес дихання автоматично включаються природні антиоксиданти (вітаміни групи *E*, аскорбінова кислота, токоферол, селен), які, взаємодіючи з вільними радикалами, дезактивують їх. У разі потреби призначають лікарські препарати, які зв'язують вільні радикали і нормалізують процес дихання клітин.

Фотохімічні реакції. Хімічні реакції, які відбуваються під дією видимого або УФ світла, називаються фотохімічними.

В основі цих реакцій лежить явище вбирання атомами або молекулами кванта світлової енергії $h\nu$, що призводить до утворення реакційноздатних частинок. Ці проміжні продукти первинної фотохімічної реакції швидко вступають у вторинні реакції (переважно ланцюгові), внаслідок яких утворюються кінцеві продукти взаємодії. Вторинні реакції вже не потребують освітлення і тому їх називають *темновими*.

Фотохімічні процеси досить поширені в природі. Ще у 1887 р. біолог К. Тимірязєв, вивчаючи реакцію фотосинтезу вуглеводів з вуглекислого газу і води довів, що за відсутності хлорофілу ця реакція не відбувається, тому що вуглекислий газ і вода безпосередньо не можуть вбирати світлову енергію. Її вбирає хлорофіл і передає реактантам, виконуючи функцію сенсibilізатора, тому такі реакції називають фотосенсibilізованими.

Внаслідок фотосинтезу утворюється величезна кількість органічних речовин і вільного кисню, необхідних для життєдіяльності людини і тварин на Землі. Щорічно у цьому процесі утворюється більше 100 млрд тон органічних речовин, які акумулюють до $4 \cdot 10^{18}$ кДж енергії.

Крім фотосинтезу, відомі й інші біохімічні процеси, зумовлені дією на організм світла і пов'язані з його впливом на активність ферментів. До них належить зір, в основі якого лежить реакція фотоізомеризації хімічної сполуки ретиналю.

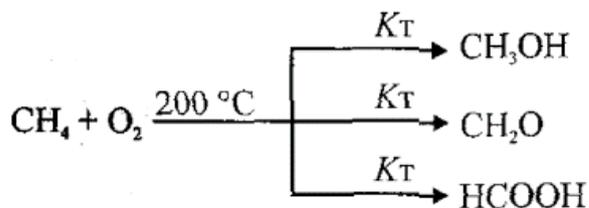
Каталіз і каталізатори. Механізм каталізу. Енергія активації каталітичних реакцій.

Швидкість хімічних реакцій може істотно зростати під дією речовин, які називають каталізаторами.

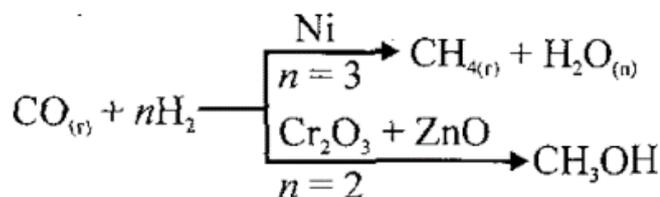
Явище зміни швидкості реакції за наявності каталізаторів називають каталізом, а реакції за їх участю – каталітичними.

Каталізатор – це проста або складна речовина, що бере участь у хімічній реакції і змінює її швидкість, але в кінці реакції залишається в хімічно незмінному стані.

Каталітичні властивості виявляють перехідні метали та їх сполуки – оксиди, гідроксиди, сульфідні тощо. У багатьох реакціях каталізаторами є йони гідроксонію H_3O^+ , гідроксид-іони OH^- , аміни, амінокислоти та ін. Вони значно прискорюють реакції змінюючи їх механізм. Наприклад, при взаємодії карбон (II) оксиду і водню, залежно від природи каталізатора, утворюються різні продукти – метан або метанол:



У процесі окиснення метану киснем повітря за наявності різних каталізаторів (Кт) можна одержати метанол, формальдегід або мурашину



кислоту:

У присутності природних білкових каталізаторів (ферментів або ензимів) відбуваються величезна кількість біоорганічних реакцій.

Речовини, які сповільнюють швидкість хімічних реакцій, називають *інгібіторами*. Інгібіторами є антиоксиданти – речовини, які гальмують будь-які процеси окиснення різних субстратів молекулярним киснем.

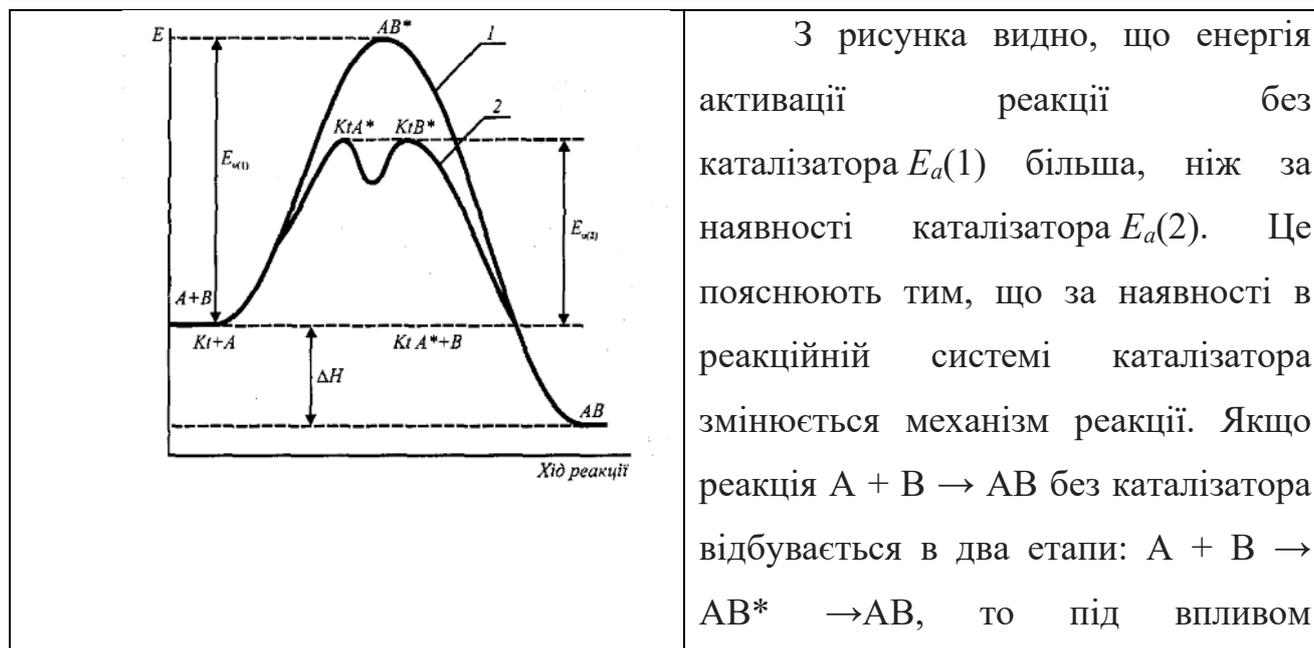
Каталізатори оцінюють за певними критеріями, серед яких до найважливіших належать: активність, специфічність, стійкість до старіння та отруень.

Активність каталізатора відносять до певної хімічної реакції і визначають за відношенням швидкостей каталітичної та некаталітичної реакції. Каталізатор тим активніший, чим більше він знижує величину енергії активації реакції. На активність каталізаторів значно впливають домішки. Одні з них можуть підсилювати, а інші – сповільнювати дію каталізаторів. Речовини, що самі не мають каталітичних властивостей, проте посилюють дію каталізаторів, називають промоторами, або активаторами.

Специфічність (вибірковість) полягає в здатності каталізатора збільшувати швидкість тільки однієї реакції серед інших можливих.

Каталітичні отрути – речовини, які, навіть у незначній кількості, частково або повністю знижують активність каталізаторів, що зумовлено з хімічним руйнуванням проміжних (активованих) комплексів.

Механізм дії каталізаторів. Незалежно від виду каталізу, дія каталізаторів на хімічні і біохімічні реакції має деякі спільні ознаки. Каталізатори скеровують перебіг реакції, знижуючи енергію активації реакції.



каталізатора спочатку утворюється проміжний комплекс речовини А з каталізатором KtA^* .

Потім, під дією речовини В відбувається руйнування комплексу KtA^* , утворення продукту АВ і виділення каталізатора в незмінному вигляді: $KtA^* + B \rightarrow KtAB^* \rightarrow AB + Kt$.

Проміжні комплекси речовини з каталізатором KtA^* і $KtAB^*$ характеризуються меншою енергією активації, ніж комплекс АВ* .

Гомогенний каталіз. У гомогенному каталізі реактанти і каталізатор утворюють однорідну систему.

Механізм *гомогенного каталізу* ґрунтується на теорії проміжних сполук, або проміжних комплексів. Прикладом таких процесів є кислотно-основний каталіз, який відбувається в розчинах під дією іонів H^+ (H_3O^+) або OH^- . Вони каталізують реакції омилення естерів, гідроліз жирів, пептидів, крохмалю, інверсію сахарози та ін.

Для гомогенного каталізу характерна вибірковість дії каталізаторів, тобто їх вплив тільки на певні хімічні реакції. Більшість біохімічних процесів, які здійснюються в організмі під дією ферментів, належать до гомогенного каталізу.

Гетерогенний каталіз. У гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор перебувають у різних фазах. Значне число каталітичних процесів відбувається під дією ферментів на межі поділу фаз. Цей вид каталізу відрізняється від гомогенного більш складним механізмом, оскільки реакції відбуваються на твердій поверхні. Активність каталізатора буде залежати від характеру його поверхні, наявності пір, тріщин, дефектів кристалічної ґратки тощо. Для збільшення поверхні тверду речовину подрібнюють. Каталізатор переважно наносять на поверхню будь-якого поруватого матеріалу, який називають носієм.

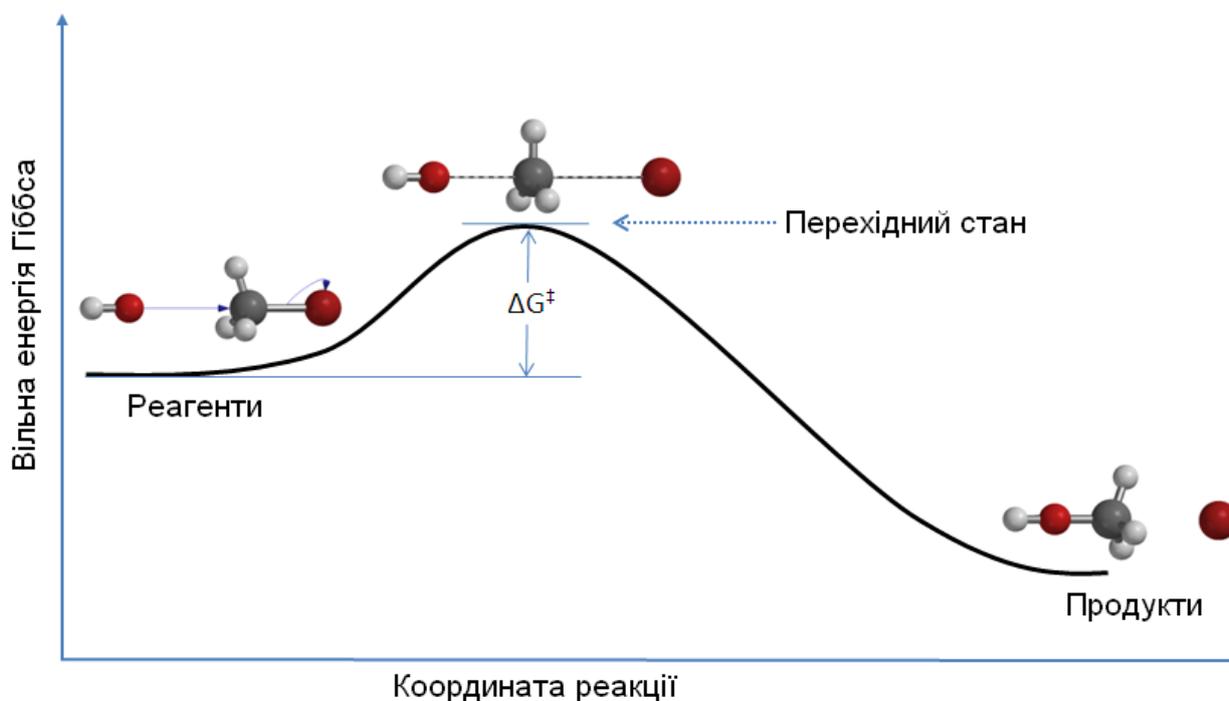
Розвиток теоретичних уявлень про механізм дії каталізаторів дає змогу сформулювати раціональні основи, якими керуються при виборі каталізаторів для промислових потреб, а також пояснити механізм дії біокаталізаторів.

Теорія перехідного стану (ТПС)

Теорія перехідного стану (англ. *Transition State Theory*, TST) — це одна з основних теорій хімічної кінетики, яка пояснює, як і чому відбуваються хімічні реакції на молекулярному рівні. Її також називають теорією активованого комплексу.

Основні положення теорії

1. Реакція проходить через перехідний стан — нестійкий, високоенергетичний комплекс, який утворюється при зіткненні реагентів.
2. Перехідний стан — це точка максимуму на енергетичному профілі реакції, що відповідає найвищому значенню потенціальної енергії.
3. Швидкість реакції залежить від кількості молекул, які досягають перехідного стану і переходять у продукти.
4. Енергія активації (E_a) — мінімальна енергія, необхідна для утворення перехідного стану.



Енергетичний профіль реакції

Реагенти \rightarrow [Перехідний стан] \rightarrow Продукти

Застосування в біохімії

- Ферменти знижують енергію активації, стабілізуючи перехідний стан
- Інгібітори можуть блокувати утворення перехідного стану
- Моделювання реакцій у фармакології, біокаталізі, метаболізмі

Поняття	Визначення
Перехідний стан	Нестабільний комплекс на шляху від реагентів до продуктів
Енергія активації	Мінімальна енергія для утворення перехідного стану
Активований комплекс	Молекулярна структура в точці максимуму енергії
Каталіз	Зниження енергії активації без зміни кінцевого результату

2. Підбиття підсумків

I. Питання (для усного обговорення або письмових відповідей)

1. Які типи складних реакцій ви знаєте? Наведіть приклади для кожного типу.
2. У чому полягає різниця між гомогенним та гетерогенним каталізом?
3. Як енергія активації впливає на швидкість хімічної реакції?
4. Поясніть фізичний зміст параметрів рівняння Ареніуса.
5. У чому полягає суть теорії перехідного стану та як вона пояснює механізм реакції?

II. Завдання (розрахункові або аналітичні)

1. Обчислити енергію активації (E_a), якщо відомо, що швидкість реакції зростає в 5 разів при підвищенні температури з 300 до 320 К. (Використати рівняння Ареніуса.)
2. Наведіть приклад ланцюгової реакції та схематично зобразіть її стадії (ініціація, розгалуження, обрив ланцюга).
3. Для реакції ($A + B \rightarrow C$) у присутності каталізатора швидкість збільшується у 10 разів. Поясніть, як змінюється енергія активації за наявності каталізатора.
4. Побудуйте графік залежності ($\ln k$) від ($1/T$) за рівнянням Ареніуса і вкажіть, як за цим графіком визначають енергію активації.

III. Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Складною реакцією називають таку, що:
 - a) складається з кількох елементарних стадій
 - b) має високу температуру
 - c) відбувається з виділенням теплоти
 - d) є оборотною
2. Гомогенний каталіз — це:
 - a) каталіз, де каталізатор і реагенти в одній фазі
 - b) каталіз у різних фазах
 - c) ферментативний каталіз
 - d) автокаталіз
3. Гетерогенний каталіз відрізняється тим, що:
 - a) каталізатор перебуває в тій самій фазі
 - b) каталізатор у іншій фазі, ніж реагенти
 - c) каталізатор не впливає на швидкість
 - d) каталізатор руйнується після реакції
4. Енергія активації — це:
 - a) енергія зв'язку молекул
 - b) мінімальна енергія, необхідна для утворення активного комплексу
 - c) енергія каталітичного центру
 - d) енергія хімічного зв'язку
5. Константа швидкості реакції зростає зі збільшенням температури тому, що:
 - a) зменшується енергія активації
 - b) збільшується концентрація реагентів
 - c) збільшується кількість молекул з енергією, більшою за E_a
 - d) каталізатор активується
6. Яке рівняння описує залежність швидкості реакції від температури?
 - a) Рівняння Менделєєва-Клапейрона
 - b) Рівняння Гіббса
 - c) Рівняння Ареніуса
 - d) Рівняння Клапейрона
7. Рівняння Ареніуса має вигляд:
 - a) $(v = k[A][B])$
 - b) $(k = A e^{-E_a/RT})$
 - c) $(k = RT/E_a)$
 - d) $(k = A + E_a/T)$
8. Каталізатор змінює:
 - a) константу рівноваги
 - b) шлях реакції, зменшуючи E_a
 - c) ентальпію реакції
 - d) кінцевий стан системи
9. У теорії перехідного стану вважають, що:
 - a) реакція відбувається через утворення активованого комплексу
 - b) реакція миттєва
 - c) каталізатор витрачається
 - d) енергія активації відсутня

10. Головна особливість ферментативного каталізу полягає у:

- a) високій специфічності дії
- b) участі газоподібних реагентів
- c) низькій швидкості реакції
- d) відсутності енергетичного бар'єра

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Тема: Хімічна рівновага. Стала рівноваги. Добуток розчинності. Роль гетерогенної рівноваги з участю солей в загальному гомеостазі організму.

Мета: визначати типи хімічних реакцій; знати особливості протікання оборотних процесів; пояснювати вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу; вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу.

Основні поняття: хімічна рівновага, константа хімічної рівноваги, добуток розчинності, принцип Ле Шательє.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- основними поняттями хімічної рівноваги;
- закон діючих мас для рівноважного стану;
- способи вираження константи рівноваги;
- суть поняття «добуток розчинності».
- визначати напрямок зміщення хімічної рівноваги при зміні температури, тиску, концентрації речовин;
- оцінювати рівноважний стан системи за величиною константи рівноваги та значенням зміни енергії Гіббса;
- проводити розрахунки з використанням добутку розчинності солей.

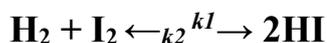
Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Стан рівноваги. Рівноважні концентрації.
2. Константа хімічної рівноваги. Термодинамічні критерії стану хімічної рівноваги.
3. Принцип Ле Шательє. Чинники, що впливають на зміщення хімічної рівноваги.
4. Лабораторна робота «Дослідження кінетичних закономірностей хімічних та біохімічних процесів»

Зміст практичного заняття

Стан рівноваги. Рівноважні концентрації.

Більшість хімічних реакцій не перебігає до кінця. Реакції, які можуть одночасно перебігати у прямому та зворотному напрямках, називаються оборотними. У реакції:



у початковий момент часу концентрація HI ($C(\text{HI})$) дорівнює нулю, а концентрації H_2 та I_2 дорівнюють вихідним (максимальні) – $C(\text{H}_2)_0$ та $C(\text{I}_2)_0$. За цих умов реакція перебігає зліва направо та швидкість її визначається виразом:

$$v_{\text{пр.}} = k_1 C(\text{H}_2)_0 \cdot C(\text{I}_2)_0.$$

У перебігу реакції, яку ми будемо називати прямим процесом, концентрації вихідних речовин неперервно спадають, й у відповідності з цим швидкість взаємодії водню з йодом зменшується. Одночасно починає зростати концентрація продукту прямої реакції (HI), а, отже зростає ймовірність перебігу зворотної реакції (справа наліво). Швидкість її дорівнює:

$$v_{\text{зв.}} = k_2 C(\text{HI}).$$

За мірою збільшення концентрації HI швидкість його дисоціації зростає та настає такий момент, коли швидкість прямої та зворотної реакції стануть рівними:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{зв.}}$$

Такий стан системи, коли в ній перебігають два протилежно спрямовані хімічні процеси з однаковою швидкістю називається станом хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги

Умову рівності швидкостей прямого та зворотного процесів для реакції $dD + bB \leftrightarrow lL + mM$, можна записати у вигляді:

$$k_1 \cdot C^d(D) \cdot C^b(B) = k_2 \cdot C^l(L) \cdot C^m(M);$$

звідки випливає $k_1/k_2 = (C^l(L) \cdot C^m(M))/(C^d(D) \cdot C^b(B))$; Відношення констант швидкостей k_1/k_2 є також константою: $k_1/k_2 = K_p = \text{const}$. Тоді:

$$K_p = \frac{C^l(L) C^m(M)}{C^d(D) C^b(B)}.$$

Константа K_p , яка відображує співвідношення концентрацій компонентів оборотної реакції у стані хімічної рівноваги, називається *константою рівноваги*.

Константа рівноваги – найважливіша характеристика хімічної взаємодії. Її величина дозволяє судити про повноту перебігу реакції. Для необоротних реакцій (таких, що перебігають до кінця) $K_p \rightarrow \infty$, оскільки рівноважна концентрації продуктів у нескінчене число разів перевищують концентрації вихідних речовин. Якщо $K_p \rightarrow 0$, то це свідчить про практично повну відсутність хімічної взаємодії прямого процесу.

Якщо стан системи незмінний за часом, але при зміні зовнішніх умов у системі відбувається необоротний процес, то такий стан називається несправжньою (загальмованою) рівновагою. Так, суміш $\text{H}_2 + \text{O}_2$ за кімнатної температури може необмежено довго знаходитись у незмінному стані. Однак, цей стан не є рівноважним, оскільки зовнішній вплив (наприклад нагрів) призводить до миттєвої взаємодії з утворенням води. Якщо цю систему потім охолодити до попередньої температури, то вона не повернеться до вихідного стану, оскільки новий стан є термодинамічно більш стійким.

На відміну від несправжньої, істинна хімічна рівновага не лише є незмінною з часом за відсутності зовнішньої дії, але й після припинення такої дії система може повернутися до попереднього стану. Класичним прикладом істинної хімічної рівноваги є рівновага у системі $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$. При нагріванні у замкненому об'ємі димер N_2O_4 дисоціює на дві молекули NO_2 . При охолодженні ж система повертається до вихідного стану: з двох молекул NO_2 знову утворюється N_2O_4 .

Термодинамічні критерії стану хімічної рівноваги

Істинна хімічна рівновага характеризується значенням енергії Гіббса рівній нулю ($\Delta G = 0$).

При несправжній рівновазі $\Delta G < 0$, тобто не виключено можливості перебігу хімічного процесу.

Константа рівноваги K_p пов'язана зі стандартною енергією Гіббса реакції простим співвідношенням:

$$\Delta G^0_T = -RT \cdot \ln(K_p),$$

де R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль · К)); T – термодинамічна температура; K_p – константа рівноваги гомогенної реакції, що перебігає у газовій фазі при температурі T .

Аналогічно для реакцій, що перебігають у рідких розчинах ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), константа рівноваги K_c пов'язана зі стандартною енергією Гельмгольца реакції співвідношенням:

$$\Delta F^0_T = -RT \cdot \ln(K_c),$$

де K_c – константа рівноваги гомогенної реакції, що перебігає у рідкому розчині при температурі T . У розведених розчинах зміна енергії Гіббса практично дорівнює зміні енергії Гельмгольца й тому можна використовувати рівняння:

$$\Delta G^0_T = -RT \cdot \ln(K_p)$$

$$\Delta G^0_T = -2,3 RT \cdot \lg(K_p)$$

Із останнього співвідношення випливає:

1. Процес виконується як самовільний у прямому напрямку, якщо $K_p > 1$, тоді $\lg K_p > 0$ і $\Delta G < 0$;
2. Якщо $K_p < 1$, тоді $\lg K_p < 0$ та $\Delta G > 0$, тобто буде мати місце самовільний процес перетворення продуктів на речовини;
3. Якщо $K_p = 1$, $\Delta G = 0$, тоді процес рівноважний.

Ці висновки співпадають з аналогічними, які випливають із закону діючих мас для стану рівноваги.

Термодинамічна оцінка хімічного процесу дозволяє зробити такі висновки, які не випливають із закону діючих мас:

* У відповідності до константа рівноваги – це функція стану системи, у якій перебігає процес, тобто K не залежить від механізму реакції.

* Константу рівноваги можна знайти використовуючи термодинамічні характеристики компонентів реакції.

* Так як ΔG будь-якого хімічного процесу є кінцева величина, константа не може дорівнювати ані нулю, ані нескінченності. Це означає, що якщо у системі

перебувається зміна складу хоча б одного компонента реакції, то така реакція називається зворотною.

Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

При зовнішньому впливові на систему відбувається зсув хімічної рівноваги, тобто змінюються рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції. Якщо у підсумку зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації продуктів реакції, то говорять про зсув рівноваги вправо (праворуч). Якщо у підсумку зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації вихідних речовин, то говорять про зсув рівноваги вліво (ліворуч).

Характер зсуву під дією зовнішніх впливів можна прогнозувати, застосовуючи принцип Ле-Шательє, названий на честь французького вченого:

якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, спричиняє ся зовнішня дія, то рівновага зсувається у тому напрямку, який послаблює цю дію.

Принцип Ле-Шательє випливає із закону діючих мас. Якщо система знаходиться при сталій температурі, то константа рівноваги попри зовнішні впливи залишається незмінною. Тому будь-які зміни рівноважних концентрацій однієї чи кількох речовин призводять до такої зміни рівноважних концентрацій інших речовин, щоб зберігалась сталість константи рівноваги. Проілюструємо принцип Ле-Шательє на прикладі реакції одержання водню конверсією метану:



$$K_p = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

1. Вплив концентрацій компонентів системи. Якщо у систему наприклад додати метан, тобто збільшити його концентрацію, то рівновага у системі порушується. Додавання у реакційну суміш, яка знаходиться у рівновазі одного з компонентів сприяє перебігу тієї реакції, у якій цей компонент витрачається. При цьому прискориться пряма реакція, що призведе до збільшення концентрацій продуктів реакції CO_2 та H_2 та зменшенню концентрації водяної пари, тобто рівновага зсунеться вправо. Процес перебігатиме до тих пір, поки не встановиться нова рівновага. Нові рівноважні концентрації усіх компонентів будуть такими, щоб константа рівноваги не змінилась. Якщо у систему ввести додаткову кількість

карбон (IV) оксиду, то у відповідності до принципу Ле-Шательє рівновага зсунеться вліво.

2. Вплив загального тиску в системі. Якщо у підсумку реакції змінюється число молів газоподібних речовин, то зміна загального тиску у системі викликає зсув рівноваги. Збільшення загального тиску системі викликає зсув рівноваги у бік тої реакції, яка супроводжується зменшенням числа молів газоподібних речовин, оскільки вона супроводжується зменшенням тиску. Для розглянутої рівноважної системи збільшення тиску повинно зсувати рівновагу вліво (ліворуч кількість молів газів дорівнює 3, праворуч така сума дорівнює 5)

3. Вплив температури. Зі збільшенням температури рівновага зсувається у бік ендотермічних реакцій, тобто реакцій, перебіг яких забезпечує поглинання теплоти, у підсумку чого зменшується зовнішній вплив. Реакції, що супроводжуються виділенням теплоти, перебігають більш повно при охолодженні. У розглянутій системі збільшення температури викликає зсув рівноваги праворуч.

Отже, принцип Ле-Шательє дозволяє прогнозувати вплив різних зовнішніх чинників на реакційну систему. Принцип зсуву рівноваги є застосовним лише до систем, що знаходяться у стані істинної рівноваги. Тому в конденсованих, особливо твердофазних, системах, процеси у яких часто загальмовані, застосування цього принципу є обмеженим.

Лабораторна робота

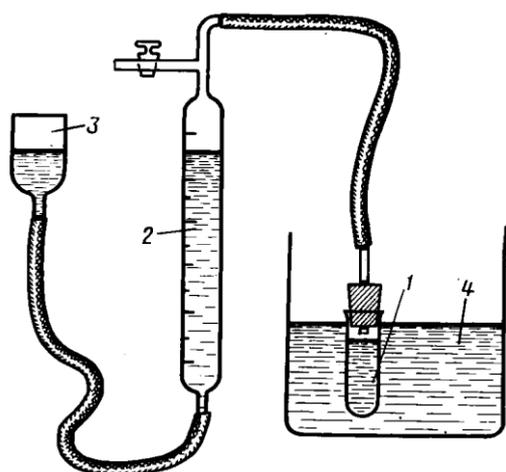
«Дослідження кінетичних закономірностей хімічних та біохімічних процесів»

Дослід 1. «Визначення швидкості розкладу H_2O_2 в присутності каталізатору газометричним методом»

Мета роботи: розрахувати швидкість і константу швидкості реакції розкладу гідроген пероксиду.

Посуд і реактиви: прилад для розкладу гідроген пероксиду, секундомір або годинник із секундною стрілкою, водяна баня, стакан 300 - 500 мл, термометр 0-100 °С, 3% -ий водний розчин H_2O_2 , 3% -ий водний розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, калібровані піпетки на 5 см³.

Прилад для вивчення кінетики розкладу Гідроген пероксиду складається з наступних деталей:



- 1 – реакційний посуд
- 2 – бюретка
- 3 – зрівняльний посуд
- 4 – термостат

Гідроген пероксид в водних розчинах самовільно повільно розкладається по рівнянню:



Кожному молю отриманого кисню відповідає два моля пероксиду гідрогену, що розклався. Кінетику розпаду вивчають газометричним методом, вимірюючи зміну об'єму (або концентрації) кисню в часі.

Послідовність виконання роботи:

1. Перед початком вимірювань заповнюють бюретку водою до верхньої позначки і при відкритому крані 4 переміщенням зрівняльної посудини поєднують рівні води в посудині і бюретці з нульовим діленням бюретки.

2. Перевірити прилад на герметичність. Для цього зрівняльний посуд перемістити вниз на 10 - 20 см. Якщо прилад герметичний, рівень води в бюретці спочатку зміниться, а потім залишиться незмінним. Після перевірки приладу привести зрівняльний посуд в початкове положення.

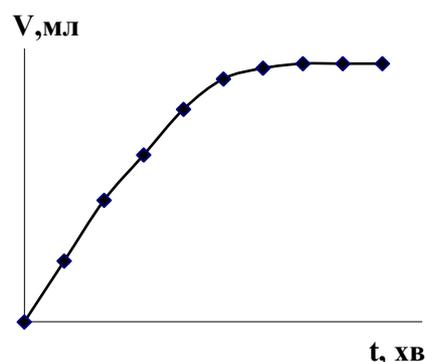
3. Потім в колбу ввести необхідну кількість розчину каталізатора і стільки ж розчину Гідроген пероксиду. Включити секундомір і відзначити час змішування реактивів як початок реакції, з'єднати реакційну посудину з бюреткою.

4. Не вимикаючи секундоміра, через кожні 15 - 30 секунд (в залежності від швидкості перебігу реакції) по нижньому краю меніска води в бюретці вимірювати положення рівня води в бюретці. Кисень, що виділився витісняє воду і рівень води в бюретці і зрівняльній посудині змінюється.

5. Через деякий час, після припинення виділення кисню, тобто при досягненні сталості рівня води в бюретці, реакційну суміш в пробірці охолоджують, до попередньої температури і визначають повний обсяг кисню, що виділився. Експериментальні дані записують в таблицю за формою:

Номер відліку	Час вимірювання		Об'єм кисню		$\frac{2,303}{t}$, $x\epsilon^{-1}$	$\lg \frac{V_\infty}{\Delta V}$	K , $x\epsilon^{-1}$	$K_{сер}$, $x\epsilon^{-1}$
	Астрономічний	Від початку досліду	V_t	$\Delta V = V_\infty - V_t$				
1	2	3	4	5	6	7	8	9

За отриманими даними будують графік залежності обсягу кисню, що виділився, від часу



Константу швидкості реакції розкладу гідроген пероксиду можна розрахувати за наступним співвідношенням:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

Константу розраховують за початковою прямолінійною ділянкою кривої. Знайти середнє значення константи швидкості.

Дослід 2. Вплив активаторів та інгібіторів

Принцип методу. Активність деяких ферментів залежить від природи і концентрації іонів, що є присутніми у реакційному середовищі. Речовини, що підсилюють дію ферментів, називаються активаторами. Інгібітори - речовини, що знижують швидкість ферментативних реакцій. Активність амілази слини підсилюється в присутності натрій хлориду - специфічного активатора амілази. Купрум сульфат гальмує дію амілази. Якщо до суміші, що містить слину і крохмаль, додати в одному випадку натрій хлорид в другому - воду (контрольна проба), у третьому - купрум сульфат, то за той самий проміжок часу в першій пробірці відбудеться повне розщеплення крохмалю (жовте забарвлення з розчином йоду), у третій - розпад його тільки до декстринів (червоне забарвлення), а в другий виявиться нерозщеплений крохмаль (синє забарвлення).

Обладнання: штатив з пробірками.

Реактиви і матеріали: розчин крохмалю ($\omega = 1\%$), розчин слини (1:10), розчин NaCl ($\omega = 1\%$), розчин CuSO₄, ($\omega = 1\%$).

Хід роботи.

Виконати дослід згідно схеми:

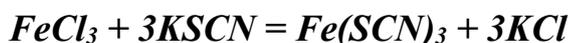
№ операції	1 пробірка	2 пробірка	3 пробірка
1	Р-н слини (1:10) об'ємом 1 см ³	Р-н слини (1:10) об'ємом 1 см ³	Р-н слини (1:10) об'ємом 1 см ³
2	Р-н NaCl об'ємом 1 см ³	Р-н H ₂ O об'ємом 1 см ³	Р-н CuSO ₄ об'ємом 1 см ³
3	Р-н крохмалю об'ємом 1 см ³	Р-н крохмалю об'ємом 1 см ³	Р-н крохмалю об'ємом 1 см ³
4	Перемішати	Перемішати	Перемішати
Спостереження			
Висновки			

Після перемішування вмісту трьох пробірок, за допомогою проби з йодом зафіксувати час гідролізу крохмалю у кожній пробірці.

Дослід 3. Вплив концентрації та температури на зсув хімічної рівноваги.

Дослід 3.1. Вплив концентрації:

Реакція взаємодії між ферум (III) хлоридом і калій або амоній роданідом оборотна:



Розчин ферум роданіду $Fe(SCN)_3$, отриманий в результаті даної реакції червоного кольору, інтенсивність якого залежить від концентрації даної солі. Зсув рівноваги легко визначити за зміною забарвлення розчину.

Виконання роботи:

1. У пробірку налити 20 мл води і додати по 1 - 2 краплі насичених розчинів $FeCl_3$ і $KSCN$. Забарвлений розчин розділити на 6 пробірок.
2. Одну пробірку залишаємо як еталон для порівняння змін що відбуватимуться в результаті дослідів.
3. У другу пробірку додати 2-3 краплі насиченого розчину $FeCl_3$. Що змінилося? Поясніть, виходячи з рівняння константи рівноваги.
4. В третю пробірку додаємо 1мл $KSCN$ або NH_4SCN .
5. В наступну пробірку додати трохи твердого KCl , сильно збовтати.
6. П'яту пробірку нагріваємо на водяній бані.
7. Шосту пробірку охолоджуємо.
8. Порівняйте забарвлення розчинів в пробірках. Дайте пояснення.

Результати спостережень та висновки занесіть в таблицю.

№ пробірки	Завдана речовина	Інтенсивність забарвлення	Напрямок зміщення рівноваги
1			
2			
...			

Дослід 3.2. Дія температури. При взаємодії йоду з крохмалем утворюється речовина синього кольору складної будови. Йод + крохмаль = йодокрохмаль.

Виконання роботи: в дві пробірки наливають по 4-5 крапель розчину крохмалю і додають 3-4 краплі йоду концентрації 0,1 моль/л. Нагрівають одну з пробірок, а потім охолоджують. Другу пробірку залишають для порівняння. Що відбувається? Екзо- або ендотермічна реакція утворення йодокрохмалю?

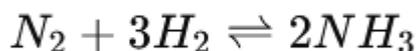
2. Підбиття підсумків

I. Питання для перевірки розуміння

1. Що таке хімічна рівновага і за яких умов вона встановлюється?
2. Як визначається рівноважна концентрація речовин у системі?
3. Як виразити константу рівноваги через концентрації реагентів і продуктів?
4. Як температура впливає на положення хімічної рівноваги?
5. Сформулюйте принцип Ле Шательє і наведіть приклад його дії.

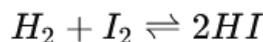
II. Завдання

1. Для реакції



константа рівноваги ($K_c = 0,5$ при певній температурі. Знайдіть, у якому напрямку зміститься рівновага, якщо підвищити тиск.

2. Для реакції



при рівновазі концентрації становлять: $[H_2] = 0,2 \text{ M}$, $[I_2] = 0,2 \text{ M}$, $[HI] = 0,8 \text{ M}$.

Обчисліть K_c .

- 3.

Реакція



екзотермічна.

Поясніть, як зміниться кількість SO_3 при підвищенні температури.

4. Наведіть приклад **біологічної або промислової реакції**, де використовується принцип Ле Шательє для підвищення виходу продукту.

III. Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Хімічна рівновага — це стан, коли:
 - a) реакція повністю зупиняється
 - b) швидкість прямої і зворотної реакції однакові
 - c) утворюється тільки продукт
 - d) концентрації реагентів рівні

2. Константа рівноваги залежить від:
 - a) тиску
 - b) температури
 - c) концентрацій реагентів
 - d) каталізатора
3. Якщо для реакції ($A \rightleftharpoons B$) константа рівноваги ($K > 1$), то:
 - a) переважають реагенти
 - b) переважають продукти
 - c) рівновага зміщена вліво
 - d) реакція неможлива
4. Якщо ($K < 1$), то:
 - a) реакція йде до кінця
 - b) утворюється більше продуктів
 - c) переважають вихідні речовини
 - d) рівновага не встановлюється
5. Принцип Ле Шательє стверджує, що:
 - a) швидкість реакції залежить від тиску
 - b) система реагує на зовнішній вплив у напрямку, що зменшує цей вплив
 - c) константа рівноваги завжди зростає
 - d) каталізатор зсуває рівновагу
6. При підвищенні температури для екзотермічної реакції рівновага:
 - a) зміщується вправо
 - b) зміщується вліво
 - c) не змінюється
 - d) зникає
7. Каталізатор у стані рівноваги:
 - a) змінює константу рівноваги
 - b) не впливає на положення рівноваги
 - c) зміщує рівновагу вліво
 - d) зупиняє реакцію
8. При збільшенні тиску рівновага зміщується:
 - a) у бік більшої кількості газових молекул
 - b) у бік меншої кількості газових молекул
 - c) не змінюється
 - d) у бік ендотермічної реакції
9. Якщо до системи додати продукт реакції, то:
 - a) рівновага зміститься вправо
 - b) рівновага зміститься вліво
 - c) рівновага не зміниться
 - d) константа зростає
10. Прикладом застосування принципу Ле Шательє є:
 - a) підтримання постійної температури води
 - b) збільшення виходу (NH_3) у процесі Габера-Боша при підвищенні тиску
 - c) випаровування води
 - d) плавлення льоду

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 12

Тема: Електрохімія та електрохімічні методи дослідження в медицині.

Мета: Навчитися пояснювати механізм утворення електродних потенціалів; аналізувати принципи методу потенціометрії і зробити висновки щодо їх використання у медико-біологічних дослідженнях; вимір окислювально-

відновних потенціалів і прогнозування напряду окислювально-відновних реакцій; розраховувати потенціали електродів, складати схеми електродів і гальванічних елементів.

Основні поняття: електрод, гальванічний елемент, дифузійний та мембранний потенціали, рівняння Нернста.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- поняття гальванічного елементу, гальванічного ланцюгу.
- механізм появи електродних потенціалів. Подвійний електричний шар. Стандартні електродні потенціали.
- рівняння Нернста для електродних потенціалів й ЕРС гальванічного елементу.
- класифікацію електродів: електроди I роду, електроди II роду, газові електроди, red/ox електроди, мембранні та іоноселективні електроди.
- визначати значення електродних потенціалів, складати схеми електродів і гальванічних елементів;
- визначати рН біологічних рідин потенціометричним методом.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Механізм виникнення електродних потенціалів.
2. Електродні потенціали.
3. Рівняння Нернста для розрахунку електродних потенціалів.
4. Класифікація електродів.
5. Типи гальванічних елементів.
6. Електрохімічні процеси у біологічних системах.

Зміст практичного заняття

Закономірності, пов'язані з перетворенням хімічної та електричної форм енергії, вивчають термодинаміку і кінетику електродних процесів. Одним з важливих і перспективних напрямків електрохімії є біоелектрохімія, предметом дослідження якої є основні біологічні процеси, такі як іонний транспорт, біологічна

трансформація енергії та ін. Вивчення таких явищ має велике значення для розуміння механізму дії лікарських речовин. Вивчення електричних властивостей клітин і тканин має важливе значення для розуміння їх структури і фізико-хімічних властивостей. Для вирішення діагностичних і дослідницьких завдань в медицині широко застосовують кондуктометрію, потенціометри. У медичній практиці ряд методів діагностики заснований на реєстрації біопотенціалів. Вивчення механізму виникнення електродного, мембранного і окислювально-відновного потенціалу та його залежність від різних факторів дає можливість розуміння закономірностей протікання біохімічних реакцій, що протікають в організмі.

Електричні явища широко поширені в природі. З ними пов'язано дихання людини і деякі процеси, що відбуваються в організмі. Вивчення електричних властивостей клітин і тканин має велике значення для розуміння їх структури і фізико-хімічних особливостей. Дозволяє вирішувати діагностичні та дослідницькі завдання.

Система, в якій металева пластина, опущена в розчин своєї солі, називається *напівелементом* або *електродом*.

В результаті утворення подвійного електричного шару на межі метал - розчин між точками, що лежать на поверхні металу, і точками, що знаходяться в розчині біля поверхні металу, виникає електродний потенціал. Він не піддається безпосередньому виміру, оскільки виникає між різними фазами.

Для вимірювання різниці потенціалів необхідна наявність 2-х електродів, один з яких підлягає визначенню, а потенціал іншого умовно прийнятий за нуль.

Як електрод порівняння використовують *водневий електрод*



Електродні потенціали, виміряні по відношенню до стандартного водневого електроду, називаються *стандартними*.

Стандартним водневим електродом називається напівелемент, що складається з чорненої платинової пластинки, насиченою газоподібним воднем при тиску 101325 Па (1 атм) і знаходиться в розчині іонів водню з активністю, що дорівнює одиниці, при температурі 298 К.

При наявності системи двох електродів, що знаходяться відповідно в розчинах своїх солей, між ними виникає електрорушійна сила, що дорівнює різниці двох електродних потенціалів.

$$E = e_+ - e_- ,$$

де E – е.р.с. елемента, e_+ , e_- - потенціали позитивного і негативного електродів.

Рівняння Нернсту для е.р.с. гальванічного елемента і електродного потенціалу

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn^{n+2}}}{a_{Cu^{n+2}}} ,$$

з якого випливає, що величина E залежить від стандартної електрорушійної сили E_0 і співвідношення активностей потенціалвизначаючих іонів.

Для електродних потенціалів рівняння Нернсту записується в такий спосіб:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{кат}} \text{ (для електрода, оборотного по катіону);}$$

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ан}} \text{ (для електрода, оборотного по аніону).}$$

З цих рівнянь випливає, що величина електродного потенціалу залежить від стандартного електродного потенціалу e^0 і активності (для розбавлених розчинів - концентрації) потенціалвизначаючих іонів. Якщо в рівнянні Нернсту підставити значення стандартних величин ($R = 8,314$ Дж / (К · моль); $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл / моль, стандартну температуру $T = 298$ К) і перейти до десятковим логарифмам, його можна привести до наступного вигляду :

$$e = e^0 \pm \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{іон}}$$

Класифікація електродів

У потенціометрії, методі кількісного аналізу, що базується на виникненні або зміні одного з електричних параметрів (електродного потенціалу або струму), який в свою чергу залежить від активності (концентрації) речовин, що беруть участь в процесах з перенесенням електронів, використовуються електроди наступних типів: електроди I і II роду, газові, окислювально-відновні, мембранні (іоноселективні) електроди.

Електроди першого роду – це електроди, оборотні по катіону тієї ж природи, що і матеріал електрода.

Схема електрода I роду: $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$ або $\text{Me}^{n+} | \text{Me}$.

Вони складаються з металевої пластини, опущеною в розчин солі з катіоном того ж металу: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow \text{Me}$.

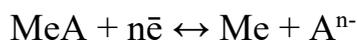
Потенціал електрода описується рівнянням Нернсту і залежить від активності катіонів металу:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Електроди другого роду - це електроди, оборотні щодо катіона і аніона, але зміна концентрації тільки аніона впливає на величину їх потенціалу.

Електроди II роду являють собою металеву пластину, покриту малорозчинною сполукою цього металу, опущену в розчин солі, що містить аніони, які входять до складу малорозчинної сполуки.

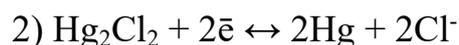
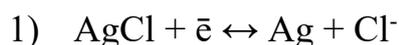
На поверхні електрода здійснюється оборотна реакція:



Приклади: $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$ хлорсрібний електрод,

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ каломельний електрод.

На електродах йдуть реакції:



Потенціал електродів визначається за рівнянням Нернсту

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg a_{\text{A}^{n-}}$$

При $T = 298 \text{ K}$

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

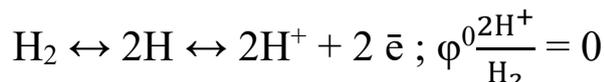
У насиченому розчині KCl , наприклад, потенціал каломельного електрода має постійну величину 0.25 V .

Висока оборотність і стабільність в роботі дозволяє використовувати електроди другого роду в якості електродів порівняння, здатних стійко утримувати постійні значення потенціалу.

Газові електроди – це металеві провідники (найчастіше платина), що контактують з газом і розчином, що містить іони цього газу.

Найбільш широко використовується водневий електрод, в тому числі і стандартний водневий електрод.

Платина адсорбує газ, який бере участь в електродному процесі, і забезпечує проходження переходу газу в іонний стан.



$$\varphi_{\text{H}_2}^{2\text{H}^+} = \varphi_{\text{H}_2}^{0,2\text{H}^+} + 0,059 \lg a = 0,059 \lg a = -0.059 \text{ рН}$$

Потенціал водневого електрода визначається значенням рН розчину.

До газових електродів відносяться Pt (O₂) | OH⁻ кисневий і (Pt)Cl₂ | KCl хлорний електроди.

Окислювально-відновні електроди складаються з інертного провідника (Pt, Au, W, Ti, графіт і ін.), опущеного в розчин, що містить окислену і відновлену форми однієї й тієї ж речовини.

Існують 2 різновиди окисно-відновних потенціалів:

а) електроди, потенціал яких не залежить від a_{H⁺} (Pt | FeCl₃, FeCl₂ ; Pt | K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆]);

б) електроди, потенціал яких залежить від a_{H⁺} (хінгідронний електрод).

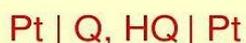
У першому випадку йде реакція Ox + nē ↔ Red.

Потенціал такого окислювально-відновного електрода розраховується за рівнянням Нернсту:

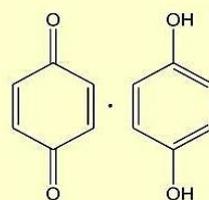
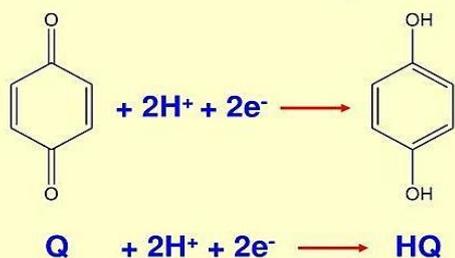
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Хінгідронний електрод складається з платиного дроту, опущеною в розчин хінгідрона – еквімолярної суміші хінона і гідрохінону

Хінгідронний електрод



pH >
K φ
lg a



Хінгідрон Q·HQ

$$\begin{aligned} \text{При} \\ 8 \text{ i } T = 298 \\ = \varphi^0 + 0.059 \end{aligned}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HQ}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad a_{\text{Q}} \cong a_{\text{HQ}}$$

$$E = E^0 - 0,0592\text{pH}$$

$$E^0 = 0,699 \text{ В відносно SHE}$$

Мембранні або іоноселективні електроди (ICE) – це електроди, оборотні щодо катіонів або аніонів, сорбованих твердої або рідкої мембраною. Реальний потенціал таких електродів залежить від активності тих іонів в розчині, які сорбуються мембраною.

Іоноселективні електроди - це різновид хімічних сенсорів зі специфічною чутливістю до великої кількості різних катіонів та аніонів (до 10^{-5} - 10^{-6} моль/дм³). Тверді мембрани виготовляють з LaF_3 , AgS . Рідкі мембрани - це розчини органічного іонообмінника або комплексоутворювача в органічному розчиннику, який не змішується з водою.

Прикладом іонселективного електродів зі скляною мембраною є скляний електрод з водневою функцією, що не чутливий до окисно-відновних систем і селективний до H_3O^+ в широкому діапазоні pH = 10.0 - 13.0. Такі електроди використовують для потенціометричного визначення pH розчинів (біологічних рідин, лікарських препаратів). Скляні мембрани займають проміжне положення між твердими і рідкими мембранами. Мембрану виготовляють зі скла $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ або $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{CaO}$, володіє катіонобмінними властивостями.



Схема запису скляного електрода:



H^+_{x} – невідома концентрація H^+ в досліджуваному розчині.

Елемент буде працювати до тих пір, поки перша платівка не розчиниться повністю або поки концентрації розчину не вирівняються. Таким чином, джерелом енергії в цьому випадку є дифузійні осмотичні сили.

Паливними називаються гальванічні елементи, за допомогою яких енергію, що виділяється при згорянні палива, отримують безпосередньо у вигляді електричного струму.

Електрохімічні процеси у біологічних системах

Електрохімічні процеси відіграють ключову роль у функціонуванні біологічних систем. В основі цих процесів лежить перенесення електронів та іонів, що забезпечує енергетичний обмін і передачу сигналів у клітинах. Наприклад, у мітохондріях відбувається електрон-транспортний ланцюг, який генерує електрохімічний градієнт протонів і сприяє синтезу АТФ — головного енергетичного носія клітини. Мембранний потенціал, що виникає завдяки різниці концентрацій іонів натрію, калію та хлору, є основою для збудження нервових і м'язових клітин.

Іони Ca^{2+} , Na^+ , K^+ активно транспортуються через мембрани за допомогою спеціалізованих білків — іонних каналів і насосів. Ці механізми регулюють осмотичний тиск, рН середовища та внутрішньоклітинну сигналізацію. Електрохімічні градієнти також забезпечують транспорт поживних речовин і метаболітів. У серцевому м'язі електричні імпульси координують скорочення кардіоміоцитів, що критично для ритмічної роботи серця.

Порушення електрохімічного балансу можуть призводити до патологій, таких як аритмії, судоми або метаболічні розлади. Розуміння цих процесів є фундаментальним для майбутніх лікарів, оскільки воно пояснює механізми дії багатьох лікарських засобів, зокрема антиаритмічних, діуретиків та нейролептиків. Таким чином, електрохімія — це міст між фізикою, біохімією та клінічною практикою.

I. Питання для перевірки розуміння

1. Що таке електродний потенціал і як він виникає?
2. Які процеси відбуваються на межі поділу метал – розчин електроліту?
3. Як можна виміряти електродний потенціал?
4. Що таке нормальний водневий електрод і яку функцію він виконує?
5. Запишіть рівняння Нернста та поясніть значення його складових.
6. Як зміна концентрації іонів впливає на електродний потенціал?
7. Які існують основні типи електродів (металеві, газові, іонні, оксидні)?
8. У чому полягає принцип дії гальванічного елемента?
9. Наведіть приклад електрохімічного процесу, що має біологічне значення.
10. Як знання електродних потенціалів використовується в медицині (наприклад, у біоелектродах, вимірюванні рН, потенціометрії)?

II. Завдання

1. Для водневого електрода при $\text{pH} = 5$ визначте потенціал відносно стандартного водневого електрода.
2. Наведіть приклад електрохімічної системи, яка використовується в організмі людини, та коротко поясніть її біологічне значення (наприклад, робота клітинних мембран або потенціал дії нейрона).

III. Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Електродний потенціал виникає внаслідок:
 - a) зіткнення іонів у розчині
 - b) встановлення рівноваги між іонами металу і його атомами
 - c) нагрівання електрода
 - d) хімічного осадження
2. Стандартний водневий електрод має потенціал:
 - a) +1,00 В
 - b) 0,00 В
 - c) -1,00 В
 - d) залежить від рН
3. Якщо концентрація іонів металу зменшується, потенціал електрода:
 - a) зростає
 - b) зменшується
 - c) не змінюється
 - d) стає позитивним
4. Рівняння Нернста показує залежність потенціалу від:
 - a) температури і концентрації
 - b) маси металу
 - c) тиску
 - d) об'єму розчину
5. Для окисно-відновного електрода застосовується рівняння:
 - a) Менделєєва-Клапейрона
 - b) Гіббса

- c) Нернста
 - d) Вант-Гоффа
6. У гальванічному елементі електрони рухаються:
- a) від катода до анода
 - b) від анода до катода
 - c) по розчину
 - d) не рухаються
7. Анод у гальванічному елементі — це електрод, на якому відбувається:
- a) відновлення
 - b) окиснення
 - c) нейтралізація
 - d) рекомбінація
8. Катод — це електрод, на якому:
- a) відбувається окиснення
 - b) відбувається відновлення
 - c) виділяється газ
 - d) розчиняється метал
9. Біопотенціали мембран виникають через:
- a) різницю температур
 - b) нерівномірний розподіл іонів Na^+ , K^+ , Cl^- через мембрану
 - c) рух електронів у білках
 - d) дію магнітного поля
10. Прикладом гальванічного елемента є:
- a) батареяка типу «Дюрасел»
 - b) конденсатор
 - c) лампа
 - d) термометр

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.

2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.
6. Електрохімія в медичній хімії: механізми та роль у життєвих процесах: навчально-методичний посібник. Бурдіна, Я. Ф.; Грекова, А. В.; Ширікалова, А. О.; Грідіна, І. Р.; Степанов, Г. Ф. URI: <https://repo.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/17436>

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 13

Тема: Сучасні уявлення про розчини. Величини, що характеризують якісний склад розчинів.

Мета: сформувати системні знання здобувачів про розчини, їх класифікації, способи вираження складу розчинів. Навчитися визначати молярну C_m , молярну C_m концентрації, молярну концентрацію еквівалентів C_n і титр розчинів, в тому числі біологічних рідин.

Основні поняття: розчин, розчинник, концентрація, масова частка, індикатор, метод нейтралізації, алкаліметрія, ацидиметрія, титр розчину.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- склад і концентрації розчинів;
- класифікацію розчинів;
- перехід від однієї системи вираження концентрації розчину до інших.
- визначати концентрацію розчину;
- вміти застосовувати навички розрахунків параметрів розчину (маси, об'єму, густини);
- визначати молекулярну масу речовини криоскопічним методом.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Склад і класифікація розчинів.
2. Способи вираження складу розчину і концентрацій. Види концентрації.
3. Класифікація методів кількісного аналізу.
4. Основні поняття в титриметричному аналізі.
5. Теоретичні основи методу нейтралізації. Алкаліметрія. Ацидиметрія.
6. Области використання алкаліметрії і ацидиметрії в медичних дослідженнях.
7. Лабораторна робота «Визначення концентрації і титру розчину лугу NaOH за робочим розчином кислоти».

Зміст практичного заняття

Склад та класифікація розчинів

Розчини – це гомогенні системи змінного складу, які складаються з двох або більше речовин (компонентів). Складові компоненти розчину – розчинник та розчинена речовина.

Розчинник – речовина, що знаходиться в тому ж агрегатному стані, що і розчин. Якщо агрегатний стан речовин однаковий (наприклад, спирт і вода), то розчинником вважається речовина, яка присутня у більшій кількості у порівнянні з іншими компонентами. Компоненти, які знаходяться у розчині в меншій кількості, називаються **розчиненими речовинами**.

В залежності від певних ознак розчини бувають:

Ознака	Класифікація розчинів
Агрегатний стан	<ul style="list-style-type: none"> • Тверді • Рідкі

	<ul style="list-style-type: none"> • Газоподібні
Ступінь дисперсності	<ul style="list-style-type: none"> • Грубодисперсні системи • Колоїдні розчини • Істинні розчини
Розчинність	<ul style="list-style-type: none"> • Насичені • Ненасичені • Пересичені
Кількість розчиненої речовини	<ul style="list-style-type: none"> • Розбавлені • Концентровані

В межах цієї теми ми зупиняємося на істинних розчинах за ступенем дисперсності.

Істинні розчини – однорідна гомогенна система, утворена двома і більше компонентами. Істинний розчин відрізняється від колоїдного розчину і механічних сумішей тим, що останні є багатокомпонентними гетерогенними системами. Однорідність розчинів робить їх схожими з хімічними сполуками і відрізняє їх від механічних сумішей.

- **концентровані розчини** – розчиненої речовини багато;
- **розбавлені розчини** – розчиненої речовини мало.

Але ці поняття умовні, відносні і невизначені.

Більш визначена наступна класифікація розчинів:

- **насичений розчин** – розчин, в якому при заданій температурі речовина більше не розчинюється;
- **ненасичений розчин** – розчин, в якому при заданій температурі знаходиться менше розчинної речовини, ніж в насиченому розчині;
- **пересичений розчин** – розчин, в якому при заданій температурі у розчиненому стані знаходиться більше речовини, ніж у його насиченому розчині за тих самих умов. Пересичені розчини нестійкі. Вони здатні існувати тільки у відсутності твердої фази розчиненої речовини. Викликати кристалізацію можна додаванням кристала, струшуванням, тертям паличкою об стінки судини.

Однією з найважливіших характеристик розчину є його концентрація. **Концентрацією** розчину називається його склад, тобто відносний вміст кожного з компонентів, що присутні у розчині (вміст розчиненої речовини у певній масі або у певному об'ємі розчину або розчинника).

Кількісно концентрацію розчину виражають багатьма способами. Найчастіше застосовуються шість способів вираження концентрації розчинів: масова доля (ω , %), молярна концентрація (C_M , M), молярна концентрація еквіваленту або нормальна (C_N , n), молярна концентрація (C_m), титр (T), мольна частка (N). На практиці часто доводиться мати справу з розчинами, що мають *чітко заданий вміст в них розчиненої речовини*.

Вираження концентрації розчинів

Масова частка (ω) компонента розчину визначається як відношення маси цього компонента $m(X)$, що міститься в цій масі розчину, до маси усього розчину $m_{p-ну}$. Масова частка – безрозмірна величина і виражають її в долях від одиниці:

$$\omega = \frac{m(X)}{m_{p-ну}} \quad (0 < \omega < 1)$$

Масовий процент – це масова частка, яка помножена на 100:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ну}} \cdot 100 \quad (0\% < \omega < 100\%),$$

$$\text{або } \omega(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ну} \cdot \rho} \cdot 100$$

де ρ – густина розчину, г/см³ (г/мл), $V_{p-ну}$ – об'єм розчину.

Масову частку розчиненої речовини називають також *процентною концентрацією* розчину.

Молярна концентрація або молярність (C_M) визначається як співвідношення кількості розчиненої речовини X до об'єму розчину V :

$$C_M = \frac{n(X)}{V_{p-ну}}, \text{ моль/л}$$

Приклад запису молярної концентрації: $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8$ моль/л або 0,8М.

Нормальна концентрація або нормальність (C_N) визначається як співвідношення кількості еквівалентів розчиненої речовини $n_{\text{екв}}(X)$ до об'єму розчину. Одиницею нормальності є моль-екв/л. Приклад запису нормальної концентрації: $C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8$ моль-екв/л або 0,8н.

$$C_H = \frac{n_{\text{екв}}(X)}{V_{\text{р-ну}}}$$

$$n_{\text{екв}} = \frac{m}{M_E} \quad \text{или} \quad C_H = \frac{m}{M_E \cdot V}$$

$$M_E = M/z$$

Кислоти мають у своєму складі активний гідроген, здатний заміщатися у реакціях нейтралізації. **Еквівалентне число z** для кислоти дорівнює числу катіонів гідрогену в її складі або її основності:

$$z_{\text{кислоти}} = n(\text{H}^+) = \text{основність}$$

Основи містять у своєму складі гідроксогрупу OH^- . Тому, **еквівалентне число z** для основи дорівнює числу гідроксогруп в його складі: $z_{\text{основи}} = n(\text{OH}^-) = \text{кислотність}$.

Нормальну концентрацію розраховують за **законом еквівалентів**.

Якщо реагують дві розчинені речовини, то $n_{E(1)} = n_{E(2)}$, та

$$\underbrace{C_{H(1)} \cdot V_1}_{n_{E(1)}} = \underbrace{C_{H(2)} \cdot V_2}_{n_{E(2)}} \qquad \underbrace{C_{H(1)} \cdot V_1}_{n_{E(1)}} = \underbrace{m / M_{E(2)} \cdot V_2}_{n_{E(2)}}$$

де $C_{H(1)}$ і $C_{H(2)}$ – нормальні концентрації розчинів реагуючих речовин, $\frac{\text{моль-екв}}{\text{л}}$;

V_1 і V_2 – об'єми розчинів реагуючих речовин; $n_{E(1)}$ та $n_{E(2)}$ – кількість моль-еквівалентів реагуючих речовин.

Для переходу з молярної концентрації в нормальну і навпаки, використовують правило: *нормальна концентрація в стільки разів (x) більше за молярну, в скільки разів молярна маса речовини (M) більше її молярної маси еквівалентів (M_E).*

$$C_H = C_M \cdot 1/z$$

Титр (T) показує, скільки грамів розчиненої речовини X міститься в 1 мл або в 1 см^3 розчину:

$$T = \frac{m(X)}{V}, \quad \text{або} \quad T = \frac{m_B}{V} \qquad T = \frac{C_H \cdot M_E}{1000}$$

де $m(X)$ – маса розчиненої речовини X , г; $V_{\text{р-ну}}$ – об'єм розчину, мл.

Моляльна концентрація або моляльність розчину m показує кількість розчиненої речовини X у 1 кг розчинника:

$$m = \frac{n(X)}{m_0},$$

де $n(X)$ – число моль розчиненої речовини X, моль; m_o – маса розчинника, кг.

Класифікація методів кількісного аналізу

Методи кількісного аналізу підрозділяються на хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

Хімічні методи: Титриметричний (об'ємний) аналіз, гравіметричний (ваговий) аналіз, газовий аналіз.

Фізико-хімічні методи: Оптичні методи аналізу, електрохімічні методи аналізу, хроматографічні методи аналізу.

Фізичні методи: Спектральний аналіз, люмінесцентний аналіз, ядерний магнітний резонанс.

Найбільш широко в практиці клінічних, санітарно-гігієнічних і хіміко-фармацевтичних лабораторій, а також у багатьох наукових дослідженнях використовується титриметричний аналіз.

Сутність титриметричного аналізу

Сутність титриметричного аналізу полягає у визначенні об'ємів розчинів реагуючих речовин в момент закінчення реакції, тобто при настанні точки еквівалентності. У цей момент дотримується рівність:

$$C_{\text{екв}} (1) \cdot V (1) = C_{\text{екв}} (2) \cdot V (2)$$

де $C_{\text{екв}} (1)$, $C_{\text{екв}} (2)$ - молярні концентрації еквівалентів;

$V (1)$, $V (2)$ - об'єми реагуючих розчинів.

Титриметричний аналіз заснований на законі еквівалентів.

Основні моменти титриметричних визначень

1. Точне вимірювання об'ємів реагуючих розчинів.
2. Приготування розчинів точно відомої концентрації, за допомогою яких проводиться титрування (титрантів).
3. Визначення закінчення реакції.

Точка еквівалентності фіксується інструментально, візуально, з введенням індикатора і без нього. Процес визначення вмісту речовини або точної концентрації розчину об'ємно-аналітичним шляхом називається титруванням.

Залежно від типу використовуваної реакції розрізняють такі методи титриметричного аналізу:

1.Кислотно-основні методи, в основі яких лежить реакція нейтралізації. Цими методами визначають кількість кислот, основ, а також деяких солей.

2.Методи окислення-відновлення (Оксидиметрія). Ці методи засновані на реакціях окислення-відновлення. За допомогою розчинів окислювачів визначають вміст речовин, які є відновниками, і навпаки.

3.Методи осадження, засновані на осадженні іонів у вигляді важкорозчинних сполук.

4.Методи комплексоутворення, засновані на зв'язуванні іонів в малодисоційований комплекс.

Розрізняють такі способи титрування:

1.Пряме, коли при титруванні відбувається реакція між визначуваною речовиною і робочим розчином.

2.Зворотне, коли до визначуваного розчину додають надлишок (але точно відміряну кількість) розчину відомої концентрації і надлишок цього реактиву відтитрують робочим розчином.

3.Титрування заступника, коли робочим розчином титрують продукт реакції визначуваної речовини з відповідним реактивом.

Основні поняття в титриметричному аналізі

Титрант (титрований розчин, робочий розчин) - розчин реактиву з точно відомою концентрацією, за допомогою якого проводять титрування.

Титрування – процес додавання титрованого розчину до розчину досліджуваної речовини.

Вихідні (еталонні або установчі) речовини – це речовини, які використовуються для визначення точної концентрації робочого розчину (встановлення титру або стандартизація).

Вимоги до вихідних речовин:

1.Необхідно, щоб їх можна було отримати в хімічно чистому вигляді і щоб вони точно відповідали своїй хімічній формулі.

2. Вони повинні бути стійкими при зберіганні як в сухому вигляді, так і в розчині.
3. Повинні легко розчинятися у воді.
4. Повинні швидко реагувати з досліджуваним розчином, титр якого встановлюють.
5. Повинні мати якомога більшу молярну масу (M), що зменшує відносну помилку при визначенні.

Точка еквівалентності - момент, коли закінчується реакція між титруємою речовиною і робочим розчином, тобто коли кількість доданого реактиву (титранту, титрованого розчину) еквівалентна кількості визначуваної речовини в розчині.

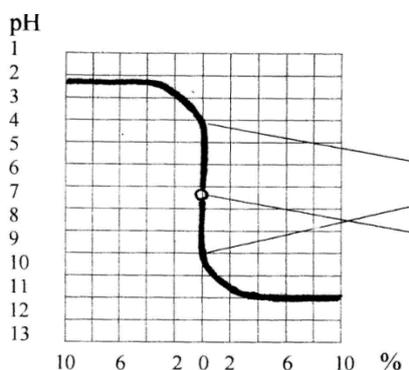
Криві титрування

Крива титрування (в методі нейтралізації) – графічне зображення зміни величин рН в процесі нейтралізації (титрування). На осі абсцис відкладають відсотки відтитрованої кислоти (або основи), на осі ординат – відповідні значення рН розчину.

В якості робочих розчинів в кислотно-основному методі зазвичай застосовують сильні кислоти або сильні основи, тому можливі такі види титрування:

1. Титрування сильної кислоти сильною основою (і навпаки).
2. Титрування слабкої кислоти сильною основою.
3. Титрування слабкої основи сильною кислотою.

Крива титрування 0,1 моль/л розчину HCl 0,1 моль /л розчином NaOH



Стрибок титрування – різка зміна рН середовища поблизу точки еквівалентності.

Теоретичні основи методу нейтралізації

В основі кислотно-основного методу лежить реакція нейтралізації:



Цей метод застосовується для кількісного визначення концентрацій кислот і основ. За допомогою методу нейтралізації проводять також ряд інших титриметричних визначень, пов'язаних з реакцією нейтралізації, наприклад, визначення солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами (Na_2CO_3) або солей амонію.

Титрування розчином лугу називається алкаліметрією, а титрування розчином кислоти – ацидиметрією. При кількісному визначенні кислот (алкаліметрія) – робочим розчином є розчин лугу NaOH або KOH , при кількісному визначенні лугу (ацидиметрія) робочим розчином є розчин сильної кислоти (зазвичай HCl або H_2SO_4). В якості стандартних речовин в алкаліметрії застосовують розчини щавлевої $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або бурштинової $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислот, а в ацидиметрії – розчини тетраборату натрію (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ або карбонату натрію (соди) Na_2CO_3 .

Реакції нейтралізації не супроводжуються зміною забарвлення розчину, тому для фіксування точки еквівалентності до титруємого розчину додають індикатор. Індикаторами в методі кислотно-основного титрування є органічні речовини, забарвлення яких змінюється в залежності від зміни рН (метиловий оранжевий, фенолфталеїн та ін.).

Індикатори підбирають таким чином, щоб рН їх точки еквівалентності був посередині стрибка титрування. При цьому діапазон рН стрибка титрування тим більше, чим сильніше титруєма кислота (основа), і тим вище точність титрування.

Області використання алкаліметрії і ацидиметрії в медичних дослідженнях.

Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації) є найважливішим методом титриметричного аналізу. Методи кислотно-основного титрування (ацидиметрія і алкаліметрія) – фармакопейні і широко використовуються при контролі якості лікарських препаратів, таких як аскорбінова кислота,

ацетилсаліцилова кислота, глютамінова кислота, метіонін і багато інших. Метод нейтралізації застосовується в клінічних лабораторіях для визначення кислотності шлункового соку. У санітарно-гігієнічних лабораторіях за допомогою цього методу визначають карбонатну твердість води, кислотність молочних продуктів, безалкогольних напоїв та ін.

Розрахункові формули:

$$C_{\text{ан.в-ва}} = \frac{C_{\text{титранта}} \cdot V_{\text{титранта}}}{V_{\text{ан.в-ва}}}, \text{ моль/л}$$

$$T = \frac{C_{\text{ан.в-ва}} \cdot M_{\text{ан.в-ва}}}{1000}, \text{ г/мл}$$

Лабораторна робота «Визначення концентрації і титру розчину лугу NaOH по робочому розчину кислоти»

Бюретку заповнюють титрантом – розчином HCl (соляної кислоти) з точно відомою молярною концентрацією еквівалента (0,1 моль/л) і встановлюють рівень розчину в бюретці на нульову позначку. В конічну колбу для титрування поміщають 10 мл досліджуваного розчину лугу, відібраного піпеткою (аліквоту), і додають 2-3 краплі індикатора – метилоранжа.

Розчин кислоти по краплях при постійному перемішуванні додають до досліджуваного розчину (титрують) до переходу жовтого забарвлення в оранжево-рожеве. Титрування повторюють три рази, з отриманих результатів обчислюють середній об'єм титранту, який пішов на титрування лугу і обчислюють молярну концентрацію еквівалента і титр досліджуваного розчину за такими формулами:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \quad [\text{моль/л}]$$

$$T(\text{NaOH} / \text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} \quad [\text{г/мл}]$$

де $C(\text{HCl})$ - молярна концентрація розчину кислоти (титранту), моль / л;

$V_{\text{ср}}(\text{HCl})$ - середнє арифметичне з об'ємів кислоти, що пішла на титрування при 3-х визначеннях [мл];

$$V_{\text{ср}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \text{ мл}$$

де V (NaOH) - об'єм лугу, взятий для визначення [мл].

Результати лабораторної роботи вносять до протоколу і проводять необхідні розрахунки. Роблять відповідний висновок.

2. Підбиття підсумків

I. Питання

1. Що таке розчин і які компоненти він містить?
2. Як класифікують розчини за агрегатним станом і концентрацією?
3. Які основні способи вираження концентрації розчину ви знаєте?
4. У чому полягає різниця між масовою часткою, молярною концентрацією та нормальністю?
5. Що таке кількісний аналіз і на які групи він поділяється?
6. Дайте визначення титриметричного аналізу.
7. Що таке титр розчину та його концентрація в титриметрії?
8. У чому полягає суть методу нейтралізації?
9. Що таке алкаліметрія та ацидиметрія і в чому їхня відмінність?
10. Наведіть приклади застосування ацидиметрії та алкаліметрії в медицині (наприклад, визначення кислотності шлункового соку, аналіз сечі).

II. Завдання

1. Розрахуйте масову частку солі, якщо 20 г NaCl розчинено у 180 г води.
2. Обчисліть молярну концентрацію розчину HCl, якщо в 500 мл міститься 7,3 г кислоти.
3. Для титрування використали 10 мл HCl (0,1 н.). Який об'єм NaOH (невідомої концентрації) витрачено, якщо реакція пройшла до нейтралізації (1:1)?
4. У лабораторній роботі визначили, що на нейтралізацію 10 мл HCl (0,1 н.) потрібно 12,5 мл NaOH. Знайдіть нормальність розчину лугу.
5. Наведіть приклад медичного аналізу, який базується на методі нейтралізації, і поясніть, що саме вимірюється (наприклад, кислотність шлункового соку або крові).

III. Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Розчин — це:
 - a) хімічна реакція
 - b) гомогенна система з двох або більше компонентів
 - c) суміш твердих речовин
 - d) колоїдна система

2. Компонент, що розчиняє інші речовини, називається:
 - a) розчинена речовина
 - b) розчинник
 - c) осад
 - d) домішка
3. Молярна концентрація — це:
 - a) кількість речовини в 1 л розчину
 - b) маса речовини в 100 г води
 - c) кількість речовини в 1 кг розчинника
 - d) масова частка у відсотках
4. Кількісний аналіз поділяють на:
 - a) якісний і хімічний
 - b) об'ємний і ваговий
 - c) простий і складний
 - d) неорганічний і органічний
5. У титриметрії відомим є:
 - a) об'єм аналіту
 - b) концентрація розчину титранта
 - c) маса осаду
 - d) колір індикатора
6. Титр розчину — це:
 - a) кількість розчину, потрібна для реакції
 - b) кількість грамів речовини в 1 мл розчину
 - c) концентрація в моль/л
 - d) маса реагенту
7. Алкаліметрія — це титрування:
 - a) кислоти розчином кислоти
 - b) кислоти розчином лугу
 - c) солі розчином кислоти
 - d) металу водою
8. Ацидиметрія — це титрування:
 - a) лугу розчином кислоти
 - b) кислоти розчином лугу
 - c) солі розчином лугу
 - d) газу розчином кислоти
9. В медицині метод нейтралізації застосовують для:
 - a) вимірювання густини крові
 - b) визначення кислотності шлункового соку
 - c) дослідження температури тіла
 - d) вимірювання тиску

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 14

Тема: Рівновага в розчинах електролітів. Електролітична дисоціація в розчинах сильних і слабких електролітів. Водневий показник біологічних рідин.

Мета: засвоїти теорії кислот і основ, а також властивості сильних і слабких кислот; ознайомитися з методами визначення рН; навчитися проводити розрахунки ступеню та константи дисоціації, рН розчину. Застосувати основні положення кислотно-основної рівноваги до живих організмів.

Основні поняття: електроліти, ступінь дисоціації, рН, іонний добуток води,

алкалоз, ацидоз, КОР, закон Оствальда

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- склад розчинів та їх класифікацію;
- види концентрації, способи визначення концентрацій;
- теорії кислот і основ;
- параметри які характеризують кислотно-основні рівноваги;
- властивості сильних і слабких кислот.
- визначати концентрації кислот і основ;
- застосовувати основні положення кислотно-основної рівноваги до живих організмів.
- визначати константу дисоціації (K_d)

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Сильні і слабкі електроліти.
2. Вода. Дисоціація води. Іонний добуток води.
3. Водневий показник рН.
4. Шкала рН.
5. Значення рН для різних біологічних рідин організму в нормі.
6. Порушення КОР в організмі. Алкалоз і ацидоз.
7. Закон розведення Оствальда.
8. Лабораторна робота «Визначення константи дисоціації (K_d) і ступеня дисоціації (α) слабкої кислоти»

Зміст практичного заняття

Усі хімічні речовини по їх здатності проводити електричний струм діляться на електроліти і неелектроліти.

Електроліти – це речовини, які проводять електричний струм як в розплавленому стані, так і в розчинах. До них відносяться деякі основи і солі, які в

твердому стані складаються з іонів, наприклад, KCl, NaCl, LiF, CaCl₂, KOH, NaOH та ін., і речовини, які утворюють іони при розчиненні їх у воді (амоніак, фтороводень, органічні кислоти та ін.) У воді електроліти дисоціюють на катіони і аніони, які взаємодіють як з водою, так і між собою.

Електроліти грають дуже важливу роль в життєдіяльності організму, тому що усі фізіологічні рідини (шлунковий сік, плазма крові, позаклітинна, внутрішньоклітинна спинномозкова рідини, секреті залоз) є розчинами електролітів. З наявністю цих сполук пов'язано певне значення осмотичного тиску і рН середовища біорідин. Електроліти здатні утримувати воду і виді гідратів, протидіючи обезводненню організму. Концентрація електролітів у фізіологічних розчинах впливає на розчинність білків, амінокислот і низькомолекулярних сполук.

У плазмі крові вміст катіонів, в основному макроелементів – Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², складає в середньому 154 ммоль/л. На неорганічні аніони: Cl⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ і SO₄²⁻ доводиться приблизно 133ммоль/л, а інші 21 ммоль/л – це аніони органічних кислот і макроіони білків.

Електролітичною дисоціацією називається розщеплювання сполук на іони внаслідок взаємодії з розчинником.

Ступенем дисоціації електроліту називають відношення числа молекул, які продисоціювали, до загального числа молекул електроліту:

$$\alpha = \frac{n}{N} \text{ або } \alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_0},$$

де n –число продисоційованих молекул, N – загальне число молекул електроліту, C_{дис} і C₀ – концентрація молекул, які розпалися на іони, і початкова концентрація електроліту (моль/л).

Ступінь дисоціації виражають в долях одиниці або у відсотках. Вона змінюється в межах $0 < \alpha < 1$ і залежить від природи електроліту і розчинника, концентрації речовини і температури. Тому порівнювати електроліти можна за величиною ступеня дисоціації тільки при однаковій концентрації і температурі. У розчинах з концентрацією 0,01 – 0,1 моль-екв/дм³ по ступіню дисоціації бувають:

- сильні електроліти – $\alpha > 0,3$ (30%),
- електроліти середньої сили – $0,3 > \alpha > 0,03$,

- слабкі електроліти – $\alpha < 0,03$ (3%).

Розчини сильних електролітів за фізико-хімічними властивостями відрізняються від розчинів слабких електролітів.

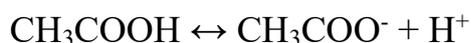
Сильні електроліти. До них відносяться сильні кислоти HClO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_3 , HBrO_3 , H_2SO_4 (по першій стадії дисоціації), основи лужних і лужноземельних металів і більшість розчинних у воді солей.

Слабкі електроліти. У розчинах слабких електролітів дисоціація на іони відбувається частково.

Для кількісної характеристики дисоціації використовують ступінь дисоціації (α) і константу дисоціації (K_d).

Константа дисоціації (K_d) – це відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів дисоціації до рівноважної молярної концентрації початкового компонента.

Наприклад, для оцтової кислоти



Константа дисоціації має вигляд:

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

Константа дисоціації є величиною постійною при постійній температурі. Вона залежить від природи електроліту, природи розчинника і не залежить від концентрації. Константа дисоціації характеризує кількісний склад рівноважної системи. Чим сильніше електроліт, тим більше константи його дисоціації. Тому за величиною констант дисоціації можна порівнювати слабкі електроліти.

Біологічне значення води

До складу тіла людини входять як органічні речовини (білки, вуглеводи, нуклеїнові кислоти та ін.), так і неорганічні речовини. З усіх неорганічних речовин в організмі людини найбільше міститься води (65%). Усі мінеральні речовини складають 5-6 % від маси тіла. Частина мінеральних речовин міститься в розчиненому стані у біологічних рідинах (електроліти) і відповідає за підтримку

гомеостазу внутрішнього середовища. Інші мінеральні речовини утворюють сполуки з біомакромолекулярними і низькомолекулярними сполуками.

Розподіл води в організмі людини здійснюється таким чином: $\frac{2}{3}$ води зосереджене у внутрішньоклітинних рідинах (еритроцитах, клітинах м'язової тканини тощо), а $\frac{1}{3}$ – в позаклітинних рідинах (плазмі крові, тканинної рідини, лімфі тощо). Остання називається вільною водою і має властивості розчинника.

Необхідною умовою життя є постійна динамічна рівновага між кількістю спожитої організмом води і води, виділеної з нього. Співвідношення між цими кількостями води називається водним балансом. Організм людини дуже чутливий до змін кількості води. Так, втрата $\frac{2}{3}$ від усієї кількості води, що знаходиться в позаклітинних рідинах, є смертельною. Тому порушення нормального електролітного балансу організму багате дуже серйозними наслідками.

Необхідно, щоб постійні втрати електролітів через шлунково-кишковий тракт, нирки і за рахунок потовиділення безперервно заповнювалися з їжею і питною водою. Солі підтримують осмотичний тиск в клітинах і живих середовищах організму. Цим вони значною мірою впливають на динаміку обміну між клітинами і середовищем, що оточує їх. Основною сіллю, що обумовлює постійність осмотичного тиску, являється хлорид натрію. При зменшенні його концентрації осмотичний тиск істотно знижується, що призводить до зміни функцій і обмінних процесів в організмі, а також можлива зміна структури клітин, наприклад, еритроцитів, в які у всередину проникає вода, що призводить до гемолізу, а також згущування крові, що несприятливо позначається на усій динаміці кровообігу. Порушення обміну катіонів в організмі призводить до адинамії- м'язової слабкості, до припинення або різкого послаблення рухової активності.

Усі процеси обміну в живому організмі відбуваються при певних значеннях рН середовища. Відхилення у бік збільшення кислотності або лужності викликає порушення функції ферментів, а у зв'язку з цим закономірної течії хімічних реакцій. Разом з цим збереження постійності кислотності рідких середовищ (концентрації протонів гідрогена) має для життєдіяльності організму первинне значення тому, що іони H^+ чинять каталітичну дію на багато біохімічних перетворень, а невеликі зміни

концентрації протонів гідрогена в крові і міжтканинних рідинах відчутно впливають на величину осмотичного тиску в цих рідинах.

Прагнення організму підтримувати для кожної з його рідин певну оптимальну концентрацію протонів гідрогена – одна з найважливіших сторін гомеостазу (homoios – однорідний, постійний і stasis – стан). Таким чином, водно-електролітний баланс – необхідна сторона гомеостазу, який є однією з необхідних умов існування живого організму.

Дисоціація води. Іонний добуток води

Вода є амфотерним слабким електролітом. Її дисоціація протікає по рівнянню



чи спрощено:



Константа рівноваги цього процесу, що представляє в даному випадку константу дисоціації ($K_{\text{дис.}}$), відповідно до закону діючих мас виразиться рівнянням:

$$K_{\text{дис.}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / (\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16} (T = 298^\circ\text{K})$$

Нехтуючи незначною мірою іонізації і враховуючи, що константа дисоціації води – надзвичайно мала величина, рівноважну концентрацію недисоційованих молекул води можна вважати величиною постійної і чисельно рівною кількості молей води в 1 л: $1000/18 = 55,56$ міль/л. Тоді можна записати:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Позначимо $K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\omega}$. Тоді для 298 К (25° С) отримаємо:

$$K^*\omega = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Цей вираз відомий як іонний добуток води. K_{ω} – величина постійна (при цій температурі) для води і будь-яких водних розчинів. Така постійність означає, що у будь-якому водному розчині – нейтральному, кислому або лужному – є і водневі іони, і гідроксид-іони, причому добуток концентрації цих іонів завжди дорівнює величині K_{ω} .

Водневий показник pH

В цілому для характеристики кислотності водних середовищ прийнято використати величину молярної концентрації іонів гідрогена $[\text{H}^+]$ у цих

середовищах. Оскільки концентрації іонів $[H^+]$ і $[OH^-]$ малі, то для зручності оцінки концентрації іонів гідрогена в розчинах біологом Серенсенем була введена логарифмічна величина pH : $pH = -\lg [H^+]$, відповідно $pOH = -\lg [OH^-]$.

Отже, pH – це негативний десятковий логарифм. Величини pH і pOH називають відповідно до водневим і гідроксильним показником.

Після логарифмування рівняння іонного добутку води для температури 298 К отримаємо: $pH + pOH = 14$.

Якщо $pH = 7$, то це нейтральне середовище;

якщо $pH < 7$, то це кисле середовище;

якщо $pH > 7$, то це лужне середовище.

У кислому середовищі $pH < 7$, $pOH > 7$; у лужному середовищі $pH > 7$, $pOH < 7$. Оскільки ці показники однозначно пов'язані між собою, простіше користуватися тільки одним, а саме pH . У нейтральному середовищі водневий показник $pH = pOH = 7$.

Шкала pH



Кислотність, визначувана концентрацією іонів водню в розчині, є величиною pH , є характеристикою багатьох процесів життєдіяльності. Від її величини залежить поведінка клітин, їх біологічна активність. Кров, слина, шлунковий сік мають певну кислотність і відхилення від норми може бути причиною важких захворювань. Так, pH шлункового соку в нормі 1,2-3,0. Якщо pH шлункового соку менше 1,2 – кислотність підвищена, якщо pH шлункового соку більше 3,0 – кислотність знижена. Кислотність при $pH \approx 6$ і більше оцінюється як «нульова кислотність».

Таким чином, постійність pH систем організму є запорукою його нормальної життєдіяльності. У багатьох випадках контроль кислотно-основної рівноваги (КОР) дає можливість виявити різні патології і правильно поставити діагноз.

Збільшення (**алкалоз**) або зменшення (**ацидоз**) величини рН свідчить про патологічні процеси. Наприклад, ацидоз має місце при цукровому діабеті, ішемічній хворобі серця, інфаркті міокарду.

Величина рН робить вплив на активність ферментів, на стійкість білків, на швидкість багатьох біохімічних процесів, що йдуть за участю іонів. Наприклад: пепсин шлункового соку активний при $\text{pH} = 1,5-2,0$, каталаза крові – при $\text{pH} \approx 7$ тканинних катепсинів каталізують синтез білку, а в кислому середовищі розщеплюють його.

Таким чином, постійність рН рідких середовищ організму – запорука його нормальної життєдіяльності. Вода і продукти її дисоціації – іони гідрогену і гідроксильні іони – є необхідними чинниками, що визначають структуру і біологічні властивості білків, нуклеїнових кислот і інших клітинних компонентів.

Роль іонів гідрогена у біологічних процесах

Біологічні рідини містять сильні і слабкі кислоти: HCl , H_2CO_3 , піровиноградну, молочну кислоти і інші.

Розрізняють три види кислотності у біологічних рідинах:

- 1. Загальна кислотність** – це загальна концентрація сильних і слабких кислот. Загальну кислотність зазвичай визначають методом кислотно-основного титрування.
- 2. Активна кислотність** дорівнює активності (концентрації) вільних іонів гідрогена в розчині. Мірою активної кислотності служить значення рН розчину.
- 3. Потенційна кислотність** дорівнює концентрації недисоційованих молекул слабких кислот і розраховується по різниці значень загальною і активною кислотностей.

Закон розведення Оствальда

Константа електролітичної дисоціації (K_d) – кількісна характеристика слабких електролітів, вона служить мірою сили електролітів. Чим вище її значення, тим більше концентрації іонів порівняно з концентрацією молекул електроліту, що не розпалися на іони. У області розбавлених розчинів K_d не залежить від

концентрації речовини в розчині, а залежить від природи електроліту і від температури. Взаємозв'язок між константою дисоціації (K_d), ступеня дисоціації (α) і молярною концентрацією електроліту в розчині (c) для бінарного електроліту, яку математично обґрунтував Оствальд, виражається рівнянням:

$$K_d = c\alpha^2/1-\alpha$$

Для слабких електролітів величина α мала і тому $1-\alpha \rightarrow 1$, тоді математичне рівняння закону Оствальда спрощується:

$$K_d = c\alpha^2 \text{ або } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

Закон розведення Оствальда формулюється таким чином: ступінь дисоціації слабких бінарних електролітів обернено пропорційна до кореня квадратного з їх концентрації. Як випливає з рівняння, ступінь дисоціації збільшується зі зменшенням концентрації, т. е. з розбавленням розчину. При нескінченно великому розведенні електроліт повністю дисоціює ($\alpha = 1$).

Лабораторна робота

«Визначення константи дисоціації (K_d) і ступеня дисоціації (α) слабкої кислоти»

1. Визначення рН за допомогою універсального індикатора:

На індикаторний папір нанести краплю розчину досліджуваної рідини. Порівняти отримане забарвлення з шкалою. Записати отримане значення рН в таблицю.

2. Вимір рН за допомогою іономіра 38-74:

Відповідно до інструкції проведіть на іономірі точний вимір рН біологічних рідин (шлунковий сік, сеча, слина) і досліджуваного розчину слабкої кислоти. Отримані дані оформити у вигляді таблиці.

3. Визначення загальної кислотності, рН, α і константи дисоціації (K_d) в розчині слабкої кислоти.

Виходячи з визначення за допомогою іономіра значення рН для слабкої кислоти і знаючи, що

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$$

розраховуємо $C(H^+)$, тобто активну кислотність (C (кислоти)). У конічну колбу для титрування піпеткою Мору поміщають 5 мл досліджуваного розчину слабкої кислоти і 1-2 краплі розчину фенолфталеїну. Титрують досліджуваний розчин розчином гідроксиду натрію $C(NaOH) = 0,1$ моль/л до появи рожевого фарбування.

Титрування проводять три рази і для розрахунку беруть середнє значення об'єму лугу, який пішов на титрування.

Загальну кислотність (C_0) розчину слабкої кислоти розраховують по формулі:

$$C_0 = \frac{V(NaOH) \cdot C(NaOH)}{V(\text{кислоти})}$$

де $C(NaOH) = 0,1$ моль/л,

$V(\text{кислоти}) = 5$ мл.

$$V(NaOH) = \frac{V_1(NaOH) + V_2(NaOH) + V_3(NaOH)}{3}$$

Знаючи активну кислотність (C (кислоти)) і загальну кислотність (C_0) розраховуємо ступінь і константу дисоціації по формулах:

$$\alpha = \frac{C(\text{кислоти})}{C_0}$$

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 \cdot C_0$$

2. Підбиття підсумків

I. Питання

1. Що таке електроліти і як вони класифікуються?
2. Чим сильні електроліти відрізняються від слабких?
3. У чому полягає суть дисоціації води?
4. Що таке **іонний добуток води (K_w)** і яке його значення при 25 °C?
5. Як визначається **водневий показник рН** і що він характеризує?
6. Як виглядає шкала рН та який її числовий діапазон?
7. Назвіть нормальні значення рН основних біологічних рідин (кров, слина, шлунковий сік, сеча).
8. Що таке **ацидоз** і **алкалоз**, та чим вони небезпечні для організму?
9. У чому суть **закону розведення Оствальда** і для яких речовин він застосовується?

10. Яке практичне значення має визначення **константи дисоціації (K_d)** і **ступеня дисоціації (α)** для слабких кислот?

II. Завдання (10 розрахункових або логічних)

1. Визначте ступінь дисоціації оцтової кислоти (0,1 М), якщо ($K_d = 1,8 \times 10^{-5}$).
(Використайте закон розведення Оствальда.)
2. Розрахуйте рН 0,001 М розчину НСІ.
3. Розрахуйте рН 0,01 М розчину NaOH.
4. Знайдіть концентрацію іонів Н⁺ у розчині з рН = 3,5.
5. Знайдіть рН розчину, якщо концентрація Н⁺ = 2×10^{-5} моль/л.
6. Обчисліть іонний добуток води при 25 °С, якщо $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ моль/л.
7. У шлунковому соці рН = 1,5. У сечі рН = 6,5. У скільки разів концентрація іонів Н⁺ більша у шлунковому соці, ніж у сечі?
8. Визначте, чи є середовище крові (рН = 7,4) слабколужним чи слабокислим.
9. Якщо ступінь дисоціації слабкої кислоти дорівнює 0,02, а концентрація 0,1 М, знайдіть константу дисоціації.
10. Наведіть приклад медичної ситуації, де спостерігається ацидоз, і поясніть, що при цьому відбувається з рН крові.

III. Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Електроліти — це речовини, які:
 - a) проводять електричний струм у твердому стані
 - b) дисоціюють у розчинах на іони
 - c) не проводять струм
 - d) завжди мають нейтральний рН
2. Сильні електроліти дисоціюють:
 - a) повністю
 - b) частково
 - c) зовсім не дисоціюють
 - d) тільки при високій температурі
3. Приклад слабого електроліту:
 - a) NaCl
 - b) HCl
 - c) CH₃COOH
 - d) HNO₃
4. Іонний добуток води при 25 °С дорівнює:
 - a) 1×10^{-7}
 - b) 1×10^{-14}

- c) 7,4
- d) 14
- 5. Розчин із рН = 3 є:
 - a) лужним
 - b) нейтральним
 - c) кислим
 - d) буферним
- 6. Нормальне значення рН крові людини:
 - a) 5,5
 - b) 6,5
 - c) 7,4
 - d) 8,0
- 7. Ацидоз — це стан, коли:
 - a) рН крові зростає понад 7,45
 - b) рН крові знижується нижче 7,35
 - c) рН крові дорівнює 7,0
 - d) концентрація OH^- зменшується
- 8. Закон розведення Оствальда застосовується для:
 - a) сильних електролітів
 - b) слабких електролітів
 - c) неелектролітів
 - d) буферних систем
- 9. Якщо розчин має $[\text{H}^+] = 10^{-8}$ моль/л, то його рН дорівнює:
 - a) 6
 - b) 7
 - c) 8
 - d) 9

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.

2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 15

Тема: Колігативні властивості розчинів. Осмометрія, кріометрія, ебуліометрія.

Роль осмосу у біологічних системах.

Мета: опанувати теоретичний матеріал за колігативними властивостями розбавлених розчинів; навчитися проводити відповідні розрахунки; навчитися оперувати формулами і використовувати їх для вирішення ситуаційних завдань по темі заняття; навчитися вирішувати завдання, розраховувати осмотичний тиск розчинів, молекулярну масу і т. п.

Основні поняття: дифузія, осмос, осмотичний тиск, тургор, закон Фіка, закон Рауля, закон Вант-Гоффа.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- колігативні (осмотичні) властивості розчинів неелектролітів;
- закони Рауля;

- поняття осмос и осмотичний тиск;
- взаємний зв'язок між колігативними властивостями розчинів;
- використання криометрії, ебуліометрії та осмометрії в медико-біологічних досліджах.
- застосовувати навички розрахунків параметрів розчину (маси, об'єму, концентрації, густини);
 - відтворювати формулювання і математичні вирази законів, що описують колігативні властивості, для розрахунку параметрів розчинів (температури замерзання та кипіння, осмотичного тиску);
 - визначати молекулярну масу речовини криоскопічним методом.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Колігативні властивості розчинів неелектролітів і розбавлених розчинів електролітів.
2. Дифузія. Закон Фіка. Осмос і осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа. Ізотонічний коефіцієнт.
3. Зниження тиску пари розчинника над розчином. Закон Рауля. Наслідки закону Рауля – ебуліоскопічний і криоскопічний закони. Криоскопічна і ебуліоскопічна константи.
4. Ізотонічні, гіпертонічні і гіпотонічні розчини.
5. Роль дифузії і осмосу у біологічних системах.
6. Лабораторна робота № «Зростання "штучної клітини" Траубе. Гемоліз еритроцитів».

Зміст практичного заняття

Багато біологічних процесів в живому організмі протікають в розчинах. Розчинником є вода, яка складає значну частину маси тіла 60-80 % (45-50 л на 70 кг маси тіла). Особливо багаті водою найбільш інтенсивно функціонуючі органи (легені, нирки, мозок, серце, селезінка і ін.).

Кількісною характеристикою розчинів є концентрація, тому вміння розраховувати її, переходити від одного способу вираження до іншого є необхідним при вивченні багатьох медико-біологічних дисциплін.

Колігативні властивості розчинів – це властивості розбавлених розчинів нелетких речовин в леткому розчиннику, які не залежать від природи компонентів, а залежать тільки від кількості кінетичних одиниць системи. До них відносяться дифузія, осмос, пониження тиску пари, підвищення температури кипіння і пониження температури замерзання.

Дифузія – це самочинний процес вирівнювання концентрації речовин у всьому об'ємі розчину, зумовлений тепловим рухом частинок розчиненої речовини і розчинника. Дифузія відбувається з розчину більшої концентрації розчиненої речовини у розчин з меншою концентрацією цієї речовини. В ході дифузії зростає ентропія системи.

Рушійною силою дифузії є градієнт концентрації або міра нерівності концентрації, тобто зміна концентрації, що доводиться на одиницю відстані. Дифузія закінчується з настанням рівноваги, для якої характерний рівномірний розподіл часток за усім обсягом системи. Явище дифузії універсальне, відбувається і в істинних, і в колоїдних розчинах. Відмінність між цими розчинами кількісна, в швидкості дифузії із-за розмірів часток.

Швидкість дифузії виражається законом Фіка:

$$\frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{S} = - \frac{dc}{dx} D$$

де m – кількість (моль) речовини, що продифундувала; $\frac{dm}{d\tau}$ – тривалість дифузії; S – площа перерізу посудини, через яку протікає дифузія; dc/dx – градієнт концентрації; D – коефіцієнт дифузії, залежний від властивостей дифундуючих часток і середовища. Знак $-$ поставлений тому, що градієнт концентрації має негативне значення, тобто дифузія протікає у напрямі зменшення концентрації. D – коефіцієнт пропорційності. D називають питомою швидкістю дифузії.

Ейнштейн (1908) вивів рівняння, що зв'язує D , абсолютну температуру системи T , в'язкість середовища η , радіус часток дисперсної фази r :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}$$

У природі і живих організмах розчини розділені мембранами, проникними для розчинника і непроникними для розчинених речовин. В цьому випадку спостерігається **осмос** – одностороння дифузія розчинника через напівпроникну мембрану з області з меншою концентрацією в область з більшою концентрацією. Надмірний гідростатичний тиск, який необхідно прикласти до розчину, щоб припинити осмос, називається **осмотичним тиском**.

Явище осмосу грає дуже важливу роль в життєдіяльності організму тварин і рослин. Проникаючи в клітини внаслідок осмосу, вода створює в них надмірний тиск, який підтримує мембрани клітин в напруженому стані. Дуже ефективним осмотичним апаратом є бруньки, що видаляють з крові токсичні продукти обміну речовин. Ця функція нирок здійснюється значною мірою за рахунок осмосу.

Осмотичний тиск розбавлених розчинів неелектролітів підкоряється закону Вант-Гоффа : осмотичний тиск розчину електроліту дорівнює тому газовому тиску, який робив би розчинену речовину, знаходячись в газоподібному стані і займаючи той же об'єм, що і розчин. Осмотичний тиск розраховують по рівнянню закону Вант-Гоффа :

$$\pi = CRT$$

де $p_{осм}$ – осмотичний тиск,

c – молярна концентрація розчина,

T – абсолютна температура,

R – універсальна газова стала (0,082 л·атм/К·моль; 8,31 Дж/К·моль).

Біологічні системи містять макромолекули білків і полісахаридів, розміри яких в 100-1000 разів більше розмірів молекул і іонів інших речовин. Концентрація таких розчинів мала, тому їх вклад в осмотичний тиск усієї системи малий. Частина осмотичного тиску крові, обумовлене ВМС (високомолекулярними сполуками), що містяться в ній, називається онкотичним тиском. У нормі воно дорівнює 0,03-0,04 атм і відіграє важливу роль в регуляції водно-сольового обміну між кровоносною системою і тканинами.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються **ізотонічними**. У медичній і фармацевтичній практиці під ізотонічними розуміють розчини,

осмотичний тиск яких дорівнює осмотичному тиску плазми крові. Осмотичний тиск біологічних рідин підтримується на досить стійкому рівні, регулюється роботою нирок, виділенням поту, змістом водяної пари в повітрі, що видихається. Так, осмотичний тиск крові людини складає 700-800 кПа. Цьому осмотичному тиску відповідає осмотична концентрація в плазмі крові при 37 °С від 0,287 моль/л до 0,303 моль/л.

Ізотонічні розчини, до складу яких входять речовини, що входять до складу плазми крові, називають **фізіологічними**. До фізіологічних відносяться 0,85% розчин хлориду натрію і 4,5% розчин глюкози. Розчини з великим осмотичним тиском називають **гіпертонічними**, з меншим – **гіпотонічними**.

Ізотонічність розчинів має велике значення при вливаннях і ін'єкціях в кров'яне русло, спинномозковий канал, м'язову тканину. Людський організм характеризується постійністю ряду фізико-хімічних показників внутрішнього середовища (гомеостазом), у тому числі і осмотичного тиску – ізоосмієй. Пониження осмотичного тиску в організмі призводить до судом, підвищення викликає набряки.

Осмос має велике значення для життєдіяльності тварин і рослин. Процеси засвоєння їжі, обміну речовин тісно пов'язані з виборчою проникністю клітинних мембран. Осмотичний тиск обумовлює пружність і еластичність клітин – **тургор**; сприяє збереженню певної форми листя і стебел рослин і їх живленню.

Якщо клітину помістити в гіпертонічний розчин, то спостерігається осмос води з клітини, об'єм її зменшується, клітина зморщується. Цей оборотний процес носить назву **плазмолізу**. Якщо клітину після плазмолізу помістити в ізотонічний розчин, то вона відновлює колишній об'єм (деплазмоліз).

Якщо клітину помістити в гіпотонічний розчин, то відбувається осмос води в клітину, об'єм клітини збільшується і зрештою оболонка клітини може лопнути. Цей процес називають лізисом. Безповоротний лізис еритроцитів називається **гемолізом**. При цьому в зовнішнє середовище виділяється гемоглобін, що забарвлює розчин в червоний колір («лакова» кров). Тому рани, що кровоточать, не можна обробляти водою, оскільки це посилює кровотечу.

При заданій температурі тиск над рідиною є величина постійна. При розчиненні в рідині якої-небудь речовини тиск пари цієї рідини знижується. Пониження тиску пари над розчином в порівнянні з чистою рідиною визначається **законом Рауля** : відносне пониження тиску пари над розчином прямо пропорціональне мольній частка розчиненої речовини.

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де: p^0 і p – тиск пари над розчинником і розчином,
 n_1 і n_2 – кількість розчинника і розчиненої речовини.

Всяка рідина починає кипіти при тій температурі, при якій тиск її насиченої пари досягає величини зовнішнього атмосферного тиску. Якщо розчинити в рідині яку-небудь нелетку речовину, то тиск пари знижуватиметься, і підвищується температура кипіння. З аналогічної причини знижується температура замерзання розчину. Це призводить до наслідків із закону Рауля.

1 слідство. Підвищення температури кипіння розчину прямо пропорціональне молярній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta t_k = E c_m$$

де: Δt_k – підвищення температури кипіння,
 c_m – молярна концентрація розчину,
 E – ебуліоскопічна постійна, рівна для води $0,52^\circ$.

2 слідство. Пониження температури замерзання розчину прямо пропорціональне молярній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta t_z = K c_m$$

де K – кріоскопічна постійна, рівна для води $1,86^\circ$,
 Δt_z – пониження температури замерзання.

Методи дослідження, пов'язані з виміром температур кипіння і замерзання розчинів називаються відповідно ебуліоскопією і кріоскопією. Їх використовують для визначення молекулярних мас речовин, концентрації розчинів, міри дисоціації електролітів, ізотонічного коефіцієнта.

Колігативні властивості розчинів електролітів значно вищі, ніж у неелектролітів при однакових концентраціях. У зв'язку з цим Вант-Гофф, щоб

застосовувати рівняння колігативних властивостей для розчинів електролітів, ввів поняття **ізотонічного коефіцієнта** - відношення осмотичного тиску розчину електроліту до осмотичного тиску розчину неелектроліту такої ж концентрації:

$$i = \frac{p(\text{ел})}{p(\text{неел})}$$

Згідно теорії електролітичної дисоціації С. Ареніуса, ізотонічний коефіцієнт пов'язаний з мірою дисоціації електроліту (α) і числом іонів, на які той дисоціює (n):

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

Звідси слідує:

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

Для слабких електролітів міру дисоціації можна визначити за законом розведення Оствальда. У дуже розбавлених розчинах сильних електролітів $\alpha = 1$ і тоді $i = n$. Рівняння розрахунку колігативних властивостей розчинів електролітів модифікуються з урахуванням ізотонічного коефіцієнта:

$$p_{\text{осм}} = icRT$$

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

$$\Delta t_k = iE c_m$$

$$\Delta t_s = iK c_m$$

Електроліти грають колосальну роль в життєдіяльності організмів, зокрема, організму людини. Якщо відволіктися від біохімічних і фізіологічних функцій кожного катіона і аніона окремо і зупинитися тільки на їх спільній дії, то треба відмітити, що наявністю електролітів в основному визначається величина осмотичного тиску фізіологічних рідин. Існуванням перепадів осмотичного тиску (осмотичних градієнтів) пояснюється явище активного транспорту води, що проходить в живому організмі за допомогою осмосу. Наявність у фізіологічних рідинах електролітів помітно впливає на розчинність білків, амінокислот і інших органічних сполук, особливо низькомолекулярних з полярним характером молекул.

Важливо відмітити, що обезводнення організму при недоліку в нім електролітів не може бути повною мірою усунене тільки посиленням споживанням води. Дефіцит електролітів і пов'язана з цим втрата організмом води приводять,

передусім, до згущування крові, що несприятливо позначається на усій динаміці кровообігу. Порушення нормального електролітного балансу організму багаті дуже серйозними наслідками. Необхідно, щоб постійні втрати електролітів через шлунково-кишковий тракт, нирки і за рахунок потовиділення безперервно заповнювалися з їжею і питною водою.

Про значення електролітів для життєдіяльності організму людини і тварин свідчать досліди, в яких демонструються можливості тривалого функціонування ізольованих органів тваринних в розчинах електролітів. Наприклад, серце жаби або кролика в розчині, що містить ту ж концентрацію електролітів, як і в плазмі крові, функціонують. У чистій воді або в розчинах з нижчою концентрацією електролітів їх діяльність припиняється.

Лабораторна робота

«Зростання "штучної клітини" Траубе. Гемоліз еритроцитів»

Методика проведення лабораторної роботи

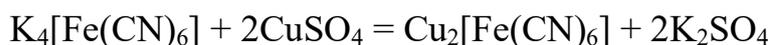
Мета роботи: вивчити роль осмотичних явищ у біологічних системах.

Дослід 1. Зростання «штучної клітини» Траубе.

Прилади і реактиви: штатив із пробірками, піпетки на 5 мл, кристалічна сіль калій гексаціаноферат (II), розчин купрум (II) сульфату з ω (CuSO_4) = 5%.

Перегородки, які проникні для води, але непроникні для розчиненої речовини, можуть бути рослинного та тваринного походження. Можна приготувати таку перегородку і штучно, використовуючи для цієї мети розчин купрум (II) сульфату і кристалічну сіль калій гексаціаноферат (II) – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Комплексна речовина $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – купрум гексаціаноферат (II), який отримується за реакцією, має напівпроникні властивості:



Виконання. Наливають у пробірку 5 мл розчину купрум (II) сульфату, занурюють в нього невеликий кристал солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (не збовтувати!). Через годину замалювати утворення, що нагадують водорості.

Дослід 2. Гемоліз еритроцитів.

Виконання. Беруть 3 пробірки. У першу наливають із бюретки 3 мл дистильованої води, в другу (піпеткою) – 3 мл розчину натрій хлориду з масовою часткою NaCl 0,2%, у третю (піпеткою) – 3 мл розчину натрій хлориду з масовою часткою NaCl 0,9%. В кожену пробірку вносять по 2 краплі крові та струшують. Через півгодини відзначають, в яких пробірках стався гемоліз еритроцитів.

Роботу оформлюють у вигляді таблиці.

Вміст пробірки	Спостереження	Висновок
3 мл H ₂ O + 2 краплі крові		
3 мл р-ну NaCl з $\omega = 0,2\%$ + 2 краплі крові		
3 мл р-ну NaCl з $\omega = 0,9\%$ + 2 краплі крові		

2. Підбиття підсумків

I. Питання

1. Що таке колігативні властивості розчинів і від чого вони залежать?
2. Назвіть основні колігативні властивості розчинів неелектролітів.
3. Як впливає на колігативні властивості розчин електролітів?
4. У чому полягає суть дифузії?
5. Сформулюйте закон Фіка.
6. Що таке осмос і як він проявляється у живих клітинах?
7. Сформулюйте закон Вант-Гоффа для осмотичного тиску.
8. Що таке ізотонічний коефіцієнт і як його визначають?
9. Як за законом Рауля знижується тиск пари розчинника над розчином?
10. Яке біологічне значення мають ізотонічні, гіпертонічні й гіпотонічні розчини?

II. Завдання

1. Визначте осмотичний тиск 0,1 М розчину глюкози при температурі 25 °С ($R = 0,082$; $T = 298$ К).
Формула: ($p_i = CRT$).
2. Обчисліть, при якій температурі замерзне 0,5 моль/кг розчин сечовини, якщо ($K_{кр} = 1,86$).
3. Розрахуйте підвищення температури кипіння 0,2 моль/кг водного розчину сахарози ($K_{сб} = 0,52$).
4. Поясніть, що відбудеться з еритроцитами, якщо їх помістити в 5% розчин NaCl.
5. Визначте, який розчин буде ізотонічним з кров'ю (0,3 осмоль/л):
а) 0,9% NaCl
б) 5% глюкоза
в) 0,1% NaCl
6. Обчисліть осмотичний тиск 0,9% розчину NaCl при 37 °С.
(Молярна маса NaCl = 58,5 г/моль; $i = 2$; $R = 0,082$; $T = 310$ К).
7. Поясніть, чому при переливанні крові важливо використовувати ізотонічні розчини.
8. У чому полягає спостережуваний ефект при досліді Траубе?
9. Наведіть приклади фізіологічних процесів, у яких беруть участь дифузія та осмос (наприклад, газообмін у легенях, транспорт поживних речовин).
10. Опишіть, що відбувається з клітиною в гіпотонічному розчині (гемоліз).

III. Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Колігативні властивості залежать від:
а) природи речовини
б) кількості розчинника
в) кількості частинок у розчині
г) температури
2. До колігативних властивостей належать:
а) густина, колір
б) осмотичний тиск, зниження тиску пари
в) поверхневий натяг
г) в'язкість
3. Закон Вант-Гоффа для осмотичного тиску виражається рівнянням:
а) ($P_i = CRT$)
б) ($P = nRT/V$)
в) ($P_i = iMRT$)
г) ($P_i = C/V$)
4. Осмос — це:
а) дифузія через напівпроникну мембрану
б) випаровування води

- c) кипіння розчину
 - d) утворення осаду
5. Гіпертонічний розчин — це такий, у якому:
- a) концентрація нижча, ніж у клітині
 - b) концентрація вища, ніж у клітині
 - c) концентрація рівна
 - d) відсутні іони
6. Ізотонічним до плазми крові є розчин:
- a) 5% NaCl
 - b) 0,9% NaCl
 - c) 0,1% NaCl
 - d) 10% глюкоза
7. При поміщенні еритроцитів у гіпотонічний розчин:
- a) відбувається гемоліз
 - b) клітини зморщуються
 - c) змін не відбувається
 - d) клітини тверднуть
8. Зниження температури замерзання розчину описується:
- a) законом Рауля
 - b) законом Фіка
 - c) законом Бойля
 - d) рівнянням Нернста
9. Закон Фіка описує:
- a) швидкість осмосу
 - b) швидкість дифузії
 - c) тиск газу
 - d) зміну температури
10. В лабораторному досліді Траубе спостерігають:
- a) зниження тиску пари
 - b) утворення напівпроникної мембрани
 - c) виділення газу
 - d) зміну кольору розчину

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.

2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 16

Тема: «Буферні розчини: класифікація, склад і механізм дії»

Мета: Розглянути основні буферні системи організму та механізми буферної дії; познайомитись з поняттям про буферну ємність; встановити правила для визначення рН буферних розчинів

Основні поняття: буферний розчин, буферна дія, буферна система, буферна ємність.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).

2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- поняття сильні та слабкі електроліти;
- водневий показник рН. Шкала рН;
- значення рН для різних біологічних рідин організму у нормі;
- порушення КОР в організмі. Алкалоз і ацидоз.
- застосовувати теорію кислот та основ;
- записати механізм дії буферних систем.
- використовувати формули для розрахунку рН буферних систем.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Поняття буферних розчинів. Класифікація.
2. Механізм дії буферів (принцип дії слабкої кислоти й її солі або слабкої основи й її солі).
3. Формула Гендерсона–Гассельбалха.
4. Приклади буферів у біологічних системах (ацетатний, фосфатний, білковий, гідрокарбонатний).

Зміст практичного заняття

Буферний розчин — це розчин, який при додаванні невеликої кількості кислоти або підстави (або при незначній розведенні) мало змінює свою кислотність (рН). Іншими словами, буфер «пом'якшує» зміни рН і підтримує відносно сталий рівень протонної концентрації.

Основні ознаки буфера:

- Складається з пари: слабка кислота + її кон'югована основа (солі), або слабка основа + її кон'югована кислота (солі).
- Ефективний в інтервалі приблизно ± 1 рН-від одиниці від рКа відповідної слабкої кислоти.
- Має певну буферну ємність — здатність поглинати додані іони H^+ або OH^- без великого зсуву рН (про це — в окремій темі).

Приклади: ацетатний буфер (CH_3COOH / CH_3COO^-), фосфатний ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$), амонієвий (NH_4^+ / NH_3), білкові буфери (бікарбосильні та амінні групи амінокислот).

Класифікація буферних систем

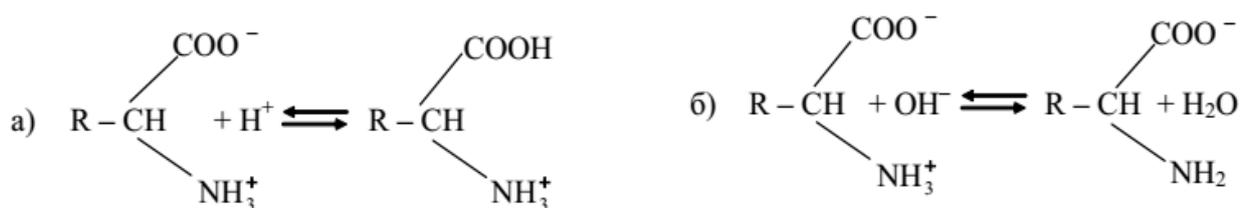
I. За хімічним складом:

1. **Кислотні.** Складаються із слабкої кислоти та солі цієї кислоти. Наприклад, ацетатна буферна система ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), гідрокарбонатна буферна система ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

2. **Основні.** Складаються із слабкої основи та її солі. Наприклад, амоніачна буферна система ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

3. **Сольові.** Складаються з кислоти і середньої солі або двох кислих солей. Наприклад, фосфатна буферна система ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$).

4. **Амінокислотні та білкові.** Особливий “підклас” буферних систем, які утворені з іонів і молекул амфолітів, – амінокислотні та білкові буферні системи. Якщо сумарний заряд молекули амінокислоти або білка дорівнює нулю (ізоелектричний стан), то розчини цих сполук не є буферними. Їх буферна дія починає виявлятися тоді, коли до них додають деяку кількість кислоти або лугу. Тоді частина білка (амінокислоти) переходить з ізоелектричного стану у форму “білок-кислота” або відповідно у форму “білок-основа”. Утворюється суміш двох форм білка: а) слабка “білок-кислота” + сіль цієї слабкої кислоти; б) слабка “білок-основа” + сіль цієї слабкої основи:



сіль білку-кислоти білок-кислота сіль білку-основи білок-основа

де R – макромолекулярний залишок білку.

II. Буферні системи організму:

1. Мінеральні:

Карбонатна або гідрокарбонатна – $\text{H}_2\text{CO}_3 / (\text{K})\text{NaHCO}_3$

Фосфатна – $(\text{K})\text{NaH}_2\text{PO}_4 / (\text{K}_2)\text{Na}_2\text{HPO}_4$

2. Органічні:

Білкова – PrCOOH / PrCOONa

Гемоглобінова – HHb / KHb

Осकिгемоглобінова – HHbO₂ / KHbO₂

Амінокислотні – NH₂-CH(R)-COOH

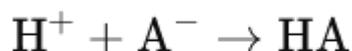
Механізм дії буферів

(принцип дії слабкої кислоти й її солі або слабкої основи й її солі)

а) Буфер «слабка кислота + її сіль»

Нехай маємо пару: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, де HA — слабка кислота, A^- — її кон'югована основа (наприклад, CH₃COOH / CH₃COO⁻).

Додавання кислоти (H⁺): При додаванні додаткових H⁺ іонів рівновага зсувається вліво — іони H⁺ «зв'язуються» A⁻, утворюючи HA:



Внаслідок цього концентрація вільних H⁺ підвищується незначно — pH змінюється мало.

Додавання основи (OH⁻):

OH⁻ реагує з H⁺: $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$. Це зменшує [H⁺], тому рівновага зсувається вправо, частково дисоціюючи HA, щоб відновити H⁺:



]Знову — зміна pH пом'якшена.

б) Буфер «слабка основа + її сіль»

Наприклад, NH₃ (основа) + NH₄⁺ (солі амонію). Механізм аналогічний: при додаванні кислот основа зв'язує H⁺; при додаванні підстави кон'югована кислота віддає H⁺.

Ключові моменти

- Буфер працює завдяки наявності двох компонентів, які можуть взаємно перетворюватись при прийманні/відданні протона.
- Ефективність буфера залежить від абсолютних концентрацій цих компонентів (чим більші — тим більша буферна ємність) і від співвідношення $[A^-]/[HA]$ (визначає pH).

3. Формула Гендерсона–Гассельбалха

Розрахунок pH буферних систем

Розглянемо, як визначається величина pH буферних систем на прикладі ацетатного буфера. У його склад входить оцтова кислота (слабкий електроліт) і її сіль – ацетат натрію (сильний електроліт). Кислота дисоціює частково, а сіль – повністю.



У такій системі pH визначається дисоціацією кислоти. Застосуємо до рівняння (1) закон діючих мас і запишемо вираз для константи дисоціації:

$$K_{\text{д}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}], \quad (3)$$

Звідки

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (4)$$

Тобто концентрація іонів H^+ залежить від константи дисоціації слабкої кислоти і співвідношення концентрацій молекул кислоти і її аніонів.

Однак, в буферному розчині концентрація аніонів визначається, в основному, концентрацією солі, яка дисоціює повністю. При цьому сіль з однойменною іоном повністю пригнічує дисоціацію кислоти. Тому можна вважати, що концентрація аніонів дорівнює концентрації солі, а концентрація молекул оцтової кислоти дорівнює вихідної концентрації кислоти.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = [\text{сіль}] \quad (5)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}] \quad (6)$$

Підставляємо (5) і (6) в (4), можна записати

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}$$

Або в логарифмічній формі

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{д}} - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}$$

Вводимо позначення та отримуємо:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{А}} - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]} \quad (7)$$

або
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{А}} + \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]} \quad (8)$$

Рівняння (7) і (8) називаються рівняннями Гендерсона- Гассельбаха. За теорією Бренстеда, аніон кислоти є її супряженою основою, тому в загальному вигляді рівняння Гендерсона-Гассельбаха набуде вигляду

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{А}} + \lg \frac{[\text{супряжена основа}]}{[\text{кислота}]} \quad (9)$$

З (7) і (8) випливає, що рН буферного розчину визначається співвідношенням концентрацій компонентів і константою дисоціації слабкої кислоти, що входить до складу даного буфера.

Розведення буферного розчину призводить до однакового зниження концентрації солі і кислоти, що також практично не впливає на рН буферної системи.

Властивість буферних систем зберігати постійність рН при розведенні широко використовується при аналізі плазми крові, лімфи, сечі. Наприклад, сечу темного кольору розбавляють до безбарвної, а потім колориметрирують.

Інтерпретація

- Коли ($[\text{A}^-] = [\text{НА}]$), логарифм = 0 \rightarrow ($\text{pH} = \text{pK}_{\text{а}}$). Тобто $\text{pK}_{\text{а}}$ — це рН, при якому кислота наполовину дисоційована.
- Для практики титрування: зміна співвідношення $[\text{A}^-]/[\text{НА}]$ змінює рН за логарифмічним законом.
- Рівняння застосовується в наближенні, коли концентрації — активності, або при розведених розчинах (підходить для класових задач і лабораторних розрахунків).

4. Приклади буферів у біологічних системах (ацетатний, фосфатний, білковий, гідрокарбонатний)

Нижче — огляд основних біологічно важливих буферних систем із їхніми особливостями.

1) Гідрокарбонатна (бікарбонатна) система

- Пара: (CO_2 (газ) \ $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$) (для простоти часто записують $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$).
- Формула (спрощено): ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$).
- (pK_a) (ефективний для системи в крові) ≈ 6.1 (при 37°C).
- Роль: головний зовнішньоклітинний (плазмовий) буфер людини; разом із легенями (регуляція pCO_2) та нирками (регуляція HCO_3^-) підтримує рН крові $\approx 7.35\text{--}7.45$.
- Особливість: буферна дія пов'язана з газовим компонентом CO_2 — регулюється диханням.

2) Фосфатна система

- Пара: ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \setminus \text{HPO}_4^{2-}$).
- (pK_a) для перетворення ($-\text{PO}_4^- \setminus \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$) ≈ 7.2 .
- Роль: важлива в внутрішньоклітинному середовищі та в сечі; ефективна в діапазоні рН близько 6–8.
- Застосування: буферні розчини в лабораторіях (фосфатний буфер).

3) Білкові буфери (протеїни, гемоглобін)

- Білки мають численні іонізовані бічні групи (карбоксильні — COOH , амінні — NH_2 , залишки гістидину тощо) з різними pK_a .
- Гемоглобін: важливий внутрішньоклітинний буфер еритроцитів; здатний зв'язувати H^+ та CO_2 (Bohr-ефект — зв'язок між CO_2/H^+ і спорідненістю Нб до O_2).
- Роль: забезпечує буферну ємність тканин і крові; білкові буфери мають велику ємність через велику концентрацію білків.

4) Ацетатний буфер

- Пара: ($\text{CH}_3\text{COOH} \setminus \text{CH}_3\text{COO}^-$), ($\text{pK}_a = 4,76$).
- Використання: лабораторні буфери для рН $\approx 3.8\text{--}5.8$; у біологічних середовищах застосовують рідше через низький рН у робочому діапазоні.

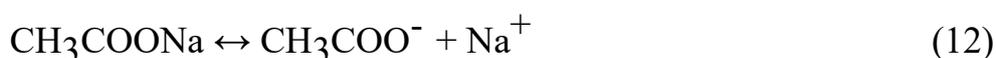
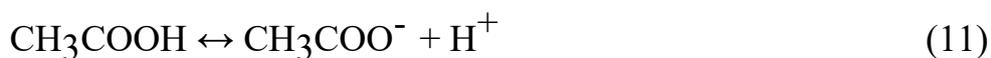
Додаткові практичні вказівки

- Вибір буфера: обирають так, щоб (pK_a) буфера \approx бажаного рН (± 1).

- Буферна ємність зростає з абсолютними концентраціями компонентів; при дуже малих концентраціях буфер «не витримає» додавання кислоти/підстави.
- У біології часто використовують комбінацію систем (наприклад, гідрокарбонатна + білкова) для стійкої регуляції.

МЕХАНІЗМ ДІЇ БУФЕРНИХ СИСТЕМ

Щоб зрозуміти властивість буферних систем зберігати рН при додаванні сильних кислот або лугів, розведенні або концентрування розчинів, розглянемо механізм буферного дії на прикладі ацетатного буфера.



Якщо до цієї системи додавати сильну кислоту, то вона взаємодіє з сіллю за рівнянням (13), утворюючи малодисоціюєму кислоту CH_3COOH , тобто сильна кислота замінюється еквівалентною кількістю слабкої



Згідно із законом розведення Оствальда підвищення концентрації слабого електроліту (CH_3COOH) знижує ступінь його дисоціації, в результаті чого концентрація іонів H^+ (рН) майже не зміниться.

При додаванні до буферного розчину лугу



Луг реагує з CH_3COOH . Внаслідок цього, з одного боку, за рахунок утворення молекул H_2O рівновагу реакції (15) зміщується вправо, з іншого боку, утворення надмірної кількості іонів CH_3COO^- зміщує рівновагу цієї ж реакції (15) вліво, тобто вона не порушується (рН не змінюється).

Матеріали контролю для заключного етапу заняття.

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке буферний розчин?

2. Які буферні системи називають кислотними, а які — основними?
3. Які компоненти входять до складу кислотного буфера?
4. Як діє буфер при додаванні сильної кислоти до розчину?
5. Як буфер реагує на додавання сильної основи?
6. У чому полягає принцип дії пари «слабка кислота — її сіль»?
7. Запишіть рівняння Гендерсона–Гассельбалха і поясніть, які величини воно пов'язує.
8. Що показує константа pK_a у контексті буферних систем?
9. Назвіть основні буферні системи організму людини.
10. Яку роль відіграють буферні системи у підтриманні сталості pH крові?

Завдання

1. Теоретичне:

Поясніть, чому буферні розчини готують зі слабких кислот або слабких основ, а не з сильних електролітів.

2. Розрахункове:

Обчисліть pH ацетатного буфера, якщо $[CH_3COOH] = 0,1, M$, $[CH_3COONa] = 0,2, M$, ($pK_a = 4,76$).

(Відповідь: $pH = 4,76 + \log(0,2/0,1) = 5,06$)

3. Практичне:

Які компоненти необхідно змішати, щоб отримати фосфатний буфер з $pH \approx 7,2$?

4. Пояснювальне:

У крові людини підтримується $pH \approx 7,4$. Яка буферна система відповідає за це, і як вона реагує на підвищення концентрації CO_2 ?

5. Порівняльне:

Порівняйте діапазони дії ацетатного, фосфатного та гідрокарбонатного буферів. Який з них діє в ближчому до нейтрального pH середовищі?

Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Буферний розчин — це:
 - A) Суміш сильних кислот і сильних основ
 - B) Розчин, рН якого не змінюється при нагріванні
 - C) Розчин, який підтримує сталий рН при додаванні невеликих кількостей кислоти або основи
 - D) Розчин, який повністю дисоціює на йони
2. До кислотних буферів належить система:
 - A) $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
 - B) $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$
 - C) NaCl / HCl
 - D) $\text{NaOH} / \text{Na}_2\text{SO}_4$
3. До основних буферів належить система:
 - A) $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$
 - B) $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$
 - C) $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$
 - D) $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
4. Формула Гендерсона–Гассельбалха має вигляд:
 - A) $\text{pH} = \text{pOH} + \log([\text{HA}]/[\text{A}^-])$
 - B) $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$
 - C) $\text{pH} = \text{pKa} - \log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$
 - D) $\text{pH} = -\log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$
5. Якщо $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$, то рН буфера дорівнює:
 - A) pKa
 - B) 7
 - C) 0
 - D) 14

6. Фосфатна буферна система ефективно працює при рН:
- A) 4,7
 - B) 7,2
 - C) 9,5
 - D) 2,0
7. Основний буфер еритроцитів — це:
- A) Ацетатний
 - B) Гемоглобіновий (білковий)
 - C) Фосфатний
 - D) Гідроксидний
8. Гідрокарбонатна буферна система включає пару:
- A) $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$
 - B) $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$
 - C) $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
 - D) $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
9. Основна роль буферів у біологічних системах — це:
- A) Підтримання сталості рН середовища
 - B) Регулювання температури
 - C) Забезпечення енергією
 - D) Каталіз окисно-відновних реакцій
10. Яка пара правильно поєднана з приблизним значенням рКа?
- A) Ацетатний буфер – 7,2
 - B) Фосфатний буфер – 7,2
 - C) Гідрокарбонатний буфер – 9,0
 - D) Білковий буфер – 3,0

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні

інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 17

Тема: «Буферна ємність і роль буферних систем у підтримці кислотно-основного балансу організму»

Мета:

Основні поняття: буферний розчин, буферна дія, буферна система, буферна ємність.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- Основні поняття кислотно-основної рівноваги: що таке кислоти, основи, рН, рОН; шкала рН і фізіологічні межі рН у біологічних рідинах людини (кров, слина, шлунковий сік тощо).
- Поняття кислотно-основного балансу (КОБ): значення сталості рН для нормального функціонування організму; наслідки зсуву рН (ацидоз, алкалоз).
- Що таке буферні системи: визначення буфера та принцип його дії; складові частини буферної системи (слабка кислота і її кон'югована основа).
- Основні буферні системи організму людини: гідрокарбонатна (бікарбонатна); фосфатна; білкова; гемоглобінова.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Визначення буферної ємності та її фізико-хімічний зміст.
2. Фактори, що впливають на буферну ємність.
3. Методи визначення буферної ємності (лабораторні вимірювання).
4. Лабораторна робота «Визначення буферної ємності фосфатного буфера»

Зміст практичного заняття

БУФЕРНА ЄМНІСТЬ ТА КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ БАЛАНС

1. ВИЗНАЧЕННЯ БУФЕРНОЇ ЄМНОСТІ ТА ЇЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ЗМІСТ

Буферна ємність (позначається β або B) – це кількісна характеристика здатності буферного розчину протидіяти зміні рН при додаванні кислоти або лугу.

Строге визначення: буферна ємність – це кількість сильної кислоти або сильного лугу (в молях), яку потрібно додати до 1 літра буферного розчину, щоб змінити його рН на 1 одиницю.

Формула буферної ємності:

$$\beta = \Delta C / \Delta \text{pH}$$

де:

- β – буферна ємність (моль/л)
- ΔC – кількість доданої кислоти або лугу (моль/л)
- ΔpH – зміна pH розчину

Одиниці виміру: моль/л (моль на літр) або ммоль/л (мілімоль на літр).

Фізико-хімічний зміст буферної ємності

Буферна ємність відображає **запас міцності** буферної системи – наскільки довго буфер може протистояти додаванню кислот або лугів, поки не вичерпаються його компоненти.

Аналогія: уявіть резервуар з водою, який компенсує коливання тиску в системі водопостачання. Чим більший резервуар (буферна ємність), тим довше він може згладжувати перепади тиску (зміни pH).

Види буферної ємності

Буферна ємність по кислоті (β_K) – кількість сильної кислоти (моль/л), необхідна для зниження pH буфера на 1 одиницю.

Буферна ємність по лугу (β_L) – кількість сильного лугу (моль/л), необхідна для підвищення pH буфера на 1 одиницю.

Для симетричного буфера (співвідношення компонентів 1:1) обидві ємності приблизно однакові. Для несиметричних буферів одна з ємностей буде більшою.

Загальна буферна ємність

Загальна буферна ємність – це сума буферних ємностей по кислоті і по лузі. Вона характеризує загальну здатність системи протистояти змінам pH в обох напрямках.

2. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА БУФЕРНУ ЄМНІСТЬ

Фактор 1: Концентрація компонентів буфера

Це **найважливіший фактор**. Буферна ємність прямо пропорційна концентрації компонентів буферної системи.

Приклад: Порівняємо два ацетатних буфери:

- Буфер А: 0.1 М CH_3COOH + 0.1 М CH_3COONa

- Буфер Б: 1.0 М CH_3COOH + 1.0 М CH_3COONa

Обидва буфери мають однаковий рН (4.76), оскільки співвідношення компонентів однакове (1:1). Однак буфер Б має буферну ємність у **10 разів більшу**, ніж буфер А, оскільки його компоненти у 10 разів концентрованіші.

Пояснення: чим більше молекул слабкої кислоти і її аніонів у розчині, тим більше кислоти або лугу вони можуть нейтралізувати до вичерпання.

Математична залежність:

$$\beta \approx 2.3 \times C \times K_a \times [\text{H}^+] / (K_a + [\text{H}^+])^2$$

де C – загальна концентрація буферних компонентів.

Фактор 2: Співвідношення компонентів буфера

Буферна ємність максимальна при **співвідношенні компонентів 1:1**, тобто коли $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Приклад: Ацетатний буфер ($\text{p}K_a = 4.76$)

- При рН 4.76 (співвідношення 1:1) – максимальна буферна ємність
- При рН 3.76 (співвідношення 10:1 кислота:сіль) – буферна ємність нижча
- При рН 5.76 (співвідношення 1:10 кислота:сіль) – буферна ємність нижча

Пояснення: коли обох компонентів порівну, буфер може ефективно нейтралізувати як кислоти (за рахунок аніонів), так і луги (за рахунок молекул кислоти). При перекосі в одну сторону один з компонентів у дефіциті і швидко вичерпується.

Графічно: якщо побудувати графік залежності буферної ємності від рН, отримаємо дзвоноподібну криву з максимумом при $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Фактор 3: Відстань від $\text{p}K_a$ (зона буферної дії)

Буферна дія ефективна тільки в діапазоні **$\text{p}K_a \pm 1$** . За межами цієї зони буферна ємність різко падає.

Приклад: Ацетатний буфер ($\text{p}K_a = 4.76$)

- При рН 4.76 – відмінна буферна дія
- При рН 5.76 або 3.76 – хороша буферна дія

- При рН 6.76 або 2.76 – слабка буферна дія
- При рН 8 – буферна дія практично відсутня

Пояснення: при значному відхиленні рН від рКа один з компонентів буфера стає домінуючим (>99%), а іншого залишається дуже мало. Система втрачає здатність нейтралізувати додавання в одному з напрямків.

Фактор 4: Температура

Константа дисоціації слабкої кислоти (Ka) залежить від температури, тому змінюється і буферна ємність.

Вплив: для більшості буферів зі зростанням температури:

- рКа трохи змінюється (зазвичай зменшується)
- рН буфера зміщується
- Буферна ємність трохи змінюється

Практичне значення: при роботі з біологічними зразками важливо підтримувати постійну температуру (зазвичай 37°C для людського організму або 25°C для лабораторних досліджень).

Фактор 5: Іонна сила розчину

Присутність інших іонів у розчині (солей, що не входять до складу буфера) впливає на активність компонентів буфера і, відповідно, на його ємність.

Вплив: підвищення іонної сили:

- Зменшує активність іонів
- Може трохи змінити рКа
- Зазвичай дещо знижує буферну ємність

Практичне значення: у біологічних рідинах (кров, лімфа) висока іонна сила через наявність багатьох електролітів. Це треба враховувати при розрахунках.

Фактор 6: Об'єм розчину

Буферна ємність виражається на одиницю об'єму (моль/л), тому при розведенні буфера водою:

- Абсолютна кількість буферних речовин залишається незмінною
- Концентрація зменшується

- Буферна ємність на літр зменшується пропорційно розведенню
- рН буфера практично не змінюється (якщо співвідношення компонентів зберігається)

3. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ БУФЕРНОЇ ЄМНОСТІ

Метод 1: Титрування (основний лабораторний метод)

Це найпоширеніший і найточніший метод визначення буферної ємності.

Принцип: до точно відміряного об'єму буферного розчину поступово додають сильну кислоту або луг відомої концентрації і вимірюють зміну рН після кожного додавання.

Хід роботи:

1. Підготовка:

- Відбирають 100 мл (або інший точний об'єм) досліджуваного буферного розчину
- Поміщають у стакан і встановлюють рН-метр
- Вимірюють початковий рН (рН₀)

2. Титрування:

- З бюретки додають порціями (наприклад, по 1 мл) розчин сильної кислоти (0.1 М НСІ) або сильного луку (0.1 М NaOH)
- Після кожного додавання перемішують і вимірюють рН
- Продовжують до зміни рН на 1 одиницю (або більше)

3. Розрахунок:

$$\beta = (C \times V) / (\Delta \text{pH} \times V_0)$$

де:

- C – концентрація титранта (НСІ або NaOH), моль/л
- V – об'єм доданого титранта, мл
- ΔрН – зміна рН
- V₀ – початковий об'єм буфера, мл

Приклад розрахунку:

- Взяли 100 мл буферного розчину з рН 4.76
- Додали 10 мл 0.1 М НСІ
- рН низився до 3.90 (ΔрН = 0.86)

$$\beta = (0.1 \text{ моль/л} \times 10 \text{ мл}) / (0.86 \times 100 \text{ мл}) = 1 \text{ ммоль} / 86 \text{ мл} = 0.0116 \text{ моль/л}$$

Буферна ємність по кислоті становить 0.0116 моль/л або 11.6 ммоль/л.

Метод 2: Метод стандартних додавань

Принцип: до буфера додають точно відміряну кількість сильної кислоти або лугу і вимірюють результуючу зміну рН.

Переваги:

- Швидше, ніж повне титрування
- Достатньо одного вимірювання

Недоліки:

- Менш точний
- Дає інформацію тільки в одній точці

Хід роботи:

1. До 100 мл буфера додають, наприклад, 1 ммоль HCl
2. Вимірюють зміну рН
3. Розраховують: $\beta = 1 \text{ ммоль} / (\Delta \text{pH} \times 0.1 \text{ л})$

Метод 3: Розрахунковий метод

Якщо відомий склад буфера (концентрації обох компонентів і рКа), буферну ємність можна розрахувати теоретично.

Формула (спрощена для симетричного буфера при рН = рКа):

$$\beta \approx 0.576 \times C$$

де С – загальна молярна концентрація буферних компонентів.

Приклад: Ацетатний буфер: 0.1 М CH₃COOH + 0.1 М CH₃COONa

$$\beta \approx 0.576 \times 0.2 = 0.115 \text{ моль/л}$$

Точна формула (для будь-якого рН):

$$\beta = 2.3 \times C \times K_a \times [H^+] / (K_a + [H^+])^2$$

Метод 4: Потенціометричне титрування з побудовою кривої

Принцип: будують криву титрування (залежність рН від об'єму доданого титранта) і аналізують її форму.

Особливості:

- Буферна ємність найвища в ділянці, де крива найбільш плоска (малі зміни рН при великих додаваннях титранта)
- Дозволяє визначити діапазон буферної дії
- Показує точку еквівалентності (де буферна дія зникає)

Застосування: дослідження складних багатокomпонентних буферних систем, таких як кров.

Метод 5: Визначення буферної ємності крові (метод Аструпа)

Для крові використовують спеціальні методи, оскільки це складна біологічна рідина з кількома буферними системами.

Принцип:

1. Відбирають зразок крові
2. Поділяють на частини і врівноважують з газовими сумішами з різним вмістом CO_2
3. Вимірюють рН кожної проби
4. Будують криву рН залежно від pCO_2
5. За нахилом кривої розраховують буферну ємність

Результат: буферна ємність крові здорової людини становить приблизно 40-50 ммоль/л (мілімоль на літр).

4. ПОРУШЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО БАЛАНСУ

Норма кислотно-основного стану крові

У здорової людини рН артеріальної крові підтримується в дуже вузьких межах:

рН крові: 7.35 - 7.45 (середнє значення 7.40)

Це слабколужна реакція. Навіть невеликі відхилення можуть бути небезпечними:

- $\text{pH} < 7.35$ – **ацидоз** (закислення)

- $\text{pH} > 7.45$ – алкалоз (залуження)
- $\text{pH} < 6.8$ або > 7.8 – критичні стани, несумісні з життям

Буферні системи крові

Організм має чотири основні буферні системи крові, які працюють разом:

1. Бікарбонатна (гідрокарбонатна) буферна система – 53%

- Найпотужніша (забезпечує понад половину буферної ємності)
- Склад: H_2CO_3 (вугільна кислота) + NaHCO_3 (гідрокарбонат натрію)
- Рівняння: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- Особливість: вугільна кислота нестійка і розпадається: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Регуляція: легені виводять CO_2 (дихальна регуляція), нирки виводять H^+ і регулюють HCO_3^-

2. Гемоглобінова буферна система – 35%

- Друга за потужністю
- Склад: відновлений гемоглобін (Hb) і оксигемоглобін (HbO_2)
- Hb працює як слабка кислота: $\text{Hb} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Hb}^-$
- Важлива особливість: відновлений гемоглобін – слабша кислота, ніж оксигемоглобін
- Зв'язок з диханням: у тканинах гемоглобін віддає O_2 і зв'язує H^+ і CO_2

3. Білкова буферна система – 7%

- Склад: білки плазми (альбуміни, глобуліни)
- Білки амфотерні: мають кислотні групи ($-\text{COOH}$) і основні групи ($-\text{NH}_2$)
- У кислому середовищі: $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$
- У лужному середовищі: $-\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow -\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

4. Фосфатна буферна система – 5%

- Склад: NaH_2PO_4 (дигідрофосфат) + Na_2HPO_4 (гідрофосфат)
- Рівняння: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
- У крові роль невелика, але дуже важлива в сечі і внутрішньоклітинній рідині

Механізми компенсації порушень рН

Організм має три лінії захисту від змін рН:

1. Буферні системи (швидка відповідь – секунди)

- Негайно зв'язують або віддають H^+
- Не усувають причину, а лише згладжують зміни

2. Дихальна (респіраторна) регуляція (швидка – хвилини)

- Дихальний центр мозку реагує на зміни рН крові
- При ацидозі: дихання поглиблюється і прискорюється → виводиться більше CO_2 → рН підвищується
- При алкалозі: дихання сповільнюється і стає поверхневим → затримується CO_2 → рН знижується

3. Ниркова (метаболічна) регуляція (повільна – години-дні)

- Нирки виводять H^+ з сечею
- Нирки реабсорбують або виводять HCO_3^-
- Це найпотужніший, але повільний механізм

Лабораторна робота «Визначення буферної ємності фосфатного буфера»

Методика виконання лабораторної роботи

1. У дві колби наливають по 5 мл фосфатного буфера (рН = 6,68). Потім в одну колбу доливають 1-2 краплі фенолфталеїну і титрують розчином натрій гідроксиду з $C = 0,1$ моль / л до появи світло-рожевого забарвлення (рН = 9,4).

2. В іншу колбу додають 1-2 краплі індикатора метилоранжу і титрують розчином соляної кислоти з $C = 0,1$ моль / л до появи золотаво-рожевого забарвлення (рН = 3,4). Обчислюють буферну ємність.

3. Формули для обчислення буферної ємності:

$$C'_{\text{буф}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{буф}}}$$

де $C'_{\text{буф}}$ – концентрація буферу за лугом:

$$C''_{\text{буф}} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_{\text{буф}}}$$

де $C''_{\text{буф}}$ – концентрація буферу за кислотою:

$$\beta_{\text{основа}} = \frac{\overset{\cdot}{C}_{\text{буф}}}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}, \quad \beta_{\text{кислота}} = \frac{\overset{\cdot}{C}_{\text{буф}}}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}$$

4. Оформлення отриманих даних та обчислення буферної ємності.

Матеріали контролю для заключного етапу заняття.

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке буферна ємність?
2. Яку фізико-хімічну суть має буферна ємність?
3. Як позначається буферна ємність у формулах і в яких одиницях вимірюється?
4. Яким чином визначається кислотна і лужна буферна ємність розчину?
5. Як змінюється буферна ємність при розведенні розчину?
6. Як впливає співвідношення компонентів буфера ($[A^-]/[HA]$) на його буферну ємність?
7. У якому випадку буфер має найбільшу буферну ємність?
8. Які чинники зменшують ефективність буфера?
9. У чому полягає суть лабораторного визначення буферної ємності фосфатного буфера?
10. Яке біологічне значення має буферна ємність крові?

Завдання

1. Теоретичне:
Сформулюйте визначення буферної ємності та поясніть, що означає значення $\beta = 0,02$ моль/л·рН.
2. Пояснювальне:
Поясніть, чому буферна ємність максимальна тоді, коли $pH = pK_a$.
3. Аналітичне:
Визначте, який із двох буферів має більшу ємність:
 - Буфер 0,1 М CH_3COOH / 0,1 М CH_3COONa
 - Буфер 0,05 М CH_3COOH / 0,05 М CH_3COONa*(Відповідь: перший — через більшу сумарну концентрацію компонентів)*
4. Лабораторне:
Опишіть порядок експериментального визначення буферної ємності

фосфатного буфера шляхом титрування кислотами та основами до зміни рН на 1 одиницю.

5. Практичне:

Чому кров, яка має рН $\approx 7,4$, потребує одночасної дії кількох буферних систем, а не однієї?

Тестові завдання (1 правильна відповідь)

1. Буферна ємність — це:

- A) Кількість кислоти або основи, що повністю нейтралізує буфер
- B) Кількість кислоти або основи, яку потрібно додати, щоб змінити рН буфера на 1 одиницю
- C) Різниця між рКа і рН
- D) Константа рівноваги реакції дисоціації кислоти

2. Одиницею вимірювання буферної ємності є:

- A) моль/л
- B) моль/л·рН
- C) ммоль
- D) г/моль

3. Найбільша буферна ємність спостерігається, коли:

- A) рН = рКа
- B) $[HA] \gg [A^-]$
- C) $[HA] = 0$
- D) рН = 14

4. Зі збільшенням концентрації обох компонентів буфера буферна ємність:

- A) Зменшується
- B) Зростає
- C) Не змінюється
- D) Залежить лише від рКа

5. При розведенні буферного розчину його буферна ємність:
- A) Зменшується
 - B) Зростає
 - C) Не змінюється
 - D) Залежить лише від рН
6. Фактор, який не впливає на буферну ємність:
- A) Загальна концентрація компонентів
 - B) Колір розчину
 - C) Співвідношення $[A^-]/[HA]$
 - D) Температура
7. Кислотна буферна ємність відображає:
- A) Спроможність нейтралізувати додані кислоти (H^+)
 - B) Спроможність нейтралізувати основи
 - C) Здатність змінювати рКа
 - D) Вміст солей у розчині
8. У фосфатному буфері ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) рКа $\approx 7,2$. При якому рН він матиме найбільшу буферну ємність?
- A) 7,2
 - B) 4,7
 - C) 9,0
 - D) 2,0
9. Який із перелічених буферів має найменшу буферну ємність?
- A) 0,1 М CH_3COOH / 0,1 М CH_3COONa
 - B) 0,01 М CH_3COOH / 0,01 М CH_3COONa
 - C) 0,2 М NH_3 / 0,2 М NH_4Cl
 - D) 0,1 М $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$

10. У лабораторній роботі з визначення буферної ємності фосфатного буфера рН вимірюють:
- А) Колориметром
 - В) рН-метром (електродним методом)
 - С) Спектрофотометром
 - Д) Кондуктометром

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ

5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 18

Тема: Сорбція біологічно активних речовин. Основи адсорбційної терапії. Адсорбція електролітів. Хроматографічні методи аналізу сумішей біологічно активних речовин

Мета: Сформувати системні знання про сорбційні процеси. Знайти приклади практичного застосування сорбційних процесів у професійній діяльності та у житті. Оцінювати поверхневі властивості речовин, виходячи з будови їх молекул, вміти пояснювати поведінку біологічно-активних речовин з точки зору поверхневої активності, інтерпретувати застосування адсорбентів для аналітичних і медичних цілей.

Основні поняття: фаза, дифузія, швидкість, агрегатний стан, поверхня розподілу фаз, адсорбція, сорбція, сорбент, адсорбат.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- класифікацію хімічних реакцій за фазовим станом (гомо- і гетерогенні);
- поняття – фаза, дифузія, швидкість, агрегатний стан, поверхня розподілу фаз;
- фізико-хімічні процеси на межі розподілу фаз;
- ПАР, ПІР, ПНР. Орієнтація молекул ПАР у поверхневому шарі;
- рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. «Частокіл Ленгмюра».
 - визначати довжину та площу молекули;
 - застосовувати принципи хроматографії у біології та медицині;
 - використовувати адсорбційну терапію в медичній практиці (гемосорбція, плазмасорбція, лімфосорбція, ентеросорбція, аплікаційна терапія).

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Поверхневі явища. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг рідин. Поверхнева активність.

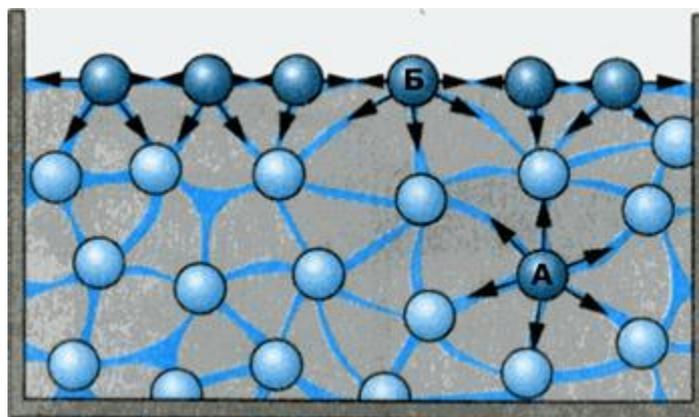
2. Адсорбція на кордоні Р - Г і Р - Р. ПАР, ПІР, ПІР. Орієнтація молекул ПАР в поверхневому шарі.
3. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. «Частокіл Ленгмюра». Будова біологічних мембран. Полімолекулярна адсорбція.
4. Адсорбція на межі Т - Р, Т - Г, її механізм і закономірності. Рівняння Фрейндліха.
5. Основи адсорбційної терапії.

Зміст практичного заняття

Біологічні структури – це гетерогенні системи, що складаються з двох або більше фаз. Поверхня розділу фаз відрізняється за термодинамічними параметрами від обох фаз. Тому на межі поділу фаз мають місце поверхневі явища.

Стан і властивості рідини в поверхневому шарі на межі поділу фаз істотно відрізняється від стану і властивостей молекул тієї ж рідини в обсязі.

Сили, що діють на молекули, що знаходяться всередині рідини, однакові з усіх боків, і їх рівнодіюча F дорівнює нулю. Сили, що діють на молекули поверхневого шару кордону розділу рідини з її паром, не однакові з боку розчину (знизу і з боків) і газоподібної фази (зверху). Молекулярні взаємодії зверху відсутні, рівнодіюча сила F не дорівнює нулю і направлена всередину рідкої фази (малюнок). Для виходу молекул на поверхню потрібно виконати роботу W_s проти цієї сили. В результаті формується поверхневий шар з надлишковою поверхневою енергією Гіббса G_s .



Всі можливі поверхні розділу в залежності від агрегатного стану межують фаз ділять на рухливі поверхні розділу між рідиною і газом (Р - Г), двома незмішуваними

рідинами (Р - Р) і нерухомі поверхні розділу між твердим тілом і газом (Т - Г), твердим тілом і рідиною (Т - Р), твердим тілом і твердим тілом (Т - Т).

Поверхнева енергія Гіббса системи пропорційна міжфазної поверхні:

$$G_S = \sigma \cdot S$$

де σ – коефіцієнт пропорційності, званий поверхневий натяг. Його величину вимірюють у кДж/м^2 (Н/метр) або у Дж/см^2 .

Поверхневий натяг – це величина, яка вимірюється енергією Гіббса, що припадає на одиницю площі поверхневого шару. Воно чисельно дорівнює роботі, яку необхідно зробити в даній системі для освіти в ній одиниці поверхні розділу фаз при постійній температурі.

Поверхневий натяг різних рідин (таблиця) на межі рідина - газ зростає зі збільшенням взаємодії між молекулами рідини, будучи максимальним для води з числа речовин, представлених в таблиці.

Таблиця. Поверхневий натяг рідин на кордоні з повітрям (298 К)

Рідина	σ , Н/м	Рідина	σ , Н/м
Вода	0.0728	Гліцерин	0.0647
Плазма крові	0.0454	Етанол	0.0223
Оцтова кислота	0.0276	Оливкова олія	0.0330

Поверхневий натяг рідин зменшується з ростом температури і при критичній температурі набуває нульового значення, тому що поверхня розділу фаз зникає.

Здатність розчинених речовин змінювати поверхневий натяг розчинника називається поверхневою активністю. Розчинені речовини можуть підвищувати, знижувати або взагалі не впливати на поверхневий натяг рідин.

Будь-яка система відповідно до другого початка термодинаміки прагне мимовільно перейти в такий стан, в якому вона володіє мінімальним запасом енергії Гіббса G . Отже, вона прагне до мінімуму поверхневої енергії Гіббса ($G_S \rightarrow \min$). Однокомпонентна рідка система може знизити запас поверхневої енергії Гіббса тільки одним шляхом - прийняти форму, при якій поверхня розділу мінімальна ($S \rightarrow \min$). Мінімальною ж поверхнею володіє сфера, чим пояснюється форма крапель практично будь-якої рідини – води, ртуті, органічних розчинників.

Мимовільна зміна концентрації розчиненої речовини на межі розділу фаз називається адсорбцією. Поглинач прийнято називати адсорбентом, а що поглинається речовина – адсорбтивом або адсорбатом. Величину адсорбції вимірюють кількістю молей адсорбтива, що припадають на одиницю площі поверхні адсорбенту (Γ , моль/см²).

Величину адсорбції в розчинах можна визначати по зміні поверхневого натягу з концентрацією розчиненої речовини, використовуючи рівняння Гіббса:

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

де c_p – рівноважна концентрація речовини, моль/л або кмоль/м³; T – абсолютна температура; $\Delta\sigma/\Delta c$ – поверхнева активність (зміна поверхневого натягу з концентрацією при незмінній поверхні, Дж/м² або Н/м); R – універсальна газова постійна (8.314 Дж/моль·К).

АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ТВЕРДЕ ТІЛО - ГАЗ

Адсорбцію газу на твердій поверхні вимірювати кількістю адсорбтива на одиниці поверхні важко, оскільки складно оцінити величину поверхні адсорбенту. Тверда поверхня є нерівною. Нерівність – мікрodefекти – перевищують розміри молекул на два – три порядки (сотні ангстремів). Мікрodefекти збільшують питому поверхню системи і створюють певний надлишок запасу поверхневої енергії Гіббса.

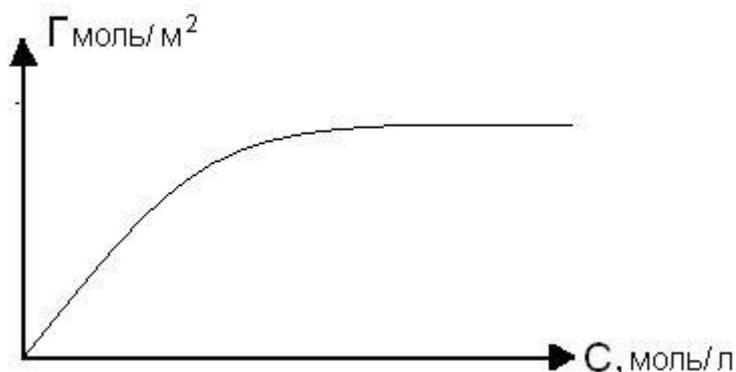
Залежно від характеру діючих сил розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію. Для фізичної адсорбції характерна невелика ентальпія, тому процес зазвичай оборотний. Адсорбційна рівновага встановлюється дуже швидко.

Якщо поглинання адсорбтива відбувається внаслідок його хімічної взаємодії з адсорбентом, тоді має місце хемосорбція. Теплоти хімічної адсорбції знаходяться в межах від - 40 до 400 кДж / моль, і тому процес має тенденцію до незворотності.

Адсорбція залежить від температури, тиску і природи адсорбтива, питомої поверхні і природи адсорбенту.

Адсорбція залежить від тиску адсорбтива, причому з ростом тиску адсорбція зростає до деякого граничного значення Γ_{∞} . Ця залежність носить назву **ізотерми адсорбції**.

Так як адсорбція газів на твердих тілах екзотермічна, з ростом температури вона зменшується.



Для ізотерми адсорбції використовують рівняння, виведене І. Ленгмюром, виходячи з таких положень:

Адсорбція молекул адсорбата відбувається тільки на цілком певних ділянках поверхні адсорбенту, званих адсорбційними центрами. При малих тисках заповнюється лише частина поверхні, відповідна адсорбції.

Адсорбційний центр утримує тільки одну молекулу адсорбата. На поверхні адсорбційних центрів утворюється мономолекулярний шар, відповідний граничній адсорбції. Іншими словами, можна говорити про мономолекулярної адсорбції.

Адсорбцію розглядають як рівноважний процес, тобто за однакової кількості швидкостей адсорбції і десорбції.

Виходячи з цих положень, отримують **рівняння адсорбції Ленгмюра**:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{p}{K+p}$$

де Γ – адсорбція при даних умовах, Γ_{∞} - гранична адсорбція, K – константа адсорбційної рівноваги.

При середніх і високих концентраціях адсорбтива справедливо рівняння Фрейндліха, в якому виражається емпірична залежність адсорбції від тиску (концентрації):

$$A = k \cdot c_p^{1/n}$$

де A - питома адсорбція (кількість молей адсорбтива, яке може поглинути 1г адсорбенту), c_p – рівноважна молярна концентрація адсорбтива, k і $1/n$ – постійні, що визначаються експериментально.

Для адсорбції з газової фази замість концентрації c_p використовують p - рівноважний тиск адсорбованого газу над поверхнею адсорбенту.

Емпіричні сталі k та $1/n$ можна визначити графічно. Логарифмуя рівняння Фрейндліха, отримуємо рівняння прямої лінії:

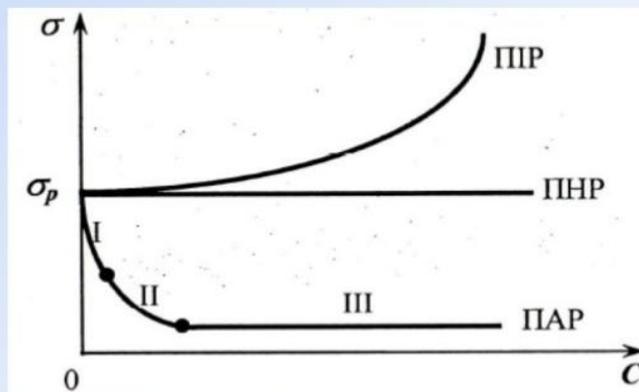
$$\lg A = \lg k + 1/n \cdot \lg c_p$$

Сорбція газів твердими тілами грає велику роль в процесах газообміну організму з навколишнім середовищем. Сорбція газів і парів на твердих поверхнях використовується в системах автономної очистки повітря (протигаз, системи життєзабезпечення в замкнутих просторах підводних човнів і космічних кораблів).

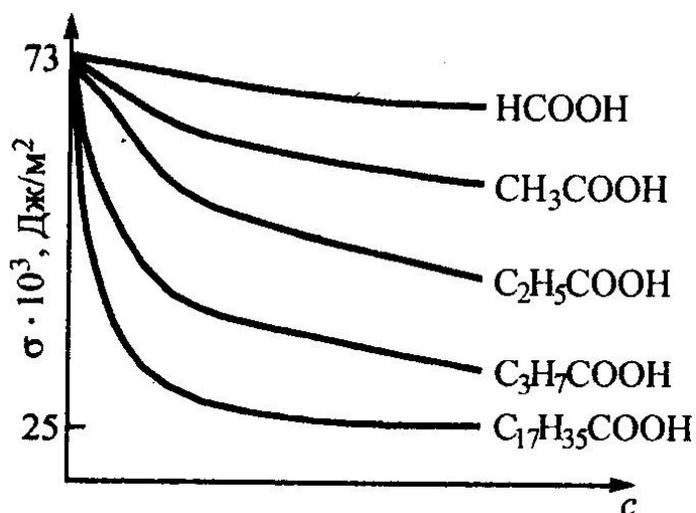
АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ГАЗ - РІДИНА, РІДИНА - РІДИНА, ТВЕРДЕ ТІЛО - РІДИНА

1. При розчиненні в даній рідині певної речовини можна уявити три випадки розподілу розчиненої речовини між граничним шаром і об'ємом фази, спостерігаючи залежність поверхневого натягу при постійній температурі від концентрації розчиненої речовини - ізотерми поверхневого натягу.
2. Розчинена речовина знижує поверхневий натяг розчинника. Такі речовини отримали назву поверхнево-активних (ПАР). Це речовини дифільного будови, тому що містять одночасно полярну групу (-ОН, -СООН, -NH₂, SO₃H і ін.) і неполярну вуглеводневий ланцюг. Концентруючись на кордоні розділу вода-повітря, дифільні молекули орієнтуються своїми полярними групами в воду, а неполярні вуглеводневі радикали виштовхуються в повітря, тим самим досягається зменшення поверхневого натягу.
3. Розчинена речовина підвищує поверхневий натяг розчинника. Такі речовини отримали назву поверхнево-інактивність (ПІВ). По відношенню до води ПІВ – сильні електроліти (кислоти, основи, солі) і сильні органічні сполуки (гліцерин, амінокислоти та ін.)
4. Розчинена речовина не змінює поверхневого натягнення розчинника; поверхнево-неактивні речовини (ПНВ) – вуглеводи (сахароза, глюкоза та ін.)

Ізотерми поверхневого натягу



Існує правило Дюкло-Траубе для нижчих членів гомологічного ряду жирних кислот, спиртів і амінів - зі збільшенням вуглеводневого ланцюга на групу $-\text{CH}_2-$ поверхнева активність речовин зростає в 3-3,5 рази при однаковій молярній концентрації. Це правило ілюструє малюнок, на якому представлена залежність поверхневого натягу від концентрації гомологів карбонових кислот.



У живих системах ПАР грають виняткову роль, поєднуючи в своїй структурі дві системи – гідрофільну і гідрофобну. Саме такі речовини формують основу тих клітинних мембран, які мають і гідрофільними, і гідрофобні властивості одночасно.

АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО-РОЗЧИН. МОЛЕКУЛЯРНА

АДСОРБЦІЯ

Неелектролітів і слабкі електроліти на поверхні адсорбенту адсорбуються у вигляді молекул. Такий процес називають молекулярної адсорбцією. В результаті адсорбції концентрації розчинених речовин в розчині зменшуються.

Л. А. Ребіндер сформулював правило вирівнювання полярностей: на полярних адсорбентах краще адсорбуються полярні адсорбтиви з малополярних розчинників; на неполярних адсорбентах – неполярні адсорбтиви з полярних розчинників.

Для системи адсорбент – адсорбтив вплив природи розчинника на адсорбцію може бути сформульоване у вигляді іншого правила - правило Шилова): чим краще розчиняється адсорбтив в розчиннику, тим гірше він адсорбується поверхнею твердого адсорбенту; чим гірше розчиняється – тим краще адсорбується.

Молекулярна адсорбція твердими адсорбентами з розчинів широко поширена в медичній практиці. Вже давно при отруєнні рослинними отрутами, токсинами, малополярними ліками (наприклад, барбітуратами) застосовують активоване вугілля для видалення їх з травного тракту.

Основи адсорбційної терапії

Розвиток цивілізації, перш за все зростання промислового виробництва, хімізація сільського господарства і побуту, інтенсивне використання горючих копалин привів до появи багатьох тисяч токсичних для здоров'я людини речовин, таких, що зустрічалися в попередні етапи еволюції. У внутрішнє середовище людини потрапляють зараз десятки тисяч сторонніх сполук. Ось чому останнім часом в медицині з'явився новий напрям, який інтенсивно розвивається, а саме **еферентна** медицина (з латинської «efferens» - виводити). На відміну від традиційних методів лікування, заснованих на введенні ліків в організм, еферентна медицина дозволяє за допомогою сорбентів виводити з нього шкідливі і токсичні речовини, щоб захищати внутрішнє середовище організму. Слід зазначити, що за допомогою методів еферентної медицини відбувається очищення не тільки від токсичних речовин, які потрапляють із зовнішнього середовища, тобто токсинів екзогенного походження, а й від токсинів ендogenousного походження. Останні – це токсичні речовини, які утворюються і накопичуються в організмі, наприклад при опіках, променевої хвороби, ниркової та печінкової недостатності і т.п.

Гемосорбція – метод безпосередньої очищення крові, при якому кров позбавляється токсинів шляхом її пропуску через колонку з адсорбентом, підключену до систем циркуляції крові. На думку клініцистів, застосування гемосорбції найдоцільніше на перших стадіях отруєння, коли в крові циркулює максимальну кількість отрути.

Плазмосорбція – ефективний метод детоксикації організму, суть якого полягає в пропуску плазми, перед тим відокремлену від формених елементів крові, через колонку з адсорбентом, після чого очищена плазма з'єднується з форменими елементами і повертається до судинного русла. Вона застосовується замість гемосорбції в таких випадках, коли здійснення останньої заважають такі явища, як поглиблення анемії, посилення кровотечі, порушення системи згортання крові.

Лімфосорбція – вид сорбційної детоксикації організму, який полягає в пропуску лімфи, виведеної з організму через грудний лімфатичний потік на ший крізь колонку з сорбентом, і наступному введенні позбавленої від токсичних речовин лімфи до судинної системи пацієнта.

Ліквосорбція – вид детоксикації організму, при якому спинномозкова рідина пропускається через шар сорбційної матеріалу, після чого вона повертається очищеною в спинномозковий канал.

Аплікаційна сорбція – один з видів сорбційної детоксикації, який сприяє загоєнню інфікованих ран і опіків, відновлення цілісності шкіри, а також слизових оболонок шляхом сорбційної поглинання токсинів з рани або зони опіку. Застосування даної терапії сприяє інтенсифікації процесів регенерації тканин, оскільки з допомогою аплікації рана швидше позбавляється продуктів розпаду білків, одночасно з цим зменшується загальна інтоксикація організму.

2. Підбиття підсумків

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке поверхневі явища?
2. Яке фізичне значення має поверхнева енергія?
3. Що таке поверхневий натяг і як він вимірюється?

4. Які речовини називають ПАР і наведи приклади?
5. У чому полягає відмінність між адсорбцією на межі Р–Г і Р–Р?
6. Запишіть рівняння ізотерми Ленгмюра.
7. Що зображує «частокіл Ленгмюра»?
8. Як будова біологічної мембрани пов'язана з орієнтацією ПАР?
9. Наведи формулу ізотерми Фрейндліха.
10. Яке практичне значення має адсорбційна терапія?

Завдання

1. На поверхні води адсорбується білок. Після його додавання поверхневий натяг зменшився з 72 до 60 мН/м.

Як це пояснити?

Відповідь: білок — ПАР, орієнтується на межі вода–повітря, знижуючи поверхневий натяг.

2. Активоване вугілля використали для очищення розчину від барвника. Концентрація барвника зменшилася в 3 рази.

Яке явище спостерігається?

Відповідь: адсорбція на межі тверде–рідина (Р–Р).

3. У пацієнта з отруєнням прийом активованого вугілля покращив стан.

Який механізм дії препарату?

Відповідь: адсорбція токсичних речовин у ШКТ, запобігання їх всмоктуванню.

Тестові завдання

1. Поверхневий натяг — це:

- А) Енергія руху молекул
- В) Відношення тиску до густини
- С) Сила, що прагне зменшити поверхню рідини
- Д) Міра розчинності газів

2. Поверхнево-активні речовини:

- A) Підвищують поверхневий натяг
- B) Знижують поверхневий натяг
- C) Не впливають на нього
- D) Збільшують в'язкість

3. Приклад адсорбції на межі тверде–газ:

- A) Поглинання парів води активованим вугіллям
- B) Розчинення солі у воді
- C) Осадження білка
- D) Кристалізація

4. Ізотерма Ленгмюра описує:

- A) Полімолекулярну адсорбцію
- B) Мономолекулярну адсорбцію
- C) Хемосорбцію
- D) Десорбцію

5. Ізотерма Фрейндліха — це:

- A) Емпіричне рівняння адсорбції
- B) Закон Бойля-Маріотта
- C) Формула для поверхневого натягу
- D) Модель біомембрани

6. Приклад поверхнево-активної речовини в організмі:

- A) Глюкоза
- B) Жовчні кислоти
- C) Кальцій
- D) Крохмаль

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні

інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Наноматеріали, нанотехнології, нанопростої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
6. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 19

Тема: Адсорбція електролітів. Хроматографічні методи аналізу сумішей біологічно активних речовин

Мета: Сформувати системні знання про сорбційні процеси. Знайти приклади практичного застосування сорбційних процесів у професійній діяльності та

у житті. Оцінювати поверхневі властивості речовин, виходячи з будови їх молекул, вміти пояснювати поведінку біологічно-активних речовин з точки зору поверхневої активності, інтерпретувати застосування адсорбентів для аналітичних і медичних цілей.

Основні поняття: поверхня розподілу фаз, адсорбція, сорбція, сорбент, адсорбат, хроматографія.

Обладнання: Лабораторія кафедри

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- класифікацію хімічних реакцій за фазовим станом (гомо- і гетерогенні);
- поняття – фаза, дифузія, швидкість, агрегатний стан, поверхня розподілу фаз;
- фізико-хімічні процеси на межі розподілу фаз;
- ПАР, ПІР, ПІНР. Орієнтація молекул ПАР у поверхневому шарі;
- рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. «Частокіл Ленгмюра».
- визначати довжину та площу молекули;
- застосовувати принципи хроматографії у біології та медицині;
- використовувати адсорбційну терапію в медичній практиці (гемосорбція, плазмосорбція, лімфосорбція, ентеросорбція, аплікаційна терапія).

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Адсорбція електролітів. Вибірча адсорбція. Іонообмінна адсорбція.
2. Хроматографія. Принцип класифікації хроматографічних методів. Застосування хроматографії в біології та медицині.

Зміст практичного заняття

Адсорбція електролітів — це процес вибіркового зв'язування іонів з поверхнею твердого тіла або мембрани, що має електричний заряд. Цей процес відіграє важливу роль у біологічних системах, зокрема в регуляції іонного складу, міжклітинній взаємодії, детоксикації та транспорту речовин.

Загальні принципи адсорбції

Адсорбція — це поверхнєве явище, при якому речовини з розчину концентруються на межі фаз. У випадку електролітів мова йде про іони, які взаємодіють з зарядженою поверхнею сорбенту або мембрани. Основними чинниками, що впливають на адсорбцію електролітів, є:

- Заряд поверхні сорбенту
- Тип іонів (катіони, аніони, багатозарядні іони)
- Концентрація електроліту
- рН середовища
- Температура та іонна сила розчину

Вибірча адсорбція

Вибірча адсорбція — це здатність поверхні сорбенту зв'язувати певні іони переважно над іншими. Наприклад, глинисті мінерали можуть вибірково адсорбувати Ca^{2+} або Mg^{2+} , залежно від умов середовища. У біології така вибіркєвість важлива для підтримання іонного гомеостазу, зокрема в нирках, кишечнику та клітинних мембранах.

Іонообмінна адсорбція

Іонообмінна адсорбція — це процес, при якому іони з розчину заміщають іони, вже зв'язані з сорбентом. Іонообмінні матеріали (наприклад, зеоліти, смоли) широко застосовуються в медицині для очищення біологічних рідин, зокрема при гемосорбції, ентеросорбції та плазмаферезі. У біологічних мембранах іонообмінні властивості забезпечують регуляцію внутрішньоклітинного середовища.

Біологічне значення

Адсорбція електролітів має ключове значення для:

- Регуляції осмотичного тиску та рН
- Формування електричних потенціалів клітинної мембрани
- Транспорту речовин через мембрани
- Зв'язування токсичних іонів (наприклад, важких металів)
- Формування міжклітинних контактів та рецепторної активності

Практичне застосування

У медичній практиці сорбенти з іонообмінними властивостями використовуються для:

- Ентеросорбції — зв'язування токсинів у кишечнику
- Гемосорбції — очищення крові від токсичних речовин
- Стоматології — як компонент пломбувальних матеріалів з вибірковою адсорбцією іонів
- Фармакології — для регулювання біодоступності ліків

Адсорбція електролітів — це складний, але фундаментальний процес, що забезпечує хімічну рівновагу в організмі. Його розуміння дозволяє пояснити багато фізіологічних явищ і обґрунтувати застосування сорбентів у клінічній практиці. Для майбутнього лікаря знання механізмів адсорбції є важливим елементом біофізичної та біохімічної підготовки.

АДСОРБЦІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

У розчинах сильних електролітів розчинена речовина знаходиться в повністю іонізованому стані. Іони адсорбуються лише на полярних адсорбентах і практично не адсорбуються на неполярних.

Тому основним чинником, що обумовлює специфічність адсорбції сильних електролітів, є знак заряду поверхні полярного адсорбенту - на позитивно заряджених ділянках поверхні адсорбуються з розчину аніони, на негативно заряджених - катіони. Величина і знак заряду іона, його радіус і ступінь сольватації також впливають на процес адсорбції.

Адсорбційна здатність іонів (особливо катіонів) зростає з ростом їх заряду. При однакових зарядах адсорбційна здатність більше у тих, радіус яких в сольватованому стані менше. Відповідно до цього правила іони по їх адсорбційній здатності розташовуються в **ліотропні ряди**.

Ліотропний ряд адсорбції однозарядних катіонів з води має вигляд:

Катіон	Cs ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺
Радіус, А	1.69	1.48	1.43	1.33	0.95	0.6

Для однозарядних аніонів ліотропний ряд виглядає так:

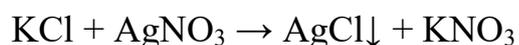
Аніон	NO ₃ ⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻
Радіус, А	2.57	2.16	1.96	1.81	11.36

Розрізняють три види адсорбції сильних електролітів: еквівалентну, виборчу та обмінну.

Еквівалентна адсорбція характеризується тим, що і катіони, і аніони адсорбуються на поверхні адсорбенту в еквівалентних кількостях. Зустрічається рідко.

Виборча адсорбція відповідає правилу Панета-Фаянса: на поверхні даного адсорбенту переважно адсорбуються ті іони, які беруть участь в побудові його кристалічної решітки (або споріднені з нею).

Розглянемо утворення осаду хлориду аргентуму по реакції:



Якщо реагують еквівалентні кількості солей, поверхня осаду не заряджена. При надлишку KCl поверхню осаду заряджена негативно, оскільки на його поверхні адсорбуються хлорид-іони, а при надлишку AgNO₃ – позитивно, тому що переважно адсорбуються іони аргентуму.

Іонообмінна адсорбція. Відомі адсорбенти – тверді природні або синтетичні речовини, нерозчинні у воді і мають загальні формули R-M_x та R-A_y, містять катіони М або аніони А, які здатні у водних розчинах до обміну з катіоном М₁ і аніоном А₁, відповідно. Вони отримали назву **іонітів**. За типом іоногенних груп іоніти поділяються на **катіоніти** (кислотні іоніти, що обмінюють катіон) і **аніоніти** (основні іоніти, що обмінюють аніон). Властивостями іонітів мають тканини рослин і тварин. Їх катіонообмінні властивості визначаються присутністю карбоксильних і фосфатних груп, а здатність обмінюватися з аніонами – аміногруп білків.

Хроматографія

Хроматографія є ефективним методом поділу, аналізу та фізико-хімічного дослідження речовин. В основі цього методу лежить відмінність в адсорбційних чи інші властивості сполук, завдяки чому вони по-різному розподіляються між твердим адсорбентом і протікає через його шар рідиною (або газом).

Початківцем хроматографічного методу і самого терміна «хроматографія» є ботанік М.С.Цвет. У 1903 р він опублікував роботу про поділ хлорофілу на компоненти шляхом пропускання його розчину через трубку, заповнену адсорбентом CaCO_3 . При цьому було отримано ряд забарвлених смуг - зон, відповідних окремим пігментів, що і послужило підставою для назви методу хроматографією (квіткоописом). Однак тоді ж Цвет вказав на можливість поділу і безбарвних рідин.

Хроматографію можна вважати універсальним методом, тому що вона дозволяє розділити суміші практично будь-яких речовин. При цьому можлива робота як з макрокількостей, так і з мікрокількостей речовин. Залежно від характеру завдань розрізняють аналітичну хроматографію (якісну або кількісну), коли розділяють малі кількості речовин, і препаративну хроматографію, що дозволяє отримувати кількості речовин, достатні для дослідницьких робіт. В даний час можливе застосування хроматографії в промисловому масштабі. Ще одна перевага хроматографії полягає в тому, що вона легко піддається автоматизації.

Велике значення хроматографічних методів для фармації пов'язане з тим, що при виробництві ліків в багатьох випадках потрібне попереднє виділення природних або синтетичних продуктів в чистому вигляді.

В даний час розрізняють три основних хроматографічних методу:

1. **Фронтальна хроматографія** – розділяється суміш в рідкому або газоподібному стані безперервно вводять в шар адсорбенту.
2. **Елюентна хроматографія** – елюент (розчинник або газ) пропускають через шар адсорбенту після введення суміші.
3. **Витіснювальний хроматографія** – елюент містить витіснювач, тобто сполуку, яка більш ефективно адсорбує, ніж компоненти досліджуваної суміші.

За застосовуваної техніці експерименту розрізняють хроматографію колоночну, капілярну, паперову, тонкошарову.

Найбільш широко застосовується класифікація типів хроматографії за **характером фаз**, між якими відбувається процес поділу. Газову хроматографію

застосовують для поділу летючих термічно стійких речовин з молекулярною масою до 300. Рідинна хроматографія придатна для поділу органічних і неорганічних речовин з молекулярною масою до 2000, в тому числі термічно нестійких.

2. Підбиття підсумків

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке адсорбція електролітів і як вона відбувається на поверхні сорбенту?
2. У чому полягає виборча адсорбція іонів?
3. Які чинники впливають на ефективність адсорбції електролітів?
4. Як рН середовища змінює характер адсорбції катіонів і аніонів?
5. Що таке іонообмінна адсорбція і як вона використовується в біології?
6. Які типи хроматографії існують і за якими ознаками вони класифікуються?
7. Які компоненти входять до складу хроматографічної системи?
8. Як працює принцип розділення речовин у хроматографії?
9. Які біологічно активні речовини найчастіше аналізують хроматографічними методами?
10. Яке значення має хроматографія для клінічної діагностики та фармакології?

Практичні завдання

1. Побудуйте схему адсорбції Na^+ і Cl^- на поверхні оксиду кремнію при різному рН.
2. Порівняйте виборчу адсорбцію катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на глинистому сорбенті.
3. Складіть таблицю класифікації хроматографічних методів за типом рухомої та нерухомої фаз.
4. Проаналізуйте хроматограму суміші вітамінів: визначте компоненти та їх відносну концентрацію.
5. Розробіть план хроматографічного аналізу сечі на наявність амінокислот або метаболітів.

Тестові завдання

1. Який фактор найбільше впливає на адсорбцію електролітів?

а) Температура

б) Заряд поверхні сорбенту

в) Колір речовини

г) Тиск

2. Вибірча адсорбція — це:

а) Адсорбція всіх речовин без розбору

б) Переважне зв'язування певних іонів

в) Адсорбція тільки нейтральних молекул

г) Процес осадження

3. Іонообмінна адсорбція передбачає:

а) Зв'язування молекул води

б) Заміщення іонів між сорбентом і розчином

в) Розчинення сорбенту

г) Випаровування речовин

4. Який іон найкраще адсорбується на негативно зарядженій поверхні?

а) Cl^-

б) Na^+

в) OH^-

г) NO_3^-

5. Який тип хроматографії використовує газ як рухому фазу?

а) Тонкошарова

б) Газова

в) Іонообмінна

г) Рідинна

6. У хроматографії нерухома фаза — це:

а) Розчинник

б) Сорбент

в) Газ

г) Мембрана

7. Який параметр визначає швидкість переміщення речовини в хроматографії?

- а) Температура
 - б) Полярність речовини
 - в) Колір речовини
 - г) В'язкість сорбенту
8. Який метод хроматографії найкраще підходить для аналізу термостабільних речовин?
- а) Рідинна
 - б) Газова
 - в) Іонообмінна
 - г) Тонкошарова
9. Хроматографія дозволяє:
- а) Осадити білки
 - б) Розділити суміш речовин
 - в) Визначити температуру кипіння
 - г) Змінити рН розчину
10. Який сорбент найчастіше використовується в тонкошаровій хроматографії?
- а) Активоване вугілля
 - б) Силікагель
 - в) Целюлоза
 - г) Зеоліт

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Наноматеріали, нанотехнології, нанопростої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
6. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 20

Тема: «Колоїдні розчини. Молекулярно-кінетичні, оптичні та електрокінетичні властивості»

Мета: Сформулювати системні знання про основні закони колоїдної хімії, їх тісному зв'язку з життєдіяльністю біологічних систем; розгляд колоїдно-хімічних аспектів перетворень молекула – клітина – організм; розкриття змісту основних законів, розуміти їх принципові можливості при вирішенні конкретних завдань; підвищення рівня теоретичної підготовки здобувачів освіти.

Основні поняття: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, правило Шульце-Гарді, міцела, коагуляція, колоїдний захист.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети

заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).

2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

1. Класифікація дисперсних систем.
2. Визначення «гомогенна система» і «гетерогенна система».
3. Основні поняття сорбційних процесів - «адсорбція», «абсорбція», «адсорбент», «адсорбат».
4. Основні принципи вибіркової та іонообмінної адсорбції електролітів.
5. Правило Панета-Фаянса.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Методи одержання колоїдних систем.
2. Методи очищення колоїдних систем.
3. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем. Оптичні властивості колоїдних систем.
4. Будова колоїдної частинки. ПЕШ.
5. Електрокінетичні властивості. Електрофорез. Електроосмос.

Зміст практичного заняття *Методи одержання колоїдних систем*

Колоїдні системи за ступенем дисперсності займають проміжне положення між істинними розчинами і грубодисперсними системами.

Колоїдні розчини одержують **конденсацією** молекул і іонів істинних розчинів або **диспергуванням** (дробленням частинок дисперсної фази грубодисперсних систем).



Диспергування можна проводити різними шляхами:

- **механічне дроблення за допомогою кульових або колоїдних млинів** (це млини з металевими або фарфоровими кулями, які подрібнюють дисперсну фазу). Найчастіше таким способом готують лікарські препарати. Механічне диспергування речовин постійно відбувається в природі – вивітрювання гірських порід, утворення льодовиків та інші процеси;

- **подрібнення за допомогою ультразвуку** під дією швидко змінюваних стиснень і розширень системи, що приводить до руйнування зразка. Застосовують для одержання емульсій;

- **електричне диспергування:** матеріал електродів випаровується, а потім конденсується в частинки колоїдних розмірів. Так отримують золі благородних металів: срібла, платини, золота, наприклад, лікарський препарат срібла – протаргол;

- **хімічне диспергування (пептизація):** перехід практично нерозчинних у воді пухких опадів у колоїдний розчин при дії на них пептизаторів.

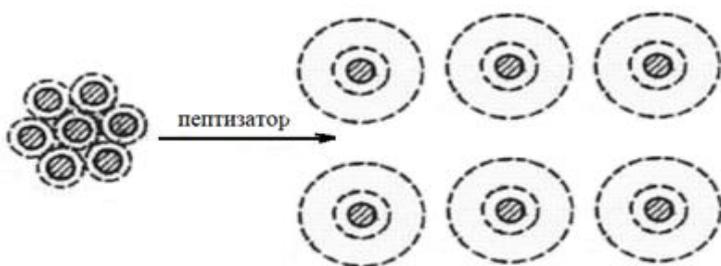
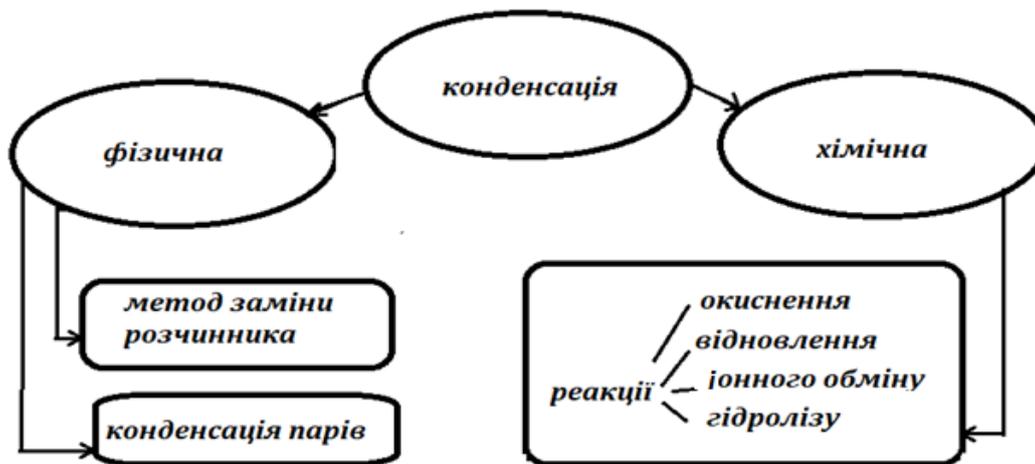


Рис.2. Механізм пептизації

Метод вперше запропонували біохіміки, які одержували колоїдні розчини пептидів розщепленням білків на більш дрібні фрагменти - пептиди, за допомогою ферменту пепсину.

Пептизації, в основному, піддаються свіжоприготовані пухкі осаді гідроксидів металів – $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ з додаванням пептизаторів – невеликих кількостей електролітів. У медицині цей метод використовується для розсмоктування атеросклеротичних бляшок, свіжих ниркових і печінкових каменів.

Конденсаційні методи ділять на хімічні і фізичні.



- **Фізичні методи конденсації** пов'язані зі зміною хімічної природи середовища (заміни розчинника) або умов існування розчину (температури, тиску) і створенням таких умов, при яких один з компонентів системи стає нерозчинним в іншому. *Фізична конденсація здійснюється двома способами: заміною розчинника та конденсацією парів.*

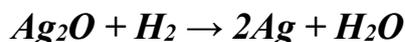
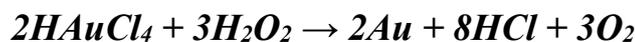
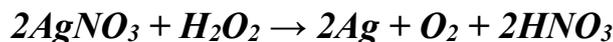
Метод заміни розчинника заснований на виділенні розчиненої речовини з розчину у вигляді високодисперсної нерозчинної фази в результаті заміни летючого розчинника. При цьому в новому дисперсійному середовищі, частинки починають конденсуватися в більші частки. Наприклад, при поступовому додаванні води до спиртового розчину каніфолі. Молекули каніфолі виявляються в чужорідному оточенні молекул води, і вони витісняються з їх оточення і об'єднуються в більші частки. Приклади стійких колоїдних систем: гідрозолі сірки, фосфору, каніфолі, деяких ліків (корвалолу, валеріани).

Метод конденсації парів здійснюється при різкому охолодженні системи. У природі за цим методом утворюються тумани, хмари, а в промисловості – органозолі, в лабораторних умовах – медичні золі.

Хімічна конденсація здійснюється шляхом перенасичення розчину важко розчинними речовинами, що утворюється в ході різних хімічних реакцій. Вперше цей метод був застосований М. Фарадеєм для одержання колоїдного золота (1857). Найчастіше використовуються реакції *окиснення, відновлення, іонного обміну, гідролізу та ін.*

Реакцією відновлення отримують золі золота, срібла та ін. металів, оксидів деяких елементів (наприклад, MnO_2). Для цього до розбавлених розчинів солі

металу додають відновник: утворившись в результаті відновлення атоми металу з'єднуються в колоїдні частинки.



Бактерицидні властивості колоїдних розчинів срібла широко використовуються у медицині (лікарські препарати коларгол і протаргол), а золь радіоактивного золота застосовують при лікуванні злоякісних новоутворень.

Реакцією окиснення одержують золь сірки, який використовується у медицині для лікування шкірних захворювань:

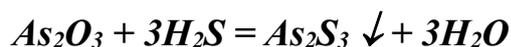


Реакція гідролізу використовується для одержання гідрозолей основ і кислот, гідроксидів металів, наприклад:



Стабілізатором цього золю є ферум оксихлорид, що частково утворюється при реакції: $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeOCl + 2H_2O$

Реакцією іонного обміну одержують гідрозолі нерозчинних у воді сульфідів, галогенідів та ін. солей, наприклад:



Для одержання колоїдних розчинів необхідні наступні умови:

- повільне додавання реактивів в розбавлені розчини при енергійному збовтуванні;
- досить мала розчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі (гетерогенність);
- певний розмір частинок дисперсної фази (колоїдна ступінь дисперсності 10^{-7} - 10^{-9} м);
- наявність в системі стабілізатора. У ролі стабілізаторів може служити надлишок одного з реагуючих речовин, окиснювач (в разі ОВР) або введений

стабілізатор ззовні. Наприклад, золь барій сульфату одержують при надлишку будь-якої з вихідних речовин за реакцією:



В організмі переважає конденсаційний механізм утворення колоїдних систем.

Методи очищення колоїдних систем

Колоїдні розчини медичного призначення (вакцини і сироватки), необхідно очищувати від домішок – надлишків вихідного електроліту, стабілізатора та ін. Для цього в основному використовують *діаліз, електродіаліз і ультрафільтрацію*.

Діаліз – процес очищення золю від низькомолекулярних домішок, які легко проходять через напівпроникну мембрану в чистий розчинник, а більші колоїдні частинки не проходять і залишаються в діалізімішці (рис. 3). Як мембрани можна використовувати пергамент, целофан, бичачий або рибачий міхур, колодій і т. д.

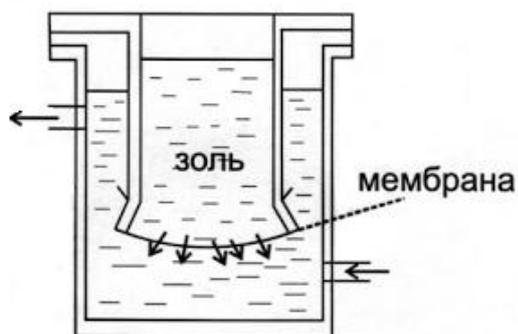


Рис. 3. Схема діалізатору

Діалізатор є скляною посудиною, нижня частина якого зтягнута напівпроникною мембраною, зробленою з целофану або колодій.

У діалізатор наливають колоїдний розчин і занурюють в стакан з дистильованою водою. Іони і молекули з золю через мембрану поступово переходять в зовнішню посудину. Колоїдні частинки через малі розміри пір мембрани не дифундують через неї, і будуть залишатися всередині діалізаторів.

Процес діалізу тривалий, для його прискорення, використовують електродіаліз. **Електродіаліз** проводять при застосуванні електричного струму, за допомогою якого створюється спрямований рух низькомолекулярних іонів через напівпроникну мембрану, що прискорює очищення від низькомолекулярних електролітів і домішок.

Компенсаційний діаліз застосовується для вилучення низькомолекулярних речовин з біологічних рідин. Суть методу: рідина в діалізаторі омивається не чистим розчинником, а розчинами низькомолекулярних речовин тієї концентрації, яку

необхідно зберегти в колоїдному розчині. Наприклад, вміст незв'язаного з білками цукру в сироватці крові визначають діалізом сироватки, яка омивається фізіологічним розчином $NaCl$.

Вівідіаліз – метод вилучення низькомолекулярних речовин з біологічних рідин з метою аналізу або очищення, при якому біологічна рідина проходить через апарат для діалізу і повертається в живий організм. За принципом вівідіалізу працює апарат «штучна нирка», призначений для тимчасової заміни функції нирок при гострій нирковій недостатності.

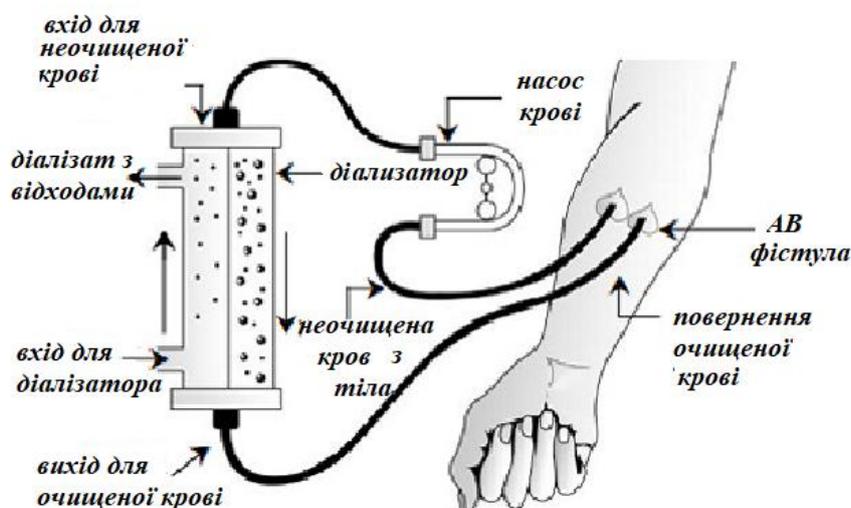


Рис. 4. Схема гемодіалізу

Апарат оперативним шляхом підключають до системи кровообігу хворого: кров під тиском, створюваним пульсуючим насосом («штучне серце»), протікає у вузькому проміжку між двома мембранами, які омиваються зовні фізіологічним розчином.

Ультрафільтрація (відділення дисперсної фази від середовища) – це фільтрування через напівпроникну мембрану під тиском або за допомогою вакууму, в результаті чого створюється різниця тисків по обидві сторони мембрани, що прискорює діаліз.

В організмі за принципом ультрафільтрації в ниркових нефронах відбувається постійне очищення крові від низькомолекулярних продуктів метаболізму (амоніаку, фосфатів, хлоридів, ксенобіотиків).

Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Молекулярно-кінетичні властивості викликані хаотичним, тепловим рухом частинок в розчині. Ці властивості колоїдних розчинів принципово не відрізняються

від властивостей істинних розчинів, але виражені значно слабше через більший розмір колоїдних частинок і меншою їх концентрацією.

1) **Броунівський рух.** Частинки дисперсної фази золю під впливом ударів молекул розчинника знаходяться в стані безперервного хаотичного руху. Цей рух добре видно в ультрамікроскопі.

2) **Дифузія.** Завдяки броунівському руху колоїдних частинок в колоїдних розчинах може бути мимовільний процес вирівнювання концентрації частинок в обсязі системи, тобто дифузія.

Відповідно до першого закону Фіка:

$$dm = -D \cdot S \frac{dc}{dx} dt, \quad (1)$$

де dm – маса речовини, що продифундувала за час dt ; D – коефіцієнт дифузії; dc/dx – градієнт концентрації; S – площа перерізу, через яку йде дифузія.

Знак мінус показує, що дифузія йде в бік зменшення концентрації. D залежить від розмірів частинок і визначається за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (2)$$

3) **Седиментація** – осадження частинок під дією сили тяжіння, відстоювання. Швидкість осідання частинок залежить від їх розмірів, від в'язкості середовища, від швидкості дифузії, яка протилежна седиментації. Ця властивість використовується для виділення з крові еритроцитів.

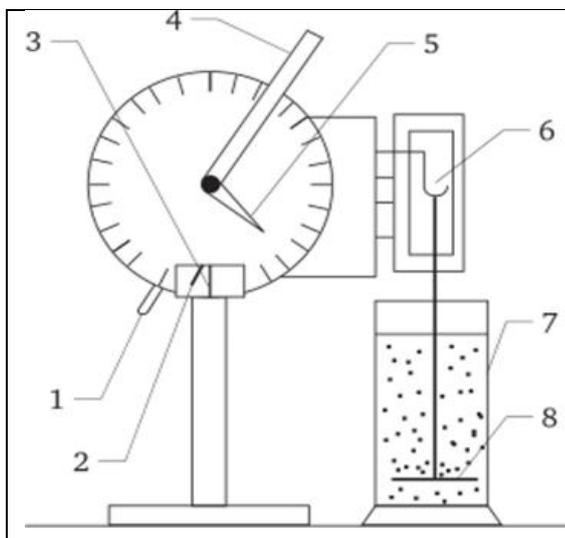


Рис. 5. Схема седиментометру на базі торсійних вагів:

- 1 — аретир;
- 2 — стрілка вагів;
- 3 — риска;
- 4 — важіль;
- 5 — стрілка циферблату;
- 6 — гачок для чашечки;
- 7 — скляний циліндр;
- 8 — чашечка

Однак седиментації в золях протидіє броунівський рух, що прагне рівномірно розподілити колоїдні частинки по всьому об'єму розчину. В результаті дії сили тяжіння і дифузії в золях встановлюється рівноважний стан - *седиментаційно-дифузійна рівновага*, при якому концентрація дисперсної фази закономірно знижується від нижніх шарів до верхніх і залишається постійною в часі.

Для прискорення осідання таких дрібних частинок застосовують центрифуги і ультрацентрифуги, розвиваючи відцентрову силу, яка в мільйон разів перевищує силу тяжіння. За допомогою ультрацентрифуг визначають молекулярні маси білків і ВМС, так як швидкість осадження пропорційна молекулярній масі.

За коефіцієнтом седиментації розділяють також молекули нуклеїнових кислот, субчастинки рибосом і ін.

4) *Осмос, осмотичний тиск*. Осмос – односторонній спрямований рух молекул розчинника через напівпроникну мембрану в бік більшої концентрації розчиненої речовини.

водній розчин речовини, що не проникає через напівпроникну мембрану

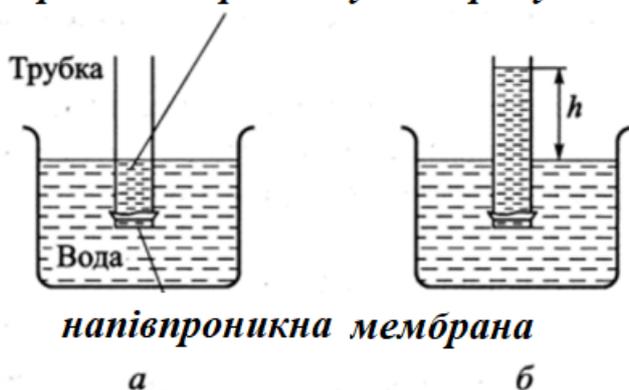


Рис. 6. Осмос та осмотичний тиск.

а – вихідний стан; *б* – кінцевий стан

В результаті спрямованої дифузії (рис. б) відбувається збільшення об'єму рідини в зоні підвищеної концентрації розчину і стовп рідини висотою *h* створює тиск, що перешкоджає дифузії. Тиск, необхідний для зупинки осмосу і називається **осмотичним тиском**.

Оптичні властивості дисперсних систем

Оптичні властивості дисперсних систем зумовлені їх гетерогенністю. При падінні світла на дисперсну систему спостерігаються такі явища:

- проходження світла через систему;

- заломлення світла частинками дисперсної фази (якщо ці частинки прозорі);
- відображення світла частинками дисперсної фази (якщо частки непрозорі);
- абсорбція (поглинання) світла дисперсною фазою;
- розсіювання світла.

Розсіювання світла спостерігається для систем, в яких частинки дисперсної фази менші або співмірні з довжиною хвилі падаючого світла (в колоїдних розчинах – 10^{-7} - 10^{-9} м). Якщо промінь світла направлений на колоїдний розчин збоку, то його шлях виявляється на темному тлі у вигляді конуса що світиться, який отримав назву **конус Тиндаля – Фарадея** (рис.7).

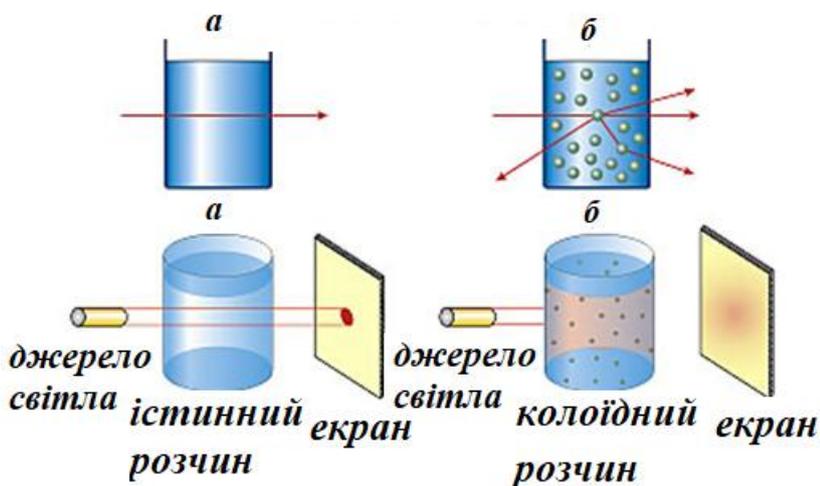


Рис. 7. Розсіювання світла при проходженні світлового пучка через істинний розчин (а) і оптично неоднорідне середовище (б)

Створення теорії світлорозсіювання належить Д. Релею. Вона справедлива за умови, що:

- частки мають сферичну форму;
- частки не проводять електричний струм;
- частки не поглинають світло, тобто є безбарвними;
- колоїдний розчин є розведеним в такій мірі, що відстань між частинками більше довжини хвилі падаючого світла;
- тільки для області малих розмірів частинок.

Згідно із законом Релея, інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна четвертому ступеню довжини хвилі падаючого світла:

$$I = I_0 \cdot K \cdot \frac{v^2}{\lambda^4}, \quad (3)$$

де I та I_0 – інтенсивності розсіяного і падаючого світла, \mathbf{v} – число частинок в 1 м^3 золя, V – обсяг окремої частки, λ – довжина хвилі падаючого світла, K – константа, що залежить від коефіцієнтів заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Подвійний електричний шар. Будова колоїдних частинок

Основу дисперсної фази становить нерозчинний агрегат, що складається з сотень і тисяч молекул нерозчинної у воді речовини і стабілізатора. **Міцела** – це структурна одиниця колоїдного розчину з рідким дисперсійним середовищем, що складається з ядра і поверхневої стабілізуючої оболонки. Міцела – електронейтральна частинка.

Основою міцелярної теорії є наявність у них **подвійного електричного шару**. Він може утворитися або за рахунок вибіркової адсорбції іонів на поверхні, або в результаті іонізації молекул твердої фази.

Розглянемо утворення міцел в колоїдному розчині барій сульфату, отриманому методом хімічної конденсації за реакцією обміну:



Основу дисперсної фази становить нерозчинний агрегат, що складається з сотень і тисяч молекул нерозчинної у воді речовини і стабілізатора. Залежно від співвідношення реагентів може бути три випадки:

а) при еквівалентному співвідношенні реагентів колоїдний розчин не утворюється, стабілізація системи відбувається за рахунок росту кристалів BaSO_4 і випадіння осаду.

б) при невеликому надлишку BaCl_2 , згідно з правилом Панета – Фаянсу з розчину електроліту на поверхні мікрокристалів адсорбується той іон, який входить до складу твердого тіла і здатний добудовувати його кристалічну решітку. У нашому випадку в розчині є іони $\mathbf{Ba^{2+}}$ і $\mathbf{Cl^-}$. Добудовування кристалічної решітки агрегату йде за рахунок іонів $\mathbf{Ba^{2+}}$, що входять до складу кристала.

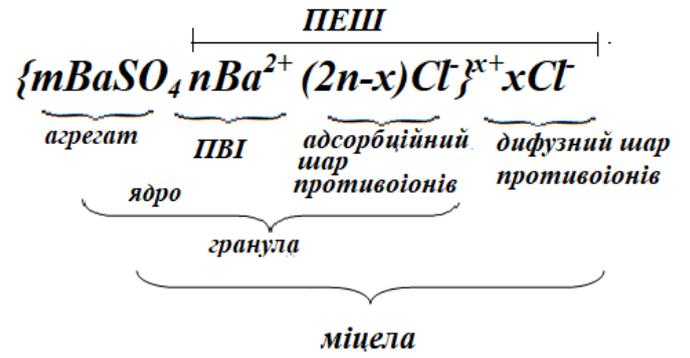
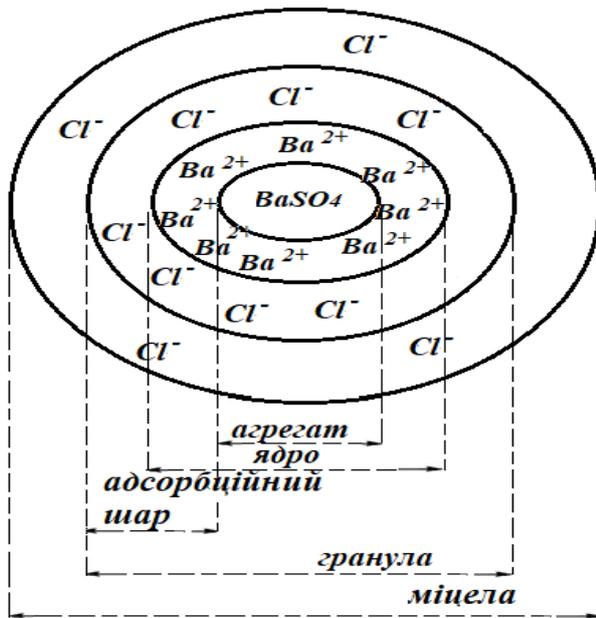


Рис. 8. Будова частки ліофобного золю при надлишку $BaCl_2$

в) При надлишку Na_2SO_4 добудовування кристалічної решітки агрегату відбуватиметься за рахунок іонів SO_4^{2-} , які входять до складу кристала.

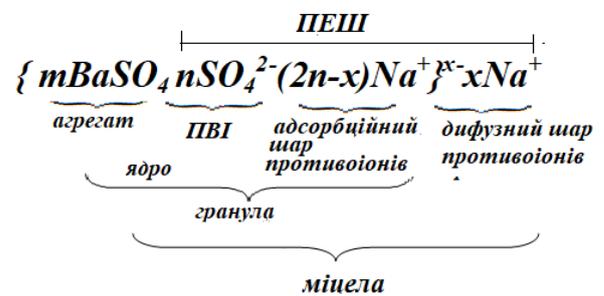
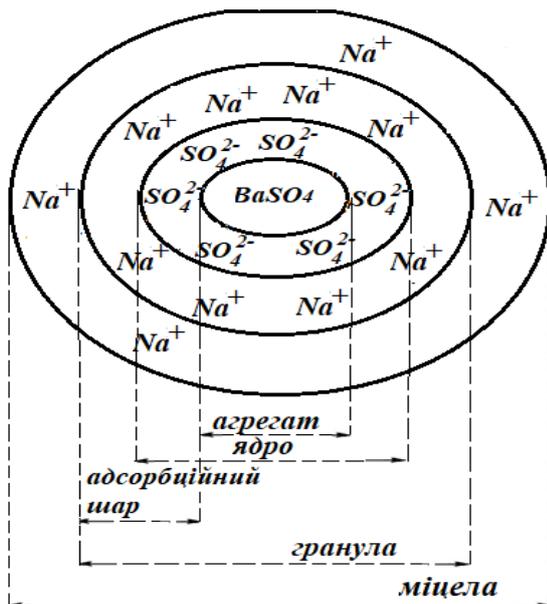


Рис. 9. Будова частки ліофобного золю при надлишку Na_2SO_4

Одним з основних положень теорії будови колоїдних частинок є уявлення про будову подвійного електричного шару (ПЕШ). Відповідно до сучасних уявлень, складається з адсорбційного і дифузійного шарів.

Адсорбційний шар складається з:

- зарядженої поверхні ядра міцели в результаті адсорбції на ній потенціалвизначаючих іонів (ПВІ), які визначають величину потенціалу поверхні і його знак;

- шару іонів протилежного знака – протіоіонів (ПІ), які притягуються з розчину до зарядженої поверхні.

Адсорбційний шар досить щільний, товщина його постійна і не залежить від зміни зовнішніх умов.

Внаслідок теплового руху частину ПІ проникає вглиб дисперсійного середовища, і їх тяжіння до зарядженої поверхні гранули здійснюється тільки за рахунок електростатичних сил. Ці ПІ становлять *дифузний шар*, який менш міцно пов'язаний з поверхнею. Дифузний шар має змінну товщину, яка залежить від концентрації електролітів в дисперсійному середовищі.

При русі твердої і рідкої фаз одна відносно одної відбувається розрив ПЕШ в дифузійної частини і на межі поділу фаз виникає стрибок потенціалу, який називають *електрокінетичним ζ -потенціалом* (дзета-потенціал).

Його величина визначається різницею між загальною кількістю зарядів (ϕ) ПВІ і кількістю зарядів ПІ (ϵ), що містяться в адсорбційному шарі, тобто, $\zeta = \phi - \epsilon$. Падіння міжфазного потенціалу при віддаленні від твердої фази вглиб розчину показано на рис. 10.

Утворення подвійного електричного шару призводить до появи електричного потенціалу, який зменшується з відстанню, і його значення в різних точках відповідає: поверхневому потенціалу, потенціалу адсорбційного шару, дзета-потенціалу.

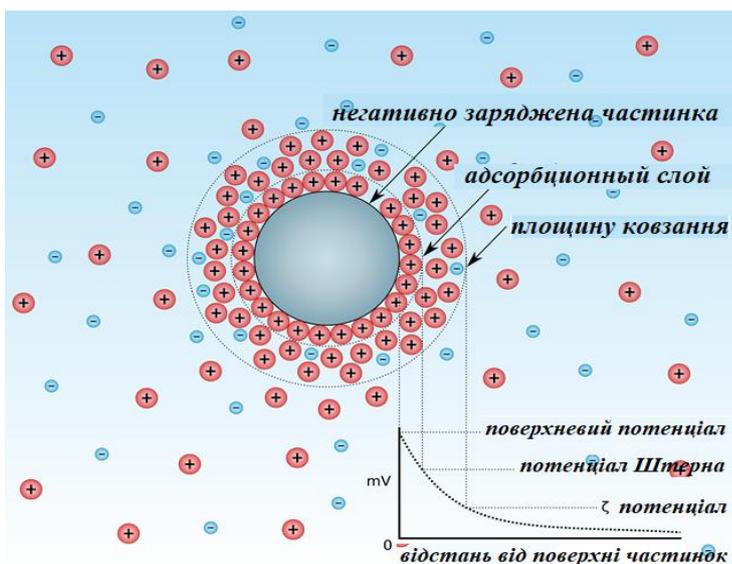


Рис. 10. Будова подвійного електричного шару

Електрокінетичні властивості. Електрофорез. Електроосмос

Існування ПЕШ стало основною причиною електрокінетичних явищ колоїдних систем.

Електрокінетичними явищами називають явища відносного переміщення частинок дисперсної фази або дисперсійного середовища при накладенні на дисперсну систему зовнішньої різниці потенціалів

Електрофорез – переміщення заряджених частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля. За допомогою електрофорезу проводять поділ і аналіз сумішей макромолекул (наприклад, білків сироватки крові, спинномозковій рідині, сечі та ін.).

Електроосмос – рух дисперсійного середовища щодо дисперсної фази під дією зовнішнього електричного поля.

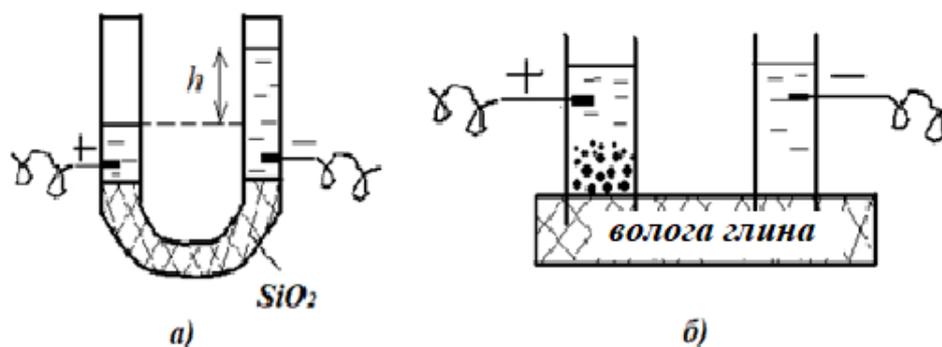


Рис. 11. Схема електрофорезу (а) та електроосмосу (б)

Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі, а також швидкість руху дисперсійного середовища при електроосмосі пов'язана з величиною ζ -потенціалу *рівнянням Гельмгольца-Смолуховського*.

$$\zeta = \frac{K\pi\eta U}{\varepsilon \cdot E}, \quad (5)$$

E – напруженість електричного поля; ε – діелектрична проникність дисперсійного середовища; η – в'язкість середовища; U – швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі; K – постійна, що залежить від форми частинок дисперсної фази (для сферичних частинок $K = 6$).

Матеріали контролю для заключного етапу заняття.

Ситуаційні завдання для перевірки рівня знань

1. Напишіть формули міцели золю, отриманого повільним додаванням до водного розчину першої солі розведеного розчину другої солі:

- 1) $\text{NiCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$,
- 2) $\text{Na}_2\text{S} + \text{NiCl}_2 \rightarrow$,
- 3) $\text{AsCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$,
- 5) $\text{Na}_2\text{S} + \text{AsCl}_3 \rightarrow$,
- 7) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$,
- 4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightarrow$,
- 6) $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$,
- 8) $\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow$.

Визначте, до якого електроду будуть рухатись частинки при електрофорезі.

2. Золь металевого золота в воді може бути отриманий за такою реакцією:
 $\text{H[AuCl}_4] + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au} + \text{HCl} + \text{O}_2$.

Підберіть коефіцієнти цього рівняння. Який реагент стабілізує частинки золота?

3. Обґрунтувати формулу міцели золю, який утворюється при змішуванні 15,0 мл розчину з молярною концентрацією KCl 0,025 моль/л і 85,0 мл розчину з молярною концентрацією AgNO_3 0,005 моль/л. Визначити знак заряду частинок дисперсної фази.

4. Золь **ZnS** отримали змішуванням однакових обсягів **$(\text{NH}_4)_2\text{S}$** з молярною концентрацією 0,02 моль/л і **ZnCl_2** з молярною концентрацією 0,005 моль/л. Який вони утворюють дифузний шар?

5. Напишіть формули відповідних міцел, отриманих за допомогою реакцій в присутності стабілізатору. Визначте, до якого електроду буде рухатися частинка золю при електрофорезі?

№	Реакція отримання	Стабілізатор
1	$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{O}_2 + 2\text{HNO}_3$	AgNO_3
2	$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$	FeCl_3
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$	Na_2SiO_3
4	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	H_2S
5	$\text{CrCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	CrCl_3

Питання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Які основні методи використовуються для одержання колоїдних систем?
2. У чому полягає механізм конденсаційного методу утворення колоїдів?

3. Які фізичні методи очищення колоїдних систем застосовуються в лабораторній практиці?
4. Що таке діаліз і як він використовується для очищення колоїдів?
5. Які молекулярно-кінетичні властивості характерні для колоїдних систем?
6. Як проявляється броунівський рух у колоїдних розчинах?
7. Які оптичні явища спостерігаються в колоїдних системах (ефект Тіндаля)?
8. Що таке ПЕШ (потенціал електричного шару) і як він пов'язаний з стабільністю колоїду?
9. Яка будова колоїдної частинки і які її структурні компоненти?
10. У чому полягає суть електрофорезу та електроосмосу як електрокінетичних явищ?

Тестові завдання

1. Який метод належить до конденсаційних способів одержання колоїдів?
 - а) Механічне подрібнення
 - б) Хімічна реакція осадження
 - в) Ультразвукова диспергація
 - г) Центрифугування
2. Дисперсійний метод утворення колоїдів передбачає:
 - а) Хімічне синтезування частинок
 - б) Подрібнення грубих частинок до колоїдного розміру
 - в) Осадження з розчину
 - г) Випаровування розчинника
3. Який метод очищення колоїдних систем базується на дифузії через напівпроникну мембрану?
 - а) Центрифугування
 - б) Діаліз
 - в) Фільтрація
 - г) Сублімація
4. Броунівський рух — це:
 - а) Рух частинок під дією електричного поля
 - б) Хаотичне теплове переміщення частинок у рідині
 - в) Осадження частинок
 - г) Рух частинок до мембрани
5. Ефект Тіндаля полягає у:
 - а) Поглинанні світла колоїдними частинками
 - б) Розсіюванні світла колоїдними частинками
 - в) Випромінюванні світла
 - г) Зміні кольору розчину
6. ПЕШ (ζ -потенціал) — це:
 - а) Потенціал ядра частинки
 - б) Потенціал ковзного шару на межі частинки і рідини

- в) Потенціал електроду
 - г) Потенціал між двома фазами
7. Колоїдна частинка складається з:
- а) Тільки ядра
 - б) Ядра, адсорбційного шару і дифузного шару
 - в) Тільки води
 - г) Тільки білка
8. Електрофорез — це:
- а) Рух рідини через мембрану
 - б) Рух колоїдних частинок у електричному полі
 - в) Осадження частинок
 - г) Розчинення частинок
9. Електроосмос — це:
- а) Рух частинок до електрода
 - б) Рух рідини через пористий матеріал під дією електричного поля
 - в) Рух білків у гелі
 - г) Рух іонів у розчині
10. Яка властивість забезпечує стабільність колоїдної системи?
- а) Висока температура
 - б) Високий ПЕШ (ζ -потенціал)
 - в) Низька концентрація
 - г) Наявність осаду

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.

2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Наноматеріали, нанотехнології, нанопростої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
6. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 21

Тема: «Кінетична і агрегативна стійкість дисперсних систем. Отримання золів конденсаційним методом»

Мета: сформулювати системні знання про стійкість і коагуляцію, їх тісному зв'язку з життєдіяльністю біологічних систем, розгляд колоїдно-хімічних аспектів факторів стійкості дисперсних систем.

Основні поняття: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, правило Шульце-Гарді, міцела, коагуляція, колоїдний захист.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- поняття «дисперсність», «дисперсна фаза», «дисперсійна середа», «дисперсна система», «пептизація», «опалесценція», «седиментація», «електрофорез»;

- класифікувати дисперсні системи з різних видів класифікації;
- знати і аналізувати принципи методів отримання та очищення дисперсних систем;
- пояснювати фізико-хімічні основи гемодіалізу;
- знати будову міцели і складати їх формули;
- розуміти сенс електрокінетичного потенціалу, аналізувати його вплив на стійкість колоїдних систем;
- прогнозувати поведінку міцел при електрофорезі.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

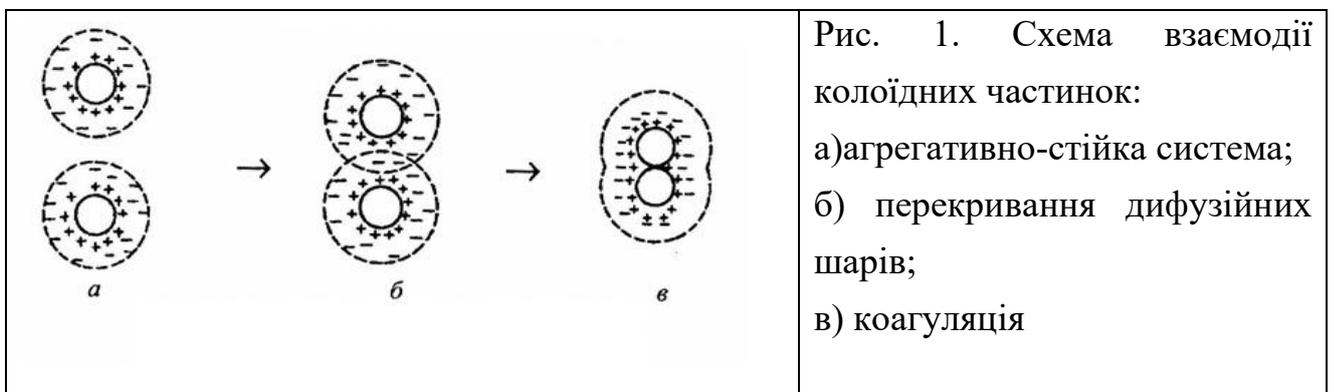
1. Коагуляція гідрофобних золів і фактори, які викликають її.
2. Гетерокоагуляція, взаємна коагуляція золів.
3. Стабілізація золів. Явище «колоїдного захисту».
4. Лабораторна робота «Одержання золів методом хімічної конденсації».

Зміст практичного заняття

Коагуляція і фактори, що її викликають

Коагуляція – це процес зменшення дисперсності системи за рахунок укрупнення частинок дисперсної фази.

Колоїдні розчини малостійкі в порівнянні з молекулярними розчинами. Під впливом різних факторів (*температура, освітлення, електрика, зміна концентрації, механічний вплив, присутність домішок*), а іноді і просто без видимих причин у них протікають незворотні процеси, що призводять до змін частинок дисперсної фази і їх випадання в осад – **коагуляції**.



Коагуляція золів може бути викликана збільшенням концентрації електролітів, нагріванням або заморожуванням, механічним впливом і т.д.

Найбільш важливим і добре вивченим чинником, що викликає коагуляцію, є **дія електролітів**.

Основні закономірності коагуляції:

1. З видимою швидкістю коагуляція відбувається тільки при додаванні певної кількості електроліту. Мінімальну концентрацію електроліту, при якій починається коагуляція, називають **порогом коагуляції** ($C_{пор}$) і висловлюють її зазвичай в ммоль електроліту на 1 дм³ золю.

Величину, зворотно порогу коагуляції, називають **коагулюючою здатністю електроліту** (V_k)

$$V_k = \frac{1}{C_{пор}} \quad (6)$$

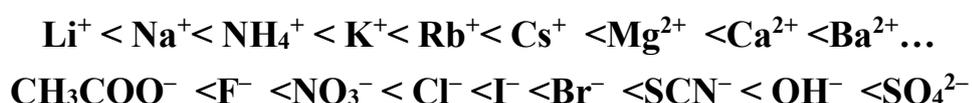
Коагулююча здатність – це обсяг золю, для коагуляції якого необхідно 1 ммоль електроліту.

2. Коагулюючу дію має не вся молекула, а тільки його іон, знак якого протилежний заряду гранули. Ці іони називають **коагулюючими** або **іонами-коагуляторами**. При досягненні порогової концентрації електроліту електростатичні сили відштовхування між частинками слабшають, частинки об'єднуються в більш великі агрегати і випадають в осад. Мінімальне значення ζ - потенціалу, при якому золь зберігає стійкість, називають **критичним** ($\zeta \approx 30$ мВ).

3. Коагулююча здатність іонів залежить від величини їх заряду: чим вище заряд іона, тим вище його **коагулююча дія** (**правило Шульце-Гарді**): $V_k(Al^{3+}) > V_k(Ca^{2+}) > V_k(K^+)$,, тому найменший **порог коагуляції** буде у електроліту з багатозарядним коагулюючим іоном: $C_{пор}(K^+) > C_{пор}(Ca^{2+}) > C_{пор}(Al^{3+})$.

4. Для іонів одного заряду **коагулююча здатність** зростає зі зменшенням гідратації. Такі ряди іонів, розташовані в порядку зростання їх коагулюючої здатності, називають **ліотропними рядами** або **рядами Гофмейстера**.

Ліотропні ряди катіонів та аніонів – ряди, в яких іони розташовуються за збільшенням їх здатності стискати дифузний шар і викликати падіння ξ - потенціалу.



5. Коагулююча здатність багатьох органічних іонів набагато вище, ніж неорганічних, що обумовлено високою адсорбційною здатністю органічних іонів. *За правилом Траубе*, в гомологічних рядах електролітів з органічними іонами коагулююча здатність рівномірно збільшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала.

6. При коагуляції гідрофобних золів сумішшю електролітів, може спостерігатися одне з явищ: *адитивність* (незалежна дія), *антогонізм* (взаємне ослаблення) і *синергізм* (взаємне посилення) коагулюючої дії електролітів.

Гетерокоагуляція, взаємна коагуляція золів. Звикання золю

Гетерокоагуляція – це агрегація частинок, що відрізняються або за складом, або за розміром. Одним з видів гетерокоагуляції є *взаємна коагуляція*, яка відбувається при зливанні золів з протилежно зарядженими частинками (гранулами).

Однак між звичайною електролітною коагуляцією і взаємною коагуляцією є велика різниця: *при певному співвідношенні кількостей золів, що змішуються при взаємній коагуляції завжди настає перезарядка.*

Щоб викликати повну коагуляцію, тобто повне випадання дисперсної фази обох золів, вони повинні бути взяті в кількостях, що забезпечують еквівалентність позитивних і негативних зарядів, тобто ξ -потенціал = 0.

Взаємна коагуляція колоїдних систем може спостерігатися і тоді, коли частки золів мають однойменний заряд; в цьому випадку причиною втрати стійкості одного з золів є сильна специфічна адсорбція іона-стабілізатора даної системи поверхнею колоїдних частинок іншої системи.

У деяких випадках під час коагуляції спостерігається явище *звикання золю* – підвищення стійкості золю до коагулюючої дії електроліту при зменшенні швидкості його надходження. Це спостерігається, якщо електроліт додавати до золю малими порціями через великі інтервали часу. В цьому випадку $C_{пор}$ буде більше, ніж при додаванні відразу великої кількості електроліту. В організмі це явище проявляється у звиканні до деяких ліків, куріння, наркотиків.

Стабілізація золів. Явище «колоїдного захисту»

Колоїдний захист – це явище підвищення агрегативної стійкості ліофобних золей при додаванні деяких речовин: ВМС (білки, полісахариди) і деяких колоїдних ПАР.

Наприклад, якщо до золю $Fe(OH)_3$ додати невелику кількість розчину желатину, то для коагуляції такого золю потрібно набагато більше електроліту, ніж для коагуляції незахищеного золю.

Здатність захищати золі від коагуляції кількісно виражають захисним числом.

Захисне число – це число (в мг) сухого ВМС, яке захищає 10 мл даного золю від коагуляції його 1 мл 10% розчину NaCl. Чим більше захисне число, тим слабкіше захисна дія даного ВМС.

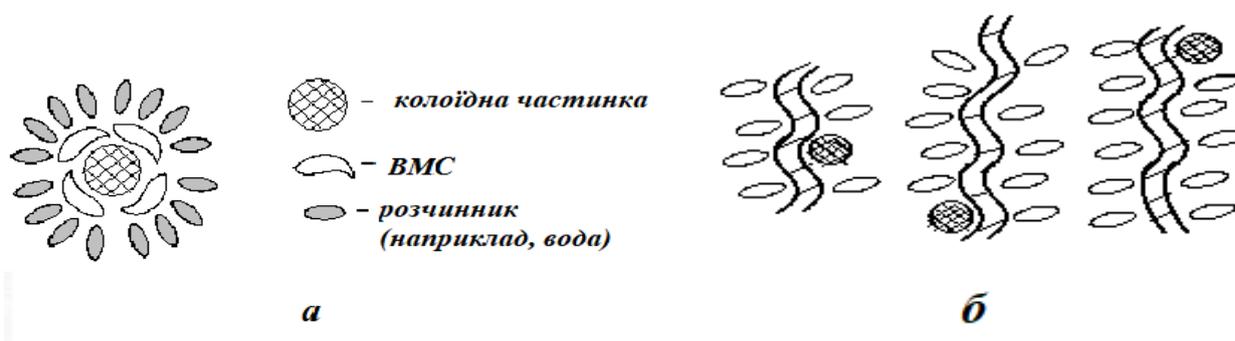


Рис. 2. Схема колоїдного захисту для глобулярних біополімерів (а), фібрилярних біополімерів (б)

Пояснюється колоїдний захист адсорбцією захисних речовин на поверхні колоїдних частинок. Колоїдні ПАР і ВМС орієнтуються на поверхні колоїдних частинок: гідрофобними ділянками до частинок дисперсної фази, а гідрофільними назовні, до води. Система при цьому ліофілізується, міцели набувають додатковий фактор агрегативної стійкості за рахунок гідратних оболонок захисних речовини (рис. 2).

Основними умовами захисної дії є:

- добра розчинність ВМС в дисперсійному середовищі колоїдного розчину;
- добра адсорбуємість молекул ВМС на колоїдних частинках;

- досить велика концентрація ВМС, яка забезпечує утворення мономолекулярного адсорбційного шару із макромолекул ВМС, що повністю покриває всю поверхню міцел золю.

Колоїдний захист виконує важливу біологічну функцію. Завдяки захисній дії білків крові, нерозчинні в крові речовини: солі (оксалати, фосфати і т.д.), холестерин, білірубінове вапно знаходяться в диспергованому стані і можуть переноситися по судинах потоком крові.

У молоці **кальцій фосфат** знаходиться в диспергованому стані завдяки захисній дії білку казеїну. У фармації багато лікарських форм, отриманих в колоїдному стані, стабілізуються полімерами, наприклад, протаргол і коларгол. Багато гідрофобних колоїдів, частинки крові і біологічних рідин «захищені» високомолекулярними сполуками – білками, які мають найбільш сильну захисну дію. Білки крові підвищують розчинність CaCO_3 в п'ять разів, а також, «захищають» крапельки жиру, холестерин і т.д. від коагуляції. Зниження цього «захисту» призводить до відкладення холестерину і солей кальцію на стінках судин – атеросклероз і кальциноз. Зниження захисних властивостей білків та інших гідрофільних сполук призводить також до осадження солей сечової кислоти – уратів, утворення каменів в нирках, печінці, проток травних залоз.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Отримання золів методом хімічної конденсації»

КОНДЕНСАЦІЙНИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ ЗОЛІВ

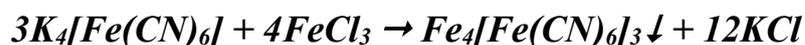
Золі, отримані у дослідях, в подальшому використовують для визначення знаку заряду колоїдної частинки.

1. За реакцією обміну.

1.1. Отримання золю берлінської лазурі і турнбулевої сині:

а) до 3 мл розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ додати при енергійному збовтуванні 1 краплю 2% розчину FeCl_3 . Отримують золь (турнбулева синь) темно-синього кольору;

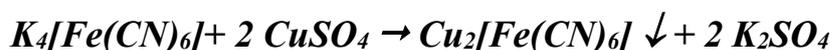
б) до 3 мл розчину FeCl_3 додати при енергійному збовтуванні 1-2 краплі 0,1% розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Золь (берлінська лазур) забарвлюється в зелений колір.



1.2. Отримання золю ферум-сінеродистого купрум.

До 3 мл 0,1% розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ додати 1-2 краплі розчину $CuSO_4$.

Отримують золь коричнево-червоного кольору.



2. За реакцією гідролізу. Одержання золю ферум (III) гідроксиду.

До 3 мл окропу швидко додають 5 крапель концентрованого розчину $FeCl_3$.

Золь набуває червоно-бурого кольору.



ВИЗНАЧЕННЯ ЗНАКУ ЗАРЯДУ КОЛОЇДНОЇ ЧАСТИНКИ МЕТОДОМ КАПІЛЯРИЗАЦІЇ

Фільтрувальний папір, змочений золем з водним дисперсійним середовищем, заряджається негативно. Тому, якщо частка золю має позитивний заряд, то нанесена на фільтрувальний папір крапля золю буде утворювати невелику забарвлену пляму, що оточена водною оболонкою. Якщо частка золю заряджена негативно, то на папері утворюється рівномірно забарвлена розмита пляма.

Оформлення результатів: записати рівняння реакцій і формули відповідних міцел. Позначити структурні фрагменти міцел. Визначити знак заряду колоїдної частинки.

Заключний етап заняття

I. Питання для самоперевірки

1. У чому полягає відмінність між ліофобними і ліофільними колоїдними системами?
2. Як впливає величина електрокінетичного потенціалу на стабільність колоїдної системи?
3. Дайте визначення коагуляції. Чинники, що викликають її.
4. Що таке поріг коагуляції і коагулююча дія електроліту?

5. Сформулюйте правило Шульце-Гарді.
6. Якими факторами можна викликати коагуляцію ліофобної колоїдної системи?
7. Коагуляція змішаними електролітами.
8. Яке явище називають колоїдним захистом? Роль колоїдного захисту в живому організмі?
9. Розташуйте катіони Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ в порядку підвищення їх коагулюючої здатності по відношенню до негативно заряджених частинок золів.
10. Розташуйте аніони Cl^- , I^- , Br^- в порядку підвищення їх коагулюючої здатності по відношенню до позитивно заряджених частинок золів.

II. Завдання

1. Поясни, що відбувається під час коагуляції золів.
(Опиши механізм злипання частинок і утворення осаду.)
2. Наведи приклади факторів, які викликають коагуляцію гідрофобних золів.
(Іони електролітів, температура, світло, механічний вплив.)
3. Поясни, чому введення електроліту у золь $AgCl$ призводить до його коагуляції.
(Зменшення електростатичного заряду частинок, руйнування подвійного шару.)
4. Розрахуй порівняльну коагулюючу дію іонів за правилом Шульце–Гарді.
(Поясни, чому Al^{3+} ефективніше викликає коагуляцію, ніж Na^+ .)
5. Досліди роль рН середовища у коагуляції білкових розчинів.
(У якому середовищі білки коагулюють — кислому чи лужному?)
6. Поясни механізм гетерокоагуляції.
(Що відбувається при змішуванні золів з протилежними зарядами — наприклад, $Fe(OH)_3$ і As_2S_3 ?)
7. Наведи приклади взаємної коагуляції в біологічних системах.
(Згортання крові, взаємодія білків і полісахаридів у плазмі.)
8. Опиши способи стабілізації гідрофобних золів.
(Адсорбція ПАР, введення стабілізаторів, підбір рН, охолодження.)
9. Поясни, що таке явище "колоїдного захисту".
(Як гідрофільні колоїди, наприклад желатин або білки, захищають гідрофобні золи від коагуляції.)

10. Наведи приклади колоїдного захисту у медицині або фармації.
(Стабілізація колоїдних ліків, вакцин, сироваток; використання желатину, казеїну, альбуміну.)

III. Тестові запитання

1. Коагуляція золів — це:

- A) Розчинення колоїдних частинок
- B) Злипання частинок з утворенням більших агрегатів
- C) Утворення мономолекулярних шарів
- D) Випаровування води з системи

2. Основна причина коагуляції —

- A) Збільшення температури
- B) Зменшення в'язкості середовища
- C) Зменшення електричного заряду колоїдних частинок
- D) Збільшення об'єму рідини

3. Правило Шульце–Гарді стосується:

- A) Впливу валентності іонів на коагуляцію золів
- B) Сорбції електролітів
- C) Осмосу
- D) Дифузії

4. За правилом Шульце–Гарді найсильніше коагулює:

- A) Na^+
- B) Ca^{2+}
- C) Al^{3+}
- D) K^+

5. Якщо змішати два золі з протилежними зарядами, відбудеться:

- A) Гетерокоагуляція
- B) Дифузія
- C) Адсорбція
- D) Седиментація

6. Стабілізація золів можлива завдяки:

- A) Підвищенню тиску
- B) Утворенню електричного подвійного шару
- C) Осадженню частинок
- D) Зменшенню в'язкості

7. Явище «колоїдного захисту» полягає у:

- A) Захисті гідрофобних золів гідрофільними від коагуляції
- B) Розчиненні золів у воді

- C) Підвищенні температури системи
- D) Додаванні кислот

8. Приклад колоїдного захисника:

- A) NaCl
- B) Желатин
- C) CaCO₃
- D) Етанол

9. Гідрофобні золи нестійкі, тому що:

- A) Вони мають високу концентрацію
- B) Частинки не зв'язані з водою і легко агрегують
- C) Їх заряд надто високий
- D) У них багато стабілізаторів

10. У медицині явище колоїдного захисту використовується для:

- A) Підвищення кислотності шлункового соку
- B) Стабілізації лікарських колоїдних препаратів
- C) Прискорення осадження білків крові
- D) Зниження осмотичного тиску

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
 4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).

4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Наноматеріали, нанотехнології, нанопростої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
6. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 22

Тема: «Властивості розчинів біополімерів. Ізоелектрична точка білка»

Мета: Формування у здобувачів освіти уявлення про фізико-хімічні властивості розчинів біополімерів, зокрема білків, та їхню поведінку в залежності від рН середовища. Здобувачі освіти повинні навчитися визначати ізоелектричну точку білка та розуміти її значення для стабільності, розчинності й біологічної активності білкових систем.

Основні поняття: білки, набухання, ВМС, ізоелектрична точка.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

- Основні класи біополімерів (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди) та їх будову.
- Поняття про амфотерність білків і вплив рН на заряд молекули.
- Основи кислотно-основної рівноваги у водних розчинах.
- Принципи електролітичної дисоціації та іонного середовища.
- Визначати ізоелектричну точку білка за графіком або експериментальними даними.

- Пояснювати зміну розчинності білків залежно від рН.
- Аналізувати поведінку білкових розчинів у різних умовах (рН, іонна сила, температура).
- Застосовувати знання про ізоелектричну точку для обґрунтування методів осадження, очищення та електрофоретичного розділення білків.

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Розчини ВМС і їх властивості. Набухання.
2. Стійкість розчинів ВМС. Методи осадження білків.
3. Властивості холодців і гелів. Тиксотропія, синерезис.
4. Лабораторна робота: «*Властивості розчинів біополімерів*»

Основний етап заняття

Розчини ВМС і їх властивості

Найважливішою властивістю ВМС є їх здатність утворювати як справжні, так і колоїдні розчини. Характер розчину залежить від спорідненості ВМС до розчинника. У розчинниках, полярність яких збігається з полярністю ВМС, відбувається справжнє розчинення з утворенням молекулярних розчинів (желатину або агар-агару у воді, каучук у бензені). У разі невідповідності полярності розчинника і ВМС утворюються золі (або дисперсії).

Внаслідок великої різниці в швидкості дифузії макромолекул ВМС і низькомолекулярного розчинника (НМР) процесу розчинення, як правило, передує набухання – процес проникнення розчинника у полімерну речовину, яке супроводжується збільшенням обсягу і маси його зразка.

Кількісною характеристикою набухання є ступінь набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

де m_0 і m – маса зразка до та після набухання, V_0 і V – обсяг зразка до та після набухання відповідно.

Причиною набухання є не просте механічне проникнення НМР в порожнечі ВМС, а міжмолекулярна взаємодія між ними під дією фактора сольватації макромолекул. Доказ колоїдно-хімічної (а не фізичної) природи цього процесу – виділення теплоти набухання і зменшення загального обсягу системи – контракція. Тому процес набухання завжди специфічний: полімер набухає не в будь-якому, а лише в «доброму» розчиннику, з яким він взаємодіє. Ця взаємодія пов'язана з полярністю: полярні полімери набухають в полярних розчинниках (білки у воді), а неполярні – в неполярних (каучук в бензені).

При розчиненні полімеру можна виділити кілька стадій (рис. 2):

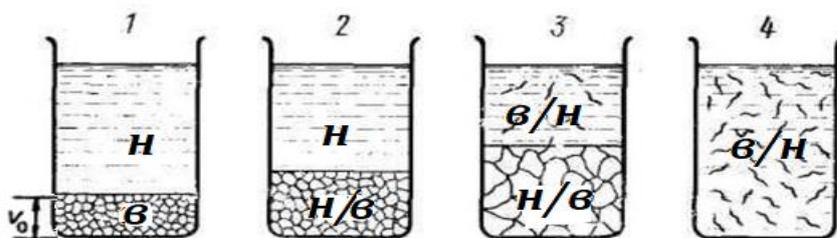


Рис. 2. Етапи набухання (*н* – молекули НМР; *в* – молекули ВМС)

Перехід 1 → 2 супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{наб}} < 0$) внаслідок сольватації молекул ВМС. Ентропія змінюється незначно ($\Delta S_{1,2} = 0$), і зміна енергії Гіббса на цьому етапі набухання визначається ентальпійним членом:

$$\Delta G_{1,2} \approx \Delta H_{\text{наб}} < 0$$

Перехід 2 → 3, що представляє собою початковий етап розподілу макромолекул по всьому об'єму розчинника, характеризується зростанням ентропії системи ($\Delta S_{2,3} > 0$) внаслідок розпушення полімерної сітки і часткового звільнення полімерних молекул при розчиненні.

Ентальпія системи при цьому змінюється незначно ($\Delta H_{2,3} = 0$), і зміна енергії Гіббса на цьому етапі визначається ентропійною складовою:

$$\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0.$$

Перехід 3→4 (завершальний етап освіти гомогенного розчину ВМС в результаті розподілу всіх макромолекул в розчиннику) характеризується значним зростанням ентропії ($\Delta S_{3,4} \gg 0$), а ентальпія системи практично не змінюється ($\Delta H_{3,4} = 0$), так як не відбувається розриву старих і утворення нових зв'язків.

Згідно з канонами термодинаміки енергія Гіббса процесу набухання і розчинення полімеру в цілому дорівнює сумі енергій Гіббса проміжних етапів (аналог закону Гесса):

$$\Delta G_{\text{розч}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} + \Delta G_{3,4}.$$

Залежно від природи ВМР, його будови і природи розчинника набухання може бути *обмеженим*, тобто закінчуватися на стадії еластичного студню. Наприклад, обмежено набухає желатин у воді при кімнатній температурі не вище 30°C; аналогічно цей процес протікає і для агар-агару.

Необмежене набрякання (третья стадія), що спостерігається в ряді систем, закінчується утворенням істинного розчину молекулярного ступеня дисперсності. Так набухає желатин у гарячій воді, целюлоза в ацетоні та ін.

Розчини ВМС – це гомогенні, термодинамічно стійкі системи.

На процес набрякання біополімерів впливає безліч різних чинників: температура, рН середовища, наявність електролітів та ін. Найменший ступінь набухання для них спостерігається в області ІЕТ.

Процес набухання в закритих системах супроводжується утворенням високих тисків, при проростанні насіння тиск набухання розриває міцні оболонки; коріння рослин руйнують гірські породи; для розчленування черепа ще в стародавні часи використовували набухання і проростання гороху.

Процеси набухання різних органів і тканин організму (набряки легенів, головного мозку) спостерігаються при численних патологічних станах. Наприклад, набрякання слизових оболонок при алергічних і запальних захворюваннях.

У фізіології організмів процеси набухання грають важливу роль. Багато компонентів організму в гелеподібному стані знаходяться внаслідок процесу набухання. Якщо регуляція водного балансу організму в цілому здійснюється нирками, то сполучна тканина служить регулятором водного обміну між кров'ю і клітинами. Ця тканина є своєрідним депо для надлишку води в організмі

Спочатку розчини полімерів розглядали як колоїдні розчини через схожість деяких властивостей (розчини макромолекул в порівнянні з розмірами колоїдних частинок, ефект Тіндалля, уповільнена дифузія, тиксотропія і ін.).

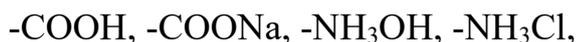
Молекули ВМС і колоїдні частинки складаються з багатьох тисяч атомів. Цим пояснюється схожість деяких властивостей ВМС і колоїдних розчинів, однак є й істотні відмінності. Розчини ВМС раніше відносили до колоїдних систем, називаючи їх ліофільними колоїдами. Деякі властивості розчинів ВМС аналогічні властивостям золів:

- своєрідний тепловий рух, аналогічний броунівському;
- малі швидкості дифузії;
- макромолекули не проходять через тваринні та рослинні мембрани, так як не діалізують;
- мала величина осмотичного тиску;
- більш повільне протікання фізичних і хімічних процесів;
- підвищене прагнення до утворення різних молекулярних комплексів;
- здатність коагулювати і пептизуватися під впливом зовнішніх факторів.

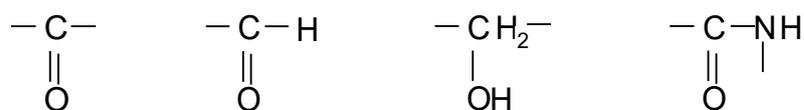
Однак розчини ВМС мають і свої специфічні властивості. Завдяки великій молекулярній масі ВМС нелеткі і не здатні до перегонки. Їх молекули під впливом різних факторів порівняно легко розщеплюються, що призводить до зміни властивостей полімеру:

- вони через стадію набухання утворюють істинні розчини. Останнє дозволило нині відносити ліофільні колоїди до істинних розчинів;
- розчини ВМС мають високу в'язкість і здатні легко желатинізуватися;
- зі зміною температури, тиску і концентрації в них здійснюються зворотні процеси;
- високий ступінь стійкості розчинів без введення стабілізатора.

Легкість розчинення більшості біополімерів і стійкість розчинів пов'язана з наявністю в їх структурі великого числа ліофільних груп (гідрофільність обумовлена спорідненістю до води). Ними можуть бути дисоціюючі іоногенні групи:



або не дисоціюючі полярні групи:



Полярні групи притягують молекули води, які утворюють біля макромолекул ВМС майже суцільну водну оболонку. Встановлено, що одна карбоксильна група утримує чотири молекули води. Менш полярні замісники, такі як OH, $-\text{NH}_2$ – три молекули води. Для гідратації білка найбільше значення мають пептидні зв'язки, за рахунок яких пов'язується 2/3 всієї гідратаційної води.

Стійкість розчинів ВМС. Осадження білків

Розчини ВМС є кінетично (седиментаційно) стійкими. При центрифугуванні вони осідають зі швидкостями, пропорційними їх молекулярній масі, що дає можливість розділяти багато білкових сумішей.

Для розчинів біополімерів не характерне явище коагуляції, але за допомогою солей білки можна виділити з системи. Такий процес називається **висолюванням** – зняття гідратної оболонки без втрати гідрофобності, додаванням водозабираючих засобів (етанол, ацетон), а також активно гідратируючих іонів сильних електролітів (NaCl , NH_4Cl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і т. д.). Деякі з них проявляють паралельно і денатуруючу дію. Застосовуючи солі в

різних концентраціях, можна висолювати окремі фракції білка. Наприклад, альбуміни (молекулярна маса – 60000) висолюються насиченим розчином $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Білки, осаджені $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, майже не піддаються денатурації.

Електроліти діють на розчини ВМС **не за правилом Шульце-Гарді**. Висолююча дія електролітів залежить не так від заряду іона, як від його здатності до гідратації. Гофмейстер встановив наступну послідовність висолювальної дії аніонів:



Іони, які розташовані лівіше хлору, сприяють зняттю гідратної оболонки, а правіше – навпаки, адсорбуючись на частинках ВМС, приносять з собою додаткову воду і збільшують заряд, тим самим підвищуючи стійкість розчинів високомолекулярних сполук.

В ІЕТ висолювання білків відбувається найефективніше (це один із способів визначення ІЕТ).

Так як стійкість білкових розчинів забезпечується наявністю заряду на їх молекулі і великою гідратної оболонкою, зняття заряду і позбавлення гідратної оболонки призводить до різкого падіння стійкості.

Зміна структури макромолекули в макроглобулі, де гідрофільні угруповання стають зверненими всередину (раніше – назовні), призводить не тільки до втрати гідрофільності, але й до зміни розчинності, реакційної здатності та інших біологічних властивостей. В цьому випадку відбувається денатурація білка, зазвичай супроводжується розривом деяких зв'язків в його молекулі. Незначні порушення в структурі білка викликають оборотню денатурацію, яка при знятті впливу призводить до відновлення нативних властивостей білка. Сильніший і тривалий вплив призводить до необоротної денатурації (наприклад, дія температури, електролітів, ультрафіолетових променів, ультразвукових хвиль, іонізуючої радіації, при кип'ятінні яєчного білка, заморожуванні, розморожуванні та ін.).

У розчинах ВМС може відбуватися **коацервація** – злиття гідратних оболонок без об'єднання макромолекул (*процес оборотний*). При зміні умов коацерватні краплі зникають і система стає однофазною (рис. 3).

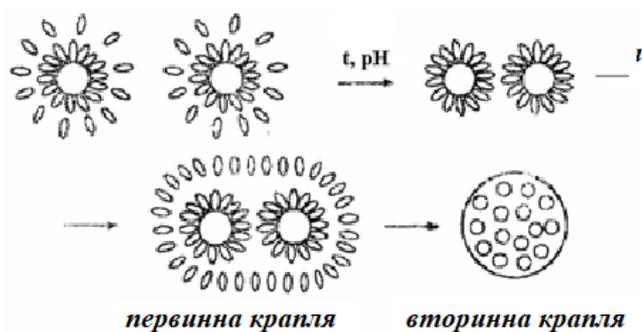


Рис. 3. Схема коацервації

Властивості гелів і драглів. Тиксотронія. Синерезис

Здатність полімеру до незворотної деформації називають пластичністю. Необоротну деформацію, яка полягає в поступовому переміщенні ланцюгів окремими ділянками відносно один одного, називають **пластичною течією (текучість).**

За такого перебігу порушуються міжмолекулярні зв'язки між ланцюгами. Розчини ВМС і золі багатьох гідрофобних колоїдів при певних умовах можуть втратити плинність, перетворюючись в драгли і гелі.

Гелями називають системи, що втратили текучість за рахунок утворення нових внутрішніх структур.

Гелі можуть бути природними і штучними, органічними і неорганічними. Природними є цитоплазма клітин, шкіра, кристалик ока і т. д. Штучні гелі і студні можна приготувати з агар-агару, желатину, гуми та ін. Гелі силікатної кислоти утворюють природні мінерали – опал, агат і ін. Живі організми являють собою гелі різного ступеня оводнення (тіло медузи має до 90% води). Утворення гелів і студнів є одним з цікавих властивостей системи з рідким дисперсійним середовищем.

Гелі отримують або желатинування золів деяких форм, або набряканням ксерогелей (сухих гелів).

У разі желатинування між частинками встановлюються слабкі зв'язки, в основному міжмолекулярні сили Ван-дер-Ваальса. Процес утворення драглів, на відміну від гелеутворення, не супроводжується встановленням нових зв'язків.

Швидкість цих процесів залежить від концентрації і природи речовини, температури, часу, форми частинок, наявності електроліту, рН середовища та ін.

Драгли – системи полімер-розчинник, що характеризуються великими зворотними деформаціями при практично повній відсутності в'язкої течії.

Драгли – *гомогенна* система, що складається з ВМС і розчинника. При утворенні драглів між макромолекулами полімеру виникають молекулярні сили зчеплення, що призводять до утворення просторового сітчастого каркаса, осередки якого заповнені рідким розчином або розчинником.

Структурна гратка в драглях внаслідок поглинання дисперсійного середовища і проникнення її в порожнечі стає лише більш розтягнутої, але ковалентні зв'язки, які утворили таку решітку, залишаються.

Драгли переважно утворюються високополімерами із гнучкими макромолекулами. Завдяки гнучкості просторової сітки драгли при висушуванні легко деформується, стискається, так що можна висушуванням отримати абсолютно сухий полімер, який зберігає еластичність. Він знову здатний набухати у відповідному розчиннику. Процес обернений, і може бути повторений неодноразово.

Драгли в клітинах – зовнішні шари цитоплазми, а в організмі – мозок, шкіра, хрящі, очне яблуко.

На відміну від драглів, *гелі* – це двофазні гетерогенні системи, утворені з високополімерів з жорсткими макромолекулами або з ліофобних золів. Завдяки жорсткості частинок і всього каркаса гелю його обсяг при висушуванні скорочується порівняно небагато. У міру віддалення розчинника – макромолекули зближуються, але до певної межі через велику жорсткість. Поступово розчинник в осередках замінюється повітрям, після чого залишається пориста маса, яка пронизана найтоншими капілярами і порожнинами, заповненими повітрям – тверда піна.

Після висушування гелі втрачають здатність знову утворювати розчини, тобто є незворотними системами. До гелів відносяться різні пористі і іонообмінні адсорбенти (силікагель), ультрафільтри, штучні мембрани.

Явище драглювання подібно коагуляції, і всі чинники, що зумовлюють коагуляцію, так само діють і при драглюванні. Від звичайної коагуляції він відрізняється тим, що тут не утворюється осаду частинок колоїду, а вся маса колоїду, пов'язуючи розчинник, переходить на своєрідний напіврідкий стан, набуваючи при цьому деякі властивості твердих тіл.

Суттєве значення для застигання або гелеутворення має *природа речовини*, як гідрофобних золів, так і розчинів полімерів. Не всі гідрофобні золі можуть переходити в гелі; так, наприклад, золі благородних металів (золота, платини,

срібла) не здатні застуднівати, що пояснюється своєю будовою цих колоїдних частинок і низькою концентрацією їх золів. При застудненні поділу на фази не відбувається, тому що розчинник разом з дисперсною фазою становить одне ціле – гель або драгли.

Гелі під впливом механічної дії розріджуються і переходять в золі, а в стані спокою знову переходять в драгли. Такий процес є екзотермічним і називається **тиксотропією**.

Згодом і гелі, і студні самочинно втрачають свої властивості – відбувається процес старіння – поділ гелю або драглю на дві фази. Цей процес отримав назву **синерезису**.

Гель зменшується в об'ємі, зберігає форму і втрачає прозорість.

При старінні гелів і драглів структурна гратка стягується (скорочується) і витісняє рідину з утворенням збідненого золю і збагаченого гелю.

Явище синерезису спостерігається і в процесах старіння організму. При цьому ущільнюються клітинні мембрани і, як наслідок, порушується їх проникність і провідність, втрачається еластичність кісток і тканин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Властивості розчинів біополімерів»

1. Визначення ізоелектричної точки білків плазми крові

У п'яти пробірках, зливаючи відповідно до таблиці оцтову кислоту і натрій ацетат, готують буферні розчини з різним значенням рН. У кожену пробірку додають по 5 крапель 0,1% розчину плазми крові. Вміст пробірок ретельно перемішують. Ізоелектрична точка буде відповідати рН того буферного розчину, де спостерігається найбільше помутніння.

№	Склад буфера		рН буфера	Ступінь каламутності
	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa		
1	9	-	3,8	
2	7	2	4,4	
3	5	4	4,7	
4	3	6	5,1	
5	1	8	5,7	

2. Захисна дія плазми крові (желатину, білка)

У дві пробірки наливають по 2 краплі золю берлінської лазури. Потім в одну додають 2-3 краплі дистильованої води, а в іншу – 2-3 краплі свіжоприготованого розчину плазми крові і перемішують. В обидві пробірки додають 2-3 краплі розчину CuSO_4 , збовтують і через деякий час при відсутності седиментації в одній з пробірок переконуються в захисній дії білків плазми крові.

3. Висолююча дія електролітів

У три пробірки наливають по 5 крапель розчину білка і по краплях додають розчини NH_4Cl , Na_2SO_4 , CH_3COONa до появи каламуті. Підраховують число крапель для кожного з електролітів, що викликало помутніння. Робимо висновок про силу дії електроліту.

4. Денатурація білка

У пробірку помістити 5 крапель розчину білка. Нагріти на водяній бані. Спостерігається утворення згустку за рахунок термічної денатурації. В іншу пробірку помістити 5 крапель розчину білка і додати 1 краплю розчину концентрованої нітратної кислоти. Спостерігається утворення жовтого згустку (ксантопротеїнова проба).

Матеріали контролю для заключного етапу заняття.

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке високомолекулярні сполуки (ВМС)? Які їх основні властивості?
2. Як відрізняються справжні розчини від колоїдних і від розчинів ВМС?
3. Що таке набухання? У чому полягає його фізико-хімічна суть?
4. Які фактори впливають на ступінь і швидкість набухання полімерів?
5. Що визначає стійкість розчинів ВМС? Які фактори можуть її порушувати?
6. Назвіть основні методи осадження білків і поясніть їх принцип дії.
7. Що таке холодець (гель)? Як він утворюється з розчину ВМС?
8. Поясніть поняття тиксотропії та наведіть приклади з біологічних систем.
9. Що таке синерезис і як він проявляється у гелях?
10. Яке медичне значення мають процеси набухання, гелеутворення та осадження білків?

Завдання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Поясніть, чому желатин при замочуванні у воді спочатку набухає, а потім розчиняється при нагріванні.
2. Визначте, які фактори впливають на швидкість набухання медичного колагену під час виготовлення біоплівки.
3. У зразок білкового розчину додали етанол — утворився осад. Який метод осадження застосовано?

4. Чому при зниженні рН до ізоелектричної точки білок випадає в осад?
5. Поясніть, чому гелі слини або слизу при перемішуванні стають рідшими, а потім знову густіють.
6. У гелі кров'яного згустку з часом виділилася рідина. Як називається це явище і чим воно зумовлене?
7. При виготовленні гелів для лікарських мазей слід уникати різкого нагрівання. Чому?
8. Як впливає концентрація полімеру на міцність і еластичність гелю?
9. Запропонуйте спосіб осадження білків плазми без руйнування їх структури (для виділення зразків).
10. Визначте, яке практичне значення має тиксотропія для стоматологічних матеріалів (наприклад, альгінатів).

Тестові завдання для самоконтролю

1. **Високомолекулярні сполуки — це:**
 - а) сполуки з малою молекулярною масою
 - б) сполуки з молекулярною масою понад 10^4
 - в) лише білки
 - г) лише полісахариди
2. **Набухання полімеру — це:**
 - а) руйнування структури
 - б) проникнення розчинника в полімер із збільшенням об'єму
 - в) висихання
 - г) коагуляція
3. **Який тип розчинів утворюють ВМС у воді?**
 - а) істинні
 - б) колоїдні
 - в) суспензії
 - г) емульсії
4. **Приклад набухаючої речовини:**
 - а) NaCl
 - б) желатин
 - в) бензин
 - г) глюкоза
5. **Стійкість розчинів ВМС зумовлюється:**
 - а) малими розмірами частинок
 - б) гідратаційними оболонками та зарядом макромолекул
 - в) осадженням
 - г) нагріванням
6. **До методів осадження білків належить:**
 - а) розведення водою
 - б) дія спиртів, кислот, солей важких металів
 - в) кип'ятіння
 - г) охолодження

7. **Гель (холодець) — це:**
а) тверда система в газі
б) колоїдна система з рідкої дисперсної фази та твердого каркасу
в) істинний розчин
г) суспензія
8. **Тиксотропія — це:**
а) руйнування гелю під дією механічних сил із відновленням при спокої
б) осадження білка
в) нагрівання полімеру
г) розчинення
9. **Синерезис — це:**
а) набухання
б) виділення рідини з гелю при старінні
в) утворення гелю
г) електроліз
10. **Яке твердження правильне?**
а) Гелі слини демонструють тиксотропію
б) Гелі ніколи не виділяють рідини
в) ВМС не утворюють гелів
г) Осадження білка не залежить від рН

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).

4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Наноматеріали, нанотехнології, нанопростої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
6. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України

Практичне заняття № 23

Тема: «Нанохімія в сучасному світі»

Мета: ознайомитись з основами нанохімії, її принципами, методами та застосуванням у медичній галузі. Розвинути розуміння важливості наноматеріалів у сучасній медичній діагностиці, терапії та біомедичних дослідженнях.

Основні поняття: наночастинки, токсичність, наноматеріал.

Обладнання: _____ Лабораторія кафедри _____

План і організаційна структура заняття:

1. Організаційні заходи (привітання, перевірка присутніх, повідомлення теми, мети заняття, мотивація здобувачів вищої освіти щодо вивчення теми).
2. Контроль опорного рівня знань.

Здобувач повинен вміти та знати:

1. Що таке наночастинки та чим вони відрізняються від звичайних речовин.
2. Основні методи отримання наночастинок (механічні, хімічні, біотехнологічні).
3. Фізичні та хімічні властивості наночастинок, зумовлені їх малими розмірами.

4. Основні напрями використання наночастинок у медицині (діагностика, доставка ліків, наноматеріали, антисептики).
5. Поняття токсичності наночастинок, фактори, що її визначають (розмір, концентрація, хімічний склад, шлях потрапляння).
6. Наводити приклади наноматеріалів, що використовуються у медицині (наприклад, наночастинки срібла, золота, оксиду цинку).
7. Пояснювати, чому наночастинки мають високу реакційну здатність і як це впливає на їхню дію.
8. Визначати переваги та можливі ризики застосування наночастинок у фармацевтиці та стоматології.
9. Формулювати просте пояснення поняття “нанорозмір” (1 нанометр = 10^{-9} м).
10. Дотримуватися основних принципів безпеки при роботі з наноматеріалами (захист шкіри, дихальних шляхів, уникання контакту).

Обговорення теоретичних питань для перевірки базових знань за темою

1. Методи отримання та властивості наночастинок.
2. Хімічні властивості наночастинок.
3. Наночастинки і медицина.
4. Токсичність наночастинок.

Зміст практичного заняття

Методи отримання та властивості наночастинок

Структура та властивості наноматеріалів формуються на стадії їх виготовлення. Через це надзвичайно важливого значення набувають технології як підґрунтя для забезпечення стабільних та оптимальних експлуатаційних характеристик наноматеріалів.

Нанотехнологія – це здатність маніпулювання окремими атомами та молекулами з метою створення наноструктурованих матеріалів та нанометрових об'єктів, що становлять реальний інтерес для технологічних застосувань.

Практичні цілі нанотехнології можна звести до двох типів завдань:

1. Покращення характеристик традиційних матеріалів;

2. Створення принципово нових матеріалів з властивостями і функціями, що не існували раніше, та унікальними характеристиками.

Таким чином, нанотехнологія використовується для отримання наноструктур шляхом атомно-молекулярних процесів та створення на їх основі наноматеріалів, приладів та пристроїв.

Всі методи отримання наноматеріалів базуються на двох різних принципах:

1) дисперсійні методи або «зверху – вниз», тобто отримання наночасток шляхом подрібнення речовини.

Цей принцип заснований на зменшенні розмірів фізичних тіл до отримання об'єктів з нанорозмірними параметрами. Він має місце при руйнуванні вже існуючої структури на дрібніші елементи і реалізується в процесах механічного подрібнення, інтенсивної пластичної деформації, опромінення високими дозами тощо.

Після подрібнення відбувається зрощення та укрупнення наночастинок, для запобігання цього використовують стабілізатори – білки, полімери або ПАР. Наочною аналогією технології «зверху-вниз» є створення скульптури з монолітної кам'яної брили шляхом відсікання «зайвого» матеріалу (рис. 1).



Рис. 1. Технологія «зверху-вниз»

Наноструктури можуть мати підвищену стабільність, якщо вони мають певну кількість атомів, так зване «магічне число». Наприклад, для кластерів лужних металів це числа 8, 20, 40; для благородних металів – 13, 55, 137; для карбонових кластерів – 60, 70, 90;

2) конденсаційні методи («вирощування») або «знизу – догори».

Наночастинки отримують за рахунок процесів укрупнення, об'єднання окремих атомів.

Ця технологія передбачає формування необхідних структур шляхом селективного осадження атомів та молекул на задані ділянки поверхні підкладки. Так само робить художник, наносячи ті чи інші фарби на певні ділянки поверхні полотна. Це, наприклад, методи випаровування-конденсації, хімічного осадження, окислювально-відновлювальні процеси. Створення виробів відбувається шляхом їх складання безпосередньо з окремих атомів або молекул, а також елементарних атомно-молекулярних блоків, структурних фрагментів біологічних клітин тощо. Цей підхід називається атомною інженерією.

Типовим прикладом реалізації таких технологій є поштучне укладання атомів на кристалічній поверхні за допомогою скануючих зондів (рис.2), що дозволяють наносити один на один не лише окремі атоми, а й шари атомів. Зазначимо, що методи, засновані на використанні скануючих зондів, мають низьку продуктивність і високу вартість.

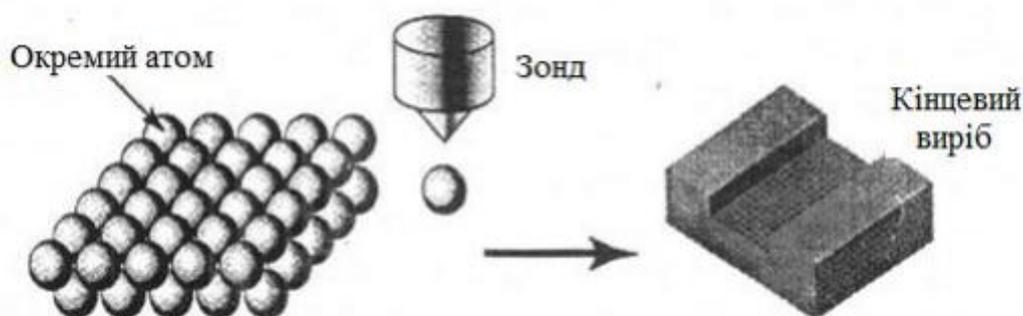


Рис. 2. Технологія «знизу – вгору»

Умови отримання наноматеріалів:

♦ **Нерівномірність** систем. Практично всі наносистеми є термодинамічно нестійкими, їх отримують нерівноважних умовах. Це дозволяє досягти спонтанного зародкоутворення і уникнути зросту та агрегації сформованих частинок;

♦ **Однорідність** наночастинок виникає, якщо у процесі синтезу не відбувається розділення компонентів;

♦ **Монодисперсність.** Властивості наночастинок дуже залежать від їх розмірів, саме тому для отримання необхідних функціональних параметрів слід використовувати частинки з достатньо вузьким розподілом по розмірах.

Хімічні властивості наночастинок

Залежність хімічної активності наночастинок від їх розміру називають *розмірним ефектом*. Він є основною проблемою нанохімії, тому що властивості індивідуальних атомів елементів і сформованих із атомів кластерів і наночастинок відрізняються від властивостей аналогічних мікрочастинок. Межа між розмірами цих утворень змінюється для кожного елемента і її слід вивчати спеціально.

Властивості поверхні впливають на стабілізацію частинок і на їхню реакційну здатність. У наночастинках значна кількість атомів перебуває на поверхні, і частка їх зростає зі зменшенням розміру. Відповідно збільшується внесок поверхневих атомів у енергію системи. Звідси виникає низка термодинамічних наслідків, наприклад залежність температури плавлення від розміру наночастинок, зміна температури поліморфних перетворень, збільшення розчинності, зсув хімічної рівноваги.

Розмірні ефекти – явище, що виявляється в якісній зміні властивостей та реакційній здатності зі зміною числа атомів чи молекул у наночастинці. Наприклад, відомо, що Аргентум не розчиняється в розбавлених кислотах, окрім нітратної, проте наночастинки Аргентуму (містять 5 атомів) розчиняються навіть в оцтовій кислоті з виділенням водню. Розмір частинок є активною термодинамічною змінною, яка разом з іншими термодинамічними параметрами визначає стан системи. Через дуже малі розміри вони мають досить велику поверхню поділу фаз, також нанооб'єкти проявляють високу фізико-хімічну активність, а висока реакційна спроможність призводить до втрати індивідуальності.

Залежність властивостей наночастинок і наноматеріалів від розміру можна проілюструвати дуже простим прикладом. Якщо ми виготовимо з Натрій хлориду (кухонної солі) куб із ребром 1 м, його смак, поза сумнівом, буде солоний. З цього

куба випиляємо менший, із ребром 1 см. Смак при цьому не зміниться. Ще зменшимо довжину ребра до 1 мм (10^{-3} м), до 1 мкм (10^{-6} м) – кубики будуть солоні. Коли ж наш уявний кубик зменшити до довжини ребра 100 нм (10^{-7} м), ми з подивом відчуємо, що смак його став солодким. При довжині ребра 50 нм кубик зробиться кислим, а при 20 нм – зовсім втратить смак. Це, звісно, приблизна аналогія, проте вона допомагає зрозуміти специфіку нанооб'єктів.

Ключові аспекти розмірних ефектів:

1. Збільшення поверхневої площі. У наноматеріалах значна частина атомів або молекул знаходиться на поверхні або поблизу неї. Це збільшує реактивність матеріалу, оскільки поверхневі атоми мають більше незаповнених зв'язків, що робить їх більш хімічно активними.

2. Квантові ефекти. На нанорівні проявляються квантові ефекти, які не спостерігаються в макроскопічних зразках. Наприклад, квантова обмеженість у напівпровідниках призводить до змін у їхніх оптичних і електронних властивостях. Це пояснюється тим, що енергетичні рівні електронів стають дискретними, а не безперервними.

3. Зміна механічних властивостей. Наноматеріали часто мають вищу міцність і твердість порівняно з макроскопічними зразками. Це пов'язано з меншою кількістю дефектів і дислокацій у їхній структурі. Зокрема було встановлено закономірне збільшення міцності на розрив при витонченні волокон скла. Так, для скляних волокон діаметром 2,5 мкм межа міцності на розрив становить 3500 МПа, тоді як для звичайного скла вона дорівнює ~ 100 МПа. Така залежність пояснюється зменшенням ймовірності дефектоутворення (насамперед мікротріщин) при зменшенні лінійних розмірів елементів системи.

Серед механічних властивостей нанокристалічних матеріалів насамперед слід відзначити надзвичайно високу твердість. **Твердість**, переважно, визначається межею плинності (текучості). Розмір зерен суттєво впливає на твердість. Згідно закону Холла-Петча, який виконується і для деяких наноматеріалів зменшення розміру зерен має призводити до зміцнення матеріалу. Дійсно, при кімнатній температурі твердість наноматеріалів у 2-7 разів вища, ніж у крупнокристалічних аналогів.

4. Оптичні властивості. Наночастинки можуть демонструвати унікальні оптичні властивості. Інтенсивність розсіювання світла наночастинками металів набагато вища за інтенсивність випромінювання флуоресціюючих молекул, що дає змогу застосовувати їх у дослідженнях біологічних процесів у тканинах як новий клас міток. Використання наночастинок срібла як міток, попередньо зв'язаних з антитілами, дозволяє ідентифікувати хромосомні аномалії. Наночастинки золота застосовують у фототермальній терапії для діагностики злоякісних новоутворень і знищення ракових клітин. Також вони здатні поглинати широкий спектр електромагнітного випромінювання (радіочастотне, ультрафіолетове, інфрачервоне, мікрохвильове). Наночастинки цинк оксиду можуть розсіювати електромагнітні хвилі. Цю властивість можна використовувати в тканинах для надання одягові невидимості в інфрачервоному діапазоні за рахунок поглинання тепла, яке випромінює людське тіло. Це дозволяє виробляти камуфляж. Такий одяг дозволяє підійти до супротивника без ризику бути поміченим приладами нічного бачення.

5. Електричні та магнітні властивості. Магнітні властивості всіх речовин пов'язані з магнітними моментами електрона та ядра. Магнітні моменти електрона виникають через обертання його як зарядженої частки навколо ядра – *орбітальний момент*, і через обертання навколо власної осі – *спиновий момент*. На енергетичних рівнях, зайнятих парною кількістю електронів, магнітні моменти останніх попарно протилежні, так що повний момент атома дорівнює нулю. Тому більшість атомів у твердих тілах не мають магнітного моменту. Однак, існують атоми перехідних металів (Fe, Ni, Co), у яких внутрішні d-орбіталі заповнені не повністю, і, отже, частинки цих атомів можуть мати магнітний момент. Якщо магнітні моменти великої кількості подібних атомів спрямовані однаково, кристали цих атомів можуть мати феромагнітні властивості.

Магнітні властивості наноматеріалів дуже різноманітні і відрізняються від масивного матеріалу. Відомо, що за магнітними властивостями всі речовини поділяються на діамагнетики (наприклад, Cu, Ag, Au), парамагнетики (Pd, Ti, Zr), феромагнетики (Fe, Ni, Co), антиферомагнетики (CuO, NiO₂) і феримагнетики

(Fe₃O₄). Найбільший інтерес для досліджень представляють магнітоупорядковані нанокристалічні матеріали, такі як феромагнетики, феримагнетики та антиферомагнетики, тому що їх властивості значно змінюються при зменшенні розмірів магнітних частинок.

6. Термодинамічні властивості. Наночастинки можуть мати інші термодинамічні властивості порівняно з більшими частинками. Це включає зміну температури плавлення, фазових переходів та хімічної стабільності.

Розмірні ефекти є однією з ключових причин, чому наноматеріали мають такі унікальні і часто корисні властивості, що робить їх надзвичайно перспективними для застосування в різних галузях науки і техніки, включаючи медицину.

У нанохімії нині триває накопичення експериментального матеріалу та розвивається його теоретична інтерпретація. Дослідження в галузі нанохімії відкривають можливості формування нових парадигм синтезу речовин з незвичайними, раніше невідомими властивостями. Так найбільш значні досягнення нанотехнологій припадають на сферу біомедицини і особливо терапію раку через їх великий потенціал запропонувати інноваційні рішення для подолання обмежень, що впливають із традиційних підходів до хіміотерапії та радіотерапії.

Наночастинки і медицина

Р. Фрейтас, провідний учений у цій галузі сказав, що наномедицина – це «стеження, виправлення, конструювання і контроль над біологічними системами людини на молекулярному рівні з використанням розроблених нанопристроїв і наноструктур».

Напрями використання нанохімії у медицині:

1. Доставка активних лікарських речовин в організм людини.

Наночастинки можна використовувати для доставки терапевтичних молекул: ліпосом – в аденовірус; полімерної наноструктури – у тканини-мішені; наночастинок – у дендримери; карбонових трубок – у судини; фітонаночастинок – у клітини органів-мішеней.

Практичну значущість мають ліпосоми розміром 20-50 нм, які використовують як засіб доставки лікарського препарату до біологічної мішені.

До наноносіїв можна віднести бактерії, віруси, аденовіруси, ліпідні нанотрубки, наночастинки та наноемульсії ліпідного походження, деякі циклічні пептиди, хітозани, наночастинки з нуклеїнових кислот.

Полімерні наночастинки можна одержувати з природних чи синтетичних матеріалів, наприклад з полісахаридів, полімолочної та полігліколевої кислот, полілактидів, поліакрилатів, акрилових полімерів, поліетиленгліколю та інших. Полімерні матеріали мають цінні властивості для транспорту лікувальних препаратів – біосумісність і функціональну сумісність, здатність до біодеградації. Науковці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України синтезували молекулярно-імпринтовані полімери на основі β -циклодекстрину та його похідних і різних темплатів, зокрема медичного призначення: флуоцинолону ацетоніду, фуросеміду, диклофенаку натрію, ібупрофену, кверцетину, альбуміну.

Учені конструюють ліпосомний протираковий препарат, в якому термочутливі ліпосоми загорнуто в полімер і забезпечено антитілами, що визначають «адресу доставки». Є ще інші ефективніші носії – це наночастинки з фітосировини, так звані нанофітоліки, для лікування ВІЛ, малярії, туберкульозу, гіпертонії, бронхіальної астми, депресії, алергії.

Втім, не треба забувати, що системи доставки активних речовин пов'язані з ризиком побічної дії.

2. Формування твердих тіл і поверхонь зі зміненою молекулярною структурою: це неорганічні й органічні сполуки, нанотрубки, біологічно сумісні полімери та інші матеріали, які імітують тканини живих організмів; такі матеріали можуть слугувати транспортними засобами для доставки ліків або імплантатами чи трансплантатами.

3. Діагностика захворювань.

У діагностуванні та застосуванні *протиухлинної терапії* біосинтезовані наночастинки металів і оксидів металів досліджують досить широко. Біосинтезовані наночастинки, зокрема Ag, Au, Zn, ZnO, CuO, MgO, Ni, NiO та Co-легований SnO,

продемонстрували своє потенційне застосування як протипухлинні агенти. Повідомляється про підвищену протипухлинну активність синтезованих рослинами наночастинок ZnO проти клітинної лінії раку молочної залози. Наночастинки Au мають протипухлинну здатність проти клітин раку шийки матки людини. Наночастинки MgO, які були синтезовані за допомогою водного екстракту *Sargassum wightii*, характеризувалися протипухлинною активністю проти клітин раку легень. Біосинтезовані наночастинки MgO виявляли підвищену протипухлинну активність, спричиняючи цитотоксичність до клітин раку легень. За таких умов клітини раку легень гинуть через апоптоз, спричинений і генерацією активних форм кисню. АФК мають важливе значення у низці клітинних змін – запаленні, мутаціях, старінні, пошкодженні ДНК та апоптозі. У результаті апоптозу в ракових клітинах легень спостерігають морфологічні зміни, конденсацію в ДНК, втрату цілісності мембран та зморщення клітин. Дослідження доводять, що наночастинки виявляють дозозалежну цитотоксичну активність щодо ракових клітин.

4. Створення точних медичних маніпуляторів і діагностичних пристроїв.

Медичні маніпулятори

1. Нанороботи для хірургії: Нанороботи або наноманіпулятори можуть бути створені для виконання високоточних хірургічних процедур на молекулярному рівні. Вони можуть бути використані для видалення ракових клітин, очищення артерій або відновлення пошкоджених тканин.

Приклад: Використання магнітно керованих наночастинок для таргетного лікування атеросклерозу шляхом доставки ліків безпосередньо до уражених ділянок судин.

2. Наноголки, які можуть проникати в клітинні мембрани без їх пошкодження, що дозволяє точно вводити ліки або генетичний матеріал у клітини.

Приклад: Наноголки, виготовлені з кремнію або вуглецевих нанотрубок, використовуються для доставлення генетичного матеріалу в окремі клітини для генетичної терапії.

3. **Нанохірургічні інструменти.** Нанорозмірні інструменти, такі як нанопінцети, можуть маніпулювати окремими молекулами або структурами в клітинах.

Приклад: Нанопінцети, виготовлені з карбонових нанотрубок, використовуються для захоплення і переміщення окремих молекул ДНК.

Діагностичні пристрої

1. **Наночастинки для візуалізації.** Наночастинки можуть бути використані як контрастні агенти в методах медичної візуалізації, таких як МРТ, КТ, і флуоресцентна мікроскопія.

Приклад: Золоті наночастинки використовуються в оптичній когерентній томографії (ОКТ) для підвищення контрасту зображень тканин ока.

2. **Наносенсори** можуть виявляти біомолекули або хімічні речовини на дуже низьких концентраціях, що дозволяє діагностувати захворювання на ранніх стадіях.

Приклад: Глюкозні наносенсори, що використовують нанотрубки або наночастинки, для моніторингу рівня глюкози в крові у пацієнтів з діабетом.

3. **Лаб-на-чипі (Lab-on-a-chip).** Мікрофлюїдні пристрої з наноконпонентами, які дозволяють проводити аналізи біоматеріалів (крові, сечі) швидко і з високою точністю.

Приклад: Лаб-на-чипі для діагностики інфекційних захворювань, таких як ВІЛ або гепатит, який використовує нанопористі матеріали для фільтрації і аналізу зразків.

4. **Біосенсори на основі наноматеріалів.** Наноматеріали, такі як графен або карбонові нанотрубки, можуть використовуватися в біосенсорах для виявлення специфічних біомаркерів захворювань.

Приклад: Біосенсори на основі графену для швидкого виявлення біомаркерів раку в крові або сечі.

Ці приклади демонструють, як нанохімія дозволяє створювати інноваційні медичні маніпулятори та діагностичні пристрої, які підвищують точність, ефективність і безпеку медичних втручань та діагностичних процедур.

Наночастинки мають низку застосувань у медицині. Наночастинки металів, їх оксидів та металоїдів використовують як протигрибкові, антибактеріальні, протипухлинні, противірусні препарати, а також мають терапевтичне та діагностичне застосування.

Антибактеріальний потенціал наночастинок постійно досліджують, оскільки патогенні мікроорганізми проявляють резистентність до комерційно доступних антибіотиків. У зв'язку з цим існує величезний попит на розроблення нових анти-бактеріальних препаратів з кращою ефективністю. Завдяки нанорозміру наночастинки можуть легко проникати в клітини патогенних штамів бактерій, а наявність біологічно активних сполук на поверхні наночастинок посилює їх антибактеріальну дію (рис.3)

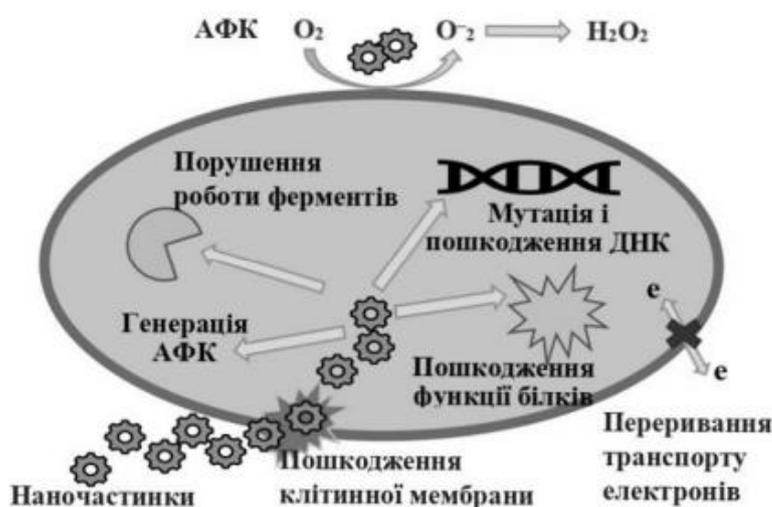


Рис.3. Схематична ілюстрація дії наночастинок на бактерії

Біосинтезовані наночастинки металів і оксидів металів, зокрема наночастинки Ag, Au, ZnO, Cu та NiO, демонструють значну інгібуючу дію проти штамів бактерій. Синтезовані грибами наночастинки Ag (5–40 нм) і наночастинки ZnO і CuO, синтезовані рослинами, показали підвищену бактерицидну дію як щодо грампозитивних, так і грамнегативних штамів бактерій.

Існують повідомлення щодо *противірусної ефективності* наночастинок, яка залежить від їх розміру, форми та застосованих іонів металів. Відмічено, що захищені покриттям металеві зерна проявляють кращу взаємодію з вірусами та

клітинами-господарями, ніж часточки без відповідного покриття. Ідентифіковані механізми дії можуть відбуватися як всередині, так і за межами клітин-господарів. Вони містять наночастинки, що взаємодіють з білками gp120, конкурують із вірусом за сайти зв'язування з клітинами-господарями, та обмежують приєднання та проникнення вірусу. Інші потенційні механізми дії передбачають інактивацію вірусних частинок до проникнення в клітину, взаємодію з вірусним геномом або зв'язування з вірусними частинками. Металеві наночастинки, зокрема срібло та золото, виявили протівірусну активність проти різних вірусів.

Досліджено ларвіцидну активність наночастинок міді, селену, золота, срібла та доведено їх потенціал для інактивації переносників – комарів (рід *Aedes*) денге.

Також виявилось, що різні металеві наночасточки, зокрема залізо, срібло, галій і золото, активні проти ВІЛ, що сприяє зниженню росту і реплікації вірусу.

Біологічно синтезовані наночастинки нині широко досліджують завдяки їх *антимікотичному потенціалу* щодо різних патогенних видів грибів. Встановлено антимікотичну активність наночасток Ag, Au, Ni, NiO, Pt і Pd. Протигрибковий механізм дії наночастинок не повністю з'ясовано. Вчені припускають, що наночастинки проявляють свою протигрибкову дію, прикріплюючись до поверхні клітин. Звідки вони проникають у клітину і взаємодіють із сполуками, що містять фосфор (зокрема ДНК), водночас гальмують дихальний процес грибів, і в результаті, призводять грибові клітини до загибелі. Припускають, що наночастинки металів також можуть взаємодіяти з тіоловими (–SH) групами ферментів і робити їх неактивними. Усі ці чинники сприяють інгібіторній дії наночастинок проти мікологічних видів.

Наноматеріали на основі гідроксиапатиту в стоматології

Поширеність карієсу серед дитячого та дорослого населення, згідно з епідеміологічним дослідженням, сягає 98-100%. Ця патологія супроводжується порушенням цілісності тканин зубів, завдає шкоди естетичному та

функціональному стану ротової порожнини. Початкові етапи каріозного процесу пов'язані з процесом демінералізації, результатом впливу на поверхню зуба кислот, які продукуються мікроорганізмами зубної бляшки.

Карієс у стадії плями, або «білий карієс» – перша стадія каріозного процесу, коли ще можливо зупинити прогресуючу демінералізацію твердих тканин зубів і відновити оптимальний мінеральний склад.

Відомо, що емаль – найбільш мінералізована тканина організму. Вона складається на 95% з мінеральних речовин (переважно гідроксиapatиту, карбонатапатиту, фторапатиту), на 1-2% з органічних речовин, 3,8% припадає на воду, пов'язану з органічними компонентами, і вільну. Для відновлення поверхні емалі потрібно проведення лікувально-профілактичних заходів щодо посилення процесу ремінералізації (відновлення втрачених мінералів у зубах) з використанням фторидів. Фториди використовують у програмах фторування питної води, солі, молока, а також у складі таблеток і крапель (рис.4).

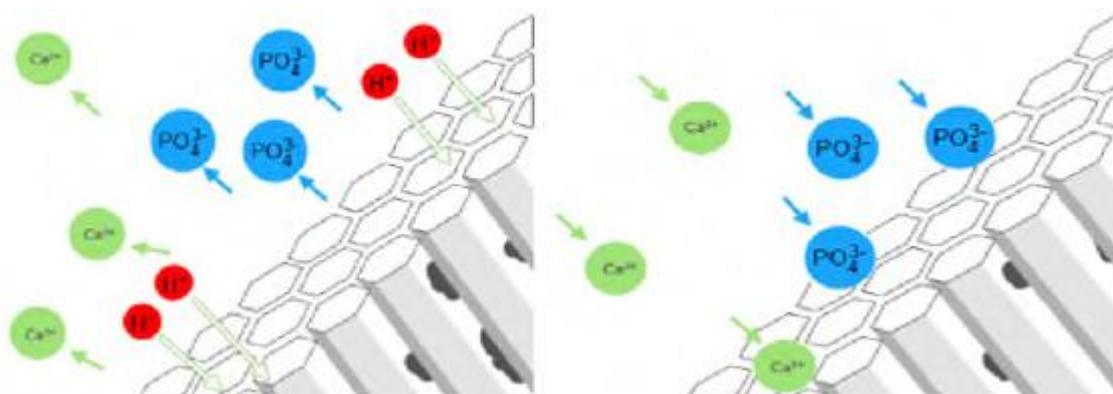


Рис. 4. Демінералізація та ремінералізація на поверхні емалі

Сьогодні для профілактики та запобігання виникнення карієсу вітчизняні і зарубіжні виробники пропонують фторвмісні зубні пасти, які містять фтор у вигляді NaF, SnF₂, AlF₃, а деякі виробники ще додатково вводять кальцій-фосфатний компонент у вигляді синтетичного гідроксиapatиту. Проте введення в рецептуру зубних паст флуорвмісного нанорозмірного гідроксиapatиту (нано-ГА) відновлює структуру зуба на нанорівні.

Процес синтезу можна описати рівнянням:



де x – ступінь заміщення флуорид-іонів у кристалічній структурі ГА, дорівнює 0,5-2,0.

Нано-ГА є одним з найбільш досліджуваних біоматеріалів у медицині та стоматології завдяки своїй біосумісності та ролі основного компонента твердих тканин організму, а саме кісток і зубів. Він є джерелом кальцію та фосфатів, тому корисний для ремінералізації демінералізованих ділянок емалі при початкових каріозних ураженнях. У порівнянні зі звичайним гідроксиапатитом (ГА), *нано-ГА* має деякі виняткові властивості: висока розчинність, підвищена поверхнева енергія та краща біосумісність. Він також має більшу реакційну поверхню завдяки своєму невеликому розміру та відмінну біологічну активність у порівнянні з кристалами більшого розміру.

На ранніх стадіях каріозного ураження тверді тканини зуба втрачають мінеральні іони під дією кислот, які утворюються під дією бактерій, залишаючи колагеновий матрикс неушкодженим. Нано-ГА ремінералізує органічний каркас в зоні каріозного ураження, безпосередньо замінюючи втрачені мінеральні іони. Коли синтетичні нано-ГА наноситься на поверхню зуба, наночастинки проникають у пори зуба, утворюючи захисне покриття на поверхні зуба. Вважається, що він є ідеальним матеріалом для регенерації кісткової тканини, оскільки має з ним однакову хімічну і кристалічну будову.

Незважаючи на те, що нанотехнології мають широке застосування, все ще існує нестача інформації щодо їх цитотоксичності та безпеки. Деякі дослідження повідомляють, що нано-гідроксиапатит може проникати через епітелій ротової порожнини, викликаючи цитотоксичність.

Нано-ГА – це новаторський матеріал, який має численні застосування в стоматології. Він використовується в імплантології, лікуванні гіперчутливості дентину, відбілюванні, а також для профілактики і лікування карієсу (рис.10).

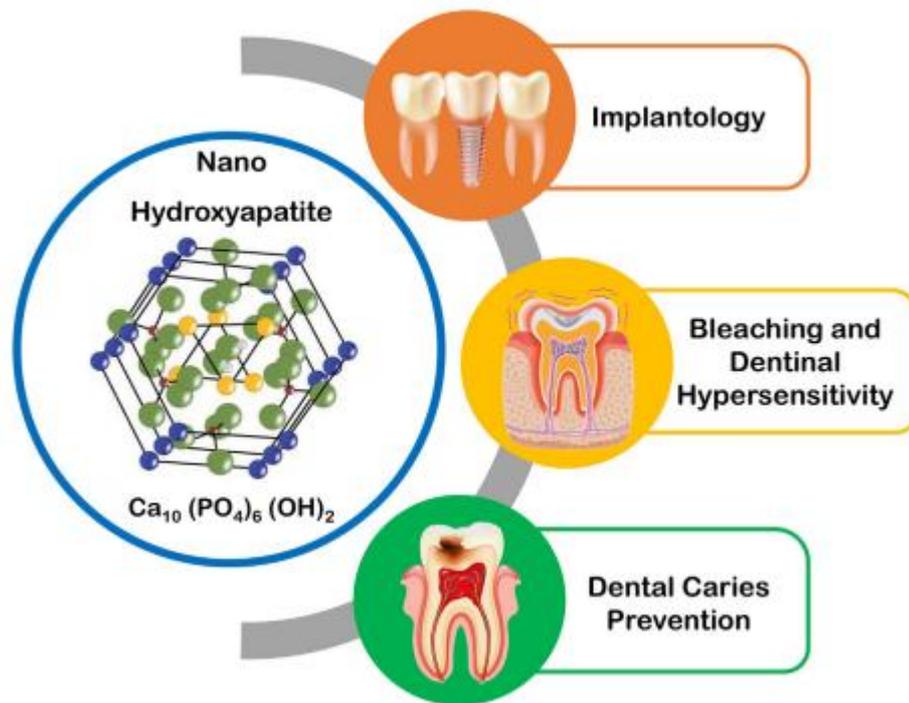


Рис.10. Застосування нано-ГА в стоматології

Застосування нано-ГА для лікування карієсу

Нано-гідроксиапатит використовується в зубних пастах з 1980 року в Японії, в 1993 році він був схвалений японським урядом як засіб проти карієсу. Нано-ГА запобігає карієсу зубів головним чином завдяки сильному зв'язуванню з білками та фрагментами зубного нальоту і бактерій, завдяки чому відбувається збільшення площі поверхні для білків, які зв'язуються з ним. Він діє як наповнювач і відновлює поверхню емалі.

На думку деяких дослідників, механізм дії нано-ГА полягає в тому, що він сприяє ремінералізації шляхом відкладення наночастинок апатиту в дефектах емалі. Інший механізм дії полягає в тому, що Нано-ГА діє як резервуар фосфату кальцію, підтримуючи стан насичення емалі мінералами та, відповідно, пригнічуючи демінералізацію. Було виявлено, що нано-ГА індукує постійну ремінералізацію карієсу емалі шляхом утворення гомогенного апатитного шару на демінералізованій поверхні емалі шляхом хімічного зв'язування з природними кристалами апатиту. Твердість відновленої емалі не відрізняється від природної. Ураження емалі має пористу поверхню, що сприяє більшому проникненню нано-

ГА. Ці частинки діють як магніти, притягуючи іони кальцію та фосфату, що сприяє зростанню та зміцненню структури зубів (рис.5).

Дослідження показали, що 10% суспензія нано-ГА є оптимальною концентрацією для ремінералізації початкових каріозних уражень. Спостерігалось значне збільшення ефекту ремінералізації при 5% та 10% концентраціях. Для концентрацій вище 10% не спостерігалось значного збільшення ремінералізації. Це може бути пов'язано з тим, що високі концентрації нано-ГА, блокують пори на поверхні емалі і обмежують подальшу дифузію в каріозні ураження протягом періоду ремінералізації.

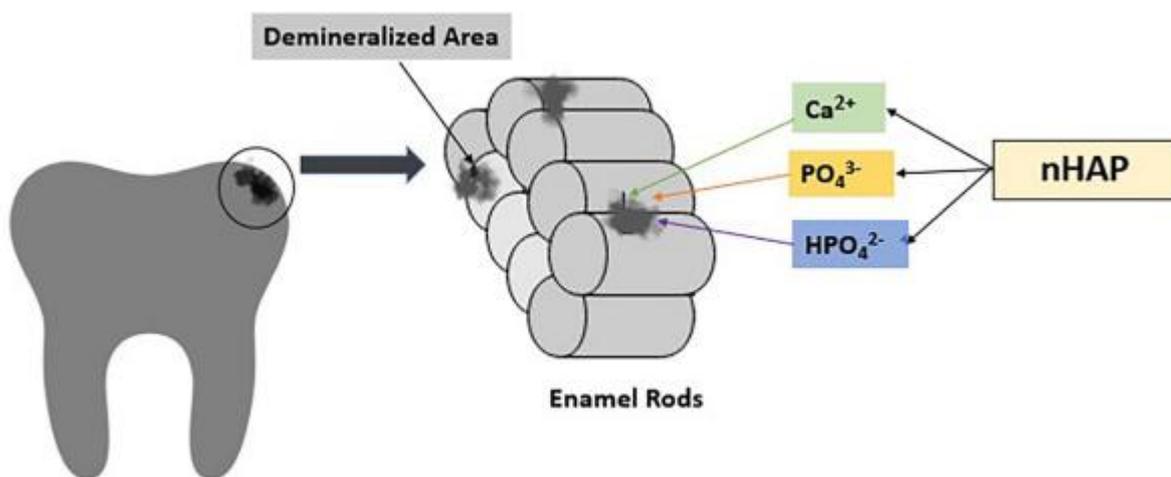


Рис. 5. Механізм дії нано-ГА на початковий карієс.

Зазначимо, що ефект мінералізації був максимальним при рН 4,0, тоді як при рН 7,0 мінералізація була найменшою.

Найпоширенішим ускладненням процедури відбілювання зубів є гіперчутливість дентину (близько 70% пацієнтів). Вона зумовлена реакцією окислення, під час якої вивільняється кисень, розщеплює пігменти та видаляє органічні речовини, які забарвлюють зуби. Внаслідок цього емаль стає чутливою до температурних змін. Побічний ефект зазвичай триває всього кілька днів, але це доставляє багато незручностей. Щоб мінімізувати дискомфорт, пацієнтам пропонують до і після процедури пацієнту використовувати спеціальні засоби, які знижують чутливість зубів. Це можуть бути гелі, муси, лаки, адгезивні плівки.

Найбільш доступним засобом «першої допомоги» в разі раптового виникнення гіперестезії є спеціалізовані зубні пасти.

Дослідники із США вивчали застосування нано-ГА для зменшення побічних ефектів. Було оцінено три характеристики чутливості зубів: відсоток учасників, кількість днів та рівень інтенсивності. Оцінювалася зміна кольору. Про чутливість зубів повідомили лише 29% групі з наногідроксиапатитом, тоді як у групі без наногідроксиапатиту чутливість зберігалась у 51 %. Отже, пасти, яка містить нано-ГА, здатні ефективно зменшити тривалість чутливості зубів у людей, які користуються відбілювачами.

Хоча додавання нано-ГА до засобів для догляду за порожниною рота було широко досліджено, необхідні додаткові клінічні дослідження, які допоможуть оцінити можливу токсичність для пацієнтів та лікарів.

Нанотоксикологія – це аспект нанонауки, який займається вивченням несприятливого впливу сконструйованих наноматеріалів або наночастинок на живі організми. Дедалі більше застосування сконструйованих наночастинок у біомедичній галузі спричинило серйозні занепокоєння щодо їх безпеки для людей.

Наночастинки широко використовують як нанолікарські засоби та наноносії лікарських засобів завдяки невеликому розміру та винятковим властивостям. Однак їх розмір, морфологія, поверхневі функціональні групи та дозозалежні властивості також можуть бути відповідальними за їх токсичність щодо нормальних, здорових клітин, тканин і органів.

Зі зменшенням розміру наночастинок відношення площі поверхні до об'єму експоненційно збільшується, що підвищує біологічну та хімічну реакційну здатність. Наприклад, коли розмір зменшувався з 30 до 3 нм, кількість експресованих поверхневих молекул збільшувалася з 10 до 50%. Цитотоксичність наноматеріалів є результатом взаємодії між поверхнею наноматеріалу та клітинними компонентами. Отже, навіть коли наночастинки мають однаковий хімічний склад, вони можуть мати різний рівень

цитотоксичності залежно від площі поверхні та розміру частинок, тобто вони мають вищу токсичність порівняно з більшими частинками з подібним складом.

Форма є важливим чинником наночастинок, яка визначає їх біологічну реакційну здатність і токсичність. Типовими формами наночастинок є сфера, циліндр, куб, лист або стрижень. Форма наночастинки важлива для визначення її поглинання клітинами. Виявлено, що нанопластили срібла є шкідливішими, ніж наносфери срібла в ембріонах риби даніо. Сферичні наночастинки захоплюються в клітинах у більшій кількості порівняно з іншими формами. Голкоподібні наночастинки демонструють більшу токсичність, ніж наночастинки сферичної форми, через їх покращені множинні ендоцитарні механізми, швидкість інтерналізації та ефективнішу адгезію до поверхні клітини-мішені.

Здатність наночастинок до розчинення є важливою властивістю, яка визначає безпеку, поглинання та пов'язаний з ними токсичний механізм. Загальний механізм, який спричиняє токсичність наночастинок пов'язаний зі здатністю індукувати активні форми кисню (АФО), викликаючи окислювальний стрес. Деякі ідентифіковані токсичні механізми пов'язані з генотоксичними та нейротоксичними ефектами. Ці токсичні ефекти залежить від типу наночастинок, розміру, площі поверхні, форми, співвідношення сторін, покриття поверхні, кристалічності, розчинення та агрегації. Менші наночастинки, зазвичай, мають більшу гостру токсичність на тваринних моделях.

Виявлено, що форма або кристалічність наночастинок можуть впливати на їх токсичність. Важливо враховувати токсичну дію наночастинок під час їх синтезу. Їх розмір, форму та інші основні характеристики слід варіювати, щоб визначити ті, які працюють найкраще, не призводячи до негативних наслідків. Розгляд токсичної дії створює умови для синтезу більш безпечних для організму людини наночастинок.

Матеріали контролю для заключного етапу заняття.

Запитання для перевірки кінцевого рівня знань:

1. Що таке наночастинки? Які розміри частинок вважаються нанорозмірами?

2. Які основні методи отримання наночастинок ви знаєте?
3. У чому полягає різниця між «зверху-вниз» та «знизу-вгору» методами синтезу наночастинок?
4. Чому наночастинок мають вищу хімічну активність, ніж звичайні речовини?
5. Як змінюються оптичні, електричні та механічні властивості речовини у нанорозмірному стані?
6. Наведіть приклади наночастинок, які використовуються у медицині.
7. Яке значення мають наночастинок срібла та золота в медицині?
8. Як наночастинок використовують у фармацевтиці (доставка ліків, нанокапсули)?
9. Які фактори визначають токсичність наночастинок для організму?
10. Як можна зменшити шкідливий вплив наночастинок на людину та довкілля?

Практичні (ситуаційні) завдання

1. Поясніть, чому наночастинок мають більшу поверхневу енергію порівняно зі звичайними частинками.
2. Студент отримав зразок наночастинок срібла. Які засоби безпеки він повинен застосувати при роботі?
3. Наведіть приклади наночастинок, які входять до складу зубних паст або антисептичних засобів.
4. Поясніть, чому наночастинок можуть проникати через клітинні мембрани.
5. Укажіть, як наночастинок можуть бути використані для точного транспорту ліків у пухлину.
6. Порівняйте — чому наночастинок золота виявляють інші кольори, ніж масивне золото.
7. Наведіть приклади можливих шляхів потрапляння наночастинок в організм людини.
8. Поясніть, чому надмірна кількість наночастинок може бути небезпечною для клітин.
9. Як наночастинок можуть впливати на ДНК або ферментні системи клітини?
10. Розробіть коротку рекомендацію для медичного персоналу щодо безпечної роботи з наноматеріалами.

Тестові запитання

1. **До наночастинок належать частинки розміром:**
 - а) $10^{-6} - 10^{-5}$ м

- б) $10^{-9} - 10^{-7}$ м
 - в) $10^{-3} - 10^{-2}$ м
 - г) більше 1 мм
2. **Який метод отримання наночастинок базується на подрібненні речовини?**
- а) хімічний
 - б) механічний
 - в) біологічний
 - г) гідротермічний
3. **Метод “знизу-вгору” означає:**
- а) руйнування великих частинок
 - б) синтез наночастинок з атомів або молекул
 - в) нагрівання металів
 - г) фільтрацію
4. **Наночастинки мають підвищену реакційну здатність через:**
- а) низьку щільність
 - б) велику питому поверхню
 - в) високу температуру плавлення
 - г) наявність домішок
5. **Наночастинки срібла в медицині застосовують як:**
- а) барвники
 - б) антисептики
 - в) гормони
 - г) вітаміни
6. **Наночастинки золота використовують у:**
- а) дезінфекції
 - б) діагностиці пухлин
 - в) дихальних апаратах
 - г) пластичних масах
7. **Основна небезпека наночастинок для клітин полягає у:**
- а) руйнуванні клітинних мембран
 - б) зниженні температури
 - в) інактивації ДНК лише у ядрах
 - г) підвищенні рН цитоплазми
8. **Який шлях потрапляння наночастинок в організм є найпоширенішим?**
- а) через рот
 - б) через шкіру
 - в) через вуха
 - г) через м'язи

9. Токсичність наночастинок залежить від:

- а) кольору
- б) розміру і концентрації
- в) тиску
- г) швидкості охолодження

10. До безпечного використання наночастинок належить:

- а) робота без рукавичок
- б) вентиляція приміщення
- в) нагрівання зразків
- г) змішування руками

Список рекомендованої літератури (основна, додаткова, електронні інформаційні ресурси):

Основна:

1. Медична хімія: підручник для ВНЗ / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук – 4-е вид.- К. ВСВ «Медицина», 2019. – 336с.
2. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. — 3-є вид., випр. — К. : ВСВ «Медицина», 2018. — 496 с.
3. Основи біогеохімії: навчальний посібник / В.М. Шмандій, Л.А. Безденеєних – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2024.- 176 с.
4. Медична хімія : підручник / Гомонай В.І., Мільович С.С. – Вінниця : Нова Книга, 2016. – 672 с.

Додаткова література:

1. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл. / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська. – Вид.4 – Вінниця : Нова Книга, 2013. – 776 с.
2. Медична хімія / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська, С.М. Гождзінський, Т.О. Овсянікова, В.А. Самарський. – К. «Інтермед», 2006, – 460с.
3. Харченко С. В. Медична хімія. – Полтава: Полтавський літератор, 2014. – 212 с. (С. 190 – 198).
4. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
5. Наноматеріали, нанотехнології, нанопростої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
6. Основи токсикологічної хімії : навчальний посібник / В.М. Шевряков – Стереотип. вид. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2021.- 256 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. www.who.int - Всесвітня організація охорони здоров'я
2. www.dec.gov.ua/mtd/home/ - Державний експертний центр МОЗ України
3. <http://libblog.odmu.edu.ua/> - бібліотека ОНМедУ
4. <https://moodle.odmu.edu.ua/login/index.php> - система електронного тестування та електронного журналу ОНМедУ
5. <http://moz.gov.ua> – Міністерство охорони здоров'я України