

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

**КАФЕДРА БІОХІМІЇ ТВАРИН,
ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ
ПРОДУКЦІЇ ІМ. АКАД. М.Ф. ГУЛОГО**

**ЛЕКЦІЙНИЙ КУРС З ДИСЦИПЛІНИ: “БІОХІМІЯ ТВАРИН З
ОСНОВАМИ ФІЗИЧНОЇ І КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ”
(ПРЕЗЕНТАЦІЇ)**

**для студентів факультету технології виробництва і переробки
продукції тваринництва**

I частина

Київ 2014

УДК 577.1:636:(591.1+544.77)

У виданні у вигляді презентацій представлено першу частину лекційного курсу з дисципліни «Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії» для студентів напряму підготовки «Технології виробництва і переробки продукції тваринництва»

Рекомендовано Вченою радою УННІ якості біоресурсів та безпеки життя НУБіП України протокол №2 від 3 грудня 2014 р.

Укладачі: Кліх Л.В., Тупицька О.М.

Навчальне видання. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Біохімія тварин з основами фізичної та колоїдної хімії” для студентів факультету технології виробництва і переробки продукції тваринництва

Відповідальний за випуск: Л.В. Кліх

Зам. № 343

Формат 60x90 1/16. Папір офсетний. Друк – різнографія.

Наклад 100 прим. Ум. друк. арк 0,9

Друк «ЦП “КОМПРИНТ” »

Свідоцтво ДК №4131 від 04.08.2011 р.

м. Київ, вул. Предславинська, 28

тел. 528-05-42

ЗМІСТ

1. Вступ до дисципліни біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії	5
2. Іонний добуток води. Кислотно-лужний гомеостаз організму	13
3. Буферні системи крові, розчини	26
4. Закони Рауля. Дисперсні системи	37
5. Колоїдні розчини	44
6-7. Сорбція	59
8-9. Фізико-хімічні методи досліджень в біохімії	69

ВСТУП

Головними і невід'ємними частинами вивчення «Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії» є навчальні лекції і лабораторні заняття. **Навчальні лекції** дисципліни «Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії» – це логічно вивершений, науково обґрунтований і систематизований виклад наукових питань, що висвітлюють структуру, фізико-хімічні та біологічні властивості природних сполук, їх обмін, регуляцію та корекцію метаболічних процесів за допомогою як кормових, так і лікарських засобів з метою зміцнення здоров'я та підвищення рівня продуктивності тварин. Лекції курсу «Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії» є ілюстрованими і представлені у вигляді презентацій.

Лекція *формує* в студентів базис знань з біохімії тварин та основ фізичної і колоїдної хімії, а також *визначає* напрямок, основний зміст і характер **лабораторних занять** та самостійної роботи студентів з дисципліни «Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії».

Лекція №1

ВСТУП ДО ДИСЦИПЛІНИ БІОХІМІЯ ТВАРИН З ОСНОВАМИ ФІЗИЧНОЇ І КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

План

1. Історія розвитку біохімії як науки
2. Місце біохімії як навчальної дисципліни в системі біологічної освіти, її значення для ветеринарної медицини.
3. Сучасні проблеми і перспективи розвитку біохімії.
4. Внесок кафедри біохімії тварин, якості і безпеки сільськогосподарської продукції ім. М.Ф.Гулого у розвиток біохімії
5. Поняття про фізичну і колоїдну хімію

Рекомендована література

- Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія. – Львів. – Ліга-Прес. – 2002. – 453 с.
- Кононський О. І. Біохімія тварин - Київ. – Вища школа. – 2004 р. – 564 с.
- Робочі зошити з дисципліни “Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії” для студентів факультету ветеринарної медицини

Дисципліна “Біохімія тварин з основами фізичної і колоїдної хімії” вивчатиметься:

2 семестр – 36 годин (18 лекцій), форма семестрового контролю контролю залік;

3 семестр – форма семестрового контролю екзамен.

Таблиця 1. Кредитно-модульна система навчання

Оцінка національна	Оцінка ECTS	Визначення оцінки ECTS	Рейтинг студента, бали
Відмінно	A	ВІДМІННО – відмінне виконання лише з незначною кількістю помилок	90 – 100
Добре	B	ДУЖЕ ДОБРЕ – вище середнього рівня з кількома помилками	82 – 89
	C	ДОБРЕ – в загальному правильна робота з певною кількістю грубих помилок	75 – 81
Задовільно	D	ЗАДОВІЛЬНО – непогано, але зі значною кількістю недоліків	66 – 74
	E	ДОСТАТНЬО – виконання задовольняє мінімальні критерії	60 – 65
Незадовільно	FX	НЕЗАДОВІЛЬНО – потрібно працювати перед тим, як отримати залік (позитивну оцінку)	35 – 59
	F	НЕЗАДОВІЛЬНО – необхідна серйозна подальша робота	01 – 34

Біологічна хімія – це наука про хімічний склад живих організмів і хімічні процеси, які забезпечують їх існування.

βίος – життя, χημεία – наука про склад, внутрішню будову, властивості і взаємні перетворення речовин

Залежно від об'єкта вивчення розрізняють:

- біохімію людини;
- біохімію тварин;
- біохімію рослин;
- біохімію мікроорганізмів;
- біохімію вірусів.

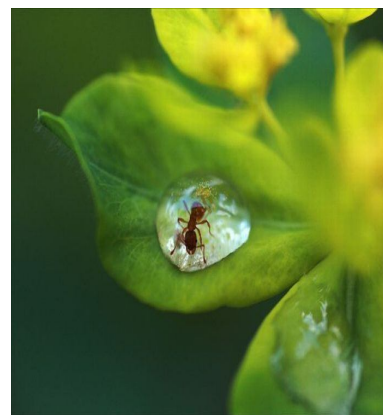
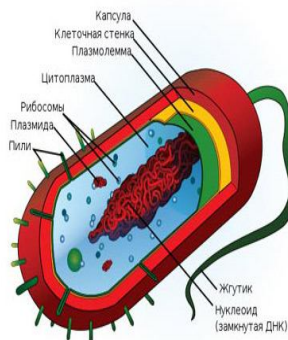


Рис. 1. Об'єкти вивчення біохімії.

За напрямом вивчення біохімію поділяють на:

- статичну (вивчає хімічну природу і властивості речовин, які входять до складу досліджуваного об'єкта);
- динамічну (вивчає перетворення речовин від моменту надходження в організм і до виділення кінцевих продуктів обміну);
- функціональну (вивчає хімічні основи фізіологічної діяльності організму в цілому, органа, тканини, клітин та інтрацелюлярних структур).

Самостійною галуззю стала клінічна біохімія, з допомогою методів якої уточнюють і встановлюють діагноз, призначають і контролюють лікування, намічають і здійснюють заходи з профілактики різних захворювань людини і тварин.

Інтенсивно розвивається технічна біохімія, еволюційна біохімія, радіаційна біохімія, космічна біохімія та ін.

Розвиток біохімії нерозривно пов'язаний з іншими сумісними науками – загальною біологією, гістологією, цитологією, генетикою, фізикою, біофізикою, аналітичною, неорганічною, органічною, фізичною, колоїдною та біофізичною хімією, молекулярною біологією і фізіологією.

Знання, одержані при вивченні біохімії є теоретичною базою для вивчення прикладних наук: патологічної фізіології, фармакології та інших клінічних дисциплін.

Дисципліна «Біохімія тварин з основами фізичної та колоїдної хімії» в системі підготовки фахівців за спеціальністю «Ветеринарна медицина» є фундаментальною дисципліною, яка тісно взаємозв'язана з дисциплінами:

- «Біоорганічна хімія»;
- «Неорганічна хімія»;
- «Клінічна біохімія»;
- «Біотехнологія»;
- «Біофізика»;
- «Фізична і колоїдна хімія».

Ветеринарний лікар повинен володіти основами біохімічних знань для вироблення принципів раціонального способу життя - харчування, поведження серед величезної кількості чужорідних хімічних речовин, що оточують - препаратів побутової хімії, косметичних засобів, консервантів, ліків, забруднювачів середовища.

Перші підручники з біохімії виходять у світ у 1842-1846 рр.

Важливий внесок у розвиток біохімії як науки зробили:

- І.М. Сеченов (1829-1905) дихання тварин;
- І.М. Павлов (1849-1936) ферментативні процеси;
- М.В.Ненцький (1847-1901) створення біохімічної лабораторії;
- В.І. Палладін дихання рослин;
- Ф. Мішер – 1868 р. нуклеїнові кислоти, механізм дії ферментів;
- Л. Пастер – клітинне дихання і бродіння;
- Р. Келлікер -1858 р. відкриття мітохондрії;
- У. Бейлісс – гормони;
- К. Функ – вітаміни;
- Е. Чаргафф – 1952 аналіз нуклеїнових кислот;
- Дж. Уотсон і Ф. Крік – 1953 структура ДНК.

В Україні існує 3 всесвітньо відомі центри біохімічних досліджень:

- Київський – Інститут біохімії АН України
- Львівський – Інститут фізіології і біохімії тварин
- Харківський

В Україні засновниками біохімії є:

- О.Я Данилевський – білки, ферменти (харківська школа);
- О.В. Палладін – 1924 р. перший підручник з біохімії. Його учні – М.Д.Курський, Д.Л. Фердман, М.Ф. Гулий, Д.О. Мельничук, В.П. Комісаренко - нейрохімія, біохімія м'язової тканини, білків, вітамінів, підвищення продуктивності і якості продукції сільськогосподарських тварин (київська школа);
- Я.О.Парнас – анаеробне розщеплення вуглеводів, С.З. Гжицький, Г.І. Калачнюк – підвищення продуктивності і якості продукції сільськогосподарських тварин (львівська школа)

Обмін речовин – основна риса, яка відрізняє живу матерію від неживої. Він складається з двох взаємопов'язаних процесів – анаболізму і катаболізму

Анаболізм – комплекс біохімічних перетворень речовин, які надходять в організм у сполуки, необхідні для його існування

Катаболізм – сукупність хімічних реакцій розпаду складних органічних речовин в організмі

Біохімічні методи використовуються для визначення процесів анаболізму і катаболізму в живих організмах для того, щоб пізнати їх і ціленаправлено впливати на ці процеси

Після вивчення дисципліни студент повинен знати:

- розчини та їх властивості, буферні розчини, поняття – осмос, дифузія, адсорбція;
- структуру, функції та обмін вуглеводів, ліпідів, білків, нуклеїнових кислот, амінокислот, амінів, вітамінів, гормонів, ферментів в нормі та при різних порушеннях обміну речовин;
- хімічний склад крові, молока, молозива, яйця, вовни, сечі, печінки, серця, селезінки, нирок, м'язової та нервової тканин сільськогосподарських тварин.

Після вивчення дисципліни студент повинен вміти:

- готувати посуд для проведення біохімічних досліджень, відбирати біологічні зразки, консервувати та обробляти їх за відповідними методиками для проведення біохімічних аналізів;
- готувати буферні розчини для проведення аналізів *in vitro*, процентні, нормальні, молярні розчини;
- визначати осмотичний тиск, активну кислотність середовища, концентрацію глюкози різних субстратів, ліпідів, білку, нуклеїнових кислот, вітамінів, макро- та мікроелементів.

Фізична хімія – це самостійна фундаментальна наука, яка вивчає взаємозв'язки фізичних і хімічних явищ та узагальнює фактичний матеріал різних розділів хімії, формулює загальні закономірності перебігу хімічних перетворень.

Завдання фізичної хімії – чітко формулювання загальних законів протікання хімічних реакцій та описання їх математичними рівняннями.

Колоїдна хімія - вивчає фізико-хімічні властивості дисперсних систем і розчинів високомолекулярних сполук

Об'єктами вивчення колоїдної хімії є:

- ґрунти і мінерали;
- корисні копалини і мінеральні добрива;
- будматеріали і полімери;
- продукти харчової, кондитерської і фармацевтичної промисловості;
- рослинний і тваринний світ

Основоположники розвитку фізичної і колоїдної хімії:

- М.В.Ломоносов (1711-1765) (закон збереження ваги (маси) при хімічних перетвореннях і закон збереження руху (енергії); у 1752-1754 роках написав підручник «Курс істинної фізичної хімії»;
- К.В. Шеєле, 1773 р.(сорбція газів);
- Т.Є.Ловиц, 1785 р. (розчинення речовин у воді);
- І.Я. Берцеліус, 1835 р. (виявлення каталітичних реакцій);
- Гальвані, 1790 р.(створення гальванічних елементів);
- Г.І. Гес, 1840 р. (відкриття основного закону термохімії – закону сталості сум тепла при хімічних реакціях);
- М.М. Бекетов 1860 р. (Взаємовідносини фізичних і хімічних явищ між собою).

Кафедра біохімії тварин, якості і безпеки сільськогосподарської продукції ім. академіка М.Ф. Гулого створена у 1920 році. З 2008 р. кафедра носить ім'я академіка М.Ф. Гулого;

Кафедру біохімії очолювали:

- проф. С.С.Кравченко;
- акад. Т.Н.Годнєв;
- акад., Герой України М.Ф.Гулий.

З 1984 р. кафедру очолює академік, Герой України Д.О. Мельничук.

Нині виконує обов'язки завідувача кафедрою доцент Томчук В.А.

Наукові дослідження кафедри біохімії тварин, якості і безпеки сільськогосподарської продукції ім. академіка М.Ф. Гулого:

- Вивчення механізмів регуляції обміну речовин у с.г. тварин з метою розробки засобів підвищення їх продуктивності та лікування і профілактики захворювань;
- Дослідження особливостей обмінних процесів в організмі тварин за умов штучного гіпобіозу;
- Міграція важких металів у довкіллі;
- Вивчення наукових і науково-виробничих проблем якості і безпеки сільськогосподарської і харчової продукції, води і ґрунтів

Професор кафедри – доктор біологічних наук, професор, академік НААН України та НАН України, Герой України, ректор університету, Дмитро Олексійович Мельничук

Академік Д.О. Мельничук – вчений зі світовим ім'ям, автор близько 700 наукових праць. Під його керівництвом захистилось 8 докторів наук, 22 кандидати наук. Очолює університет з 1984 р.

Більшість типів клітин високочутливі до змін у величині рН і здатні його регулювати завдяки наявності метаболічної системи регуляції кислотно-лужного гомеостазу, яка сформульована на підставі чисельних досліджень академіком Д.О.Мельничуком. Згадана система включає посилене використання молочної і інших органічних кислот у синтезі глюкози під час ацидозу, активацію перетворення оцтової кислоти в кетонів тіла та інші процеси.

Магістерська програма кафедри біохімії тварин, якості і безпеки сільськогосподарської продукції ім. академіка М.Ф. Гулого **“Методи біохімічних досліджень”** забезпечує підготовку фахівців ОКР “Магістр” за спеціальностями “Ветеринарна медицина”, “Водні біоресурси”, “Технології виробництва і переробки продукції тваринництва”, “Технології зберігання, консервування та переробки м'яса”, “Технології зберігання та переробки водних біоресурсів” для роботи у спеціалізованих діагностичних лабораторіях, з метою

проведення біохімічного аналізу об'єктів навколишнього середовища та макросистем, аналітичних, біохімічних, фізико-хімічних аналізів у виробничих лабораторіях різного призначення.

На базі отриманих знань фахівці можуть працювати у лабораторіях ветеринарної медицини, діагностичних центрах, аналітичних лабораторіях підприємств, що займаються виробництвом, переробкою, зберіганням та реалізацією сільськогосподарської продукції.

Самостійна робота

- Характеристика типів зв'язку (ковалентний полярний і неполярний, іонний, водневий, металічний), його довжина та енергія.

- Агрегатні стани речовини та їх характеристика

1. Мельничук Д.О. та ін. Загальна та біонеорганічна хімія – Львів. – Ліга –Прес. – 2002. – 41-48 с.

2. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія/ – Львів. – Ліга –Прес. – 2002. – 41-48 с.

Лекція №2 ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ. КИСЛОТНО-ЛУЖНИЙ ГОМЕОСТАЗ ОРГАНІЗМУ

План лекції

1. Структура молекули води. Агрегатні стани води.
2. Іонний добуток води. Водневий і гідроксильний показники.
3. Методи визначення рН розчинів. Індикатори.
4. Регуляція кислотно-лужного гомеостазу організму тварин.

САМОСТІЙНО

Типи зв'язку (ковалентний полярний і неполярний, іонний, водневий, металічний), їх довжина та енергія

Вода – найпростіша стійка сполука водню з киснем, яка покриває 3/4 поверхні, займає 16 млрд.км³ — 0,25% маси планети.

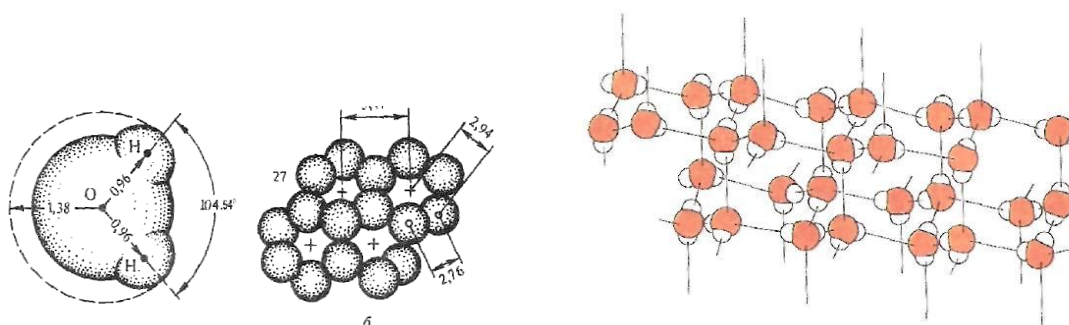


Рис. 2. Структура молекули води та молекулярного шару льоду

Вода в природі існує у трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому

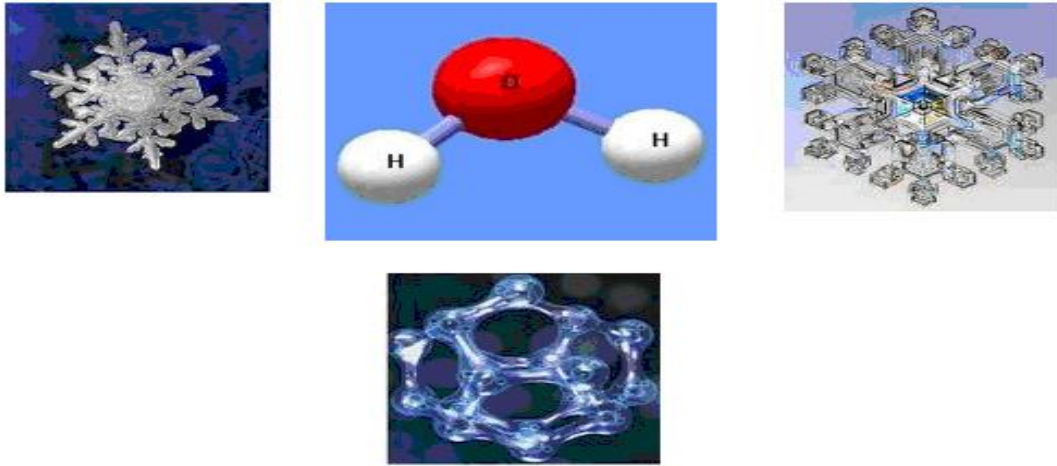


Рис. 3. Агрегатний стан речовини

Речовина може існувати в чотирьох агрегатних станах: *твердому, рідкому, газоподібному і у вигляді плазми.*

Змінюючи умови, (температуру, тиск) можна здійснити перехід речовини із одного агрегатного стану в інший:

- перехід речовини з рідкого стану в газоподібний називають пароутворенням;
- із твердого в газоподібний – сублімацією;
- із твердого в рідкий – топленням.

Зворотні переходи відповідно називають: конденсація, десублімація і кристалізація.

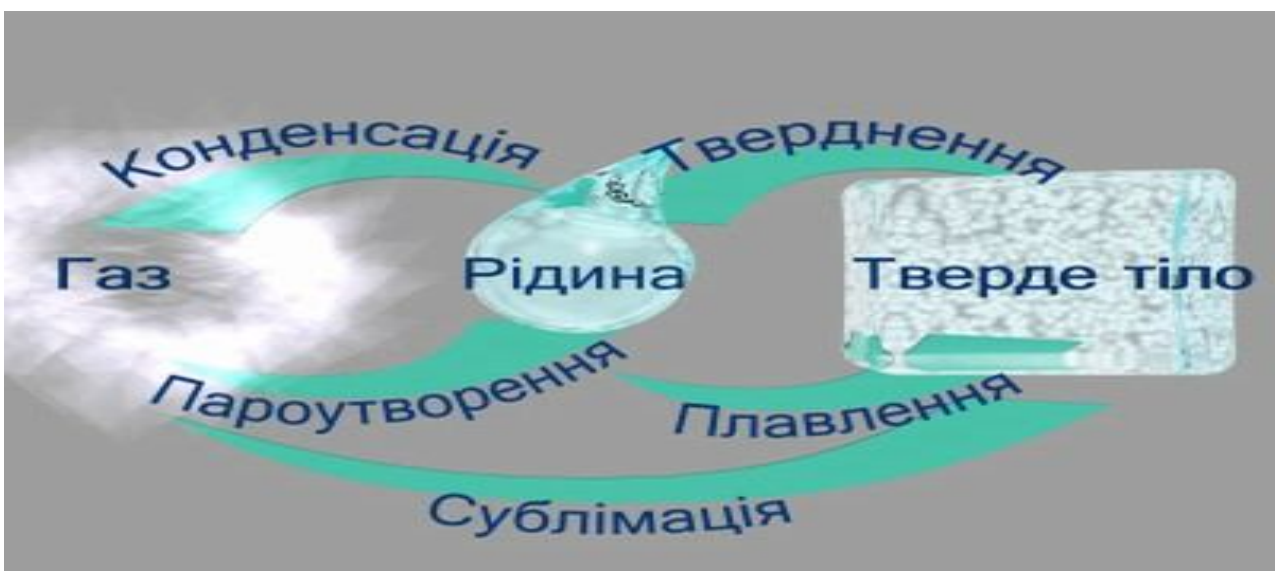


Рис. 4. Перехід речовин в різні агрегатні стани

Твердий агрегатний стан речовини характеризується впорядкованістю розташування складових частинок (молекул, іонів, атомів.) Середня відстань між частинками наближається до їх розмірів, а сили притягання між ними урівноважуються силами відштовхування. Основним видом руху частинок речовини у твердому стані є їх теплові коливання відносно рівноважного положення. Завдяки цьому тверді тіла мають певний об'єм і форму, характеризуються значною пружністю, тобто здатні відновлювати свою форму після зняття зовнішньої деформуючої сили.

Рідкий агрегатний стан речовини характеризується досить великими силами взаємного притягання між частинками. Проте, порівняно з твердим станом, кінетична енергія руху молекул чи іонів у рідині дещо більша, а рух частинок та їх взаємодія орієнтація має свої особливості. Є певна впорядкованість частинок, розташованих безпосередньо одна біля одної (ближній порядок). Ці частинки здійснюють теплові коливання, а деякі з них, які мають надлишок кінетичної енергії, можуть здійснювати поступальний рух за межі свого угруповання, переходячи до іншого. Для такого переходу (активованого стрибка) необхідно подолати деякий потенціальний бар'єр. Знаходячись у рідкому стані, речовина характеризується значною густиною, легко змінює свою форму (набуває форми посуду, а в умовах невагомості – форми кулі), але мало змінює свій об'єм. Між твердими і рідкими станами речовини є багато спільного, а тому їх об'єднують загальними терміном конденсований стан.

У **газоподібний стан** рідина може переходити внаслідок випаровування, а тверде тіло – внаслідок сублімації. При цьому фізико – хімічні характеристики системи здійснюють якісний стрибок. Молекули в газоподібному стані мають максимальну кінетичну енергію, а взаємодія між ними незначна. Головним видом руху молекул є хаотичний, поступальний рух і при цьому вони зазнають величезної кількості зіткнень. Знаходячись у газоподібному стані, молекули займають весь наданий їм об'єм.

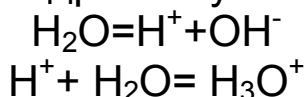
Перебування речовини у **вигляді плазми** реалізується, коли на газоподібну речовину подіяти надвисокою температурою (десятки тисяч градусів), сильним електричним розрядом або електромагнітним полем. При цьому спостерігається розклад молекул і атомів на іони, ядра та електроніки, що рухаються з величезною швидкістю.



Рис. 5. Твердий стан – рідина – газоподібний стан – плазма

Іонний добуток води. Водневий і гідроксильний показники

Встановлено, що чиста вода, хоч і погано, але проводить електричний струм. Це свідчить про те, що молекули води дисоціюють на іони водню і гідроксилу:

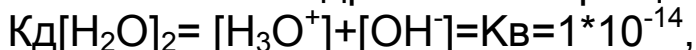


Така реакція супроводжується виділенням великої кількості енергії – 1300 кДж / моль. Така висока екзотермічність реакції свідчить про неможливість існування іонів H^+ .

Дисоціація води протікає за реакцією:



Іон H_3O^+ називають іоном гідроксонію. При цьому:



де K_w – іонний добуток води, константа, що залежить від температури.

При 298K в чистій воді $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ кмол/м}^3$.

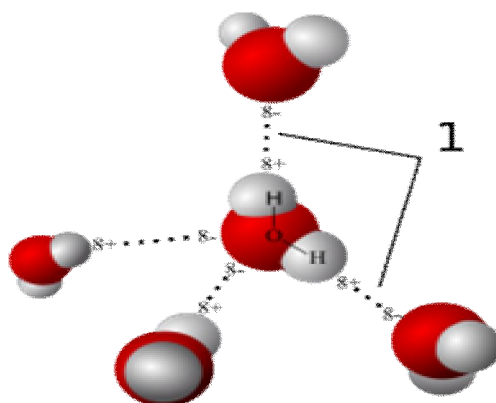


Рис. 6. Водневий зв'язок у молекулі води

У нейтральному середовищі $pH = pOH = 7$;
 У кислому середовищі $pH < 7$;
 У лужному середовищі $pH > 7$.

Для визначення pH середовища використовують електрометричні (інструментальні) та колориметричні (індикаторні) методи визначення pH .

До інструментальних методів відносять потенціометричні та кондуктометричні методи.

Колориметричні методи базуються на використанні різних індикаторів, розчинів, які змінюють своє забарвлення залежно від pH середовища.

Методи кислотно-основного титрування широко використовуються в кількісному хімічному аналізі.



Рис. 7. Універсальний індикаторний папір - колориметричні методи

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на використанні залежності електричних параметрів електролітичної комірки від концентрації, природи та структури речовини, що бере участь в

електродній (електрохімічній) реакції або в електрохімічному переносі зарядів між електродами.

Електрохімічні методи аналізу можна розділити на:

1. Методи, які ґрунтуються на перебігу електродних реакцій при відсутності електричного струму (потенціометрія).

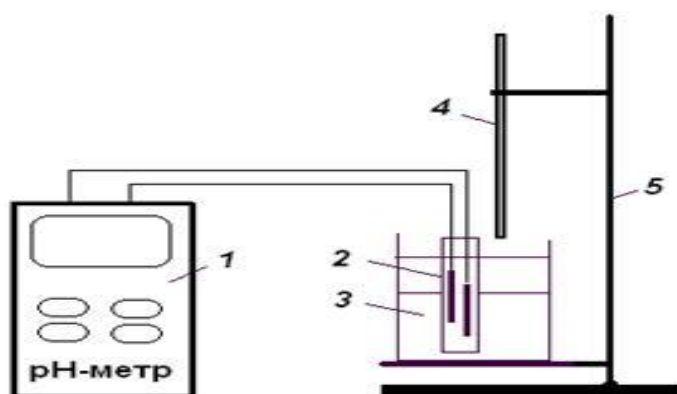
2. Методи, які ґрунтуються на перебігу електродних реакцій при проходженні електричного струму крізь розчин електроліту (вольтамперометрія, кулонометрія, електрогравіметрія).

3. Методи, які не пов'язані з протіканням електродної реакції, а лише з електричними явищами в розчині (кондуктометрія).

Потенціометричні методи аналізу

Потенціометричні методи аналізу ґрунтуються на залежності потенціалу електрода від складу розчину, в який він занурений.

Металічний індиферентний провідник, занурений в розчин, набуває певного потенціалу, якщо в розчині відбувається рівноважний процес передачі електронів між двома формами речовин – окисно-відновною парою.



- 1 – рН-метр;
- 2 – скляний комбінований електрод;
- 3 – стакан з розчином;
- 4 – бюретка;
- 5 – штатив.

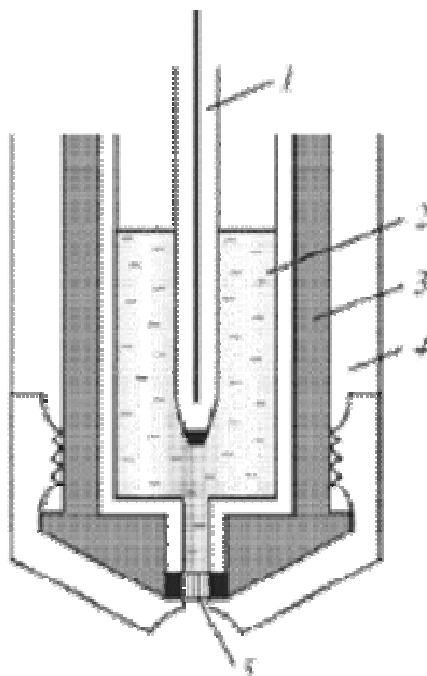
Рис. 8. рН-метр – потенціометричні методи

Класифікація електродів. Аналітичний сигнал.

За механізмом виникнення потенціалу на електродах, останні поділяються на електронообмінні і іонообмінні.

В електронообмінних електродах потенціал виникає внаслідок обміну електронами між металом і розчином крізь поверхню розділу фаз. Вони, в свою чергу, поділяються на електроди I, II, і III роду та індиферентні.

Електроди I роду – це метали (Pt, Ag, Cu, Cd, Au, Ir) у вигляді пластинки або дротинки, занурені у розчин добре розчинної солі цього металу. Потенціал електрода I роду залежить від активності іонів металу, з якого складається електрод, в розчині.



- 1 – внутрішній електрод порівняння (хлорсрібний);
- 2 – досліджуваний розчин;
- 3 – іонообмінний розчин;
- 4 – пластиковий корпус пристрою;
- 5 – рідка мембрана, приготована з пористої діафрагми, просоченої іонообмінним розчином

Рис. 9. рН-метр – електрод

Електроди II роду – це метали, занурені у насичений розчин малорозчинної солі цього металу в надлишку аніонів солі. (срібна дратинка, занурена в розчин хлориду калію в

присутності твердого хлориду срібла. Схема такого електрода: $\text{Ag, AgCl} | \text{Cl}^-, \text{K}^+$). Потенціал електрода II роду залежить від активності аніона малорозчинної солі металу в розчині.

Електроди III роду – це метали, занурені у розчин, насичений відносно двох малорозчинних солей із спільним аніоном. Перша сіль містить катіон металу електрода, друга – інший катіон (Наприклад, срібна дротинка, занурена в розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в присутності твердих Ag_2S і CdS . Схема такого електрода: $\text{Ag, Ag}_2\text{S, CdS} | \text{Cd}^{2+}, \text{NO}_3^-$)

Індикаторні електроди і електроди порівняння

Для проведення потенціометричного аналізу використовується 2 електроди.

За призначенням електроди поділяються на індикаторні, потенціал яких залежить від складу досліджуваного розчину, і електроди порівняння (стандартні), потенціал яких відомий, постійний і не залежить від складу досліджуваного розчину.

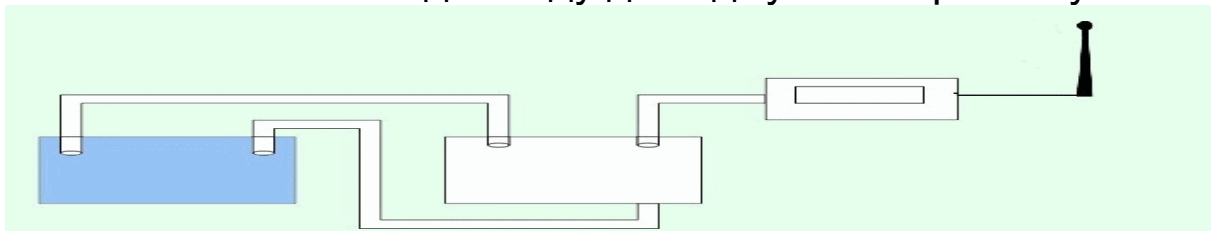


Рис. 8. pH-метр – потенціометричні методи

Для визначення рН широко використовують скляний електрод. Це скляна трубка, на кінці якої є кулька з дуже тонкою стінкою, виготовлена із спеціального скла з підвищеною електропровідністю (наприклад, складу: SiO_2 - 64, Na_2O - 30, CaO - 3, MgO - 3%).

Кулька заповнюється розчином хлоридної кислоти, в який вставляється хлоридно-срібний електрод. При вимочуванні у воді поверхневі катіони силікатів обмінюються на іони водню і поверхня набуває властивостей кремнегелю, який здатний дисоціювати.

Внаслідок дисоціації поверхня скла отримує заряд, який залежить від активності іонів водню в розчині. Цей заряд зумовлює появу певного потенціалу поверхні електрода. Склад внутрішнього розчину сталий, тому потенціал скляного

електрода лінійно залежить від рН розчину, в який він занурений.

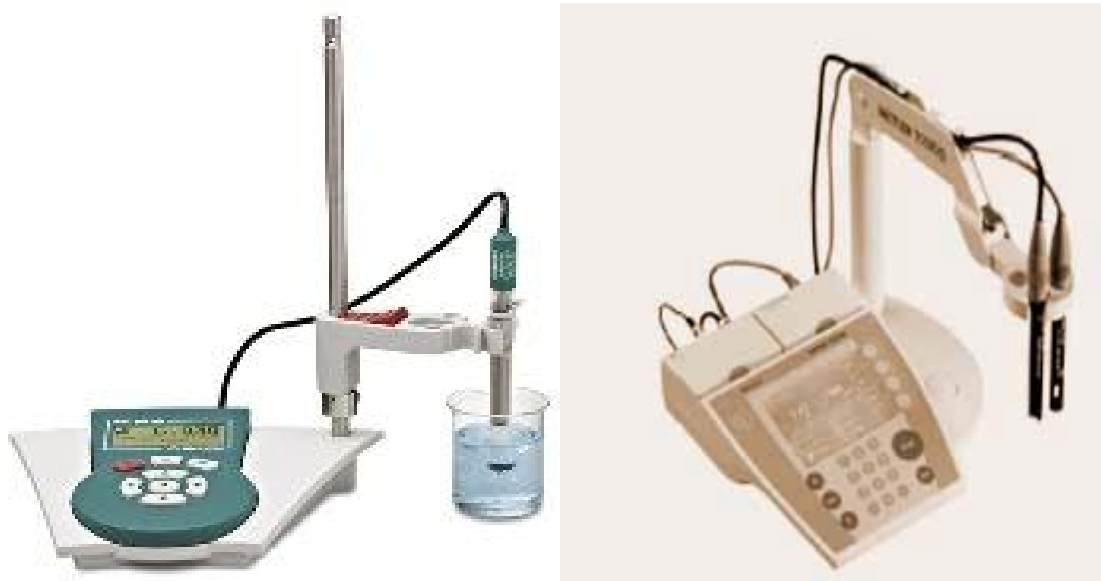


Рис. 10. рН-метр – потенціометричні методи

Для вимірювання рН використовуються комбіновані електроди, які в одному корпусі містять скляний індикаторний електрод і хлоридно-срібний електрод порівняння, зручні у використанні як в лабораторних умовах, так і для контролю середовища промислових розчинів.



Рис.11. рН-метр. Види електродів.

Скляний електрод характеризується компактністю, широким інтервалом лінійності (рН від 1 до 13), не отруюється,

не чутливий до окисників і відновників, швидко встановлюється рівновага.

Недоліками скляного електрода є крихкість, високий внутрішній опір. У сильнолужному середовищі потенціал скляного електрода може залежати від наявності в розчині великих концентрацій іонів деяких лужних металів, що пов'язане з іонообмінними властивостями поверхні скла.

Таблиця 2. Індикаторний метод визначення рН середовища

Назва індикатора	Нейтральне середовище	Кисле середовище	Лужне середовище	Інтервал переходу
Метилловий оранжевий	оранжевий	рожевий	жовтий	3,1-4,5
Лакмус	фіолетовий	червоний	синій	5,0-8,0
Фенолфталеїн	безбарвний	безбарвний	малиновий	8,0-9,8
Універсальний індикаторний папір	жовто-зелений	малиново-рожевий	зелено-синій	1-2

Кислотно-лужний стан – це сукупність фізико-хімічних і фізіологічних процесів, що обумовлюють відносну постійність водневого показника (рН) внутрішнього середовища організму.

Постійність рН внутрішнього середовища організму – необхідна умова нормального перебігу життєвих процесів.

Більшість типів клітин високочутливі до змін у величині рН і здатні його регулювати завдяки наявності метаболічної системи регуляції кислотно-лужного гомеостазу, яка сформульована на підставі чисельних досліджень академіком Д.О.Мельничуком.

Характеризують КЛС в організмі за:

- величиною рН;
- парціальним тиском CO₂ та O₂;
- вмістом бікарбонатів;
- рівнем і зсувом рівня буферних основ;
- концентрацією загальної вуглекислоти;
- концентрацією гемоглобіну;
- концентрацією білків плазми;

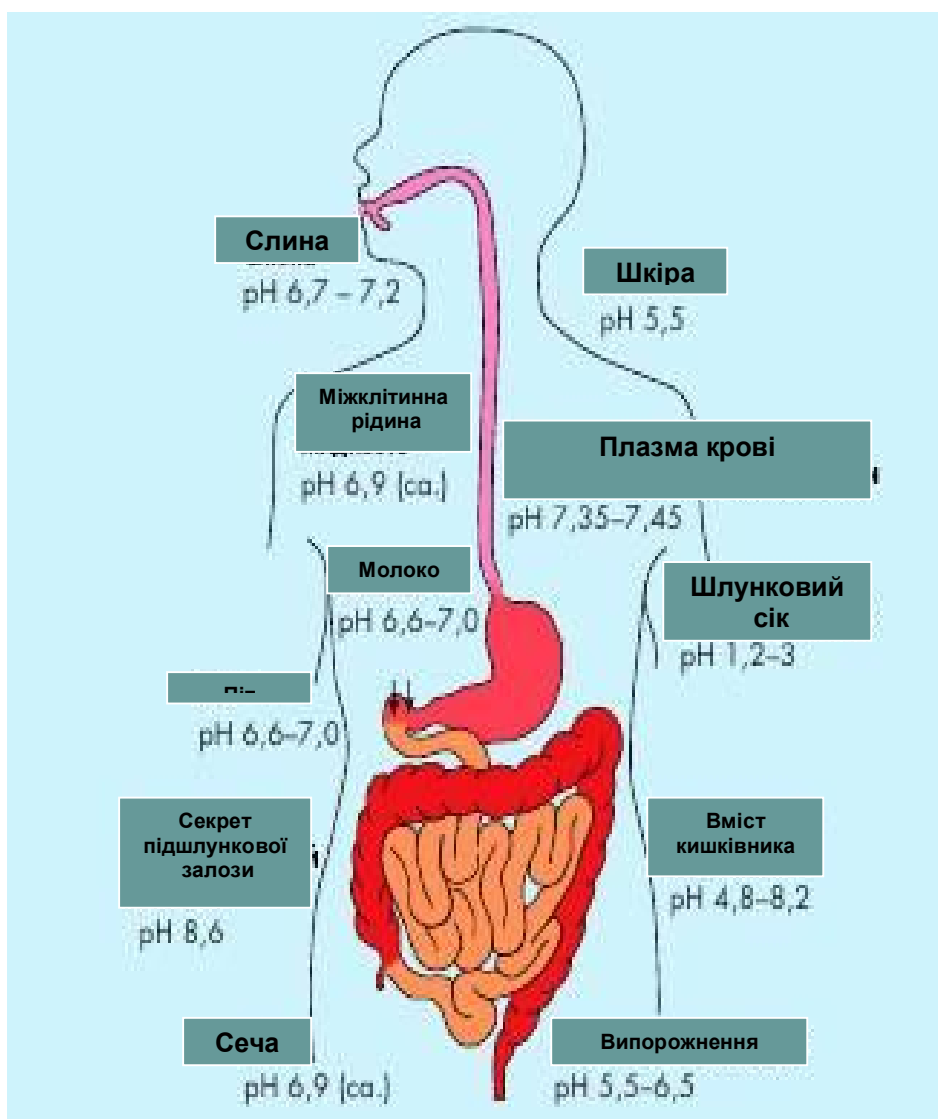


Рис 12. pH рідин організму

Згадана система включає посилене використання молочної і інших органічних кислот у синтезі глюкози під час ацидозу, активацію перетворення оцтової кислоти в кетоніві тіла та інші процеси



Одним з важливих показників КЛС в організмі людини і тварин є концентрація в плазмі крові бікарбонатів і CO₂, які знаходяться в динамічній рівновазі, що характеризується співвідношенням:

$$pH = pK + \log \frac{HCO_3^-}{S \cdot pCO_2}$$

Визначення КЛС

На практиці для визначення КЛС користуються:

- методом Аструпа (вимірювання рН крові до і після еквілібрації її сумішшю O_2 і CO_2);
- методом Северингауза (пряме визначення CO_2 крові за допомогою спеціального електрода);
- методом, заснованим на одночасному використанні спеціальних електродів для визначення pO_2 і pCO_2 .

При цьому сучасна лабораторна техніка часто доповнює показники КЛС даними концентрації в крові найбільш важливих іонів, гемоглобіну та його фракцій (оксигемоглобіну, \square е респіраторний \square іну, метгемоглобіну).

Наприклад, ABL System 620 дозволяє одержати 13 параметрів, що вимірюються, і 39 похідних від них. Такі параметри дають широке уявлення про стан не тільки КЛС, а й інших елементів гомеостазу. При цьому можна досліджувати до 39 проб крові за годину, витрачаючи на кожне вимірювання кілька десятків секунд.

В нормі для крові людини і тварин ці параметри характеризуються межами коливання:

- рН (у нормі 7,4 з допустимим коливанням 7,35-7,45);
- $pHCO_3$: 22 – 27 мМ;
- pCO_2 (парціальний тиск вуглекислого газу в крові, в нормі 40 мм рт \square е . з коливанням 35-45 мм рт. \square е ., показник наявності та ступеня дихальних розладів КЛС);
- BE (base excess – зрушення буферних лугів; у ідеалі дорівнює 0, що свідчить про відсутність зрушень, але частіше виражається числом із знаками + чи - , що свідчить відповідно про надлишок або дефіцит буферних лугів; показує, яку кількість мілімоль лугів слід відняти або додати на 1 л крові, щоб довести її до нормального рН при $pCO_2 = 40$ мм рт. \square е .; у нормі $(0 \pm 2,5)$ ммоль/л, показує наявність і ступінь метаболічних розладів КЛС).

Одним з найпоширеніших видів порушень КЛС у людини та тварин є метаболічні та респіраторні алкалоз та ацидоз, які обумовлюють суттєві зміни обміну речовин і фізіологічних функцій в організмі:

Ацидоз – зниження рН середовища крові;

Алкалоз – підвищення рН середовища крові

□е респіраторний ацидоз викликається збільшенням у крові органічних кислот внаслідок порушення проміжного обміну, тому цей процес називають метаболічним ацидозом.

Самостійна робота

Характеристика типів зв'язку (ковалентний полярний і неполярний, іонний, водневий, металічний), його довжина та енергія.

Рекомендована література

1. Мельничук Д.О. та ін. Загальна та біонеорганічна хімія – Львів. – Ліга –Прес. – 2002. – 41-48 с.

2. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія/ – Львів. – Ліга –Прес. – 2002. – 41-48 с.

Лекція №3 Буферні системи крові, розчини

План лекції

1. Розчини та їх характеристика:
 - а) розчини неелектролітів;
 - б) розчини електролітів.
2. Концентрація розчинів і способи її вираження.
(САМОСТІЙНО)
3. Буферні системи крові
4. Осмос. Осмотичний тиск. Значення осмосу в біологічних рідинах.

Розчин – це однофазна (гомогенна однорідна) термодинамічно стійка система, в якій одна або кілька речовин у вигляді окремих молекул чи іонів рівномірно розподілені в розчиннику і в тій чи іншій мірі взаємодіють з ним.

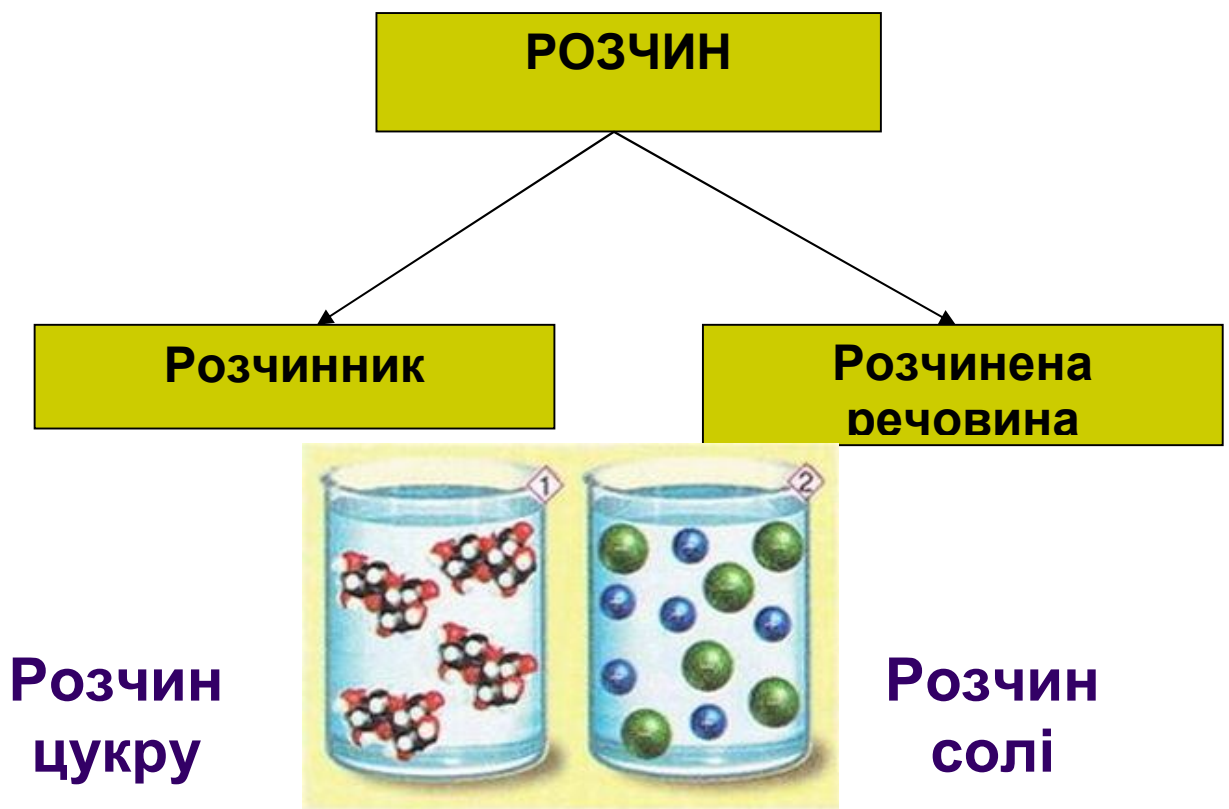


Рис. 13. Склад розчину

Розчини можуть бути насиченими, ненасиченими і пересиченими

Насиченим називається розчин у системі якого настає рівновага між швидкостями переходу частини молекул твердого тіла у розчин, а частини молекул розчиненої речовини, навпаки, у тверду фазу. Гранична концентрація насиченого розчину називається розчинністю.

Розчин, концентрація якого менша розчинності, називається ненасиченим.

Розбавленими називають розчини, концентрація яких, як правило, не перевищує 0,5-1%.

Пересиченими називають розчини, у яких вміст розчиненої речовини більший ніж її концентрація в насиченому розчині за даної температури.

Пересичені розчини досить нестійкі. Легке струшування посудини або добавляння в розчин кристала солі викликає випадання в осад надлишку розчиненої речовини.



Рис. 14. Зразки розчинів

Тверді розчини – це системи, в яких атоми або молекули розчинених газів, рідин або твердих речовин рівномірно розподілені у твердому розчиннику

Розрізняють три види твердих розчинів:

- *Розчини входження* утворюються, коли атоми домішки, звичайно невеликою мірою, розміщені у між вузловому просторі кристалічної ґратки розчинника.

- *Розчини заміщення* – системи, в яких атоми, іони чи молекули в кристалі розчинника заміщені деякою кількістю інших атомів, іонів чи молекул. Як правило, розміри і

властивості атомів розчинник і розчиненої речовини мало відрізняється між собою.

● *Розчини вилучення* - хімічна сполука, в якій не вистачає одного з компонентів порівняно з компонентами порівняно зі стехіометричною формулою.

Розчинність газів залежить від природи газу і розчинника, а також від температури і парціального тиску газу над розчинником. Газу, що мають неполярні молекули, краще розчиняються у неполярних розчинниках.

У 1803 р. англійський вчений Генрі встановив закон: при сталій температурі розчинність газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску над рідиною:

$$C = Kp,$$

де C- концентрація газу в рідині; p – парціальний тиск газу над розчином; K – коефіцієнт пропорційності, який називають сталою Генрі.

Наслідки закону Генрі :

а) оскільки парціальний тиск газу пропорційний його концентрації в газовій фазі, то стала Генрі є константою рівноваги системи: газ – розчин газу у рідині

$$K = \frac{\text{Концентрація газу в розчині при рівновазі}}{\text{Концентрація газу в газовій фазі при рівновазі}}$$

б) Об'єм розчиненого в рідині газу не залежить від його тиску, оскільки зі збільшенням тиску як концентрація газу над розчином, так і кількість розчиненого газу збільшується однаково.

Взаємна розчинність рідин

Під час змішування двох рідин, залежно від їх природи та умов, реалізуються одна з трьох можливостей:

● рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях з утворенням однорідного розчину (етилловий спирт і вода);

● рідини частково розчиняються одна в одній (діетилловий ефір і вода);

● рідини практично нерозчинні одна в одній (вода і ртуть).

Розчинність твердих речовин у рідині визначається природою розчинника і речовини, що розчиняється. Оскільки загальний об'єм системи при розчиненні твердої речовини в рідині майже не змінюється, процес не залежить від тиску, а залежить від розчинності речовини.

Як і при розчиненні рідини в рідині, полярні розчинники добре розчиняють тверді речовини і погано – неполярні. Навпаки, неполярні розчинники добре розчиняють неполярні тверді речовини і погано – полярні.

Розчинення більшості твердих тіл супроводжується охолодженням системи, бо енергія, яка витрачається на руйнування кристалічної ґратки, частіше більша за енергію, що виділяється при сольватації молекул чи іонів, які відірвались від них. Відповідно до принципу рухомої рівноваги розчинність таких речовин з підвищенням температури збільшується.

Речовини, що розпадаються на іони в розчинах або розплавах і тому проводять електричний струм – електроліти (до них належать кислоти, основи і майже усі солі).

Речовини, які за таких самих умов не розпадаються на іони і електричний струм не проводять – неелектроліти (до них належать більшість органічних сполук, а також речовини, в молекулах яких є тільки ковалентні неполярні або мало полярні зв'язки).

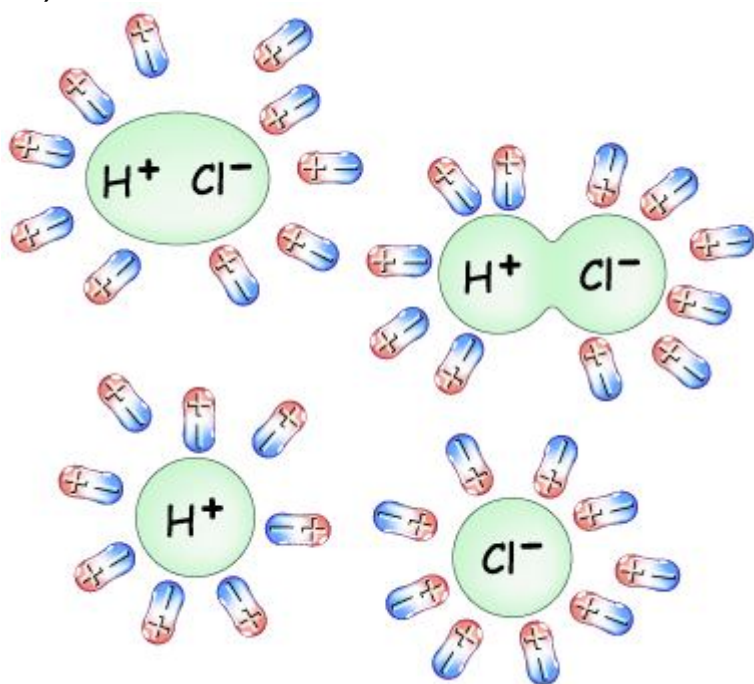


Рис. 15. Механізм виникнення полярних зв'язків

С. Арреніус у 1887 р. запропонував теорію електролітичної дисоціації. Сучасний зміст цієї теорії можна звести до трьох положень:

1. Електроліти під час розчинення у воді розпадаються (дисоціюють) на іони – позитивні і негативні. Іони перебувають у стійкіших електронних станах, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома – прості іони (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) або з кількох атомів – складні іони (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Сама назва “іон” – у перекладі з грецької означає “мандрівний”. У розчині іони безладно переміщуються (“мандрують”) у різних напрямках.

2. Під дією електричного струму іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені іони переміщуються до катода, негативно заряджені – до анода. Тому перші називаються катіонами, а інші – аніонами.

3. Дисоціація – оборотний процес: паралельно з розщепленням молекул на іони (дисоціація) відбувається процес сполучення іонів (асоціація).

При розчиненні електролітів у воді диполі води (полярного розчинника) за рахунок орієнтаційної диполь-дипольної або іон-дипольної взаємодії притягуються до полярних молекул або іонів речовини, що розчиняється. Таким чином, першою стадією дисоціації завжди є гідратація (сольватація).

У речовинах з полярними молекулами, наприклад у хлороводні HCl , під дією молекул розчинника відбувається сильне зміщення зв'язуючи електронів і зв'язок $\text{H}-\text{Cl}$ стає іонним. Цю другу стадію дисоціації називають поляризацією молекул речовини, що розчиняється.

Третьою стадією є саме дисоціація, тобто руйнування поляризованої молекули й утворення гідратованих іонів.

Концентрація речовини – це величина, що вимірюється кількістю розчиненої речовини, що міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.

Масова доля ω - кількість г речовини, що міститься у 100 г розчину чи сухої речовини, виражається у долях одиниці або відсотках %: $\omega = m \cdot 100 / m$.

Молярна концентрація c – кількість молей речовини, що міститься у 1 л (або дм³) розчину, виражається у моль/л, моль/дм³: $c = n / V$.

Молярна концентрація еквівалентів (нормальна концентрація) $c(1/zX)$. – кількість молей еквівалентів речовини, що міститься у 1 л (або дм³) розчину, виражається у моль/л, моль/дм³: $c(1/z) = n(1/z) / V$.

Титр розчину T – концентрація розчину, яка показує кількість розчиненої речовини у г, що міститься у 1 мл розчину: $T = m/V$

САМОСТІЙНО

Буферні розчини, їх складові. Буферні розчини (англ. Buffer – пом'якшувати удар) – розчини, що призначаються для утворення та збереження постійності буферних характеристик при розбавленні або концентруванні, при додаванні або вилученні невеликої кількості буферних часток.

Буферні системи крові:

- буферна система гемоглобіну;
- бікарбонатна буферна система;
- фосфатна буферна система;
- буферна система білків плазми крові
- ацетатна буферна система

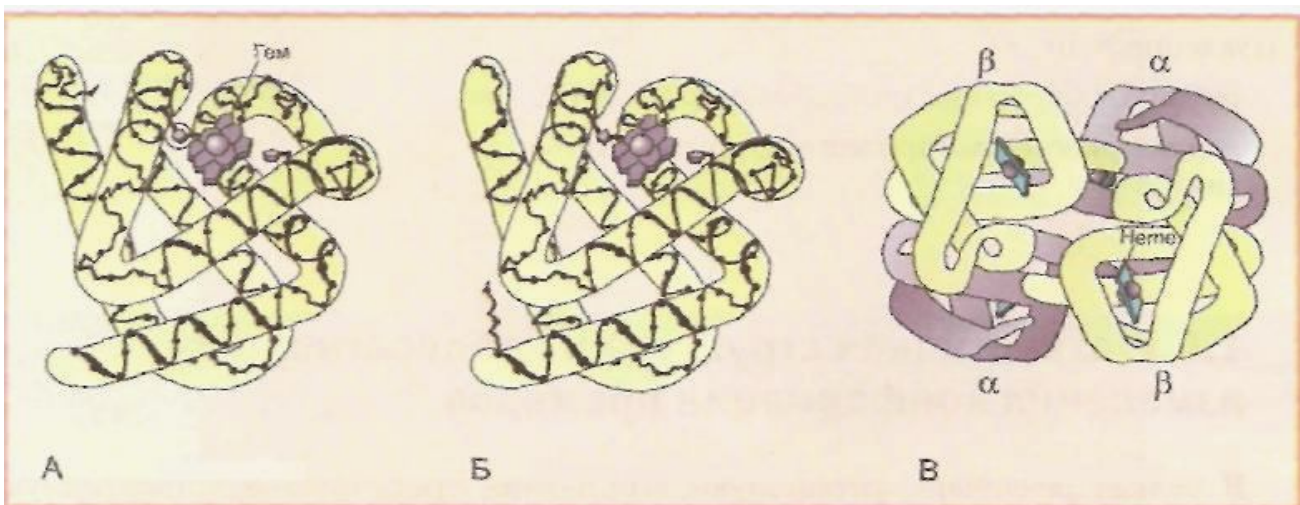


Рис. 16. Молекула гемоглобіну

Бікарбонатна буферна система

Досить потужна і найбільш мобільна. Її роль в підтриманні КОР крові збільшується за рахунок зв'язку з диханням. Система складається з H_2CO_3 і NaHCO_3 , що перебувають один з одним у відповідній пропорції.

Принцип її функціонування полягає в тому, що при надходженні кислоти, наприклад, молочної, яка є сильнішою, ніж вугільна, основний резерв забезпечує реакцію обміну іонами з утворенням слабкодисоційованої вугільної кислоти. Вугільна кислота поповнює пул, який вже є в крові, і зсуває реакцію буферу вправо.

Особливо активно цей процес здійснюється в легенях, де утворений вуглекислий газ одразу виводиться. Виникає своєрідна відкрита система бікарбонатного буфера та легенів, завдяки якій напруга вільного вуглекислого газу в крові підтримується на постійному рівні. У випадку надходження у кров основи відбувається її реакція з кислотою.

Гемоглобінова буферна система

Найпотужніша. На її частку припадає понад половину буферної ємкості крові. Буферні властивості гемоглобіну обумовлені співвідношеннями відновленого гемоглобіну і його калієвої солі. У слабколужному розчині, яким є кров, гемоглобін і оксигемоглобін мають властивості кислот.

Ця система може функціонувати самостійно, але у організмі вона тісно зв'язана з бікарбонатною БС. Коли кров перебуває у тканинних капілярах, звідки надходять кислі продукти, гемоглобін виконує функції основи. У легенях гемоглобін, навпаки, поводить себе як кислота, що запобігає залугованню крові після виділення вуглекислоти.

Оксигемоглобін - сильніша кислота, ніж дезоксигемоглобін. Гемоглобін, що звільняється у тканинах від кисню, набуває великої здатності до зв'язування, унаслідок чого венозна кров може зв'язувати та накопичувати вуглекислий газ без істотного зсуву рН.

Білкова буферна система

Білки плазми завдяки здатності амінокислот до іонізації також виконують буферну функцію (близько 7% буферної ємкості крові).

У кислому середовищі вони поведуться як основи, зв'язуючи кислоти.

У основному - навпаки, білки реагують як кислоти, зв'язуючи основи. Ці властивості білків визначаються боковими групами.

Особливо виражені буферні властивості у кінцевих карбокси- і аміногруп ланцюгів.

Фосфатна буферна система

Складає близько 5% буферної ємкості крові. Утворюється неорганічними фосфатами крові.

Властивості кислоти проявляє одноосновний фосфат, а основи - двоосновний фосфат. Функціонують вони за таким самим принципом, як і бікарбонати. Проте у зв'язку з низьким вмістом у крові фосфатів ємкість цієї системи невелика.

Осмоз – спонтанний перехід, однобічна дифузія через напівпроникну перегородку (мембрану), яка відокремлює розчин від чистого розчинника або розчину меншої концентрації

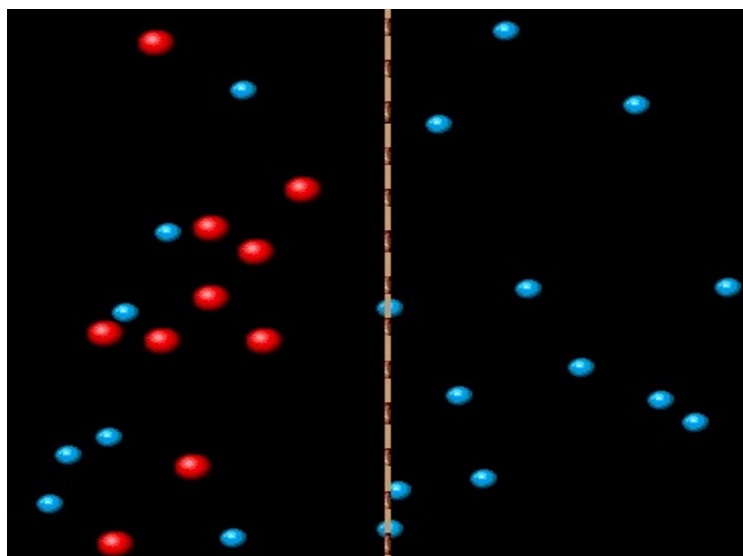


Рис. 17. Осмос через напівпроникну мембрану:

- частинки розчинника (сині) здатні перетинати мембрану,
- частинки розчиненої речовини (червоні) - ні.

Перегородки або мембрани названі напівпроникними якщо вони проникні лише для одного компонента розчину, звичайно для розчинника, і непроникні для розчиненої речовини.

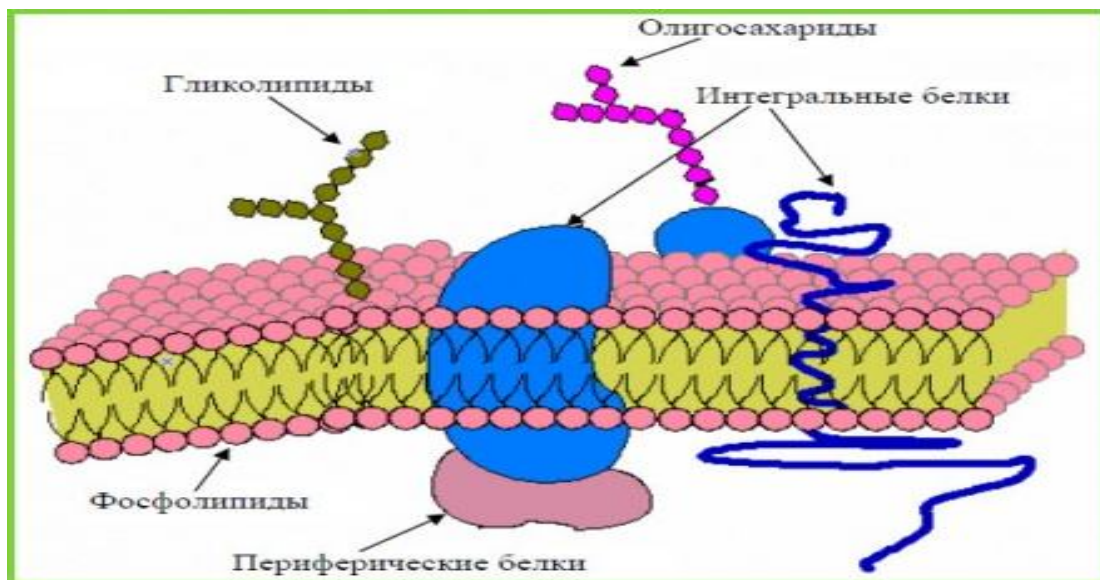


Рис. 18. Напівпроникна мембрана

Осмоз, спрямований всередину обмеженого об'єму рідини, називається ендосмосом, назовні – екзосмосом.

Процес проникнення молекул розчинника і розчинених речовин через перегородку називається дифузією.

Осмотичний тиск (або дифузний тиск) - термодинамічний параметр, що характеризує прагнення розчину понизити свою концентрацію при зіткненні з чистим розчинником внаслідок зустрічної дифузії молекул розчинника та розчиненої речовини.

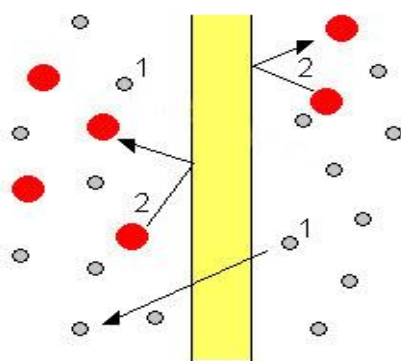


Рис. 19. Механізм виникнення осмотичного тиску при наявності напівпроникної мембрани

Молекули розчинника (сірі кола) надходять в більш концентрований розчин (де їхня кількість менша) намагаючись вирівняти концентрацію, з менш концентрованого крізь мембрану, яка не пропускає молекули розчиненої речовини (червоні кола).

Осмотичний потенціал – це той осмотичний тиск, який виникає, коли даний розчин і чистий розчинник розділені напівпроникною перегородкою.

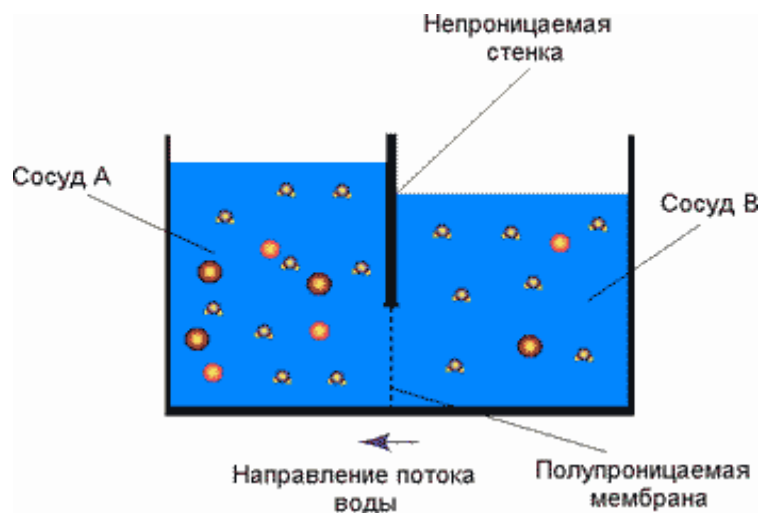


Рис. 20. Виникнення осмотичного потенціалу

Розчини, у яких осмотичний потенціал вищий, ніж у розчину, який прийнятий за еталон, називають гіпертонічним, розчини з нижчим осмотичним потенціалом називають гіпотонічними. Різні розчини з однаковим осмотичним потенціалом називають ізотонічними.

Для всіх хребетних тварин (в тому числі і людини) ізотонічним відносно рідин їхнього організму є 0,89% розчин солі (NaCl) у воді.

Значення осмосу

Осмометрія – метод дослідження речовин, заснований на вимірюванні осмотичного тиску їх розчинів або рідких колоїдних систем. Вона здійснюється для визначення молекулярних мас різних сполук.

Кожна жива клітина організму рослин є мікроосмометром. В процесі життєдіяльності клітина перебуває в напруженому стані цитоплазми – тургорі. Якщо клітина потрапляє в гіпертонічний розчин, осмос протікає у зворотному напрямку,

клітина втрачає воду – екзоосмос. При цьому об'єм цитоплазми зменшується, вона відстає від внутрішньої клітинної оболонки, починається процес плазмолізу. Якщо такий процес не зайшов занадто далеко, він може бути зворотній, тобто при зменшенні концентрації міжклітинного розчину клітина повертається в стан тургору.

Якщо клітину омиває гіпотонічний розчин, відбувається осмотичне всмоктування води – ендосмос.

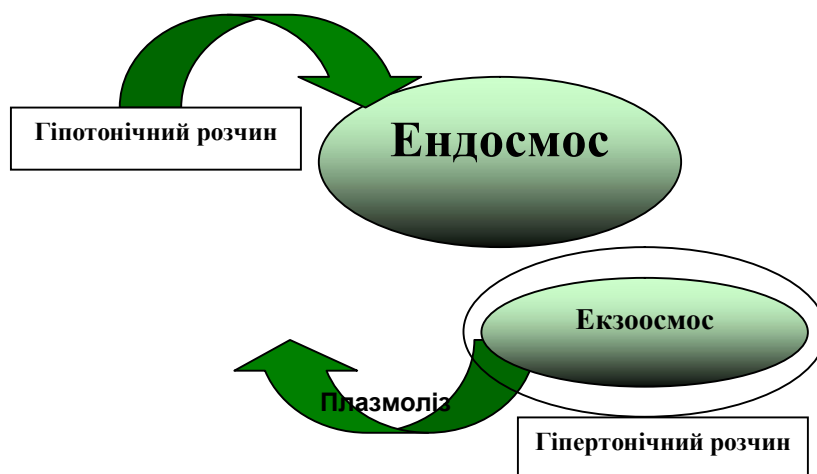


Рис. 21. Ендо- та екзоосмос

Самостійна робота

Способи вираження концентрації речовин

Рекомендована література

Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія – Львів. – Ліга –Прес. – 2002.: С. 153-190

Лекція №4 Закони Рауля Дисперсні системи

План лекції

1. Закони Рауля.
2. Кріоскопічні та ебуліоскопічні методи.
3. В'язкість. Динамічна в'язкість, внутрішнє тертя. Текучість рідин.

Закони Рауля

Зако́ни Ра́уля – загальна назва відкритих французьким хіміком Ф. М. Раулем в 1887 р. кількісних закономірностей, що описують деякі колігативні (залежні від концентрації, але не від природи розчиненої речовини) властивості розчинів.

Перший закон Рауля.

Перший закон Рауля зв'язує тиск насиченої пари над розчином з його складом; він формулюється таким чином:

парціальний тиск насиченої пари компоненту розчину прямо пропорційний його мольній частці в розчині, причому коефіцієнт пропорційності дорівнює тиску насиченої пари над чистим компонентом

$$P_i = P_i^0 X_i$$

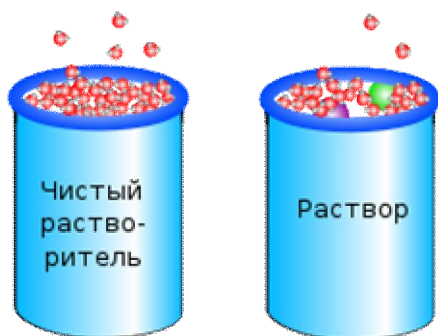


Рис. 23. Розчин та чистий розчинник

Відносне пониження парціального тиску пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини і дорівнює його мольній частці в розчині.

$$\frac{(P_A^0 - P_A)}{P_A^0} = X_B$$

Для бінарного розчину, що складається з компонентів А і В (компонент А вважаємо розчинником).

Розчини, для яких виконується закон Рауля, називаються ідеальними.

Ідеальними при будь-яких концентраціях є розчини компоненти яких дуже близькі за фізичними і хімічними властивостями (оптичні ізомери, гомологи і т. п.), і утворення яких не супроводжується зміною об'єму і виділенням або поглинанням теплоти. В цьому випадку сили міжмолекулярної взаємодії між однорідними і різнорідними частками приблизно однакові, і утворення розчину обумовлене лише чинником ентропії.

Відхилення від закону Рауля.

Розчини, компоненти яких істотно розрізняються за фізичними і хімічними властивостями, підкоряються закону Рауля лише в області дуже малих концентрацій; при великих концентраціях спостерігаються відхилення від закону Рауля. Випадок коли істинні парціальні тиски пари над сумішшю більші, ніж вчислені за законом Рауля, називають позитивними відхиленнями. Протилежний випадок, коли парціальні тиски пари компонентів виявляються менше за вчислених - негативні відхилення.

Причиною відхилень від закону Рауля є та обставина, що однорідні частки взаємодіють один з одним інакше, ніж різнорідні (сильніше у разі позитивних і слабкіше у разі негативних відхилень).

Реальні розчини з позитивними відхиленнями від закону Рауля утворюються з чистих компонентів з поглинанням теплоти ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$); об'єм розчину виявляється більше, ніж сума початкових об'ємів компонентів ($\Delta V > 0$). Розчини з негативними відхиленнями від закону Рауля утворюються з виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$); об'єм розчину в цьому випадку буде менше, ніж сума початкових об'ємів компонентів ($\Delta V < 0$).

Другий закон Рауля

Той факт, що тиск пари над розчином відрізняється від тиску пари над чистим розчинником, істотно впливає на процеси кристалізації і кипіння. З першого закону Рауля виводяться два наслідки: зниження температури замерзання і

підвищення температури кипіння розчинів, які в об'єднаному виді відомі як другий закон Рауля, що стосуються зниження.

Пониження температури кристалізації розчинів

Умовою кристалізації є рівність тиску насиченої пари розчинника над розчином тиску пари над твердим розчинником. Оскільки тиск пари розчинника над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником ця рівність завжди досягатиметься при температурі нижчій, ніж температура замерзання розчинника. Так, океанська вода починає замерзати при температурі біля $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Різниця між температурою кристалізації розчинника $T^{\circ}\text{fr}$ і температурою початку кристалізації розчину T_{fr} є пониження температури кристалізації.

Пониження температури кристалізації нескінченно розбавлених розчинів не залежить від природи розчиненої речовини і прямо пропорціонально молярній концентрації розчину.

Оскільки у міру кристалізації розчинника з розчину концентрація останнього зростає, розчини не мають певної температури замерзання і кристалізуються в деякому інтервалі температур.

Підвищення температури кипіння розчинів

Рідина кипить при тій температурі, при якій загальний тиск насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску. Якщо розчинена речовина нелетка (тобто тиском його насиченої пари над розчином можна нехтувати) то і загальний тиск насиченої пари над розчином дорівнює парціальному тиску пари розчинника. В цьому випадку тиск насиченої пари над розчином при будь-якій температурі буде менше, ніж над чистим розчинником і рівність його зовнішньому тиску досягатиметься при вищій температурі. Таким чином, температура кипіння розчину нелеткої речовини T_b завжди вища, ніж температура кипіння чистого розчинника при тому ж тиску $T^{\circ}b$.

Підвищення температури кипіння нескінченно розбавлених розчинів нелетких речовин не залежить від природи розчиненої речовини і прямо пропорціонально молярній концентрації розчину.

$$T_b - T_b^0 = \Delta T_b = E m$$

Кріоскопічна і ебуліоскопічна константи

Метод вивчення властивостей розчинів вимірюванням різниці температури замерзання розчину і розчинника називають кріоскопією:

$$\Delta T_k = T_0 - T$$

Метод вивчення властивостей розчинів вимірюванням різниці кипіння розчину і розчинника називають ебуліоскопією:

$$\Delta T_e = T_0 - T$$

Коефіцієнти пропорційності називають відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі. Значення коефіцієнтів залежать лише від природи розчинника.

На основі закону Рауля можна визначати молекулярну масу речовин (неелектролітів).

Кріоскопічний метод знаходить широке застосування як один з універсальних методів дослідження молекулярних мас речовин, які розкладаються при нагріванні (вибухові речовини), або змінюють свій стан (білки, які згортаються при нагріванні). Він є більш точним у порівнянні з ебуліоскопічним методом (другий наслідок закону Рауля). Він вказує на підвищення температури кипіння розчинів у порівнянні з температурою кипіння розчинника.

Другий закон Рауля дає можливість експериментально визначати молекулярні маси сполук, не здатних до дисоціації в цьому розчиннику; його можна використовувати також для визначення міри дисоціації електролітів.

На основі закону Рауля можна визначати молекулярну масу речовин (неелектролітів). Розчини електролітів не підлягають закону Рауля внаслідок електролітичної дисоціації (через збільшення кількості часточок у розчині).

Оскільки Рауль вивів для розбавлених розчинів (близьких до ідеальних), де переважаючою є речовина розчинника, то мольну долю з достатньою долею вірогідності, як показували і

експериментальні розрахунки, можна замінити моляльною концентрацією.

Моляльність – це кількість молів розчиненої речовини в 1кг розчинника. Це перший наслідок закону Рауля, який вказує, що зниження температури замерзання розчину в порівнянні з температурою замерзання розчинника пропорційне моляльній концентрації.

Коефіцієнт називають криоскопічною сталою, де λ – питома теплота фазових перетворень, T - температура кристалізації. Фізичний зміст криоскопічної сталої(K) полягає в тому, що вона означає пониження температури замерзання розчину, моляльна концентрація якого дорівнює одиниці. Вона залежить тільки від природи розчинника. Для води дорівнює - $1.86(K \cdot \text{кг}/\text{моль})$.

В'язкість рідин – це результат взаємодії внутрішньомолекулярних силових полів, що перешкоджають відносному рухові двох шарів рідини. Отже для переміщення шару один відносно одного треба подолати їх взаємне притягання, причому чим воно більше, тим більша потрібна сила зсуву. При відносному зсуві шарів у газовому середовищі, в результаті перенесення молекулами газу кількості руху під час їх переходу з шару в шар, виникає дотична сила між шарами, що протидіє проковзуванню останніх.

Таким чином, внутрішнє тертя в рідині, на відміну від газів, зумовлене не обміном молекул, а їх взаємним притяганням. Доказом цього є те, що із збільшенням температури, як відомо, обмін молекул зростає і тертя в газах зростає, а в рідинах спадає у зв'язку із послабленням міжмолекулярного притягання.

Зниження тиску нижче певного рівня або підвищення в'язкості крові можуть стати причинами виникнення тромбу.

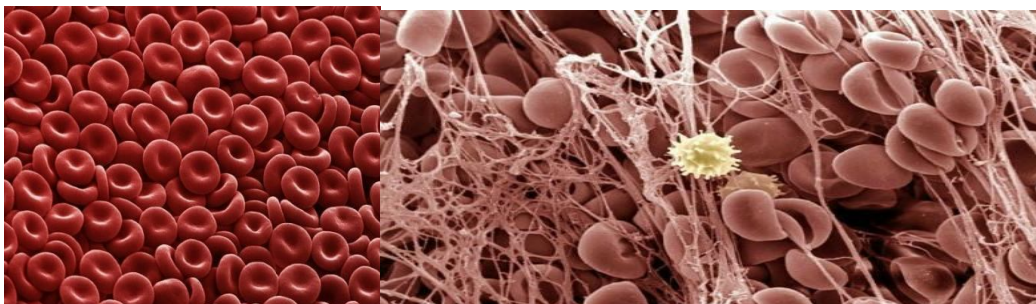


Рис. 24. Утворення тромбу

В'язкість крові – визначає величину її внутрішнього тертя та вимірюється у відносних одиницях (в порівнянні з в'язкістю води). В'язкість плазми крові складає 1,7-2,3 й зумовлена наявністю в ній білків. В'язкість крові складає 4,5-5,0. збільшення в'язкості крові в порівнянні з в'язкістю плазми пов'язана з наявністю в ній формених елементів, перш за все, червоних кров'яних тілець (еритроцитів). В'язкість крові впливає на рух крові по судинам, особливо мікроциркуляторного русла.

Віскозиметр – прилад для визначення в'язкості газів, рідин, суспензій, гідросумішей



Рис. 25. Ротаційний віскозиметр. Віскозиметр Освальда

У ротаційному віскозиметрі досліджуване середовище розміщується в щілині між двома коаксіальними тілами обертання, наприклад, циліндрами, один з яких (зазвичай внутрішній) -нерухомий, а інший може обертатися з певною кутовою швидкістю. Межі вимірювання ротаційного віскозиметра: від 1 до 105 Па·с, відносна похибка: 3-5%.

У кулькових віскозиметрах в'язкість вимірюють за швидкістю кочення кульки всередині каліброваної трубки, заповненої рідиною або газом, що досліджується. Межі вимірювання: від 10⁻⁴ до 5x10² Па с, відносна похибка: близько 0,5%. Найвідоміший віскозиметр Гепплера.

У капілярних віскозиметрах принцип визначення в'язкості ґрунтується на виміру часу протікання заданого об'єму рідини

через вузький отвір або трубку, при заданій різниці тисків. Найчастіше рідина з резервуару витікає під дією власної ваги. За цим принципом діють віскозиметри Енглера та Оствальда. Капілярний віскозиметр є достатньо точним і універсальним, з його допомогою вимірюється в'язкість від 10 мкПа·с(гази) до 10 кПа·с. Використовують віскозиметри за ASTM D 445(ГОСТ 33). В'язкість бурових розчинів визначають також в умовних одиницях - секундах - за часом витікання певного об'ягу розчину з лійки приладу СПВ-5 через трубку з отвором діаметром 5 мм.

У віскозиметрах з вібруючим зондом використовується залежність між в'язкістю рідини і частотою коливань зонда. Оскільки частота залежатиме і від питомої маси (густини) рідини то результати вимірювань не завжди є точними.

Рекомендована література

Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія – Львів. – Ліга –Прес. – 2002.: С. 299-337

Лекція №5 Колоїдні розчини ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Колоїдна хімія як наука
2. Колоїдні системи, будова колоїдної частинки
3. Класифікація колоїдних розчинів
4. Стійкість дисперсних систем, їх коагуляція та колоїдний захист
5. Методи одержання та очищення колоїдних розчинів

Колоїдна хімія – це наука, що вивчає дисперсний стан речовини і поверхневі явища в дисперсних системах.

Об'єктами вивчення колоїдної хімії є:

- ґрунти і мінерали;
- корисні копалини і мінеральні добрива;
- будматеріали і полімери;
- продукти харчової, кондитерської і фармацевтичної промисловості;
- рослинний і тваринний світ

Основне завдання колоїдної хімії – вивчення фізико-хімічних властивостей дисперсних (гетерогенних) систем і процесів, які в них відбуваються

Історія розвитку колоїдної хімії:

Ф.Ф. Рейс, професор Московського університету, у 1807 році вперше спостерігав явище електрофорезу та електроосмосу.

Сельмі, італійський вчений, (1847 – 1854) виявив розчини, які за своїми властивостями відрізнялись від звичайних розчинів солей, кислот, лугів.

Ботанік Негелі (1858) запропонував перші колоїдно-хімічні терміни: частинки, що за своїми розмірами значно перевищували молекули, він називав міцелами, а міцелярні рідкі розчини – золями.

Т. Гремм, англійський вчений (1861), виявив уповільнену дифузію розчинів деяких речовин через пергаменту мембрану (крохмаль, агар-агар, желатин), які він назвав колоїдними.

Всі дисперсні системи можна поділити на три класи, які суттєво різняться між собою:

- грубодисперсні (мікрогетерогенні) ($d > 10^{-7}$ м);
- ультрамікрогетерогенні (колоїдні) ($d = 10^{-7} - 10^{-9}$ м);
- молекулярно дисперсні (істинні розчини) ($d < 10^{-9}$ м).

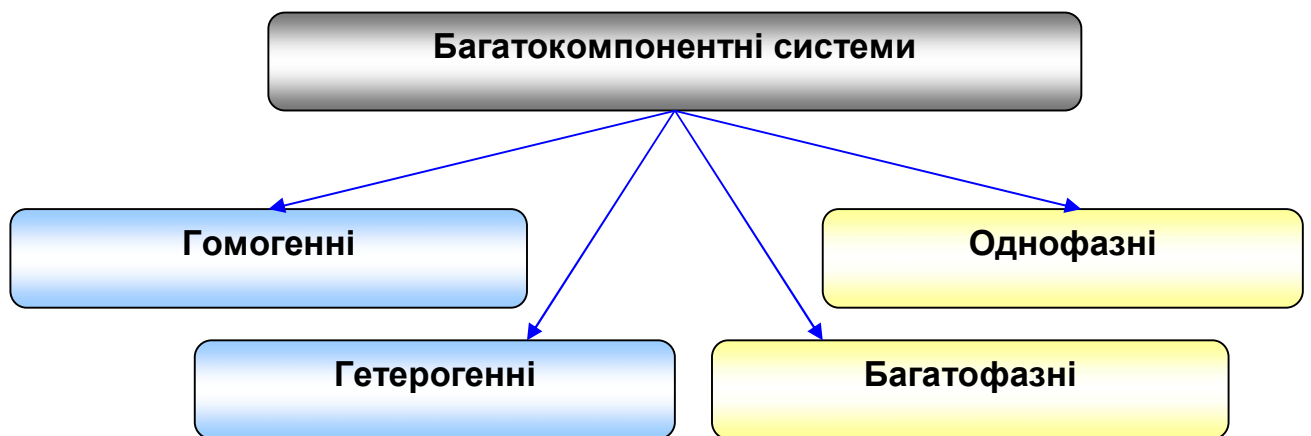


Рис. 26. Основні класи дисперсних систем

Істинні розчини – це гомогенні, однофазні термодинамічно стійкі системи, в яких одна або кілька речовин у вигляді окремих молекул чи іонів рівномірно розподілені в розчиннику і в тій чи іншій мірі взаємодіють з ним, а між речовинами немає поверхні поділу ($d < 10^{-9}$ м)..

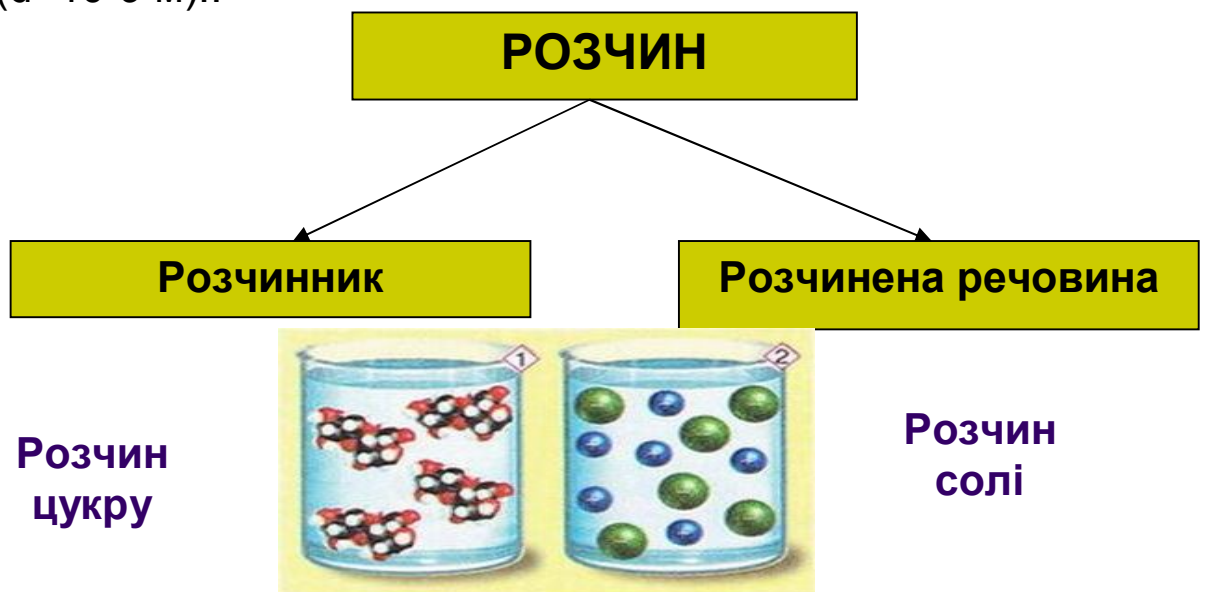


Рис. 27. Компоненти розчину

Дисперсні (колоїдні) системи (гетерогенні, багатофазні) складаються з двох або більше фаз, у яких завислі у одній із фаз частинки речовини складаються з багатьох молекул чи іонів. На межі поділу фаз зосереджується надлишок вільної енергії (поверхнева енергія), що зумовлює виникнення в системі поверхневих явищ.

Склад дисперсної системи. Дисперсна фаза - дрібні частинки ($d=10^{-7}-10^{-9}$ м).

Дисперсійне середовище – фаза у якій ці частинки рівномірно розміщені.

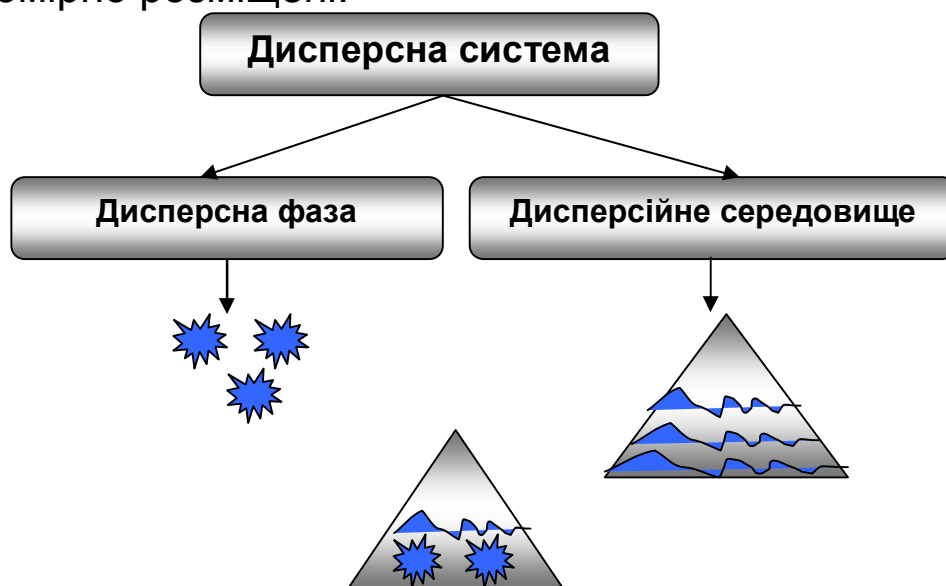


Рис. 28. Компоненти дисперсної системи

Таблиця . Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення	Назва системи, деякі приклади
Тверде тіло	Тверде тіло	т/т	тверді золі, мінерали, деякі сплави
Рідина	Тверде тіло	р/т	тверді емульсії, капілярні системи, ґрунт
Газ	Тверде тіло	г/т	пористі і капілярні системи, пемза, силікагель, ґрунт
Тверде тіло	Рідина	т/р	золі, суспензії (глини у воді)

Рідина	Рідина	р/р	емульсії (молоко, креми, малі)
Газ	Рідина	г/р	піни
Тверде тіло	Газ	р/г	аерозолі, дими
Рідина	Газ	р/г	аерозолі, тумани
Газ	Газ	г/г	дисперсні системи відсутні

Подвійний електронний шар

Дисперсна фаза практично не розчиняється в дисперсійному середовищі, а її частинки знаходяться у постійному русі.

Завдяки надлишку вільної енергії при стиканні частинки повинні злипатися і утворювати осад.

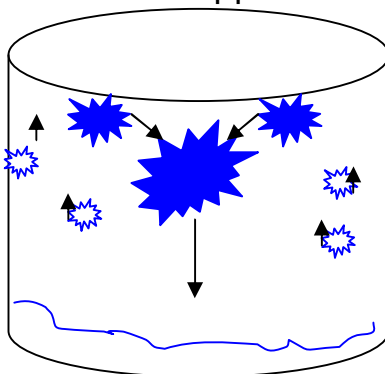


Рис. 29. Механізм утворення осаду

Існує ряд стійких колоїдних розчинів, стійкість яких можна пояснити наявністю на частинках колоїдної фази (МІЦЕЛАХ) захисного шару, який перешкоджає їх злипанню.

Одним з механізмів виникнення такого захисту є подвійний електронний шар (ПЕШ)

Колоїдна міцела не має певного хімічного складу і маси.

Центральна частина міцели – ядро, містить речовину, нерозчинну або погано розчинну в даному дисперсійному середовищі (мікрокристал або агрегат з кількох мікрокристалів).

Ядро може бути представлене малорозчинною слабкою основою чи кислотою, або малорозчинною чи нерозчинною сіллю (H_2SiO_3 , $Fe(OH)_3$, AgI)

Поверхня ядра має великий запас вільної енергії, який зменшується, якщо ядро покрити шаром іонів.

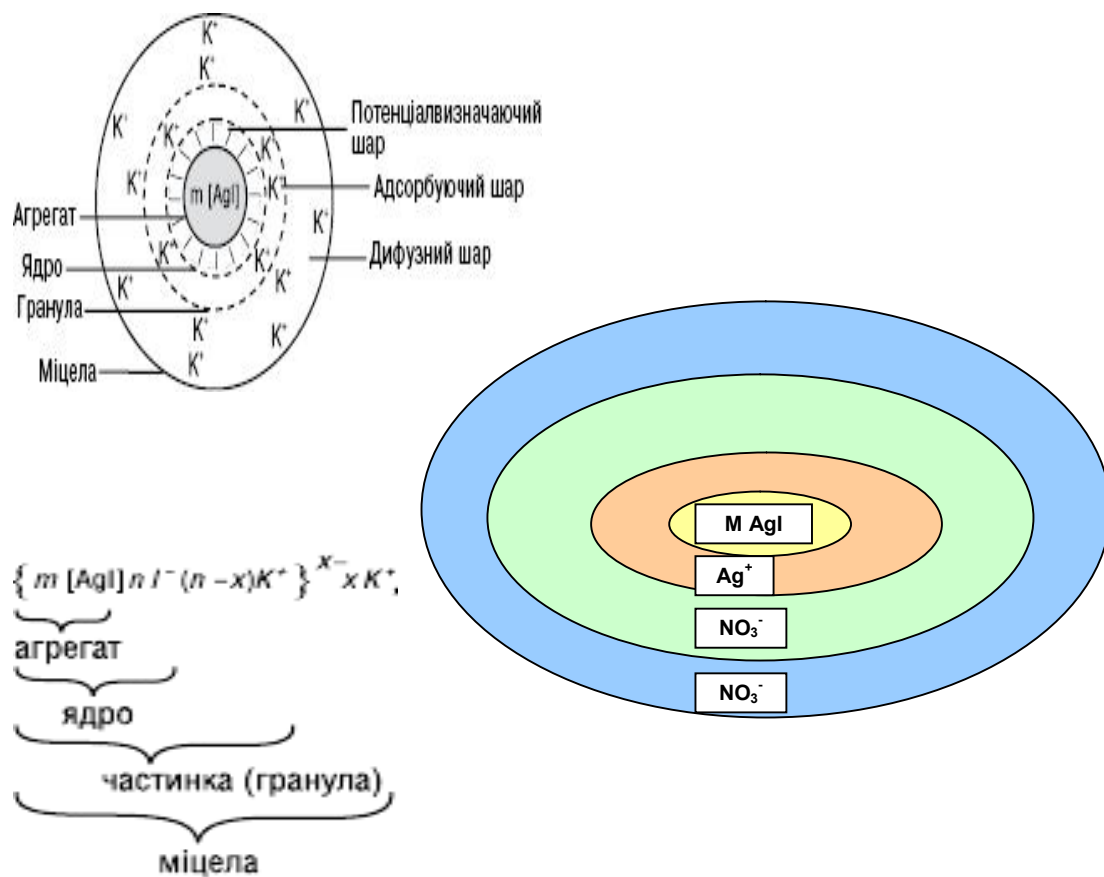


Рис. 30. Будава міцели колоїдної частинки

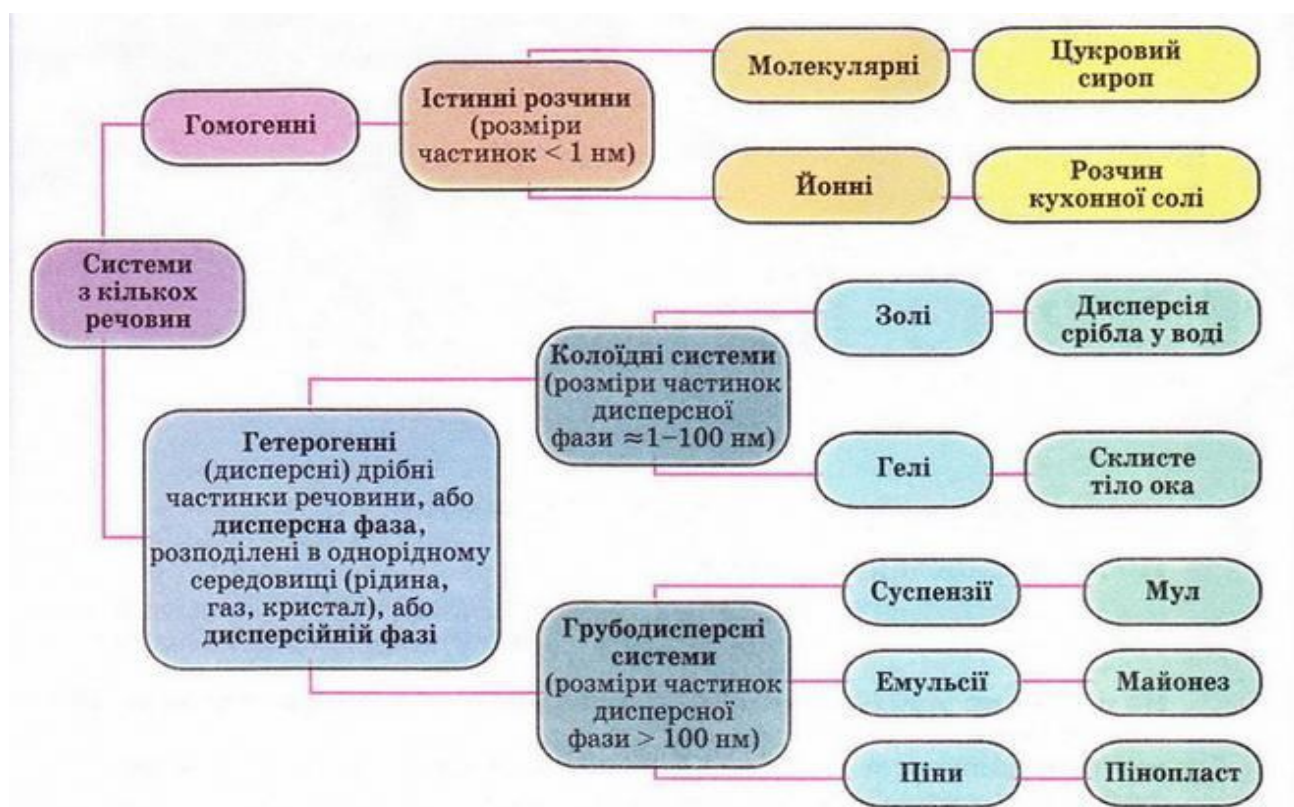


Рис. 31. Класифікація розчинів

Сучасна колоїдна хімія вивчає:

- власне колоїдні системи (1-100 нм);
- грубодисперсні системи (більше 100 нм).

Рідкі колоїдні систем називають **золями**.

Золі поділяють на:

- аерозолі - з газоподібним дисперсійним середовищем;
- ліозолі - з рідкими середовищем.

Ліозолі можуть мати різний хімічний склад дисперсійного середовища, наприклад:

- водяні золі – гідрозолі;
- спиртові золі – алкоголі;

Аерозолі – це системи, в яких дисперсійним середовищем служить газ (найчастіше повітря), а дисперсійною фазою – рідина або тверде тіло.

Залежно від природи дисперсної фази, аерозолі поділяються на дими (Т/Г) і тумани (Р/Г).

Аерозолі змішаного типу, у твердих частинках яких є конденсована рідина, що утворюються в атмосфері промислових вміст, мають назву «СМОГ»

Таблиця. Розміри частинок димів і туманів

Аерозоль	Розміри частинок, м	Аерозоль	Розміри частинок, м
Туман	10^{-7}	Дим тютюновий	10^{-7}
Хмари шаруватів	10^{-6}	Димові гази	10^{-7}
Хмари купчасті	10^{-5}	Порох природний	10^{-6}

Гелями (або драглями) називають дисперсні системи в якій дисперсна фаза утворює ґраткову порувату просторову структуру, заповнену рідким дисперсійним середовищем.

Ліогель (драглі) – структуровані системи полімер-розчинник, що утворюються при сильному набряканні зшитого полімеру.

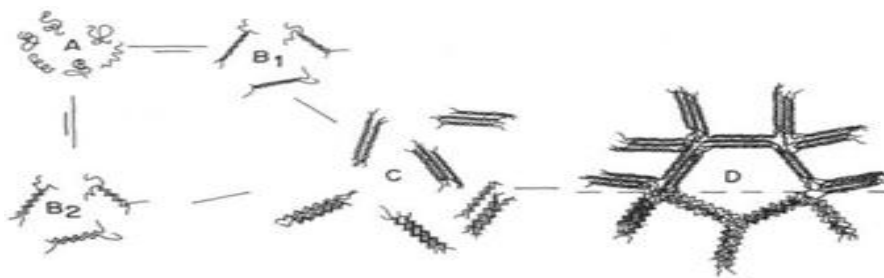


Рис. 32. Механізм желатинування

Великі за розмірами молекули ВМС або міцели золю при тепловому русі стикаються, зчіпляються одна з одною, утворюючи не міцний, але й не текучий сітчастий каркас. Броунівський рух практично зникає. Усі комірки в каркасі заповнені рідиною, масова частка якої може сягати навіть 97-99%.

Гелі і драглі відіграють велику роль у живій природі. М'ясо, колаген, оболонки клітини, роги, нігті, волосся, шкіра – все це гелі різної концентрації, різного ступеня зневоднення. Драглеподібну природу має протоплазма клітин. Застосовують як адсорбенти.

Процес старіння гелів називається синерезисом

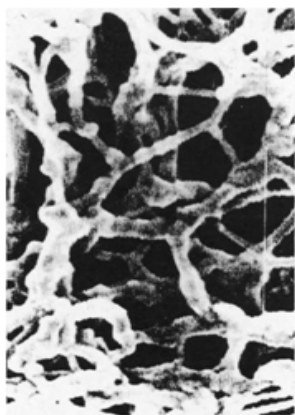


Рис. 32. Електронна мікрофотографія гелю. Зразки гелю

Механізм желатинування Суспензія (лат. suspensio - підвішування) – грубодисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та твердою дисперсною фазою, частинки якої достатньо великі, щоб протидіяти броунівському руху.

Розміри частинок у суспензії значно більші (приблизно 10^{-5} – 10^{-7} м) ніж у дисперсних систем. У зв'язку з цим суспензії каламутні не тільки при боковому, але й прямому освітленні.

На відміну від високодисперсних систем, у суспензії частинки відносно швидко седиментують (випадають в осад).

Суспензії використовують у фармацевтичній промисловості, будівельній технології, виробництві лакофарбових матеріалів, паперу, тощо.



Рис. 33. Приклади суспензій

Суспензія є окремим випадком дисперсних систем і належить до класу "тверде тіло в рідині", прикладом яких є мул у воді. (Для порівняння: система "рідина в рідині" - емульсія, олія в воді; система "тверде тіло в газі", аерозоль - дим; система "рідина в газі", аерозоль - туман). Для твердої фази в суспензіях характерні розміри часток від 1 мкм до кількох міліметрів. При менших розмірах система зазвичай є колоїдним розчином (в граничному випадку - гомогенною системою, істинним розчином).

Емульсія – це грубодисперсні системи, в яких дисперсна фаза і дисперсійне середовище є рідинами.

Така система може бути гетерогенною лише тоді, коли рідини нерозчинні або обмежено розчинні одна в одній.

Розміри частинок (краплинок) дисперсної фази в емульсії звичайно більші за розміри міцели і можуть досягати 10-4 м. Тому емульсії є кінетично нестійкими системами і з часом розшаровуються, осідаючи на дні ємкості.

У молоці, яке є емульсією краплинок жиру у водному розчині білкових речовин, спостерігається спливання частинок жиру і утворення на поверхні вершків.



Рис. 34. Приклади емульсій

Емульсія складається з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких рівномірно розподілена в другій у вигляді найдрібніших крапель, а розміри розпорошених часточок є більшими від характерних для колоїдів. При визначенні назви першою називають дисперсну фазу, а потім дисперсійне середовище, напр. вода в маслі, бензол у воді тощо (молоко - емульсія, де краплинки жиру розподілені у водному середовищі). Емульсії низької концентрації - неструктуровані рідини. Висококонтентровані емульсії - структуровані системи.

Основні типи емульсій:

прямі, з краплями неполярної рідини в полярному середовищі (типу «масло у воді»);
зворотні або інвертні (типу «вода у маслі»).

Зміна складу емульсій або зовнішня дія можуть привести до перетворення прямої емульсії у зворотну, і навпаки.

Ліофільні емульсії утворюються самочинно і термодинамічно стійкі.

Ліофобні емульсії виникають при механічному, акустичному або електричному емульгуванні, а також внаслідок конденсаційного утворення крапель дисперсної фази у перенасичених розчинах чи розплавах. Вони термодинамічно нестійкі і тривало можуть існувати лише в присутності емульгаторів.

Властивості емульсій

Дисперсність емульсії – ступінь подрібненості дисперсної фази в дисперсійному середовищі, що характеризується питомою міжфазовою поверхнею, яка визначається відношенням сумарної поверхні крапель до загального їх об'єму. Для монодисперсних систем питома поверхня $S = 6/d$, де d - діаметр крапель дисперсної фази. За дисперсністю

емульсії нафтові підрозділяються на дрібнодисперсні (з розміром крапель води від 0,2 до 20 мкм), середньої дисперсності (20-50 мкм) і грубодисперсні (50-300 мкм).

«Старіння» емульсії - підвищення емульсії стійкості типу «вода в нафті» в часі (практично до доби) внаслідок адсорбції диспергованих, особливо твердих, емульгаторів на водонафтовій поверхні і потовщення міжфазного «броньованого» шару на цій поверхні.

Стійкість емульсії - здатність емульсії протягом певного часу не руйнуватися і не розділятися на дві фази (напр., на нафту і воду); характеризується тривалістю її існування і виражається формулою: $F = h/v$, де F — тривалість існування емульсії (емульсійна стійкість), с; h — висота стовпа емульсії, м; v — середня лінійна швидкість розшарування емульсії, м/с.

Піни – це грубодисперсні системи, в яких дисперсною фазою є газоподібна речовина (бульбашки газу), а дисперсним середовищем – рідина чи тверде тіло

Кратність піни (β) – це відношення її об'єму до об'єму рідини, що входить до складу піни:

$$\beta = (V_r + V_p) / V_p.$$

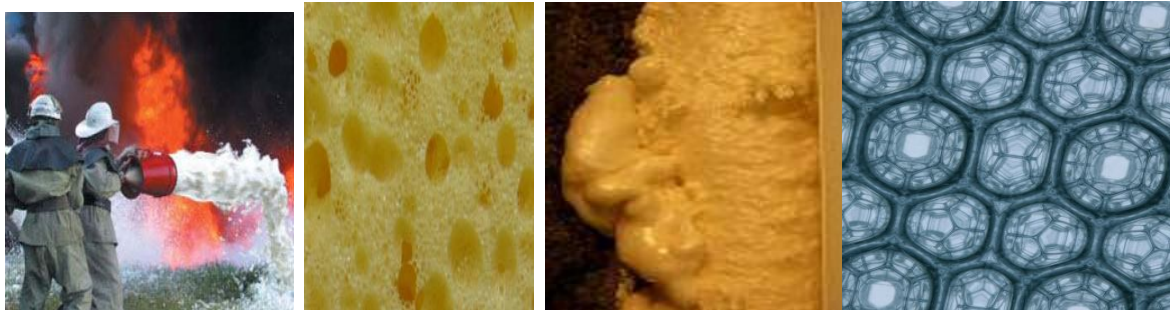


Рис. 35. Приклади застосування піни

Стійкість піни – тривалість існування бульбашок газу в піні. Стійкість піни залежить від типу і концентрації поверхнево-активних речовин, хімічного складу, а також складу і кількості дисперсної фази, способу піноутворення і термодинамічних параметрів стану пінної системи.

Від стійкості піни залежать процеси гасіння пожеж пінами, якість і терміни проведення ремонтних робіт, результати процесів пінної флотації та пінної сепарації тощо.

Стійкість дисперсних систем - це їх здатність протягом певного часу зберігати свій склад, а також основні свої властивості, які як дисперсність, концентрація, характер розподілу дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

Стійкість колоїдних систем можна підвищити, застосовуючи ЕМУЛЬГАТОРИ – речовини, здатні зменшувати поверхневий натяг, адсорбуючись на поверхні поділу.

Значний вклад у вирішення питання стійкості колоїдних систем вніс М.П. Песков (1929), який довів, що існує кінетична (седиментаційну), та агрегативна стійкість.

Під **кінетичною стійкістю** властивість дисперсних частинок утримуватись у завислому стані, не осідати і не спливати. Система є кінетично стійкою, якщо швидкість броунівського руху частинок дисперсної фази значно більша за швидкість їх осідання в дисперсійному середовищі.

Кінетична стійкість визначається насамперед розміром частинок, а також різницею густини дисперсної фази і дисперсійного середовища. Вона безпосередньо пов'язана з дифузією і броунівським рухом. Підвищення температури посилює броунівський рух і підвищує кінетичну стійкість систем.

Агрегативна стійкість – здатність колоїдних частинок чинити опір злипанню в крупні агрегати. З підвищенням температури зростає частота та енергія зіткнень міцел, сили відштовхування виявляються недостатніми для запобігання злипанню частинок одна з одною. Отже, агрегативна стійкість системи різко зменшується.

Коагуляція (лат. Coagulum – згусток) зменшення дисперсності системи в результаті злипання часток дисперсної фази та утворення більш або менш великих агрегатів із втратою седиментаційної стійкості та наступним розділенням фаз.

Стадії коагуляції:

- прихована - втрата агрегативної стійкості та злипання часток, при яких золь можна вважати практично стійким;
- явна - осідання (спливання) утворених агрегатів.

Початок коагуляції визначають за такими ознаками:

- знижується осмотичний тиск,
- виникає каламуть,
- змінюється забарвлення та характер в'язкості,
- підвищується світлорозсіювання.

Ознаки коагуляції. Коагуляція відбувається внаслідок старіння системи, зміни температури, механічної дії, впливу електромагнітного поля, електролітів, що призводить до руйнування енергетичного бар'єра.

Коагуляцію викликають будь-які електроліти при досягненні певної їх концентрації у розчині. Мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція називається порогом коагуляції (γ), який виражають у ммоль/л або у моль/л.

Величину, зворотну порогові коагуляції, називають коагулюючою здатністю V_k (об'єм золю, скоагульованого 1 моль електроліту). Порогу K відповідає зниження ξ -потенціалу до критичної величини ~ 30 мВ.

Седиментація (*sedimentum* – осідання). Осідання або спливання часток дисперсної фази (твердих крупинок, крапельок рідини, бульбашок газу) в рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі в гравітаційному полі або полі відцентрових сил.

Седиментація відбувається, якщо направлений рух часток під дією сили тяжіння або відцентрової сили переважає над хаотичним тепловим рухом часток.

Швидкість седиментації залежить від маси, розміру і форми частинок, в'язкості і густини середовища, а також від прискорення вільного падіння або діючих на частинку відцентрових сил.

У гравітаційному полі седиментують досить великі частинки, не схильні до теплового (броунівського) руху; в полі відцентрових сил можлива седиментація колоїдних частинок і макромолекул – молекул природних і синтетичних полімерів.

Руйнування природних аерозолів – хмар, туманів – здійснюються створенням умов для їх коагуляції.

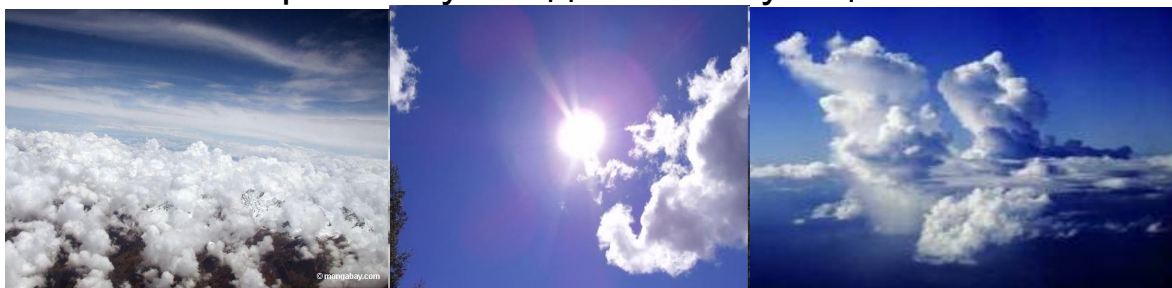


Рис. 31. Типи хмар

З літака в бажаному місці розпилують високодисперсні частинки, які служать джерелами конденсації краплинок води.

Можна також добитись коагуляції, вводячи в хмару чи туман дисперсний порошок чи концентрований розчин гігроскопічної речовини (наприклад, CaCl_2). Завдяки цьому гігроскопічні зародки, зустрічаючись, поглинають частинки води і, поступово зростаючи, падають на землю.

Колоїдний захист

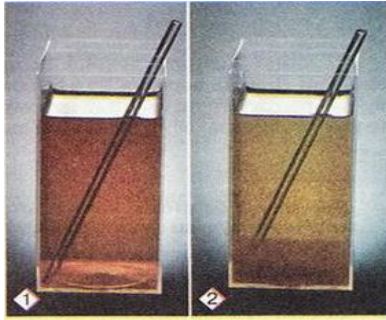
Явище підвищення стійкості колоїдних систем, яке виникає при додаванні до ліофобних золів високомолекулярних або поверхнево-активних сполук називається колоїдним захистом.

Механізм захисної дії полягає в утворенні адсорбційного шару з високомолекулярних речовин, який забезпечує сольватацію частинки. Сольватні шари створюють значний розклинювальний тиск і перешкоджають злипанню часток. Захисна дія підсилюється при утворенні в дисперсійному середовищі досить міцної об'ємної структури і кількісно характеризується захисним числом, яке дорівнює числу міліграмів високомолекулярної речовини, що захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10% розчину NaCl .

Золоте число

Для характеристики захисної дії високомолекулярних речовин Зігмонді запропонував так зване золоте число.

Під цим параметром розуміється та мінімальна кількість міліграмів високомолекулярної речовини, яку необхідно додати



Мал. 3.5. Золь ферум(III) гідроксиду (1), його коагуляція й седиментація (2)

Рис. 32. Золь феруму

Очищення колоїдних систем.

Методи очищення. Від грубодисперсних завислих частинок золі очищають за допомогою паперових фільтрів.

Для виділення колоїдних систем від розчинів неелектролітів і електролітів найчастіше застосовують діаліз і ультрафільтрацію.

У методі діалізу застосовують напівпроникні мембрани, пори яких проникні для молекул і непроникні для більших колоїдних міцел. Для напівпроникних мембран використовують пергамент (кальку), целофан, рослинні і тваринні мембрани (риб'ячий міхур).

Для ультрафільтрації використовують керамічні або інші ультратонкористі мембрани, що не пропускають частинок колоїдних розчинів. Процес зазвичай проводять під тиском або при вакуумі.

Рекомендована література

Стрельцов О.А., Мельничук Д.О., Снітинський В.В. та ін. Фізична і колоїдна хімія – Львів. – Ліга-Прес. – 2002.: С. 339

Самостійна робота Записати визначення понять: «золоте», «срібне», «рубінове», «залізне» число та визначити відмінності між ними.

Лекції №6-7 СОРБЦІЯ

План лекції

1. Сорбція. Види сорбції. Хімічна та фізична природа сорбції.
 2. Адсорбція, її види.
 3. Поверхнево-активні речовини.
 4. Сорбція та біологічні явища, значення.
 5. Дисперсні системи, їх класифікація.
 6. Поверхневі явища в дисперсних системах.
 7. Поверхневий натяг, поверхнева енергія.
- В'язкість. Динамічна в'язкість, внутрішнє тертя. Текучість рідин. (САМОСТІЙНО)

Питома поверхня - це загальна поверхня, віднесена до одиниці маси твердого чи рідкого тіла.

Так, якщо 1 см³ будь - якого тіла розділити на кубики з довжиною ребра 10⁻⁷ см то їх загальна поверхня збільшується до 6000 м²

Таблиця. Збільшення кількості частинок та їх питомої поверхні при подрібненні твердого тіла

Довжина ребра, см	Кількість частинок	Загальна (питома) поверхня частинок, см ²
1	1	6
10 ⁻¹	10 ³	6*10
10 ⁻³	10 ⁹	6*10 ³
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	6*10 ⁵
10 ⁻⁷	10 ²¹	6*10 ⁷

Молекула, яка знаходиться всередині рідини чи твердого тіла, з усіх боків оточена побічними молекулами, і рівнодійна сил, що діють на неї, дорівнює нулю.

У поверхневих молекулах їх здатність до взаємодії з іншими молекулами реалізується неповністю і тому вони мають некомпенсований надлишок енергії, який називають вільно поверхневою енергією, або поверхневим натягом.

Кількість Q це робота, яку треба затратити в ізотермічних умовах на подолання сил міжмолекулярної взаємодії для утворення одиниці поверхні розподілу фаз. У системі Cl Q вимірюють в джоулях на квадратний метр або ньютонів на метр ($Дж/м^2=Н/м$).

Таким чином, на поверхні поділу фаз зосереджена надлишкова поверхнева енергія E_s :

$$E_s = Q * S_{пит}$$

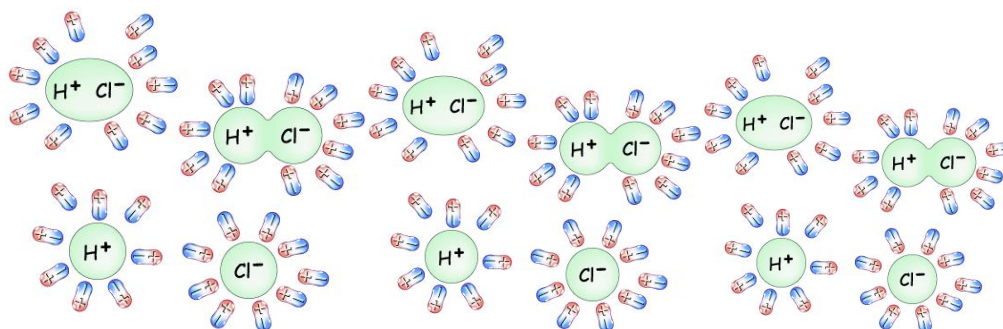


Рис. 33. Поверхня розподілу фаз

Згідно з другим законом термодинаміки будь – яка система, що має надлишок вільної енергії (енергії Гіббса), перебуває в нестійкому стані і намагається віддати цей надлишок енергії навколишньому середовищу

Для цього є дві можливості:

- зменшити питому поверхню ($S_{пит}$);
- знизити абсолютне значення поверхневої енергії (Q).

Обидва ці процеси самовільні (спонтанні), супроводжуються виділенням тепла, тобто є екзотермічними.

Ось чому краплі рідини набувають форму кулі, адже куля при заданому об'ємі тіла має найменшу поверхню.

З тієї ж причини малі крапельки рідини конденсуються в краплини більших розмірів.

У насиченому розчині кристали більшого розміру зростають при одночасному розчиненні дрібних кристаликів.

Тонкодисперговані порошки злипаються (злежуються в міцні агрегати) та ін.

З підвищенням температури сили внутрішнього притягання між молекулами зменшуються. Відповідно зменшується і поверхневий натяг, а при критичній температурі він стає рівним нулю (Д.І.Менделєєва, 1860).

Поверхневий натяг різних рідин неоднаковий. Він залежить від мольного об'єму, полярності молекул, можливості утворення водневих зв'язків між молекулами та інших чинників.

Таблиця. Поверхневий натяг деяких рідин при 298К

Рідина	Q, Н/м
Вода	72
Бензол	28
Оцтова кислота	22
Етанол	22
Ртуть	473

Види сорбції

Явище поглинання однієї речовини іншою називається сорбцією.

Залежно від характеру взаємодії між поглиначем (сорбентом) і речовиною, що поглинається (сортивом), розрізняють декілька типів сорбції.

Якщо сорбтив дифундує в глибину твердої чи рідкої фази, рівномірно розміщуючись по всьому об'єму поглинача, такий процес називається **абсорбцією**.

При **адсорбції** накопичення адсорбтива відбувається тільки на поверхні адсорбента.

Шар адсорбованих на поверхні твердого тіла молекул адсорбтива називають адсорбатом.

Розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію

- При фізичній адсорбції речовина утримується на твердій поверхні лише фізичними силами міжмолекулярного зв'язку (силами Вант-дер-Ваальса).

- При хімічній адсорбції, або хемосорбції, молекули адсорбата зв'язані з поверхнею твердого тіла звичайними ковалентними силами хімічного зв'язку.

Практично немає ні чисто фізичної, ні чисто хімічної адсорбції. У кожному конкретному випадку можна говорити лише про домінуючу роль того чи іншого виду адсорбції, коли іншими видами практично можна знехтувати.

Положення теорії Ленгмюра:

- Поверхня адсорбента однорідна, тобто на поверхні розташовані активні ділянки або центри, однакові за своїми адсорбційними властивостями;

- Шар адсорбата мономолекулярний. На кожному адсорбційному центрі може утриматися тільки одна молекула адсорбата.

- Сили взаємодії між адсорбованими молекулами невеликі і ними можна нехтувати;

- Молекули утримуються на поверхні адсорбента фізичними вандервальсовими силами. (Адсорбція подібна оборотному процесу конденсації (адсорбції) і випаровування (десорбції) молекул газу або пари з поверхні твердого адсорбента.)

Адсорбована молекула утримується на активному центрі певний відрізок часу, після чого вона відривається і переходить у газову фазу – десорбується.

Стан рівноваги настає тоді, коли швидкість адсорбції і десорбції зрівняються.

Швидкість адсорбції v_a пропорційна парціальному тиску речовини, що адсорбується p , і частці незайнятих адсорбційних центрів:

$$v_a = k_a \cdot p \cdot (1 - \theta),$$

де k_a – константа адсорбції; θ – частка центрів, зайнятих адсорбованими молекулами.

Особливості процесів фізичної адсорбції газів і парів на твердих поверхнях:

- Процес фізичної адсорбції оборотний, відбувається самовільно і супроводжується виділенням теплоти. Внаслідок цього кількість адсорбованої речовини зменшується з підвищення температури;

- Тепловий ефект процесу адсорбції незначний (10-20 кДж/моль);

- За інших рівних умов здатність речовин адсорбуватись зростає зі збільшенням молекулярної маси адсорбтива;

- У зв'язку з динамічним характером процесів адсорбції, речовини, що добре адсорбуються, досить швидко і майже повністю витісняють з поверхні твердого тіла раніше поглинуті речовини з нижчою адсорбційною здатністю. Адсорбція речовини, яка супроводжується витісненням з поверхні адсорбента іншої речовини, називається обмінною адсорбцією;

- Швидкість адсорбції істотно залежить від доступності адсорбційної поверхні. На гладкому непористому тілі адсорбція завершується протягом кількох секунд. У вузьких порах дифузійний транспорт газових молекул сповільнений і на тонкопористих зернах розміром 5-8 мм адсорбційна рівновага досягається через 10-20 хв;

- На тонкопористих адсорбентах процес адсорбції газів найчастіше завершується їх конденсацією у вузьких порах.

Хемосорбція

У 1931 році Тейлор спостерігав випадки незвичайної адсорбції газів на твердих тілах.

Молекули адсорбата утримуються на твердій поверхні не слабкими фізичними (вандерваальсовими) силами, а значно міцнішими силами хімічної природи. Такий вид адсорбції названо хімічною адсорбцією, або хемосорбцією.

Процес хемосорбції, як і будь-яка реакція, протікає лише в тому випадку, коли молекули адсорбтива мають певний запас енергії, співмірний з енергією активації хімічних перетворень. Тому хемосорбцію часто називають ще активованою.

Залежність швидкості цього процесу від температури описується звичайним рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot E$$

де k – константа швидкості; E – енергія активації.

Адсорбція неелектролітів

Адсорбовані з розчину на твердій поверхні молекули неелектроліту утримуються звичайними вандерваальсовими силами міжмолекулярної взаємодії. Тому адсорбція неелектролітів багато чим схожа на адсорбцію газів і парів:

- Процес адсорбції екзотермічний, і з підвищенням температури адсорбція з рідкої фази зменшується, як і у випадку фізичної адсорбції газів і парів. Тепловий ефект – 10-20кДж/моль.

- За інших рівних умов здатність неелектролітів адсорбуватись підвищується зі збільшенням їх молекулярної маси;

- При попаданні у систему речовини, яка добре адсорбується, остання виштовхує з поверхні твердого тіла раніш абсорбовані сполуки, у яких адсорбційна здатність менша. Тобто в розчинах, як і в газах, відбувається адсорбційний обмін.

Адсорбція з рідкої фази складніша ніж з газової і має специфічні особливості:

- Процеси дифузії у розчинах відбуваються повільно, особливо, якщо адсорбент має великі зерна з добре розвинутою тонкопористою структурою. Для підвищення швидкості процесу адсорбенти часто розтирають до дрібного порошку і суспензію адсорбента у розчині безперервно перемішують.

- Головна особливість адсорбції з розчинів полягає в тому, що поряд з адсорбентом у системі є ще й третій компонент – розчинник, який також може адсорбуватись твердим тілом. Внаслідок цього між молекулами адсорбтива і розчинника відбувається своєрідна конкуренція за володінням поверхнею адсорбента. Тому адсорбція розчинених у такому розчиннику речовин буде значною (гідрофобне неполярне активоване вугілля добре поглинає розчинені у воді речовини, особливо органічної природи. Навпаки, полярні силікагель та алюмогель добре змочуються водою і погано адсорбують розчинені у воді речовини. Проте вони добре поглинають речовини, розчинені в органічних неполярних розчинниках)

Правило полярності Ребіндера: адсорбція розчиненої речовини на твердій поверхні буде тим більша, чим більша різниця полярностей між розчинником і твердим адсорбентом.

Адсорбція сильних електронів з водних розчинів на твердих поверхнях – процес значно складніший і відрізняється від розглянутих видів адсорбції низькою особливостей:

- сильні електроліти адсорбуються у вигляді іонів.
- катіони та аніони мають різну здатність адсорбуватись на поверхні твердого тіла; під час адсорбції, як правило, створюються такі умови, коли вибірково адсорбуються тільки один з іонів – катіон чи аніон;
- з підвищенням температури адсорбція іонів зростає, хоч і не так різко, як у випадку хемосорбції.

Наслідком вказаних особливостей є утворення на поверхні твердого тіла подвійного електричного шару (ПЕШ), подібного до конденсатора з двома протилежно зарядженими обкладками.

Шар іонів, розміщений безпосередньо на кристалічній поверхні твердого тіла, називається потенціалвизначним шаром іонів, зовнішній – шаром компенсаційних іонів, або протиіонів.

Кількість зарядів (іонів) у шарі протонів еквівалентна кількості зарядів (іонів) у потенціаловизначальному шарі;

З підвищенням температури адсорбція іонів зростає.

Особливості адсорбції іонів залежать від того, де адсорбується іон, в потенціаловизначальному шарі чи в шарі проти іонів.

Таблиця . Особливості адсорбції іонів

Потенціаловизначальний шар іонів:	Шар протиіонів:
1. Висока специфічність; 2. У більшості випадків адсорбція необоротна, іонний обмін не відбувається або дуже ускладнений; 3. Розбавлення розчину майже не спричиняє змін у шарі іонів.	1. Специфічності немає; 2. Адсорбовані іони легко обмінюються з іонами, що знаходяться в розчині; 3. Розбавлення розчину призводить до розпушування адсорбційного шару, його об'єм збільшується.

Порядок адсорбції іонів у неполярній або аморфній поверхні, а також у шарі компенсаційних іонів. При інших рівних умовах полівалентні іони адсорбуються значно краще одновалентних. Здатність іонів адсорбуватись підвищується зі збільшенням їх маси (об'єму).

Іони однакової валентності можна розташувати у так звані ліотропні ряди, де кожен наступний іон адсорбується гірше за попередній: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Іонообмінна адсорбція

Іонообмінна адсорбція специфічна (вибіркова). Вона залежить від хімічної природи поверхні твердого тіла та властивостей іонів, що адсорбуються.

На одному з адсорбентів обмінюються лише катіони, на іншому – тільки аніонів. Як правило, іонообмінна адсорбція оборотна.

Обмінна адсорбція іонів відбувається повільніше, ніж молекулярна чи іонна.

Якщо в іонному обміні беруть участь іони гідроксонію чи гідроксилу, такий процес супроводжується зміною рН розчину.

Сукупність високодисперсних мінеральних, органо-мінеральних та органічних частинок ґрунту, що беруть участь в іонообмінних процесах називається ґрунтовим вбирним комплексом (ГВК).

Звичайно у ГВК обмінюються катіони, тобто зовнішній шар компенсаційних іонів на частинках ґрунту складається з катіонів. Завдяки обміну іони K^+ NH_4^+ та інші потрібні для розвитку рослин катіони з добрив утримуються в ґрунті досить довго і не вимиваються дощовою водою.

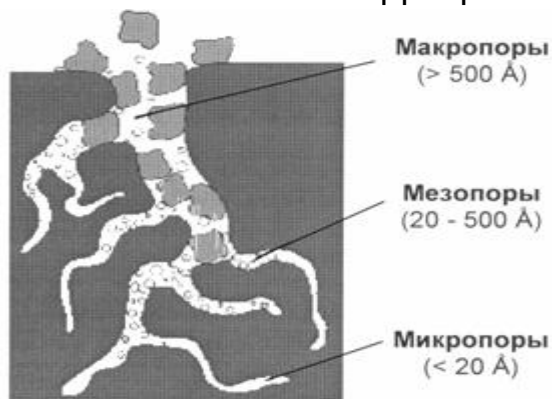


Рис. 34. Ґрунтовий вбирний комплекс

Чим більша ємкість ГДВ, тим вищий коефіцієнт використання добрив рослинами. Кількісно іонообміні можливості ґрунту К.К. Гедройц запропонував характеризувати ємністю вбирання, або ємністю катіонного обміну (ЄКО). Виражають її в міліграм еквівалент іонів на 100 г сухого ґрунту. Ємність катіонного обміну є важливим показником родючості ґрунту. Вона змінюється від 5-6 мг/екв. на підзолистих ґрунтах лісової зони до 60-65 мг/екв. на чорноземах.

Речовини, додавання яких до рідини зменшує її поверхневий натяг, називаються поверхнево-активними (ПАР).

За своїми фізико – хімічними властивостями ПАР поділяється на дві групи: молекулярні та іоногенні. До молекулярних ПАР належить спирти, ефіри та інші сполуки, які у водних розчинах не дисоціюють на іони або ступінь дисоціації яких дуже незначний. Іоногенні речовини у водному розчині дисоціюють на іони і в поверхневому шарі накопичується не молекули, а іони.

Якщо поверхнево – активними є катіони, такі речовини називають катіоноактивними ПАР. До них належать органічні азотовмісні основи та їх солі.

Аніоноактивні речовини – мила, сульфокислоти, їх солі при дисоціації утворюють поверхнево – активний аніон. Під час розчинення ПАР у воді гідрофільна частина їх молекул занурена у воду, а гідрофобний вуглеводневий ланцюг виштовхується на поверхню, зменшуючи тим самим поверхневий натяг розчину.

Правило Траубе:

Поверхнева активність ПАР у гомологічних рядах збільшується у 3-3.5 рази при подовженні вуглеводневого ланцюга на одну групу = CH_2

Значення сорбційних явищ

На основі активованого вугілля, кремнезему і кремнійорганічних сполук розроблені сорбенти, які здатні

поглинати токсини і хвороботворні мікроби безпосередньо в живих організмах.

Гемосорбція – коли кров пропускають через колонку з сорбентом.

Ентеросорбція – сорбент приймають усередину, через шлунково-кишковий тракт.

Природні сорбенти:

Глинисті мінерали;

Природні карпатські цеоліти;

Клітковина їжі.

Рекомендована література

Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія – Львів. – Ліга –Прес. – 2002.: С. 299-337

Лекція №8-9

Фізико-хімічні методи досліджень в біохімії

План лекції

1. Рівні досліджень біологічних об'єктів
2. Центрифугування
3. Електрохімічні методи
4. Хроматографія
5. Електрофорез
6. Спектральні методи
7. Рівні досліджень біологічних об'єктів

Рівні організації живої матерії – молекулярний, клітинний, організменний.

Рівні досліджень біологічних об'єктів:

- організм (балансові дослідження – їжа- кінцеві продукти розпаду);
- тканини (окремі органи);
- клітини;
- субклітинні компартменти.

У сучасній біохімії застосовуються численні методи дослідження. Успішно використовуються сполуки, мічені радіоактивними та важкими природними ізотопами, різноманітні методи хроматографії, зокрема на папері та інших адсорбентах, з використанням електрофорезу та іонообмінних смол.

Застосовуються також біологічні методи. Користування ними дозволяє визначити наявність і кількість певних сполук на основі проявів життєдіяльності багатоклітинних тварин та мікроорганізмів, коли цього не можна визначити хімічним способом.

За допомогою ультрацентрифуг, що роблять 50-70 тис. обертів за хвилину, зараз розділяють і відокремлюють фракції білків, нуклеїнових кислот та інших складових частин тканин і організмів.

Гомогенізація

Гомогенізація - надання однорідної структури або однорідних властивостей мінеральній масі, сумішам, сполукам,

розчинам або емульсіям шляхом механічного перемішування, усереднення, хімічного чи температурного впливу на них. Для одержання гомогенних сумішей використовуються спеціальні апарати – гомогенізатори.

Гомогенізатор – апарат для одержання однорідних, дрібнодисперсних сумішей, а також емульсій високої дисперсності. Принцип дії гомогенізатора полягає в активному перемішуванні суспензії за допомогою активаторів різних типів. Гомогенізатор також необхідний і у молочній промисловості, зокрема для подрібнення жирової фази (жирових кульок) у молоці та його сумішей для подальшої обробки згідно з технологією.



Рис. 35. Види гомогенізаторів

Гомогенізація молока і молочних продуктів

Гомогенізація молока забезпечує роздроблення жирових кульок полідисперсного незбираного молока на дисперсну фазу.

Гомогенізація є обов'язковим процесом, що поліпшує властивості молочних продуктів.

Гомогенізація проводиться при виробництві питного молока, при підготовці молока до виробництва кисломолочних напоїв і продуктів, при виробництві сметани, згущеного молока, вершкової олії, і інших молочних продуктів там, де це необхідно відповідно до технологічного процесу.

Гомогенізатори призначені для механічної обробки молока і молочних сумішей, соусів і майонезів, згущеного молока і суміші морозива, соків без м'якоті і з м'якоттю, з метою поліпшення смаку і споживчих якостей перерахованих вище продуктів.

Принцип дії гомогенізатора заснований на роздробленні жирових кульок продукту (клітковини в соків) шляхом створення максимально можливого перепаду тиску. Досягається притисненням продукту з визначеною температурою крізь вузькі щілини. Тиск створюється насосами плунжерного типу.

Полідисперсні рідини, наприклад незбиране молоко, діаметр жирових кульок якого знаходиться в межах від 1 до 10 мкм, 3-4 мкм у середньому, шляхом гомогенізації перетворюються в однорідні розміром жирових кульок 0.8...1 мкм.

Центрифуга – механічний пристрій, в якому швидке обертання використовується для розділу частинок суміші за масою.



Рис. 36. Зовнішній вигляд центрифуги

Центрифугування – процес зневоднення дрібних мокрих продуктів і розділення суспензій на рідку і тверду фази під дією відцентрових сил



Рис. 37. Внутрішня будова центрифуги

Поділ речовин за допомогою центрифугування заснований на різній поведінці часток у відцентровому полі.

У відцентровому полі частинки, що мають різну щільність, форму або розміри, осідають з різною швидкістю.

Швидкість седиментації залежить від відцентрового прискорення, прямо пропорційного кутовий швидкості ротора і відстані між часткою і віссю обертання.

Суміш гетерогенних, сферичних частинок, що розрізняються по щільності і розмірах, можна розділити або за рахунок різного часу осадження їх на дно пробірки при даному прискоренні, або за рахунок розподілу седиментуючих частинок вздовж пробірки, що встановлюється через певний проміжок часу.

При розділенні речовин необхідно враховувати і такі важливі фактори, як щільність і в'язкість середовища.

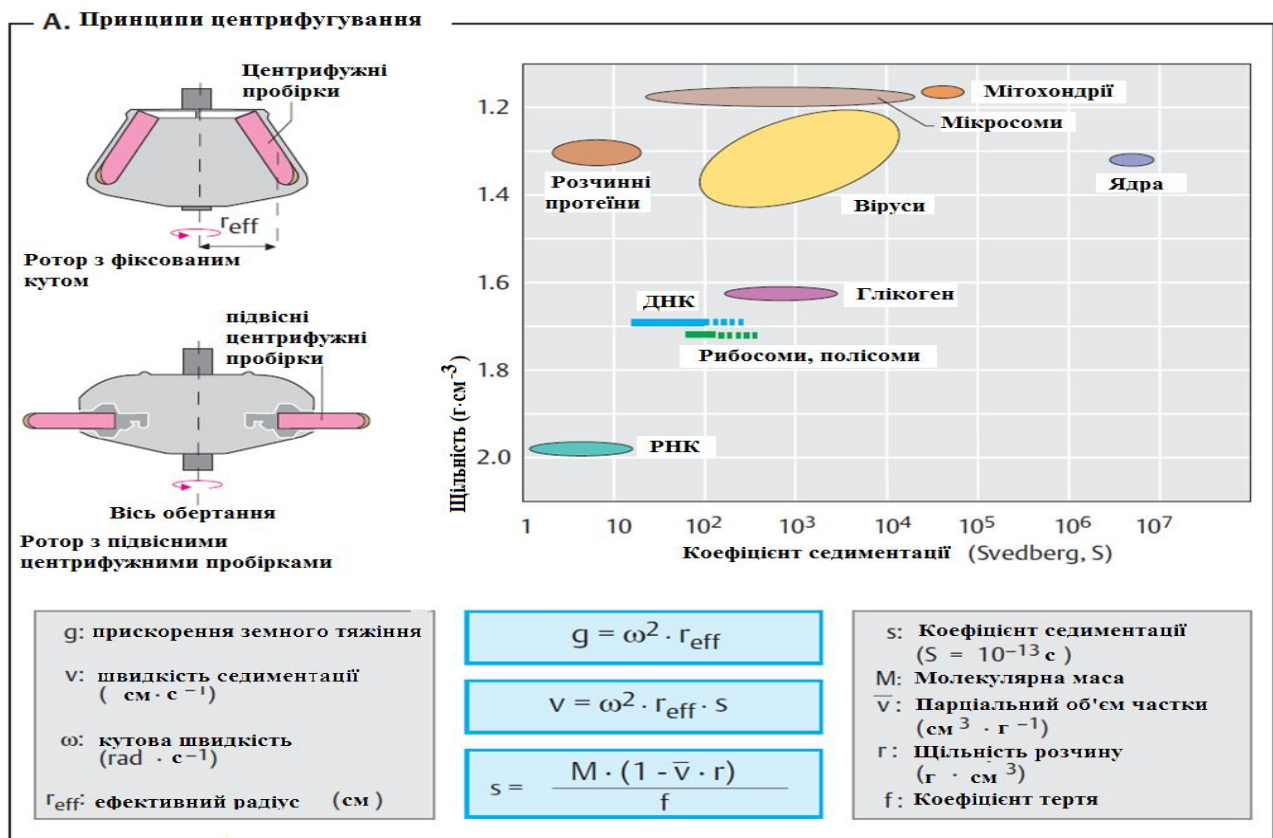


Рис. 38. Основні принципи центрифугування

Центрифугуванням можна розділяти клітинні органели з гомогенатів тканин.

Основні компоненти клітини осідають в такій послідовності:

- цілі клітини та їх фрагменти;
- ядра;
- хлоропласти;
- мітохондрії;
- лізосоми;
- мікросоми;
- рибосоми.



Рис. 39. Основні фракції центрифугування

Методи центрифугування

Препаративне центрифугування полягає у виділенні біологічного матеріалу для наступних біохімічних досліджень. За допомогою препаративного центрифугування виділяють велику кількість клітинних частинок для вивчення їхньої морфології, структури і біологічної активності. Метод застосовується також для виділення таких біологічних

макромолекул, як ДНК і білки із заздалегідь очищених препаратів.

Аналітичне центрифугування застосовується головним чином для вивчення чистих або практично чистих препаратів макромолекул або частинок, наприклад рибосом. У даному випадку використовується невелика кількість матеріалу, а седиментація досліджуваних частинок безперервно реєструється за допомогою спеціальних оптичних систем.

Електрохімічні методи досліджень:

- кондуктометрія;
- потенціометрія;
- полярографія.

Кондуктометрія

Кондуктометрія – сукупність електрохімічних методів аналізу, заснованих на вимірі електропровідності розчинів.

Кондуктометрія застосовується для швидкого визначення концентрації розчинів солей, кислот, основ, для контролю складу деяких промислових розчинів.

Кондуктометричний аналіз ґрунтується на зміні концентрації провідної речовини або хімічного складу середовища в просторі між електродами. Він не пов'язаний з потенціалом електрода, який зазвичай близький до рівноважного значення. Кондуктометрія включає прямі методи аналізу (використовувані, наприклад, в солемірів) і непрямі (наприклад, в газовому аналізі) із застосуванням постійного або змінного струму.

Кондуктометрія також це спосіб визначення електропровідності речовин, одночасно, і спосіб кількісного визначення речовин.

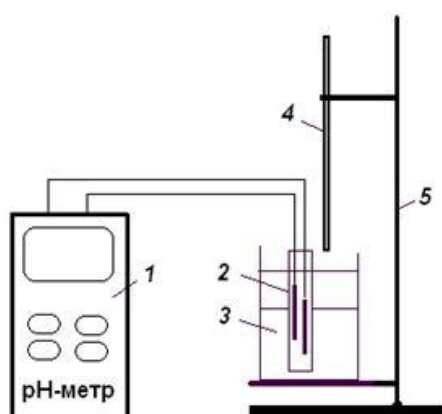
Потенціометричні методи аналізу

Потенціометричні методи аналізу ґрунтуються на залежності потенціалу електрода від складу розчину, в який він занурений.

Металічний індиферентний провідник, занурений в розчин, набуває певного потенціалу, якщо в розчині відбувається рівноважний процес передачі електронів між двома формами речовини – окисно-відновною парою.



Рис. 40. Зовнішній вигляд потенціометра



- 1 – рН-метр;
- 2 – скляний комбінований електрод;
- 3 – стакан з розчином;
- 4 – бюретка;
- 5 – штатив.

Рис. 41. Будова рН-метр.

Полярографія

Полярографія – електрохімічний метод якісного та кількісного аналізу, а також вивчення кінетики хімічних процесів, що ґрунтуються на вивченні вольт-амперних кривих (полярограм), одержуваних при електролізі досліджуваної речовини (головним чином із ртутно-крапельним електродом).

Хроматографія це фізико-хімічний метод розділення суміші під час її руху вздовж будь-якої нерухомої фази

Інтенсивного розвитку хроматографія набула у тридцяті роки, за її допомогою:

- можна кількісно розділяти складні суміші речовин, не піддаючи їх хімічним змінам і термічній обробці;
- метод можна застосовувати для розділення сумішей речовин, дуже близьких за хімічним складом, будовою і властивостями;
- Можна проводити аналізи з малими кількостями речовин (до 10^{-5} - 10^{-6} моля);

- Метод відзначається високою точністю: ступінь розділення набагато вищий, ніж методами кристалізації чи перегонки;
- Швидкість хроматографічного аналізу часто в десятки і сотні разів вища швидкості інших аналітичних методів;
- Можливість використання хроматографів як технологічних приладів дозволяє значно підвищити технологічну культуру, поліпшити якість продукції автоматизувати багато виробництв.

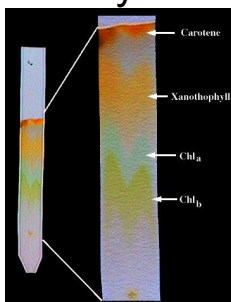


Рис. 42. Хроматограма

Особливості хроматографії

Рухома фаза у хроматографії може бути рідкою чи газовою. Відповідно до цього розрізняють рідинну і газову хроматографію.

У свою чергу нерухома фаза може бути твердою чи рідкою. В останньому випадку рідину, яка взаємодіє з газовою сумішшю, наносять на твердий пористий носій. Використовують широкий набір сорбентів, аж до іонообмінних смол.

За конструкцією приладу хроматографію поділяють на колонкову, капілярну і площинну.

Площинна хроматографія, у свою чергу, включає паперову і тонкошарову, коли сорбент наноситься тонким шаром на скло або інший інертний носій.



Рис. 43. Приклади хроматографії

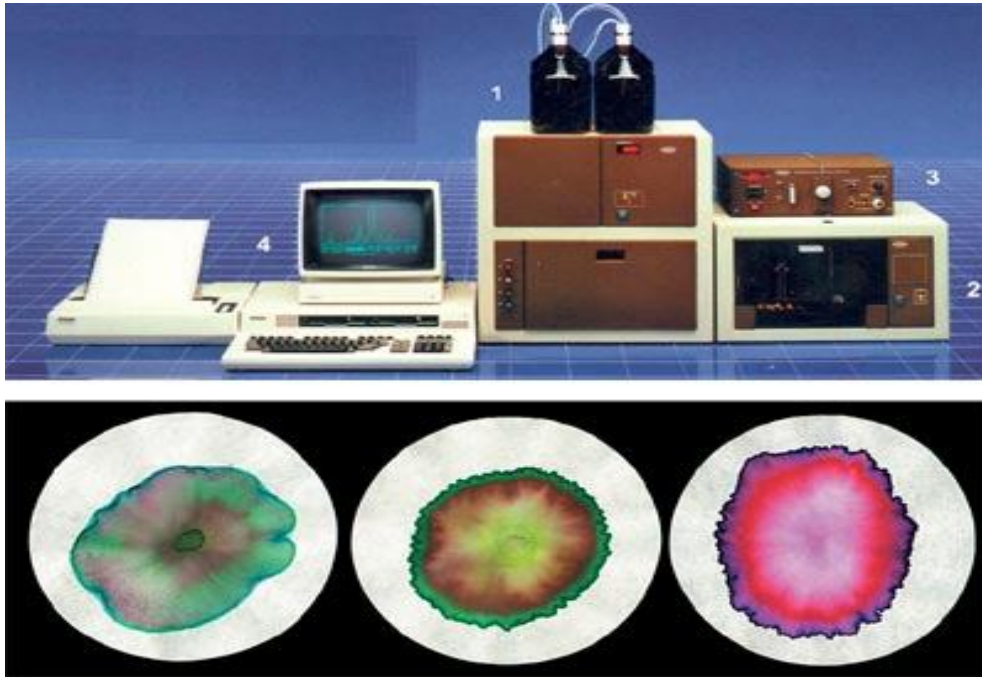


Рис. 44. Рідинний хроматограф

Види площинної хроматографії:

Паперова хроматографія

Тонкошарова хроматографія

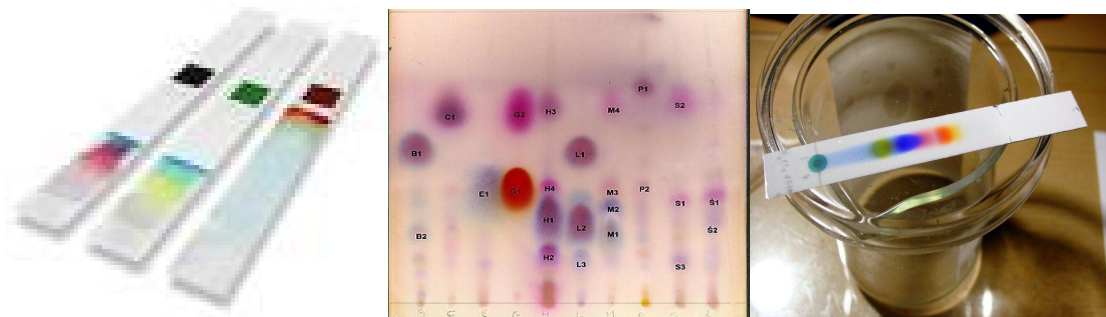


Рис. 45. Хроматограма зразка чорнила

Хроматограма 10 ефірних масел, проявлена ваніліном

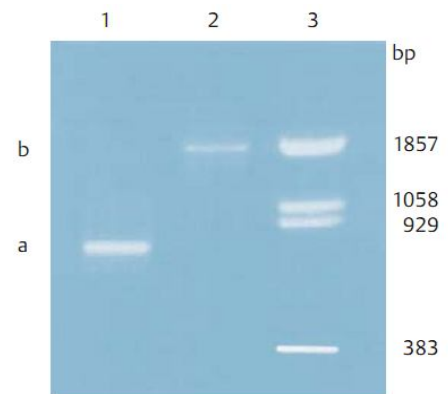
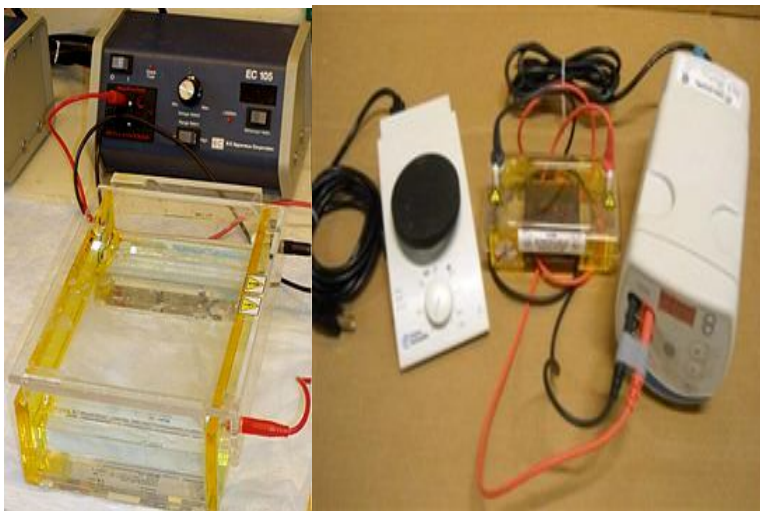
Електрофорез

Електрофорез – це електрокінетичне явище переміщення частинок дисперсної фази (колоїдних або білкових розчинів) в рідкому або газоподібному середовищі під дією зовнішнього електричного поля. Відкритий професорами П.І. Страховим и Ф.Ф. Рейссом в 1809 році.

Гелевий електрофорез – метод, що використовується в молекулярній біології для розділення фрагментів дезоксирибонуклеїнової, рибонуклеїнової кислоти або білків,

використовуючи електричне поле, що створюється в гелевій матриці.

Даний метод базується на різній швидкості міграції білків і пептидів у електричному полі в залежності від заряду. Методом електрофорезу можна розділити білки за молекулярною масою. Для цього використовують електрофорез в ПААГ (ПААГ – поліакриламідний гель) у присутності додецилсульфату натрію.



- 1 – джерело енергії
- 2- камера для горизонтального електрофорезу в агарозному гелі
- 3- міні-шейкер

Рис.46. Прилади для електрофорезу в агарозному гелі



Рис.47. Прилади для електрофорезу в агарозному гелі

Оптичні методи аналізу засновані на вимірі оптичних властивостей речовини (випромінювання, поглинання, розсіювання, відбиття, заломлення, поляризація світла), що проявляються при взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною.

Оптичні методи аналізу класифікують різним способом, а саме:

а) по досліджуваних об'єктах: атомний і молекулярний спектральний аналіз;

б) по характеру взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною.

Розрізняють наступні методи:

- Атомно-абсорбційний аналіз. В основі методу лежить вимірювання поглинання монохроматичного випромінювання атомами визначеної речовини в газовій фазі після атомізації речовини.

- Емісійний спектральний аналіз. В основі методу лежить вимірювання інтенсивності світла, випромінюваного речовиною (найчастіше – атомами або іонами) при його енергетичному порушенні.

- Полум'яна фотометрія. Заснована на використанні газового полум'я як джерела енергетичного порушення випромінювання.

- Молекулярний абсорбційний аналіз. В основі методу лежить вимірювання світлопоглинання молекулами або іонами досліджуваної речовини.

- Люмінесцентний аналіз. В основі методу лежить вимірювання інтенсивності випромінювання люмінесценції під впливом різних видів порушення.

- Спектральний аналіз із використанням ефекту комбінаційного розсіювання світла. Заснований на вимірі інтенсивності випромінювання при явищі комбінаційного розсіювання світла.

- Нефелометричний аналіз. Заснований на вимірі розсіювання світла частками світла дисперсної системи (середовища).

- Рефрактометричний аналіз. Заснований на вимірюванні показників світлозаломлення речовин.
- Поляриметричний аналіз. Заснований на вимірюванні величини оптичного обертання – кута обертання площини поляризації світла оптично активними речовинами.

За областю використовуваного електромагнітного спектра розрізняють наступні методи:

Спектроскопія (спектрофотометрія) в УФ області спектра, тобто у ближній ультрафіолетовій (УФ) області в інтервалі довжин хвиль -200-400 нм й видимій області - в інтервалі довжин хвиль - 400 - 760 нм;

Інфрачервона спектроскопія, що вивчає ділянку електромагнітного спектра в інтервалі 0,76-1000 мкм;

Рідше в аналітиці використовуються: рентгенівська спектроскопія (вивчаються рентгенівські спектри); мікрохвильова спектроскопія, що вивчає електромагнітне випромінювання з довжинами хвиль від 10⁻¹ до 10 см.

По природі енергетичних переходів розрізняють наступні спектри:

- Електронні спектри (в основному в УФ області) – виникають при зміні енергії електронних станів часток (атомів, іонів, радикалів, молекул, кристалів).

- Коливальні спектри. Охоплюють ІЧ область і спектри комбінованого розсіювання світла. Коливальні спектри виникають при зміні енергії коливальних станів часток (дво- і багатоатомних іонів, радикалів, молекул, а також рідких і твердих фаз).

- Обертальні спектри. Охоплюють далеку ІЧ і мікрохвильову область електромагнітного випромінювання. Виникають при зміні енергії обертальних станів молекул, двох- і багатоатомних іонів, радикалів.

Таблиця. Основні кольори видимого спектра (розклад білого світла в спектрі)

Основний колір	Довжина хвилі, нм
Червоний	760-650
Оранжевий	650-600
Жовтий	600-560
Зелений	560-490
Блакитний	490-450
Синій	450-420
Фіолетовий	420-400

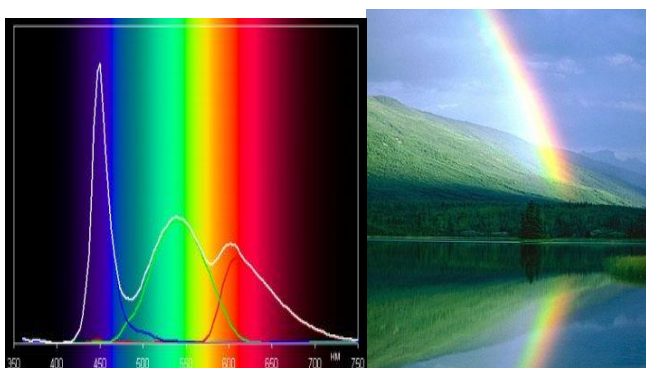


Рис.48. Розкладання світла в спектр

Полуменева фотометрія

У цьому методі аналізовану пробу переводять у розчин, який розпилюють у полум'ї як аерозоль. Розчинник випаровується, а тверді частинки термічне дисоціюють на окремі атоми. Деякі з атомів інгредієнта під впливом високої температури переходять у збуджений стан. Повертаючись у стаціонарний стан, збуджені атоми випромінюють надлишок енергії у вигляді фотонів певної частоти. Оптична система приладу із загального світлового потоку виділяє лише ті фотони, частота яких властива атомам інгредієнта, а фотоелектричний прилад вимірює їхню інтенсивність (у формі фотоструму), яка в малих концентраціях пропорційна концентрації інгредієнта в пробі.

Важливою умовою для реалізації цього методу є підтримання постійного полум'я та рівномірного надходження аерозолю аналізованого розчину. Чим вища температура полум'я, тим більше хімічних елементів можна перевести у збуджений стан. При температурі, близькій до 2000 К, у збуджений стан легко переходять атоми лужних та частково

лужноземельних металів і тому метод полуменевої фотометрії найчастіше використовують для їх визначення.

Атомно-абсорбційна полуменева фотометрія

Атомно-абсорбційна полум'янева фотометрія – це метод аналізу, який ґрунтується на поглинанні світла не збудженими атомами елемента атомної пари в зоні полум'я або ж не полум'яневого атомізатора.

Залежно від способу атомізації є два варіанти цього методу – полуменевий і не полуменевий. Останній виконують з допомогою електротермічного методу. У цьому методі фотометрії, аналізовану речовину переводять в атомарний стан у зоні полум'я. Більша частина атомів у цьому випадку перебуває у стаціонарному (не збудженому) стані і лише деяка частина з них за рахунок поглинання квантів енергії ($h\nu$) переходить у збуджений стан. Частка збуджених атомів у атомно-абсорбційному методі є значно меншою, ніж у методі полуменевої фотометрії. Причина в тому, що атомно-абсорбційним методом переважно визначають важкі метали, які на відміну від лужних та лужноземельних металів мають високе значення потенціалів збудження.

Спектрофотометр

Спектрофотометри призначені для вимірювання коефіцієнтів пропускання, оптичної щільності прозорих і каламутних середовищ і коефіцієнтів дифузного відбиття світлорозсіювальних речовин.

Спектрофотометри дозволяють застосовувати монохроматичне світло для проведення фотометричних вимірювань.

Застосування спектрофотометрів підвищує точність фотометричних вимірів, так як вимірювання світлопоглинання в вузькій ділянці спектра дає більш сувору пропорційність між світлопоглинанням і показаннями приладу. Застосування монохроматичного світла дозволяє проводити вимірювання в присутності сторонніх речовин, що поглинають світло в областях спектру, близьких до максимуму поглинання визначається речовини.

Спектрофотометр складається з двох основних частин – спектральної і фотометричної. У спектральній частині приладу відбувається розкладання білого світла на спектральні монохроматичні промені, а фотометричної – вимірювання коефіцієнтів відбиття або пропускання монохроматичних променів від досліджуваного зразка або розчину, а також оптичної щільності.

Спектрофотометри служать для абсорбційного кількісного аналізу. Спектрофотометр є двопроменеві приладом, в ньому проводиться порівняння двох монохроматичних променів, один з яких пройшов через досліджувану речовину, а інший - через еталон.

Спектрофотометри дозволяють вимірювати поглинання розчином променів світла з різною довжиною хвилі. Вони дають можливість проводити вимірювання при тій довжині хвилі, при якій оптична густина максимальна. Це особливо важливо при аналізі розчинів з малою концентрацією визначуваної речовини.



Рис.49. Спектрофотометр

Спектрофотометри для інфрачервоної області спектра повинні мати ті ж складові частини, що й аналогічні прилади, призначені для ультрафіолетової і видимої областей, а саме: джерело випромінювання, монохроматор, тримач для зразка і детектор. Однак властивості використовуваних оптичних матеріалів такі, що перераховані вузли повинні сильно відрізнятися по конструкції.

Спектрофотометр із світлофільтрами для безперервної зміни довжини хвилі, придатний до використання при довжині хвилі 510 нм і забезпечений прямокутними кюветами з товщиною оптичного шару не менше 10 мм.

Спектрофотометр, що дозволяє проводити вимірювання при довжині хвилі 650 нм, обладнаний кюветами з товщиною оптичного шару 10 - 50 мм.



Рис.50. Модифікації спектрофотометрів

Фотоелектроколориметр

Фотоелектроколориметр ФЕК-М – це прилад для вимірювання концентрації розчинів, визначення коефіцієнта пропускання та вимірювання екстинкції забарвлених розчинів.

Прилад має дві складові частини: стабілізатор напруги та колориметр.

Принцип роботи ФЕК-М

Прилад перебуває в робочому стані його під'єднання його до електромережі. У разі попадання світлової енергії на базову частину приладу, фотоелемент збуджує електричний струм. Величина фотоструму прямо пропорційна інтенсивності падаючого світла. Дослідний забарвлений розчин поміщають між фотоелектроколориметром і джерелом світла, що змінюватиме силу фотоструму. Концентрацію розчину вимірюють за інтенсивністю забарвлення.

Базова частина ФЕК-М – фотоелементи, дають змогу проводити колориметричні дослідження у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній частинах спектра.



Рис.51. Модифікації фотоелектроколориметрів

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на використанні залежності електричних параметрів електролітичної комірки від концентрації, природи та структури речовини, що бере участь в електродній (електрохімічній) реакції або в електрохімічному переносі зарядів між електродами.

Електролітична комірка є електрохімічною системою, яка складається з електродів та електроліту, що контактують між собою.

Електрохімічні методи аналізу можна розділити на:

1. Методи, які ґрунтуються на перебігу електродних реакцій при відсутності електричного струму (потенціометрія).
2. Методи, які ґрунтуються на перебігу електродних реакцій при проходженні електричного струму крізь розчин електроліту (вольтамперометрія, кулонометрія, електрогравіметрія).
3. Методи, які не пов'язані з протіканням електродної реакції, а лише з електричними явищами в розчині (кондуктометрія).

Самостійна робота

1. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О. та ін. Фізична і колоїдна хімія/ – Львів. – Ліга –Прес. – 2002. – с.

