

S.M. MASHARIPOV, X.S. TADJIYEVA
SH.M. MASHARIPOVA

TIBBIY KIMYO



S.M. MASHARIPOV, X.S. TADJIYEVA
SH.M. MASHARIPOVA

TIBBIY KIMYO

(I qism)

Tibbiyot institutlari talabalari uchun o'quv qo'llanma



UO'K 61:54
KBK 51ya73
24ya73
T 46

Taqrizchilar:

Aminov S.N. – *Toshkent farmasevtika instituti Anorganik, analitik, fizik va kolloid kimyo kafedrasining professori*

Allayeva M.J. – *TTA Farmakologiya kafedrasining mudiri, b.f.d.*

O'zbekiston Respublikasi Sog'liqni Saqlash Vazirligi
Toshkent Tibbiyot Akademiyasi Ilmiy Kengashi tomonidan
2017-iyil 6-dekabrda nashr etishga ruxsat berilgan.

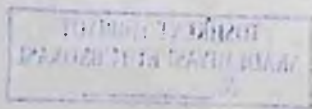
S. M. Masharipov

T46 Tibbiy kimyo. S. M. Masharipov, X. S. Tadjiyeva, Sh.S. Masharipova. – Toshkent: «O'zbekiston» NMIU, 2018. 296 b.

ISBN 978-9943-28-905-5

Ushbu qo'llanmada tibbiy kimyoning eng muhim nazariy masalalari, reaksiyalar mexanizmi biomanbalar asosida tahlil etilgan. Keltirilgan reaksiyalar mexanizmi haqidagi bilim va ko'nikmalar kelgusida bevosita biokimyoviy jaryonlarni izohlash uchun kerak bo'ladi. Tibbiyot instituti talabalari shifokorlik kasbini mukammal egallashi va muvaffaqiyatli ishlashi uchun kimyo sohasidagi muayyan bilim va ko'nikmalarga ega bo'lishi lozim, shu ma'noda qo'llanma bo'lajak shifokorlarga yordam beradi.

UO'K 61:54
KBK 51ya73
24ya73



ISBN 978-9943-28-905-5

© S.M. Masharipov va boshq, 2018
© «O'zbekiston» HMIU, 2018

MUNDARIJA

Soʻz boshi	5
I BOB. TIBBIY KIMYO FANIGA KIRISH. ERITMALAR.	7
1.1 Tibbiy kimyo fanining bizning hayotimizda tutgan oʻrni va vazifalari	7
1.2 Eritmalar. Eritmalar konsentratsiyasi va ularni ifodalash usullari	16
1.3 Erish jarayoni. Eruvchanlik	22
1.4 Gazlarning suyuqliklardagi eritmaları	26
1.5 Eritmalarning kolligativ xossalari va osmotik bosim	28
1.6 Eritma ustidagi toʻyingan bugʻ bosimi. Raul qonuni	35
1.7 Eritmalar qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining kamayishi	37
1.8 Elektrolit eritmalarining xossalari	38
1.9 Suyultirish qonuni	41
1.10 Suvning dissotsiatsiyalanishi. Vodorod koʻrsatkich. Indikatorlar	43
1.11 Eritmalar konsentratsiyasini aniqlash. Titrlash	45
1.12 pH ning tibbiyotdagi ahamiyati	49
II BOB. KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT. BUFER SISTEMALAR	55
2.1 Bufer sistemalarning tarkibi	55
2.2 Bufer sistemalarning tibbiyotdagi ahamiyati	70
III BOB. KIMYOVIIY TERMODINAMIKA VA BIOENERGETIKANING ILMIY ASOSLARI	77
3.1 Kimyoviy termodinamikada foydalaniladigan tushunchalar	78
3.2 Termodinamikaning nolinch qonuni	84
3.3 Termodinamikaning birinchi qonuni	85
3.4 Termodinamikaning ikkinchi qonuni	87
3.5 Termodinamikaning uchinchi qonuni	92
3.6 Kimyoviy termodinamika	92
3.7 Biologik sistemalar termodinamikasi	95
3.8 Bioenergetika va uning ilmiy asoslari	99
IV BOB. KIMYOVIIY REAKSIYALAR TEZLIGI VA KIMYOVIIY MUVOZANAT	104
4.1 Kimyoviy reaksiyalar tezligi	104
4.2 Reaksiyaning molekularligi va tartibi	110
4.3 Qaytar va qaytmas reaksiyalar	112
4.4 Kimyoviy muvozanat	113
4.5 Kataliz	115
4.6 Kataliz nazariyalari	121
4.7 Fermentativ kataliz	126
V BOB. KOMPLEKS BIRIKMALAR	137
5.1 Kompleks birikmalar toʻgʻrisidagi A. Verner nazariyasi	137
5.2 Ligandlarning koordinatsion sigʻimi	143
5.3 Kompleks birikmalarining nomlanishi	145
5.4 Kompleks birikmalarning sinflanishi	147

5.5 Kompleks birikmalarning izomeriyasi.....	151
5.6 s, p, d-elementlarining kompleks hosil qilishga moyilligi.....	152
5.7 Kompleks birikmalarning barqarorligi.....	154
5.8 Ichki kompleks birikmalar. Xelatlar.....	159
5.9 Endogen kompleks birikmalar.....	160
5.10 Xelatoterapiya asoslari.....	167
VI BOB. BIOGEN ELEMENTLAR.....	174
6.1 Biologik faol elementlarning sinflanishi.....	176
6.2 Ayrim biogen elementlarning odam organizmidagi biologik faolligi.....	179
6.3 Ekologiyaning buzilishi va uning odam organizmiga ta'siri.....	203
6.4 Endemik provinsiyalar (endimiyalar) va endemik kasalliklar.....	206
VII BOB. ELEKTROKIMYO.....	208
7.1 Elektr o'tkazuvchanlik.....	209
7.2 Konduktometriya.....	214
7.3 Muvozanatli elektrod jarayonlari.....	219
7.4 O'lchovchi va solishtirish elektrodleri.....	221
7.5 Elektrkimyoviy zanjirlar.....	225
7.6 Diffuziya potentsiali.....	228
7.7 Membrana potentsiali.....	229
7.8 Oksidlanish-qaytarilish potentsiali.....	230
7.9 Potensiallarning tibbiyot va biologiyadagi ahamiyati.....	231
VIII BOB. SIRT HODISALARI. ADSORBSIYA.....	235
8.1 Sirt energiyasi va sirt tarangligi.....	235
8.2 Adsorbsiya.....	238
8.3 Sirt taranglik izotermasi.....	242
8.4 Molekular va ion almashuvchi adsorbsiya. Tanlab adsorbsiyalash.....	251
8.5 Sirt hodisalarining tibbiy va biologik ahamiyati.....	259
IX BOB. DISPERS SISTEMALARNING FIZIK VA KIMYOVIY ASOSLARI.....	262
9.1 Dispers sistemalarning turlanishi.....	263
9.2 Kolloid eritmalarni olish usullari.....	265
9.3 Kolloid eritmalarni tozalash usullari.....	267
9.4 Kolloid zarrachalarning tuzilishi.....	270
9.5 Kolloid sistemalarning molekular-kinetik xossalari.....	274
9.6 Kolloid eritmalarning optik xossalari.....	274
9.7 Kolloid sistemalarning koagullanishi.....	276
9.8 Elektrolitlarning koagullovchi ta'sir mexanizmi.....	279
9.9 Kolloid zarrachalardagi elektrokinetik potensial. Elektrolitlarning elektrokinetik potensial qiymatiga ta'siri.....	285
9.10 Elektroforetik usulning tibbiyotda qo'llanilishi.....	288
9.11 Dispers biosuyuqliklarda boradigan jarayonlar.....	291
9.12 Kolloid eritmalarning tibbiyotdagi ahamiyati.....	294

SO‘ZBOSHI

Hozirgi zamon tibbiyot ilmining rivojida kimyo fani muhim ahamiyatga ega. Zero, bu fanning rivoji tufayli ayrim kasalliklarni davolash imkoniyati tug‘iladi. Kimyo fanini chuqur o‘rganmasdan turib, kimyoviy moddalarning inson organizmiga ta‘sirini bilish qiyin. Shuning uchun ham tibbiyot instituti talabalari shifokorlik kasbini mukammal egallashi va muvaffaqiyatli ishlashi uchun kimyo sohasidagi muayyan bilim va ko‘nikmalarga ega bo‘lishi lozim.

Sizga havola etilayotgan ushbu kitob kimyo bo‘yicha zarur bilim va ko‘nikmalarni hosil qilishda yordam beradi degan umiddamiz.

Qo‘llanmada tibbiy kimyoning eng muhim nazariy masalalari, reaksiyalar mexanizmi biomanbalar asosida tahlil etilgan, keltirilgan reaksiyalar mexanizmi haqidagi bilim va ko‘nikmalar kelgusida bevosita biokimyoviy jarayonlarni izohlash uchun xizmat qiladi. Amaliy mashg‘ulotlarning aksariyat qismi klinik laboratoriyalarda hozir qo‘llanilayotgan yoki qo‘llanilishi mumkin bo‘lgan tahlil usullari hisoblanadi.

Bo‘lajak shifokorlar uchun tibbiy kimyo alohida ahamiyat kasb etadi, chunki tirik organizmda sodir bo‘ladigan har qanday jarayon o‘ziga xos xususiyatlarga ega bo‘lgani holda kimyo va fizikaning umumiy qonuniyatlariga muvofiq amalga oshadi.

Inson tafakkurining izlanishlari va tibbiy ehtiyoj tufayli biokimyoo, bioanorganik va bioorganik kimyo, biofizik kimyo kabi qator yangi fanlar yuzaga kelib jadal rivojlanib bormoqda. Bu hol biologik va kimyoviy hodisalar o‘rtasida uzviy bog‘lanish borligining yorqin isboti hisoblanadi chunki, odamzot tarixi davomida tibbiyot kimyo bilan uzviy bog‘langan va unga asoslangan holda taraqqiy etib keldi.

Tibbiy kimyo tabiatda uchraydigan, yuqori samarali dorivor moddalarni sintez qilishga, farmakologik vositalarning bir-biriga mos kelishi va me'yoriy dozalash masalasini hal etishga, yangi va tez tasir etuvchi dorivor vositalarni yaratishga yordam beradi.

Mazkur kitobda bayon etilgan nazariy kimyo kursi va kimyo amaliyotining uzviy bog'liqlikda o'rganilishi talabalarning fanga doir malaka, ko'nikma va bilimlarining mustahkamlanishida yordam beradi.

Mualliflar

1 b o b

TIBBIY KIMYO FANIGA KIRISH. ERITMALAR

1.1. Tibbiy kimyo fanining bizning hayotimizda tutgan o'рни va vazifalari

Tibbiy kimyo fanining nomi (inglizchada «medical chemistry») to'g'ridan-to'g'ri dorivor moddalar kimyosi deb talqin qilinadi. Hozirgi vaqtda u kimyo fanining sohasi sifatida biologik faol moddalarni izlab topish, ularni tarkibini isbotlash, sintezlash va organizmga ta'sir etish mexanizmini molekular darajada o'rganish bilan shug'ullanadi. Shuningdek, tibbiy kimyoning izlanishlari biologik faol moddalar ta'sir etayotgan organizm metabolitlarining tuzilishi, ularning kimyoviy tarkibi, fizik-kimyoviy holatlari, bioenergetikasini o'rganishga ham qaratilgan. Ko'rib turibmizki, tibbiy kimyo fanlararo ilm sohasi bo'lib, bioorganik, biofizik, kolloid, bioorganik kimyo va to'liq shakllanib bo'lgan, tan olingan biokimyo, farmakologiya va farmasevtik kimyo kabi fanlar asosida vujudga kelib, rivojlanayotgan fandir. Bo'lg'usi shifokorlar nafaqat biologik faol moddalarning tuzilishi, olinishi va kimyoviy hossalarni, balki diagnostika va davolashda amaliy ahamiyatga ega bo'lgan eritmalar, biogen elementlar, kompleks birikmalar, fizik-kimyoviy tahlil usullari, moddaning fizik-kimyoviy holatlari (kolloid, ko'pik, emulsiya, suspenziya, aerosol), fizik-kimyoviy hodisalar (adsorbsiya, boshqa sirt hodisalar), organizmda kechayotgan jarayonlar termodinamikasi va kinetikasini ham o'rganishlari zarurdir.

Kimyo bizning kundalik hayotimizda asosiy ko'makdoshlarimizdan biri hisoblanadi. Jamiyatdagi biror soha yo'qki, kimyoga murojaat qilmasa. Kimyoning nafaqat tibbiyotda, balki respublikamizdagi barcha soha rivojidadagi o'рни beqiyosdir. Jumladan, O'zbekiston dunyoda juda katta oltin, kumush va boshqa qimmatbaho hamda kam uchraydigan noyob metallar zaxirasiga ega.

Hozirgi vaqtda 40 ta qimmatbaho metall konlari ishlab turibdi. Mamlakatimiz oltin zahirasining asosiy qismi Markaziy Qizilqumdagi konlarda joylashgan bo'lib, **Muruntov koni** dunyodagi gigant konlardan biri xisoblanadi. Muruntov koni juda katta manba hisoblanib, undan har yili millionlab kubometr kon tuprog'i qazib olinadi. Qizilqumdagi Muruntovdan tashqari **Ajibugut, Bulutkon, Balpantov, Aristontov, To'rboy** va boshqa konlar aniqlangan. Kumush konlari hisobida esa Navoiydagi **Visokovoltnoye, Oqjetpes, Kosmanachi** va **Oqtepa** konlari turadi. O'zbekistonda boshqa rangli metallar – mis, qo'rg'oshin, rux, volfram zahiralari ham aniqlangan. Rangli metallarning 15 dan ortiq turi – oltin, kumush, molibden, kadmiy, indiy, tellur, selen, reniy, kobalt, nikel, osmiy ham qazib olingan. Qo'rg'oshin-Rux – Jizzax viloyatining Uchquloq, Surxondaryo viloyatining Xondiza konlarida jamlangan. O'zbekiston bir qator nodir va tarqoq holda uchraydigan metallarni ajratib olish hamda ishlab chiqarish bazasiga ega.

Selen va **Tellur** moddalaridan asosan yarimo'tkazgichlar, quyosh batareyalari, termageneratorlar, po'lat shishaning maxsus navlari ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Yarimtayyor mahsulotlar qatoriga yana **kaprolaktam** ham kiradi. Bu tola va iplardan aralash gazlamalar, gilam buyumlar, noto'qima materiallar ishlab chiqarishda foydalaniladi. Kaprolaktam qayta ishlab, avtomobilsozlik va samalyotsozlikda hamda ishlab chiqarish texnika mahsulotlari chiqariladigan turli konstruksion plastmassalar olishda qo'llanadi. Kaprolaktamdan idish va o'rov materiallarini ishlab chiqarish uchun plyonka holdagi poliamid ham olish mumkin.

Kaolin–Glinazyom (aluminium oksid), sanoatning ko'pgina tarmoqlarida o'tga chidamli materiallar, keramik qoplamalar, pardozlash va metlax plitkalari, chinni va fayans elektr izolatorlar, drenaj va kanalizasiya quvurlari, qog'oz sanoatida ishlatiladigan to'ldirgich, oq va rangli sement, o'ta pishiq g'isht kabi mahsulotlar tayyorlash uchun xomashyo sifatida ishlatiladi. Neft kimyosi ishlab chiqarayotgan polimerlar kosmik raketalarda, kosmonavtlar skafandri, quvurlar, elektroizolyatsion materiallar tayorlashda ishlatiladi. Metanni yuqori haroratda qizdirib atsetilen, etilen va boshqa gazlar olinadi. Ulardan sanoatda plastmassalar, polimerlar, kislotalar, spirtlar kabi moddalar sintez qilinadi.

Neftdan olinadigan naftenlardan – oziq-ovqat yog‘lari, har xil spirtlar, kislotalar, dori-darmonlar, sintetik tolalar, aromatik uglevodorodlardan benzol, toluol va boshqalar olinadi. Tripleks nomli polimer modadan o‘q teshib o‘tolmaydigan oynalar tayyorlanadi. Ko‘mirdan benzin, kerosin, merzol deb ataluvchi sovunlar, yoqimli hid tarqatuvchi moddalar, polimerlar, bo‘yoqlar, portlovchi moddalar, plastmassalar, oziq-ovqat mahsulotlari va boshqalar olinadi.

Sintez gaz(is gazi bilan vodorodning aralashmasi)idan metil spirti, formaldegid, chumoli va sirka kislotalari, atsetilen olinadi.

Paxta moyi o‘zida tokoferol deb ataladigan E vitaminini saqlaydi, u qo‘y va mol yog‘ida uchramaydi. Tokoferol – bepushtlikni davolashga yaxshi yordam beradi, organizmda yog‘ almashinuvi jarayonlarini bir meyorga keltiradi. Paxta moyi tarkibidagi beta-sitosterol qon tomirlarini mustahkamlaydi, qon bosimini davolash uchun foydalaniladi, nerv sistemasi ishini tartibga solib turadi. Yog‘och ko‘mirdan – elektrodlar yasashda, po‘lat detallarni sementlashda foydalaniladi. Ignabargli o‘simliklardan – efir moylari, yog‘och uni, pasta olinadi. Torfdan etil spirti, furfurool, kislotalar, fenollar, azotli birikmalar, mum, oksalat kislotalasi, plastmassa, kauchuk olinadi.

Slanesdan insonning zararlangan terisini davolovchi ixtiol mazi, fenol, plastifikator, qishloq xo‘jalik zararkunandalariga qarshi ishlatiluvchi moddalar olinadi. Slanes chiqindisi ekin maydonlarini shamol eroziyasidan saqlashda, tuproq strukturasi yaxshilashda va o‘g‘it sifatida qo‘llanadi. Qum o‘rnida mayda polistirool sharchalari ishlatilganda daryo suvlarini iqtisod qilish va korxonalaridan oqizilayotgan chiqindi suvlarni tozalash imkoni tug‘iladi.

Uzbelon tolasidan operatsiyadan ma‘lum vaqt o‘tgach yo‘q bo‘lib ketadigan xirurgik iplar tayyorlanadi. Polimerlardan dengizchilarga mo‘ljallangan insonni cho‘ktirmasdan suv yuzasida ushlab turadigan gidrokostyumlar tikiladi. Gemodez polimeri turli xil yaralarni tuzatishda, shamollash, buyrak kasalliklari va dizenteriyani davolashda yaxshi natija beradi. Gemovinil deb ataluvchi suyuq polimer odam qoniga o‘xshaydi va zaruriyat bo‘lganda bemalol uning o‘rnini bosa oladi. Bu preparat inson qoni kamayib ketganda uning o‘rnini to‘ldirgan holda, yigirma kungacha aynimaydi. Arteriya qon tomiri va kasallangan yurakning ba‘zi bir qismlari polimerlar bilan bemalol almashtirilishi mumkin. Polimerlar sil, skleroz va rak kabi og‘ir kasalliklarni davolashda ham muhim rol o‘ynaydi. Polimer-

lardan «sun'iy yurak» va «o'pkalar», «sun'iy buyrak» apparatlari ham tayyorlanmoqda. Polivinilpirrolidon preparati ham inson qonini to'ldirish maqsadida ishlatiladi. Magnitofor – yuqori molekulyali birikmalar bilan magnitli temir kukunidan tayyorlangan yangi davolovchi material. Uni kuygan joylarga qo'yilganda yaraning bir necha barobar tez bitishi aniqlangan.

Butilkauchukdan benzin va moylar saqlovchi idishlar yasaladi, pasta hamda zamazkalar tayyorlanadi. Galalin – sutdan olinadigan plastik material. Sutning asosiy qismi bo'lgan kazein oqsili galalin uchun asosiy homashyo bo'lib, undan tugmalar, munchoq va boshqalar yasaladi. Bellast nomli mastika avtomobil yo'llarida turli belgilar qo'yishga mo'ljallangan bo'lib, juda pishiq va sifatlidir. Terilen nomli sun'iy plastmassa qon tomirlarini almashtirishda qo'llaniladi.

Ionitlar ham tibbiyotda o'ziga hos munosib o'rin egallamoqda. Ulardan oshqozondagi kislotani kamaytirish uchun, inson organizmini turli tuzlardan tozalash uchun foydalaniladi. Agar qon konservatsiya qilinishdan oldin ionitlardan o'tkazilsa (kalsiy ushlanib qolinishi), u uzoq vaqtgacha o'z xususiyatini o'zgartirmagan holda saqlanadi va qotmaydi.

Gummafos tarkibida 13-14% fosfor, 2-2,7% azot va 4-9% gumin kislotasi bor. Uning paxta, sabzavot, meva hamda uzun hosildorligini oshirish tajribalarida ishlatilishi aniqlangan. Mochevina formaldegid o'g'iti – bu o'g'it o'z tarkibidagi azotni sekin sarflab boradi, shu sababli ham o'simlikni butun vegetatsiya davrida oziqlantirib turadi va tuproqdagi o'simliklarga zararli bo'lgan tuzlarni neytrallaydi. Bor elementi o'simliklarda oqsil va uglevod almashinuvi jarayoniga ta'sir ko'rsatadi, uglevodlarning meva to'qimalariga o'tishini kuchaytiradi. Molibden – paxta hosilini oshirishda ahamiyati katta. U hosildorlikni oshirish bilan bir qatorda azotli o'g'itlardan yuqori normalarda foydalanishga imkon beradi. Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida ishlab chiqarilayotgan sintetik mochevina – karbamid faqat qishloq xo'jaligida o'g'it sifatidagina emas, balki chorvachilikda ham keng qo'llanadi. Karbamid silos, hashak va somonga qo'shiladi. Bu o'z navbatida mollarning tez o'sishi, sutning ko'payishiga olib keladi. Bir tonna mochevina 2,6 tonna oqsil, 7 tonna kunjara o'rmini bosa olishini tajribalar ko'rsatdi. Mochevina mollar organizmiga tez singadi. Buzoqlar ozuqa bilan mochevina hazm

qilganlarida ularning semirishi ikki barobar tezlashadi (bir kilogramm mochevina buzoq vaznini 500-550 grammga oshiradi). Sog'in sigirga beriladigan 100-120 gramm mochevina sutni 1-1,5 litrga ko'paytiradi. Mochevina qoraqo'l qo'ylariga berilganda, ulardan jun olish bir necha foizga ortadi (bunda jun yanada mayinlashadi).

Mollarni o'stirish stimulyatorlari sifatida antibiotiklar keng qo'llanilmoqda. Ular jo'ja, buzoq, qo'zichoq va cho'chqa bolalarining o'sishini tezlashtiradi, vazniga vazn qo'shadi va ozuqaga ketadigan xarajatni kamaytiradi. Tetramitsin, penitsillin, biomitsin va grizin kabi antibiotiklar chorvachilikda keng qo'llaniladi.

Tabiiy «Qora oltin» – neftdan ham ozuqa oqsili olingan. Neft qoldiqlaridan olingan oqsil sigir sutini har bir kechayu-kunduzda 3 litrgacha oshiradi, buzoqlar, qo'zi, cho'chqa bolalarini semirtiradi hamda tovuqlardan tuxum olishni ko'paytiradi. Natriy piro-sulfat don uchun yaxshi konservant bo'lib hizmat qiladi. U don tarkibidagi namda erib, oksidlovchi fermentlarni kamaytiradi, donning urug'lanishini to'xtatadi, mikroblarni o'ldiradi. Don massasida rivojlanish to'xtaydi, o'z-o'zidan qizib ketishi sodir bo'lmaydi. Natriy piro-sulfat bilan ishlov berilgan don 30-45 minutdan so'ng ozgina terlaydi va oq-yashil rangga kiradi. Bunda to'yimli moddalarning yo'qotilishi ancha kamayadi. Atropin – sintez yo'li bilan olingan bo'lib, ko'z qorachig'ini kengaytirish xossasiga ega. Undan oftalmologiyada foydalaniladi. Atropin tufik, ter suvi ajralishini to'xtatish va boshqa kasalliklarni davolashda ahamiyatlidir. Aspirin, paratsetamol, analgin, fenatsetin kabi dori-darmonlar organizm haroratini pasaytirish hamda og'riqni kamaytirish, bosh og'rig'ini to'xtatishda ishlatiladi. Xin daraxtidan olinuvchi xinin nomli preparat bezgak kasalligiga qarshi ishlatiladi. Xinin sintetik yo'l bilan ham olingan. Akrixin nomli preparat nisbatan arzon bo'lib, xinin o'rnida bemalol qo'llansa bo'ladi. Antibiotiklarning asosiy vakillaridan bo'lgan penitsillin, aspensillin, aspergillin qon, ichak kasalliklarini davolashda, streptomitsin esa sil kasalliklarini davolashda ishlatiladi. Polien antibiotiklari veterinariya, chorvachilik, farmasevtika kabi va xalq xo'jaligining boshqa sohalarida ham qo'llaniladi. Olib borilgan biologik kuzatuvlar polienlarning odamda og'ir kasalliklarni keltirib chiqaruvchi (leyshmanioz, lyamblioz) oddiy mikroorganizmlarga qarshi kurashish qobiliyati borligini ko'rsatdi.

Bular kasallik tarqatuvchi zamburug'larining o'sishini to'htatadi. Subtilin, eritrin, tirotritsin, auromitsin, levomitsitin va sarkomit-sin ham ko'pgina kasalliklarni davolashda katta ahamiyatga egadir. Eng ko'p tarqalgan dori-darmonlardan sulfanilamid preparatlari va boshqalar shamollash, tomoq og'rig'i, dizenteriya, yaralar va ichak kasalliklarini davolashda muhim hisoblanadi.

Inson a'zolaridagi murakkab biokimyoviy jarayonlarning amalga oshish tezliklari, bosqichlarining soni, miqdoriy chegara qiymatlari organizmning shu mahsulotlarga bo'lgan extiyojiga, fiziologik holatiga, dastlabki moddalarning miqdoriga, ularning tarkib va tuzilishiga bog'liq bo'lib, turli mexanizmlar asosida sodir bo'lishi mumkin. Shu bilan bir qatorda ularning amalga oshish shartlari umumkimyo qonuniyatlariga bo'ysunadi. Umumiy ko'rinishi murakkab bo'lgan jarayonlarning alohida olingan bosqichlari, ko'p hollarda o'zining soddaligi va izchilligi bilan ajralib turadi hamda jarayonda tarkibiy qismlar sifatida ishtirok etayotgan molekula, atom, ionlar o'zining jonsiz sistemalardagi dastlabki hossalarni saqlab qoladi. Masalan, odam organizmida sodir bo'layotgan metabolik jarayonlar hisobiga o'ta xavfli bo'lgan superoksid radikali hosil bo'ladi. Bu radikal yuqori oksidlovchilik xususiyatiga ega bo'lganligi sababli DNK tuzilishining, hujayra membranalarining o'tkazuvchanlik tabiatlarining buzilishiga va boshqa xavfli holatlar kelib chiqishiga olib keladi. Odam organizmida bu radikallarning zaharlovchilik ta'sirini yo'qotish uchun superoksiddismutaza (SOD) qatoriga tegishli bo'lgan va tarkibida turli metall ionlari (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+})ni saqlangan fermentlar ishtirok etadi:



Hosil bo'lgan H_2O_2 molekulasini ham oksidlovchilik tabiatiga ega. U odam organizmida kechadigan ko'pgina jarayonlarning buzilishiga sabab bo'ladi. H_2O_2 ning anorganik sistemalardagi parchalanishida ijobiy katalizator vazifasini d-qator metallar, jumladan Fe^{3+} ionlari bajaradi. Xuddi shu metall ionlari odam organizmida saqlanadigan hamda H_2O_2 ga parchalanishini ta'minlaydigan katalaza (E_1) va peroksidaza (E_2) fermentlari tarkibiga faol markaz sifatida kirib, jarayonlarni amalga oshirishda bevosita ishtirok etadi. Bu esa anorganik va biologik sistemalardagi temir ionlarining tabiati

orasidagi o'xshashliklarni saqlanib qolishini ko'rsatadi. Shu bilan bir qatorda temir saqlangan markaz, apoferment (fermentning oqsil qismi) tabiatlarining o'zgarish jarayoni kimyoviy tabiati hamda izchilligining keskin o'zgarishlari bilan davom etadi.

Organizm metabolik jarayonlarida hosil bo'lgan va zaharlovchi ta'sirga ega moddalarni maxsus fermentlar tizimi zararsizlantiradi. Fermentlarning ta'sir mexanizmi ularning tarkibi va tuzilishi bilan belgilanib, termodinamik hamda kinetik mezonlar asosida amalga oshadi. O'z navbatida bu masalalarni atroflicha tushunish termodinamika va kimyoviy kinetika asoslarini mukammal bilishni taqozo qiladi. Biologik jarayonlarning termodinamikasi, kinetikasi, ularning amalga oshishining o'ziga xosligi va boshqa shunga doir bo'lgan masalalarni bilish esa fermentlar bilan davolash (fermentoterapiya) uslubini mukammal darajada egallashning poydevorini tashkil etadi.

Bu fermentlarning ta'sir mexanizmi ularning tarkibi, faol markazning tuzilishi bilan bog'liq. Metall saqlovchi faol markazning tuzilishini tahlil etish, faollikning shu tuzilish o'zgarishiga bo'lgan bog'liqliklarini tushinish esa kompleks birikmalarining tuzilishini, hossalarni bilishni talab qiladi. Bularni bilmagan holda ferment faolligiga ta'sir etadigan hamda katalitik markaz tuzilishining o'zgarishi bilan boradigan ferment ingibirlanishi (endogen komplekslanishi) jarayonlarini tushunish va bu o'zgarishlardan tibbiy maqsadlarda foydalanish yo'llarini anglash hamda ishlab chiqish mumkin emas.

Ayrim fermentlar tarkibiga metall ionlari kirganligi sababli ferment faolligi shu metallarning organizmdagi miqdoriga ham bog'liq bo'ladi. Odam organizmiga tashqi muhitdan tushayotgan Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} va Fe^{3+} ionlari miqdorining kamayishi yoki ularning o'zlashtirilishining zaiflanishi natijasida fermentlarning miqdori va faolligi kamayishi mumkin. Bu miqdorni tiklash uchun biogen elementlarning xossalarni bilish bilan bir qatorda, ularning o'zaro ta'sirlashuv tabiatiga tushunib yetish, organizm tomonidan o'zlashtirilishining ortishiga olib keladigan qanday omillar borligini, ularni qay yo'sinda qo'llash kerakligini bilish lozim. Bu masalalarni hal qilish esa eng kamida elementlarning o'zaro sinergistik va antagonistik ta'sirlashuvini, har bir elementning biologik jarayonlarda qanday vazifa bajarishini, ularning biotransportlanish

jarayonlarida qanday endogen komplekslar hosil bo'lishligini va bu jarayonni kimyoviy vositalar yordamida qanday qilib boshqarish mumkinligini bilishni talab etadi.

Ferment faolligining kamayishi organizmni og'ir metall ionlari bilan zaharlanish hollarida ham kuzatiladi. Bunda organizmga yot bo'lgan metall ionlari fermentning faol markazidagi metallni siqib chiqarishi yoki apoferment bilan komplekslashib uning konformatsiyasini o'zgartirishi orqali fermentativ jarayonning amalga oshishiga to'sqinlik qilishi mumkin. Bu hollarda tibbiyot xodimlari oldida fermentlar faolligini tiklash masalasi turadi. Aks hollarda organizmda qaytmas patologik jarayonlar sodir bo'lib, og'ir xastaliklar kelib chiqishi mumkin. Bu masalani hal qilishda esa biogen va noorganogen elementlar hossalari orasidagi farqlarni bilish, og'ir metall ionlarining organizmni zaharlashi natijasida qanday salbiy holatlar shakllanishini aniq tasavvur qilish, xelatoterapiya asoslarini mukammal tushunish va turli kimyoviy antidotlarni to'g'ri qo'llashni ta'minlash zarur.

Kimyo tibbiyot bilan uzviy ravishda bog'langan va uning taraqqiyotini ta'minlaydigan fanlardan biri bo'lib hisoblanadi. Kimyo fani fundamentallik darajasiga bu sohada izlanishlar olib borgan mutaxassislar erishgan amaliy yutuqlari, ular kashf etgan qonun va qonuniyatlar orqali erishdi. Bu qonunlar hanuzgacha o'z ahamiyatini saqlash bilan bir qatorda, kimyo va u bilan bog'liq bo'lgan sohalarning taraqqiyotini belgilab kelmoqda:

kimyoviy elementlarning davriy qonuni (D, I. Mendeleyev, 1869 yil) asosida elementlarning atom tuzilishi, fizik, kimyoviy xossalari va ularning biologik faolligi orasidagi bog'liqliklar aniqlanishi mumkin;

gazlar aralashmalarining parsial bosimlari qonuni (Dj. Dalton, 1801 yil) odam organizmidagi gazlar almashinuvi jarayonining qonuniyatlari va mexanizmlarini tushuntirish imkoniyatini beradi;

gaz eruvchanligini uning bosim qiymatiga bog'liqligi qonuni (U. Genri, 1803 yil) o'pka-qon sistemalaridagi gaz almashinuvini tushuntirish imkoniyatini yaratadi. Bu qonun asosida turli xastaliklarni giperoksigenatsiya (bemorni barokameraga joylashtirib kislorodga boyitilgan havoni katta bosim ostida berish) yordamida davolash uslubi ishlab chiqildi;

U. Genri va I. M. Sechenov (1859 yil) qonunlari odam organizmi va atrof-muhit orasidagi gaz almashinuvi jarayonlarining

qonuniyatlarini aniqlash imkoniyatlarini yaratdi. Bu qonunlar asosida dekompression kasalliklar kelib chiqish sabablari topildi, turli gazlar bilan zaharlangan hollarda qo'llaniladigan davolash usullari ishlab chiqildi;

G. I. Gess (1840 yil) qonuni termokimyoning asosiy qonuni bo'lib, uning yordamida sodir bo'ladigan har qanday biokimyoviy jarayonning issiqlik effektini hisoblab topish mumkin. Bu qonun asosida tibbiy di-etalogiya fani shakllangandir;

Tomson – Bertlo prinsipi (1853, 1867 yillar) sistemalarning minimal energiya sari intilishini sharhlab, uning yordamida tirik organizmda biokimyoviy jarayonlarning amalga oshish ehtimol-ligining qay darajada yuqori yoki kichik ekanligini aytib berish im-koniyati tug'ildi;

Vant – Goffning kimyoviy jarayon tezligining haroratga bog'liqligi (1884 yil) va osmotik bosim qonunlari (1887 yil) hamda Donan muvozanati tushunchalari asosida krioxirurgiya va krioterapiya fanlariga asos solindi, tirik organizmdagi osmos xodisalari, suv va tuz almashinuvi jarayonlarining mexanizmlari tushuntirildi. Xastalik hollarida kuzatiladigan suv va elektrolit balansi buzilishini oldini olish va ularni tiklash uslublari ishlab chiqildi;

A. Vernerning (1893 yil) koordinatsion nazariyasiga asoslangan holda tirik organizmda sodir bo'ladigan endogen komplekslanish jarayonlarining o'ziga xos tomonlari aniqlandi. Xossalari jihatidan kompleks moddalarga tegishli va yuqori faollikka ega qator dorivor moddalar yaratildi;

Ochiq termodinamik sistemalar uchun I. Prigojin tomonidan yaratilgan teorema (1946 yil) birinchi marotaba tirik organizmlarga xos bo'lgan gomeostaz holatini tushuntirish imkoniyatini berdi.

Tibbiyot oliy o'quv yurtlarida tibbiy kimyo fani kasalliklar kelib chiqishi, ularning diagnostikasi, davolash jarayonini amalga oshirish uchun kerak bo'ladigan, kimyoning eng zarur sohalarini o'z ichiga oladi.

Odam organizmi vaznining asosiy qismini suv tashkil etadi. Undagi boshqa moddalarni suvdagi erigan moddalar deb tasavvur qilish kerak. Organizm faoliyatini eritmalar va ularning xossalari o'rganishdan boshlash metabolizm jarayonini o'rganishdagi eng to'g'ri birinchi qadam bo'ladi.

1.2 Eritmalar. Eritmalar konsentratsiyasi va ularni ifodalash usullari

Eritmalar deb, ikki va undan ko'p tarkibiy qismlardan tashkil topgan, termodinamik jihatdan turg'un, o'zgaruvchan tarkibli bir jinsli sistemalarga aytiladi. Bir eritma hajmining barcha qismidagi kimyoviy tarkibi va fizik xossalari bir xil bo'ladi. Moddalarning oddiy aralash-tirishdan farqli o'laroq, eritishda eritmalar hosil qiladigan zarrachalar o'rtasida o'zaro ta'sirlanish ro'y beradi. Eritishda o'z agregat holatini saqlab qoladigan modda *erituvchi* deyiladi; u odatda eritmada ko'p miqdorda bo'ladi.

Eritmalar uch agregat holatda – *qattiq, suyuq va gazsimon* (bug'simon) holatda bo'lishi mumkin. Qattiq eritmalarga metallarning ba'zi qotishmalari, masalan, oltin bilan mis qotishmasi, gazsimon holatdagi eritmalarga esa havo misol bo'ladi.

Shifokorlarni, ayniqsa, suyuq eritmalar qiziqtiradi. Qon plazmasi, siydik, limfa va boshqa biologik suyuqliklar shular jumlasidandir. Ular oqsillar, lipidlar, uglevodlar, tuzlar va hokazolarning juda murakkab aralashmalaridan iborat. Xossalari va katta-kichikligi turlicha bo'lgan bu zarrachalarning o'zaro fizik-kimyoviy ta'sir ko'rsatish qonuniyatlari ham, ularni o'rab olgan suv molekulari bilan ta'sirlanish qonuniyatlari ham organizmning hayot faoliyati uchun juda muhimdir.

Eritmalarning turlari. Eritmalarda moddalar turli darajadagi dispers (ya'ni maydalangan) holatda bo'lishi mumkin. Zarrachalarning katta-kichikligi eritmalarning ko'pgina fizik-kimyoviy xossalari ni bildiradigan muhim belgi bo'lib xizmat qiladi.

Zarrachalarning katta-kichikligiga qarab eritmalar chin (zarrachalari 1mmk dan kichik) va kolloid eritmalar (zarrachalari 1 dan 100mmk gacha) ga bo'ladi. Chin eritmalar erigan modda ionlarga dissotsiatsiyalanishi yoki dissotsiatsiyalanmasdan molekular holida qolishiga karab ionli yoki molekular bo'lishi mumkin. Zarrachalari 100mmk dan katta bo'lgan aralashmalar osilmalar – dag'al dispers sistemalar deyiladi. Ularga suspenziya, emulsiya, aerazollar, ko'piklar va har xil kukunlar kiradi.

Ionli eritmalar suvda yaxshi dissotsiatsiyalanadigan tuzlar kislotalar, asoslar, masalan NaCl , Na_2SO_4 , HCl , NaOH va boshqalar eritilganda olinadi. Glyukoza, mochevina, glitserin va dissotsilanish xususiyatiga ega bo'lmagan boshqa moddalar *molekular eritmalar* hosil

qiladi. Chin eritmalarning hammasi tarkibining gomogenligi va erigan zarrachalar bilan erituvchi o'rtasida fizik sath ajralishi bo'lmashligi bilan farq qiladi.

Kolloid eritmalarga maxsus usulda tayyorlangan temir (III)-gidroksid, mishyak(III)-sulfidi, bariy sulfat va inson a'zolaridagi barcha suyuqliklar kiradi. Ularning molekulari ma'lum sharoitda kattaligi 1 dan 100 *mmk* gacha yetadigan zarrachalar shaklida birikadi. Kolloid eritmalar xossalari jihatidan chin eritmalardan keskin farq qiladi. Ular geterogendir, chunki fazalari – erigan modda (dispers faza) va erituvchi (dispers muhit) orasida ajralish sathi mavjuddir.

Yuqori molekular birikmalar – oqsillar, polisaxaridlar, kauchuk eritmaları chin eritmalar xossalariga ham, kolloid eritmalar xossalariga ham ega bo'lib, maxsus guruhga ajratiladi. Ko'pgina yuqori molekular birikmalar tegishli erituvchilarda kolloid eritmalarning xossalariga ega bo'lgan eritmalar hosil qiladi. Ular sekin-asta diffuziyalanadi dializatsion membranalardan o'tmaydi, zarrachalarning katta-kichikligi kolloidlardagiga mos keladi (1-100 *mmk*).

Biroq kolloidlardan farqli o'laroq, yuqori molekular birikmalarning eritmalarida sath chegarasi bo'lmaydi, bundan tashqari, ular ma'lum suyuqliklarda stabilizator yoki tashqi energiya talab qilmasdan o'z-o'zidan erib ketish xususiyatiga ega. Yuqori molekular birikmalarning eritmaları nihoyatda turg'un bo'ladi. Zarrachalarning olchami katta bo'lishiga qaramasdan, sath chegarasi bo'lmashligining sababi shundaki, yuqori molekular moddalarning zarrachalari odatda to'yinmagan uglevodorodlar yoki aminokislotalar, monosaxaridlar yoki boshqa moddalarning molekularidan tarkib topgan juda uzun zanjirlarni o'ziga xos bo'lgan «tugun» dan iborat. Bu zanjirlar uzun bo'lishiga qaramay qalinligi bir molekulari qalinligidan ortiq bo'lmashligi sath chegara bo'lmashligini ko'rsatadi va eritmaları xossalari jihatidan chin eritmalarga yaqinlashadi.

Bo'lajak shifokorlar o'z faoliyatlarida eritmalar bilan ish ko'rishlariga to'g'ri keladi. Shuning uchun ham berilgan konsentratsiyali eritmaları tayyorlashni, turli fizik-kimyoviy doimiyliklardan hisoblashda foydalanishni, konsentratsiyani ifodalash usullarini, shuningdek, eritmaning pH qiymatini topish va undan amalda qo'llashni bilishlari zarur.

Eritmaning konsentratsiyasi deb, eritma yoki erituvchining aniq massa miqdorida yoki aniq hajmida erigan moddaning miqdoriga aytiladi.

Kimyoda quyidagi eritma konsentratsiyalari ishlatiladi: massa ulushi, hajm ulushi (ko'proq gazli eritmalar uchun ishlatiladi), mol ulushi, molar konsentratsiya (molarlik), molar ekvivalent konsentratsiya (normallik), titr, molal konsentratsiya va boshqalar.

Massa ulushi – bu erigan modda massasining ($m_{\text{erigan modda}}$) eritmaning umumiy massasi (m_{eritma})ga bo'lgan nisbatidir. Eritmaning massasi o'z navbatida erigan modda va erituvchi massalarning yig'indisiga teng. Massa ulushi o'lchamsiz kattalik bo'lib, ulush yoki foizlarda ifodalanadi.

$$\omega = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{m_{\text{eritma}}} \quad \text{yoki} \quad \omega = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{m_{\text{eritma}}} \cdot 100\%$$

Misol. 240 g suvda 60 g Na_2SO_4 tutgan eritmadagi Na_2SO_4 ning massa ulushini hisoblab toping.

Yechish. Ma'lumki, eritmaning massasi erituvchi va erigan moddalarning massalari yig'indisiga teng:

$$m_{\text{eritma}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 240 \text{ g} + 60 \text{ g} = 300 \text{ g}$$

Tenglamaga tegishli qiymatlarni qo'yib, Na_2SO_4 ning massa ulushini topamiz:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{eritma}}} = \frac{60}{300} = 0.2 \quad \text{yoki} \quad 0.2 \cdot 100\% = 20\%$$

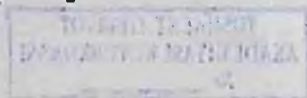
Hajm ulushi φ – bu erigan modda hajmini eritmaning umumiy hajmiga bo'lgan nisbatidir. Eritmaning yoki aralashmaning umumiy hajmi erigan modda va erituvchilar hajmining yig'indisiga teng bo'ladi. Hajm ulushi o'lchamsiz kattalik bo'lib, ulush yoki foizlarda ifodalanadi.

$$\varphi = \frac{V_{\text{erigan modda}}}{V_{\text{eritma}}} \quad \text{yoki} \quad \varphi = \frac{V_{\text{erigan modda}}}{V_{\text{eritma}}} \cdot 100\%$$

Misol. 4 l SO_2 va 2 l H_2 aralashmasidagi SO_2 ning hajm ulushini hisoblab toping.

Yechish.

$$V_{\text{SO}_2} = 4\text{l}, \quad V_{\text{H}_2} = 2\text{l}; \quad V_{\text{aralashma}} = V_{\text{SO}_2} + V_{\text{H}_2} = 4\text{l} + 2\text{l} = 6\text{l}$$



$$\varphi_{\text{SO}_2} = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_{\text{aralashma}}} = \frac{41}{61} = 0,66 \text{ yoki } 0,66 \cdot 100\% = 66\%$$

Mol ulushi. Eritgan modda mollar miqdorining eritma mollar miqdoriga nisbati bilan o'lchanadigan kattalik eritmaning mol ulushi deyiladi.

$$\mu = \frac{v_{\text{erigan modda}}}{v_{\text{eritma}}} \text{ yoki } \mu = \frac{v_{\text{erigan modda}}}{v_{\text{eritma}}} \cdot 100\%$$

Mol – bu 0,012 kg (12 g) uglerodning ^{12}C izotopi tarkibidagi atomlar soniga teng bo'lgan elementar zarrachalar (molekula, atom, ion, elektron va boshqalar) ni tutuvchi moddaning miqdori bo'lib, u modda massasining shu moddaning molekular massasiga bo'lgan nisbatidan aniqlanadi:

$$v_{\text{erigan modda}} = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{M_{\text{erigan modda}}}$$

Misol. 90 g suv va 9,8 g H_2SO_4 dan tarkib topgan eritmadagi sulfat kislotalaning mol ulushini hisoblab toping.

Yechish. H_2SO_4 va H_2O ning mol miqdorini aniqlaymiz:

$$v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{9,8\text{g}}{98\text{g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{90\text{g}}{18\text{g/mol}} = 5,0 \text{ mol}$$

H_2SO_4 ning eritmadagi mol ulushini hisoblab topamiz:

$$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\mu_{\text{eritma}}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,1}{0,1+5,0} = 0,019 (1,9\%)$$

Molyar konsentratsiya (molyarlik). Bir litr eritmadagi erigan moddaning mollar miqdori bilan o'lchanadigan qiymati molar konsentratsiya deb nomlanadi, u C_m bilan belgilanadi:

$$C_m = \frac{v_{\text{erigan modda}}}{V_{\text{eritma}}} = \frac{m_{\text{erigan modda}} / M_{\text{erigan modda}}}{V_{\text{eritma}}} = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{M_{\text{erigan modda}} \cdot V_{\text{eritma}}} \text{ mol/l}$$

Misol. 7l 0,25 molarlik eritma tayyorlash uchun natriy gidrofosfatdan (Na_2HPO_4) qancha olish zarur bo'ladi?

Yechish. Yuqoridagi tenglamani erigan modda massasiga nisbatan yechib, berilgan qiymatlarni o'rinlariga qo'yamiz.

$$m_{\text{erigan modda}} = C_m \cdot M_{\text{erigan modda}} \cdot V_{\text{eritma}} = C_m \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V_{\text{eritma}} = 0,25 \text{ mol/l} \cdot 142 \text{ g/mol} \cdot 7 \text{ l} = 248,5 \text{ g}$$

Demak, natriy gidrofosfatdan 248,5 g olish lozim ekan.

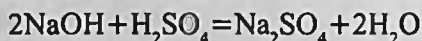
Molyar ekvivalent konsentratsiya (normallik) – bu 1 l eritmada-gi erigan moddaning ekvivalent miqdorini ifodalovchi konsentratsiya bo'lib, erigan moddaning ekvivalent miqdorini eritmaning umumiy hajmiga (litrd) nisbatidir, va C_N bilan belgilanadi:

$$C_N = \frac{v_{\text{ekvivalent}}}{V_{\text{eritma}}}, \text{ mol/l}$$

Moddaning ekvivalent miqdori modda massasining shu moddaning ekvivalent massasiga bo'lgan nisbatiga tengdir:

$$v_{\text{ekvivalent}} = \frac{m_{\text{modda}}}{E_m(\text{modda})}$$

O'z navbatida moddaning ekvivalent massasini topish uchun moddaning molar massasini ekvivalentlik omiliga (f_{ekv}) ko'paytirish kerak: $E_m = M \cdot f_{\text{ekv}}$, g/mol. Bu yerda: E_m – moddaning ekvivalent massasi. Ekvivalentlik omili (f_{ekv}) – o'lchamsiz kattalik bo'lib, moddaning kislota-asosli reaksiyalarida bir vodorod ioniga yoki oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida bir elektronga to'g'ri keladigan mavjud yoki shartli zarrachalar ulushini ifodalaydi. Ekvivalentlik omili berilgan reaksiya stexiometriyasi asosida hisoblanadi. Masalan:



$$f_{\text{ckv.}}(\text{NaOH}) = 1; f_{\text{ckv.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$$

$$\text{Tuzlar uchun } f_{\text{ckv.}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6}$$

Molyar konsentratsiya (molyarlik). Bir kilogramm erituvchidagi erigan moddaning mollar miqdori bilan o'lchanadigan qiymati molyal konsentratsiya deb nomlanadi, u C_B bilan belgilanadi:

$$C_B = \frac{n_{\text{erigan modda}}}{m_{\text{erituvchi}}} = \frac{m_{\text{erigan modda}} / M_{\text{erigan modda}}}{m_{\text{erituvchi}}} =$$

$$= \frac{m_{\text{erigan modda}}}{M_{\text{erigan modda}} \cdot m_{\text{erituvchi}}} \text{ mol/kg}$$

Titir – bu erigan modda massasining eritma hajmiga bo'lgan nisbatidir.

$$T = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{V_{\text{eritma}}} \text{ g/ml}$$

Misol. 4,2 g sirka kislota tutgan 840 ml eritmaning titrini aniqlang.

Yechish. Tegishli qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yib, T ni aniqlaymiz:

$$T = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{eritma}}} = \frac{4,2\text{g}}{840\text{ml}} = 0,005\text{g/ml}$$

ul ml eritmada erigan moddaning massasini ifodalaydi.

$$T = \frac{m_{\text{modda}}}{V_{\text{eritma}}} \text{ g/ml}$$

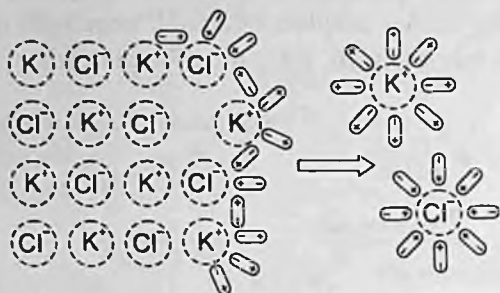
Eritmalarning molar ekvivalent konsentratsiyasi va ekvivalent massasi ma'lum bo'lsa, uning titri quyidagi tenglama bilan ham topiladi:

$$T = \frac{C_N \cdot E_{m_{\text{modda}}}}{1000} \text{ g/ml}$$

Mikrogramm – foiz konsentratsiya (mkg%) 100 mg eritmada erigan moddaning mikrogrammdagi miqdorini ko'rsatadi. Bu o'lchov birligi bilan qon, qon zardobi va boshqalarda mikroelement, vitamin, garmonlar va boshqa biologik faol birikmalarning konsentratsiyasi ifodalanadi.

1.3. Erish jarayoni. Eruvchanlik

Erish jarayoni erigan modda bilan erituvchi zarrachalarining o'zaro ta'sirlanishiga sabab bo'ladi. Qattiq moddalarning suvda erishini va molekullarning ionlarga dissotsiyanishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Suv dipollari qutbli molekullarning elektr maydoniga tushar ekan, moddaning kristall panjaralari periferiyasida joylashgan qutbli guruhlar yoki ionlarni o'rab ola boshlaydi. Suv dipollari molekula yoki ionni o'ziga tortib molekular yoki ion bog'larini oldin susaytiradi, keyin esa uzadi.

Jumladan, suv Na^+ va Cl^- yoki Na^+ va Br^- ionlari o'rtasidagi bog'lanish zichligini taxminan 80 marta kamaytiradi. Ajralib chiqqan molekular yoki ionlar eritmadagi barcha zarrachalarning issiqlik ta'sirida harakat qilib (diffuziyalanib), erituvchi molekullarining orasida teng taqsimlanadi.

Erishda eriydigan modda molekullarining bog'lanishlari uzilibgina qolmay, balki erituvchi molekullarining assotsiatsiyasi ham buziladi. Hosil bo'ladigan eritmada ham erituvchi molekullaridan, ham erigan modda molekullaridan (ayniqsa uning konsentratsiyasi katta bo'lganda), shuningdek ikkala molekuladan yangi assotsiatsiyalar vujudga keladi.

Erituvchi va eritilayotgan modda molekullarining assotsiatsiyasini va uning kristallaridagi bog'lanishni uzadigan energiyaning asosiy qismi ionlar yoki molekular solvatatsiya (gidratatsiya)sidagi ekzotermik jarayonda ajralib chiqadi. Har bir ionga bir molekula suv birikadigan bo'lgandagina, «gidrotatsiya energiyasi» 34 kkal/molni tashkil etishi hisoblab chiqilgan. Masalan, KClning to'la dissotsiyanishiga yetarli energiya bo'lishi uchun hosil bo'ladigan har bir ionga besh molekula suv birikishi kerak.

Erish jarayoni issiqlik chiqishi yoki yutilishi bilan boradi. U bir tarafdin qattiq moddaning suyuq holatga (ya'ni uning erishiga) o'tishi uchun sarflangan energiyaga, ikkinchi tarafdin erituvchi bilan eritilayotgan modda zarrachalarining o'zaro ta'sir ko'rsatishidan ajralib chiqadigan solvatatsiya issiqligiga bog'liq bo'ladi. Eritishga sarflanadigan energiyaning miqdori (ya'ni moddaning erish issiqligi) ajralib chiqadigan solvatatsiya issiqligidan ortiq bo'lsa, erish jarayoni **endotermik** bo'ladi. Aksincha, erish issiqligi kam, solvatatsiya issiqligi ko'p bo'lsa, erish jarayoni **ekzotermik** bo'ladi.

Ba'zi tuzlarning erishda issiqlik yutish xossasidan sovitadigan aralashmalar tayyorlash uchun foydalaniladi. Masalan, 110 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ni 100 ml suvda eritilganda, harorat – 8° C gacha pasayadi. 150g KSCN ni shu miqdor suvda eritilganda, eritmaning harorati –23,7° C gacha pasayib ketadi. Qattiq va suyuq moddalarning erish qobiliyati ko'p jihatdan ularning o'z molekularining qutbliligiga ham bog'liq. Masalan, ionlar hosil qilmaydigan qandlarning yaxshi eruvchanligi ularning molekularida qutbli spirt guruhlarini ko'p miqdorda bo'lishiga sabab bo'ladi.

Aksincha, ko'p sonli uglevodorod guruhlaridan tashkil topgan qutbli bo'lmagan molekular, masalan, alifatik (yog') kislotalar, fenol, efir molekulari o'ziga yetarli miqdorda suv molekularini «tortishga» qobiliyatli bo'lmagani uchun ularning assotsiatsiyasini buzolmaydi. Shuning natijasida bunday moddalar aralashtirilganda ular zichligiga muvofiqlik bilan bir-biridan ajralishi kuzatiladi.

Molekularar kuchsiz qutblangan moddalar, masalan, alifatik kislotalar, molekulari kuchsiz qutblangan (masalan, efir) yoki qutbli bo'lmagan (benzol) erituvchilarda birmuncha yaxshi eriydi.

Shunday qilib, suyuqliklarning bir-birida eruvchanligi ularning kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Suv bilan simob amalda bir-birida erimaydi, suv bilan fenolning bir-birida eruvchanligi cheklangan. Spirtlar spirtida cheksiz eriydi. Aralashtiriladigan moddalarning kimyoviy tuzilishi qanchalik yaqin bo'lsa, ularning bir-birida eruvchanligi shunchalik yuqori bo'ladi, harorat ortishi bilan ko'pchilik suyuqliklarning suvdagi eruvchanligi ortadi.

Eruvchanlik ko'paytmasi. Ko'pchilik elektrolitlar suvda yaxshi eriydi. Faqat ba'zi tuzlar (AgCl , BaSO_4 , va boshqalar) yomon eriydi. Biz suvda mutlaqo erimaydigan moddalar bo'lmaydi, desak, hech qanday mubolag'a qilmagan bo'lamiz. Ba'zi kuchli elektrolitlar suvda

yomon eriydi. Bunday moddalar kam erisa ham, eritmada faqat ionlar holida bo'ladi.

Yomon eriydigan elektrolitlarning eruvchanligi ularning eruvchanlik ko'paytmasi bilan baholanadi. Masalan, AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasini ko'rib chiqamiz. Stakan tubidagi AgCl cho'kmasi ustiga suv solinsa, AgCl zarrachalari kristalldan ajralib suvga o'ta boshlaydi. Bu jarayonning tezligi massalar ta'siri qonuniga muvofiq:

$$V_1 = k_1 [\text{AgCl}]$$

bilan ifodalanadi. Eritmada bu jarayonga qarama-qarshi jarayon ham boradi. Ag⁺ ionlari bilan Cl⁻ ionlari birikib, qaytadan AgCl ga o'ta boshlaydi. Uning tezligi:

$$V_2 = k_2 [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

shaklida ifodalanadi.

Ma'lum vaqt o'tgach, sistema muvozanat holatiga kelib, ikkala jarayon tezligi tenglashadi.

$$V_1 = V_2$$

Tezliklar qiymatini V_1 va V_2 o'rniga qo'ysak:

$$k_1 \cdot [\text{AgCl}] = k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

yoki

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K \text{ deb qabul qilsak,}$$

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \text{ bo'ladi.}$$

AgCl kam eriydigan modda bo'lgani uchun uning konsentratsiyasi [AgCl] ni o'zgarimas kattalik deb qabul qilib, o'zgarimas sonlarni formulaning bir tarafiga o'tkazamiz:

$$K [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

U holda, ifodaning chap tomonidagi hadi o'zgarmas qiymatni EK bilan belgilash mumkin. Natijada quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$EK = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Tenglamadagi EK – eruvchanlik ko'paytmasi nomi bilan yuritiladi. Umumiy holda, yomon eriydigan elektrolit AB ning eruvchanlik ko'paytmasi quyidagicha ifodalanadi:

$$EK = [A^+] \cdot [B^-]$$

Bu yerda: $[A^+]$ va $[B^-]$ ayni elektrolitning to'yingan eritmasidagi A^+ va B^- ionlarining konsentratsiyalari keltirilgan.

Demak, oz eriydigan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasi ayni temperaturada o'zgarmas kattalikdir. Bu kattalik *eruvchanlik ko'paytmasi* deb ataladi.

Eruvchanlik ko'paytmasi elektrolitning erish qobiliyatini miqdor jihatdan baholaydi. Masalan, agar NaCl ning to'yingan eritmasiga HCl gazi yuborilsa, erigan holatdagi NaCl ning anchagina qismi cho'kmaga tushadi. Chunki eritmada qaror topgan muvozanatli sistemaga HCl qo'shilganida, Cl^- ionlarining konsentratsiyasi oshib ketganligi sababli muvozanat chap tomonga siljiydi.

Eruvchanlik ko'paytmasining qiymati kimyoviy reaksiyalarda cho'kma tushish yoki tushmasligi holatlarini va bir nechta moddalar aralashmasidan cho'kmalar tushish ketma-ketligini aniqlashga yordam beradi.

Agar ayni eritmada ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasi $[A^+] \cdot [B^-]$ shu AB moddaning EK sidan katta bo'lsa:

$$EK_{AB} < [A^+] \cdot [B^-]$$

eritma o'ta to'yingan bo'lib, cho'kma hosil bo'ladi;

Agar oz eriydigan kuchli elektrolit eritmasida ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasi $[A^+] \cdot [B^-]$ shu moddaning EK sidan kichik bo'lsa:

$$EK_{AB} > [A^+] \cdot [B^-]$$

eritma to'yinmagan bo'lib, cho'kma hosil bo'lmaydi.

Agar oz eriydigan kuchli elektrolit eritmasida ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasi $[A^+] \cdot [B^-]$ shu moddaning EK siga teng bo'lsa:

$$EK_{AB} = [A^+] \cdot [B^-]$$

eritma to'yingan hosoblanadi.

Ayni elektrolitning EK si qanchalik kichik bo'lsa, bu modda suvda shunchalik oz eriydi. Shuning uchun bir nechta oz eriydigan elektrolitlar aralashmasiga cho'ktiruvchi ion qo'shilganda, cho'kmaga, birinchi navbatda, EK si eng kichik bo'lgan modda tushadi.

Eruvchanlikni hisoblash. Agar ayni elektrolitning EK si ma'lum bo'lsa, uning eruvchanligini topish mumkin. Elektrolitning eruvchanligi to'yingan eritmaning konsentratsiyasi bo'lib, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ yoki $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ bilan ifodalanadi. Kation va anionlarning eruvchanligi ham $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ yoki $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ larda o'lchanadi.

1.4. Gazlarning suyuqliklardagi eritmalari

Gazlarning suyuqliklarda erishi gazlarning suyuqliklar bilan absorptsilanishi deb ataladi. Ba'zan bunday eritmalarning konsentratsiyasi uncha katta bo'lmaydi.

Gazlarning suyuqliklardagi eruvchanligi erigan modda va erituvchining tabiatiga, gaz bosimiga, haroratga, erituvchida boshqa begona moddalar eriganligiga bog'liq boladi.

Erishning modda tabiatiga bog'liqligi. Suyuqliklar va qattiq jismlarni eritishda bo'lganidek, molekulari qutbli bo'lgan gazlar qutbli eritmalarda bir muncha yaxshi eriydi. Ba'zi gazlar eritilganda erituvchi erigan modda (masalan, CO_2 yoki NH_3) bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi yoki ionlarga **dissotsiyalanadi** (HCl). Bu ularning eruvchanligini keskin oshiradi. Molekulari qutbsiz bo'lgan gazlar (H_2 , O_2 , N_2 va b.) suvda yomon eriydi.

Erishning bosimga bog'liqligi. Gazlarning suvdagi eruvchanligi Genri qonuni bilan baholanadi:

Gazlarning o'zgarmas haroratda, 1000 g erituvchida mollar bilan ifodalangan eruvchanligi uning eritma ustidagi bosimiga to'g'ri proporsionaldir

$$C = k p$$

Bu yerda C – suyuqlikdagi erigan gazning molyar kontsentratsiyasi; p – gaz bosimi; k – bosim 1 atm bo‘lganda 1000 g erituvchida erigan gazning mol miqdoriga teng bo‘lgan eruvchanlik koeffitsienti. Koeffitsiyent k – gaz, erituvchi tabiatiga va temperaturaga bog‘liq katalik.

Bosim oshirilganda gazlar eruvchanligining ko‘payishi, jumladan, bosim ostida CO_2 bilan to‘yintirilgan gazli ichimliklar tayyorlashda keng qo‘llanadi. Eritma ustida gazlar aralashmasi bo‘lsa, ularning har biri partial bosimiga yarasha eriydi. Bu – fiziologik jarayonlarda qon orqali kislorod va karbonat kislota tashilishida katta ahamiyatga ega qattiq va suyuq moddalarning eritmalaridan farqli o‘laroq, harorat ko‘tarilishi bilan gazlarning eruvchanligi kamayadi. Ushbu xususiyatdan, laboratoriyalarda suvni qaynatish yo‘li bilan gazlarni, jumladan CO_2 ni yo‘qotish uchun foydalaniladi.

Shuni aytib o‘tish kerakki, bosim o‘zgarishi ta’sirida gazlar eruvchanligining o‘zgarishi odam organizmining og‘ir patologiyasiga sabab bo‘lishi mumkin. Atmosfera bosimining keskin pasayib ketishi, masalan, g‘avvoslar yoki kessonchilar katta chuqurliklardan keskin ko‘tarilib chiqqanda, baland uchishlardan so‘ng germetik kabina yoki skafandrlarni birdan ochib yuborilganda qon «qaynab», unda erigan gazlarning ajralishi natijasida hosil bo‘lgan gaz pufakchalari miyadagi va boshqa a‘zoldagi mayda tomirlarni berkitib qo‘yadi, bu og‘ir kasalliklarga va hatto o‘limga ham olib kelishi mumkin.

Ikkinchi tomondan, so‘nggi yillarda anemiyaning turlarida va boshqa kasalliklarda bemorlarni havodagi kislorod bosimi oshirilgan palatalarga joylashtirib, to‘qimalarni kislorod bosimi bilan ta‘minlanishini yaxshilashga urinishlar qilinyapti. Davolashning bu usulida gazli gangrena, ya‘ni yara chuqurliklarida va nekrozlangan to‘qimalarda kislorodsiz sharoitlarda ko‘payadigan mikroblarga qarshi kurashda yaxshi natijalar olingan.

Erishda haroratning ta’siri. Gazlarning suvda erishi odatda isisqlik chiqishi bilan borib, u ekzotermik jarayon hisoblanadi. Shuning uchun harorat ko‘tarilishi bilan gaz moddalarning suvdagi eruvchanligi kamayadi. Kasalliklar xurujida, tana harorati ko‘tarilishi qonda kislorod erishini kamaytiradi.

Erishda begona moddalarning ta’siri. Rus olimi I.M. Sechenov gazlarning eruvchanligini o‘rganar ekan, eritmada elektrolitlar

borligidan gazlar eruvchanligining kamayishini aniqlab berdi. Gazlarning eruvchanligiga boshqa eritilgan moddalar ham ta'sir ko'rsatadi deb quyidagi qonunni kiritdi:

eritmada begona moddalarning mavjudligi gazlarning eruvchidagi eruvchanligini kamaytiradi:

$$S_1 = S_0 e^{-RC}$$

bu yerda: S_1 – gazning topilishi kerak bo'lgan eruvchanligi
 S_0 – gazning toza erituvchidagi eruvchanligi; e -natural logarifmning asosi; R – gaz, elektrolit tabiati va temperaturaga bog'liq konstanta; C – elektrolit konsentratsiyasi.

Qonda elektrolitlar, oqsillar, lipidlar va boshqa moddalar bo'ladi; ularning konsentratsiyasi qondagi O_2 va CO_2 ning eruvchanligiga ta'sir ko'rsatib, ma'lum darajada o'zgarib turishi mumkin.

1.5. Eritmalarning kolligativ (umumlashtirilgan) xossalari va osmotik bosim

Eritmalarning qator xususiyatlari unda erigan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, balki uning miqdoriga, jumladan molyar konsentratsiya qiymatiga bog'liq bo'ladi. Eritmalarning bunday xossalari – **kolligativ (umumlashtirilgan)** xossalar deb ataladi.

Tabiati jihatidan ideal eritmalarga yaqin bo'lgan sistemalarning umumlashtirilgan xossalari deganda osmotik bosim, eritma sathidagi to'yingan bug' bosimining kamayishi, qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi holatlari tushuniladi.

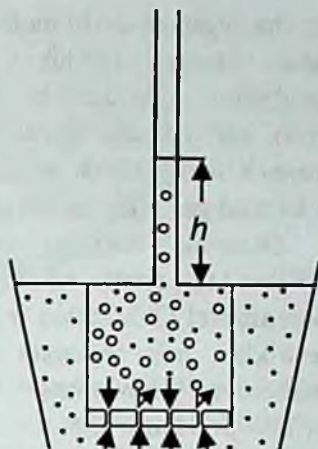
Ideal eritmalardagi (real eritmalardan farqli ravishda) komponent zarrachalarining o'zaro ta'sirlashuv kuchlari bir xil bo'lib, zarrachalar tabiatiga bog'liq bo'lmaydi. Masalan, A va B komponentlardan iborat sistemada bo'lishi mumkin bo'lgan A–A, B–B va A–B turlardagi molekulararo ta'sirlashuv kuchlari bir xil bo'ladi. Shu sababli ideal eritmalar komponentlarining xossalari ularning dastlabki (individual) xossalaridan deyarli farq qilmaydi. Bunday eritmalar xossalarini Vant-Goff va Raul qonunlari yordamida tushuntirish mumkin.

Osmos va osmotik bosim. Eritmalarning biologik nuqtayi nazardan eng muhim xossasi osmosdir. Tabiatda ko'pincha eritmalar eri-

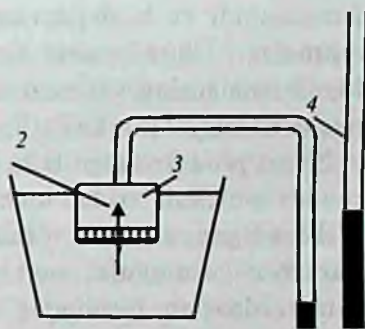
tuvchidan faqat erituvchi zarrachalari o'ta oladigan membranalar bilan ajratiladi. Bu holda eritilgan modda erituvchiga diffuziyalana olmaydi va bunda erituvchining eritmaga o'tishi kuzatiladi, ya'ni erituvchi ikkala tomonga ko'chib yuradi, lekin shunday bo'lsa ham u eritmaga teskari tomondagiga qaraganda ko'proq o'tadi. Masalan, shisha naychani og'zini suv o'tadigan, lekin saxaroza molekullari o'ta olmaydigan sellofan yoki kollodiydan yasalgan membrana bilan yopib, naychaga saxarozaning konsentrlangan eritmasidan quyib suv solingan idishga tushirilganda biroz vaqt o'tgandan so'ng naychadagi suyuqlik ancha ko'tarilib qolganligi qayd qilinadi. Idishdagi suvning analizi saxaroza yo'qligini ko'rsatadi. Bunda faqat erituvchi (suv) molekullarigina membranadan o'tadi. *Osmos – erituvchi molekullarining yarimo'tkazuvchi membranalar orqali erituvchidan eritmaga (yoki kichik konsentratsiyali eritmadan katta konsentratsiyali eritmaga) o'tishidir.*

Erituvchining membrana orqali bir tomonlama harakatlanishining sababi shuki, membrana sathining past tomoniga erituvchining molekullari ko'p yondashadi. Yuqorida esa suyuqlikning ma'lum hajmini membranadan o'ta olmaydigan erigan modda molekullari egallagan uchun erituvchi molekullari undan kam yondashadi. Shu sababdan vaqt birligida erituvchining molekullari pastdagiga qaraganda yuqoriga ko'proq o'tadi.

Osmos natijasida eritmaning hajmi ko'payadi va uning konsentratsiyasi asta-sekin kamayib boradi; membrana orqali eritmaga o'tadigan erituvchi suyuqlik ustuni h ni tepaga ko'taradi va gidrostatik bosimni oshiradi (1.1-rasm) Shu bilan bir vaqtda membrana orqali teskari tomonga, ya'ni eritmadan erituvchiga



1.1-rasm. Osmotik yacheyka sxemasi



1.2-rasm. Pfeffer osmometri sxemasi: 1 – erituvchi solingan idish, 2 – membrana 3 – eritmali katakcha 4 – monometr.

ko'chayotgan erituvchi molekulalarining soni ham oshib boradi. Asta-sekin ikkala tomonga ko'chib yuradigan erituvchi molekulalarining miqdori tenglashadi, gidrostatik bosim va eritmaning suyulishi ma'lum miqdorga yetib, osmotik muvozanat vujudga keladi. Osmos natijasida ko'tarilib, osmotik muvozanatda qaror topgan eritma ustunining balandligi h bilan o'lchanadigan ortiqcha gidrostatik bosim osmotik bosim deb ataladi.

Osmotik bosimni o'lchash uchun turli hil osmometrlar qo'llaniladi. Statik turdagi eng sodda osmometrlardan biri **Pfeffer osmometri** (1.2-rasm) sopol silindrdan iborat bo'lib, devorlarining teshiklari mis ferrotsianid pardasi bilan qoplangan. Silindrning manometr bilan tutashadigan ichki bo'shlig'iga tekshirilayotgan eritma joylashtiriladi.

Sopol idish erituvchiga botirilganda erituvchining molekulalari yarim o'tkazuvchan parda orqali o'tadi, natijada osmometrda manometr qayd qiladigan ortiqcha bosim vujudga keladi. Osmotik muvozanat yuzaga kelgan paytda o'lchab olingan bu bosim ana shu eritmaning **osmotik bosimiga** to'g'ri keladi.

Eritmalarning osmotik bosimi toza erituvchiga nisbatan o'lchanadi (yoki hisoblab chiqiladi). Osmotik yacheyka eritmaga botirilsa, yacheykada paydo bo'ladigan osmotik bosim yacheykaning ichidagi va tashqarisidagi toza erituvchiga nisbatan hisoblab chiqilgan osmotik bosimlarning ayirmasiga teng bo'ladi.

Osmos vujudga kelishi uchun turli kontsentratsiyadagi eritmalar yarim o'tkazuvchan (faqat erituvchi o'ta oladigan) membrana orqali bir-biriga tutashtirish kerak. Kollodiy, sellofan, mis ferrotsianidi va boshqalardan tayyorlangan membranalar ko'pgina eritmalar uchun yarim o'tkazuvchan membrana hisoblanadi. Membranalarning yarim o'tkazuvchanligini tushuntirish uchun bir necha nazariyalar taklif etilgan. Hozirda asosan «G'alvir» nazariyasidan ko'proq foydalaniladi. Bu nazariyaga binoan, membrana erigan modda molekulalaridan kichik bo'lgan erituvchi molekulalarinigina o'tkazadigan ma'lum o'lchamdagi teshiklarga ega. Eruvchanlik nazariyasiga muvofiq membranadan faqat tanlangan moddalargina o'tadi. Masalan, piridindagi qand eritmasini va sof piridinni ajratib turadigan rezina membrana orqali faqat piridin molekulalari erib o'tadi.

Hozirgi zamon osmometrlari asosida ham tanlab o'tkazish nazariyasi yotadi.



Vant-Goff qonuni. Turli xil eritmalar uchun osmotik bosimni o'lchashda shu ma'lum bo'ldiki, osmotik bosim qiymati eritma konsentratsiyasi va haroratga bog'liq bo'lib, erigan modda va erituvchi tabiatiga bog'liq emas ekan. Bu holat noelektrolitlarning suyultirilgan eritmaları uchun quyidagicha ifodalanadi: *o'zgarmas haroratda osmotik bosim erigan moddaning molyar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir*

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

Molyar konsentratsiya doimiy bo'lganda osmotik bosim absolut haroratga to'g'ri proporsional bo'ladi, ya'ni:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Bu ikki qonundan shunday xulosa kelib chiqadiki, bir xil molyar konsentratsiya va haroratda turli xil noelektrolitlarning eritmaları bir xil osmotik bosimni yuzaga keltiradi, ya'ni noelektrolitlarning ekvimolyar eritmaları izotonik (Avogadro qonuniga o'xshash) bo'ladi.

Vant-Goff 1887-yilda osmotik bosimning eritma konsentratsiyasi va haroratga bog'liqligi, gazlarning bosimini xuddi shu omillarga bog'liqligiga o'xshab ketishini inobatga olib quyidagi qonunni tavsiya qildi:

Erigan modda berilgan haroratda gaz holatida bo'lib eritma egalab turgan hajmga teng hajmni egallaganda ko'rsatishi mumkin bo'lgan bosimi osmotik bosim deyiladi.

Bundan kelib chiqadiki, ideal eritmaning osmotik bosimini Mendeleev-Klapeyron $pV = \nu RT$ tenglamasidan p ni π ga almashtirib hisoblab topish mumkin ekan. $C_M = \frac{\nu}{V}$ ekanligini hisobga olsak, Vant-Goff qonuning matematik ifodasini keltirib chiqaramiz:

$$\pi = cRT$$

Bu yerda: π – osmotik bosim, c – molar konsentratsiya, R – universal gaz doimiysi, T – absolut harorat.

Demak, noelektrolitlar suyultirilgan eritmalarining osmotik bosimi molyar konsentratsiya (c) va absolut haroratga (T) to'g'ri proporsionaldir:

Eritmalarining osmotik bosimini aniq o'lchashlar Vant-Goff tenglamasini juda suyultirilgan eritmalar uchungina tadbiq qilish mumkin ekanligini ko'rsatdi.

Kichik molekular moddalarning chin eritmalaridagi osmotik bosim uchun eritilgan zarrachalarning katta-kichikligi yoki shakli emas, balki ularning sonigina ahamiyatga ega. Vant-Goff formulasi bo'yicha bir xil konsentratsiyali har qanday eritmalar bir xil osmotik bosimga ega bo'lishlari kerak edi. Amalda esa elektrolit moddalar eritmalarida osmotik bosim zarrachalar soni ko'proq bo'lganligi uchun osmotik bosim birmuncha yuqori ekanligi aniqlandi. Shuning uchun tenglamaga qo'shimcha ko'paytiruvchi – izotonik koeffitsiyent kiritiladi:

$$\pi = icRT$$

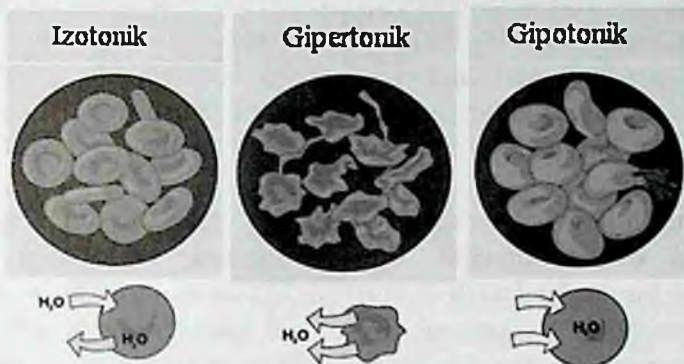
Bu koeffitsiyent elektrolitning dissotsiatsiyalanish darajasi α bilan bog'liq bo'lib, binar elektrolit (NaCl) uchun $i = 1 + \alpha$, trinar elektrolit (CaCl_2) uchun $i = 1 + 2\alpha$ va h. formulalari yordamida hisoblanadi.

Osmotik bosimning biologik ahamiyati. Osmos o'simlik va hayvon organizmlari uchun katta ahamiyatga ega. U hujayra va hujayralararo strukturalarni yetarlicha suv bilan ta'minlab turishga yordam beradi. Bunda hosil bo'ladigan osmotik bosim hujayralarning turgorligiga, ya'ni ularning o'ziga xos tarangligiga sabab bo'ladi, shu bilan birga to'qimalarning elastikligini, a'zolarining ma'lum shaklda bo'lishini saqlab turishga va boshqalarga yordam beradi. To'qima va hujayralarda suvning mo'l-ko'l bo'lishi ko'pgina xilma-xil fizik va kimyoviy jaryonlar: moddalar gidratlanishi va dissotsilanishi, gidroliz, oksidlanish reaksiyalarining normal o'tishi uchun zarur va hokazo.

Har bir tirik hujayraning yarim o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'lgan pardasi yoki protoplazmaning sirt qavati bo'ladi. Hujayra pardalarini (yoki protoplazmaning ustki qavatlarini) yorish yo'li bilan hujayralarning parchalanishi lizis deb ataladi. Eritrotsitlar parchalangan holat gemoliz deb ataladi.

Tuzlarning to'yingan eritmalarida aksincha, hujayralarning burishi-shi (plazmoliz) qayd qilinadi.

Gemoliz va plazmoliz jarayonlari hujayra moddalarining funksional holatiga, xususan hujayra pardalari o'tkazuvchanligining o'zgarishiga bog'liq bo'ladi.



Bosimi osmotik bosimga teng qilib olingan standart eritmalar *izotonik* eritmaları deyiladi (izos – grekcha so'z bo'lib, teng demakdir). Osmotik bosimi standartdagidan yuqori eritmalar *gipertonik*, kam bo'lgani esa *gipotonik* eritmalar deb ataladi.

Odamning qoni, limfasi, to'qima suyuqliklari ko'pgina moddalardagi molekula va ionlarining suvli eritmalaridan iborat. Ularning jami osmotik bosimi 37°C da 7,7 atm ni tashkil qiladi. 0,9% (0,15 M) li NaCl eritmasining bosimi ham shuncha, demak, u *qon bilan izotonik*dir. Uni ko'pincha *fiziologik eritma* deb ham atashadi (bu atama hozirgi vaqtda uncha o'rinli emas, deb hisoblansa ham). Buning sababi shundaki, qonning tarkibiga faqat NaCl emas, balki boshqa bir qancha tuzlar va oqsillar ham kiradi. Bular ham osmotik jihatdan faol moddalardan iborat. Shu sababdan tuzlar va oqsillarning odam qoni tarkibidagi nisbatlarga to'g'ri keladigan miqdorda tutgan eritmalar birmuncha fiziologik eritmalar bo'ladi. Aytib o'tilgan eritmalar jarrohlikda qon o'rnini bosuvchilar sifatida qo'llaniladi.

Birmuncha yuqori darajada tuzilgan hayvonlar, tashqi muhitga bog'lanmagan holda, doimiy osmotik qon bosimiga ega bo'ladi. Odam organizmi ichki muhitning bir qator fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarining doimiyligi bilan, shu jumladan osmotik qon bosimi bilan ham baholanadi. Bu ko'rsatkich *izoosmiya* deyiladi. Izoosmiyaning buzilishi hujayra plazmolizi yoki lizisi boshlanishidan oldinroq organizmni halokatga olib keladi. Ko'p miqdorda ortiqcha suv kiritish yoki tuzlarni intensiv yo'qotish (masalan, ter bilan) natijasida osmotik bosimning pasayishi qusish, tutqanoq, bosh aylanishiga, hatto organizmning nobud bo'lishiga olib keladi. Osmotik bosimni ko'p miqdor tuzlar kiritish yo'li bilan oshirish esa suvning qaytadan taqsimlanishiga olib kesadi. Qaysi to'qimalarda ortiqcha tuzlar to'plansa, shu yerga suv yig'ilib o'sha to'qimalarda (avvalo teri osti kletchatkasida) shish paydo qiladi; shu bilan birga shilliq pardalarning suvsizlanishi tashnalikka, nerv sistemasi va boshqa hayotiy muhim a'zolar faoliyatining buzilishiga sabab bo'ladi.

Odam va hayvonlar organizmiga faqat izotonik eritmalar ni ko'p miqdorda kiritish mumkin. Bunday eritmalar bemorlarga ba'zan sutkasiga bir necha litrlab yuboriladi. Masalan, og'ir operatsiyadan so'ng qon bilan yo'qotilgan suyuqlik o'rnini to'ldirish uchun jarrohlik operatsiyalarda qorin bo'shlig'ini yorib ichak halqalarni qurib qolmasligi uchun fiziologik eritmaga namlangan doka salfetkalar qo'yib turiladi.

Klinika amaliyotida gipertonik eritmalar ham qo'llaniladi. Masalan, ko'z ichi bosimining yuqori bo'lishi bilan kechadigan glaukomada ko'z oldi kameradan ortiqcha namlikni «tortib olish» uchun bu eritmalar kam miqdorda qon tomiriga yuboriladi.

Jarrohlikda tasma shaklida kesilgan doka NaCl ning gipertonik eritmasida ho'llanib, yiringli yara sifatida gipertonik bog'lamda keng qo'llaniladi; osmos qonunlariga binoan, yara suyuqligi doka bo'ylab tashqariga chiqadi, bu yarani yiring, mikroorganizmlar, parchalanish mahsulotlari va boshqalardan doimo tozalanib turishiga yordam beradi.

Me'da – ichak traktida yomon so'riladigan surgi dorilar sifatida foydalaniladigan $MgSO_4$ va Na_2SO_4 tuzlari ham gipertonik eritmalar holida ishlatiladi. Natijada suv shilliq pardadan ko'p miqdordalarda ichak bo'shlig'iga o'tadi, bu sulfatlarning ich suruvchi sifatida ta'sir etishiga yordam beradi.

Tuz yoki qandning katta konsentratsiyalaridan oziq-ovqat mahsulotlarini konservalash uchun ishlatilishi ham ko'pchilikka ma'lum. Bu sharoitlarda mikroorganizmlar plazmolizga uchrab jonsiz bo'lib qoladi.

Organizmdan ajratib olingan a'zo va to'qimalarni eksperimental tekshirishlarda izosmik (izotonik) muhit yaratish juda ham zarurdir.

1.6. Eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi.

Raul qonuni

Bug'lanishi mumkin bo'lgan har qanday qattiq yoki suyuq modda sathida uning gaz-agregat holatidagi ma'lum bir miqdori saqlanadi. Natijada moddaning bu ikki agregat holati (qattiq-gaz, suyuq-gaz) orasida dinamik muvozanat qaror topadi.

Ma'lum bir haroratda moddaning bug' holatiga o'tish tezligi uning kondensatsiya hisobiga dastlabki (masalan, eritma) holatiga o'tish tezligiga teng bo'lganda kuzatiladigan bug' bosimi – *eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi* deb ataladi.

Toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi shu erituvchida tayyorlangan eritma sathidagi bug' bosimidan yuqori bo'ladi. Masalan, 20°C da toza suv sathidagi to'yingan bug' bosimi 23,37 gPa ga teng bo'ladi. Agar shu suvda $\omega = 0,9\%$ bo'lgan NaCl eritmasi tayyorlansa, uning sathidagi to'yingan bug' bosimi 20°C da 22,60 gPa ni tashkil etadi.

Eritma sathidagi to'yingan bug' bosimining qiymati sof erituvchi sathidagi bosimdan kam bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin (erigan modda bug'lanmaydigan holatlar uchun).

1. Yuqorida qayd qilib o'tilgandek to'yingan bug' bosimi hosil bo'lishi uchun moddaning suyuq va gaz agregat holatlari orasida dinamik muvozanat qaror topishi shart. Erituvchida biror-bir modda eritilganda (eritma hosil bo'lganda) bu muvozanat holatining buzilishi kuzatiladi. O'z navbatida Le Shatel'e-Braun qonuniga asosan sistema o'zining dastlabki muvozanat holatiga yaqin holatni tiklashga harakat qiladi. Bunga eritmani suyultirish orqali erishiladi. Shu sababli sistema erituvchining miqdoriy ulushini oshirishi uchun (eritmani suyultirish uchun) uning bug'lanadigan miqdor ulushini kamaytirishga majbur bo'ladi. Natijada eritma sathidagi to'yingan bug' bosimi kondensatsiyaning kuchayishi hisobiga dastlabki qiymatdan kichik bo'ladi.

2. Moddalarning bug‘lanish tezligi uning sath yuza qiymatlariga bog‘liq bo‘ladi: yuza qancha katta bo‘lsa bug‘lanish ham shuncha kuchli bo‘ladi. Sof erituvchidan farqli ravishda eritmaning sirt yuzasining ma‘lum qismi erigan modda zarrachalari bilan qoplangan bo‘ladi. Bu esa erituvchi molekulalariga to‘g‘ri keladigan nisbiy sirt yuzasining kamayishiga olib keladi. Natijada erituvchining bug‘lanish imkoniyati chegaralanib, to‘yingan bug‘ bosimi qiymat jihatidan kamayadi.

To‘yingan bug‘ bosimining kamayishi erigan modda miqdoriga bog‘liq bo‘lib, buni F.M. Raul qonuni yordamida ifodalash mumkin: *erituvchining eritma sathidagi bosimining nisbiy kamayishi erigan moddaning mol ulushiga, ya‘ni erigan moddaning mol miqdorining shu modda va erituvchining mol miqdorlarining yig‘indisiga bo‘lgan nisbatiga tengdir.*

Bu qonun quyidagi matematik ifodaga ega:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n+n_0}$$

Bu yerda P_0 – sof erituvchi sathidagi to‘yingan bug‘ bosimi, P – eritma sathidagi to‘yingan bug‘ bosimi, n – erigan modda va n_0 – erituvchining mol miqdori; $n/(n+n_0)$ – erigan moddaning mol ulushi.

Bu qonun ideal eritmalariga tegishli bo‘lganligi sababli u o‘ta suyultirilgan eritmalar uchun tegishli bo‘ladi. Shuning uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} \approx \frac{n}{n_0}$$

Agar erigan modda elektrolit xususiyatiga ega bo‘lsa, bu ikki tenglamaga Vant-Goffning izotonik koeffitsiyenti kiritib yoziladi:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{in}{in+n_0} \quad \text{va} \quad \frac{P_0 - P}{P_0} \approx \frac{in}{n_0}$$

Raul qonunining matematik ifodasidan turli suyuqliklar, shu jumladan organizm biosuyuqliklari sathidagi to‘yingan bug‘ bosimi qiymatini topish mumkin. Masalan, qon tarkibida erigan moddalarning miqdori 0,31 mol/l ga teng bo‘ladi. Toza suv sathidagi (H_2O – qon

sistemasining erituvchisi) to'yingan bug' bosimi 37°C da $61,78 \text{ gPa}$ ga teng. Shu qiymatlardan va yuqoridagi tenglamadan foydalangan holda qon sathidagi to'yingan bug' bosimining 37°C dagi qiymatini topish mumkin.

1.7. Eritmalar qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining kamayishi

Suyuqlikning qaynash harorati deb, suyuqlik sathidagi bug' bosimining tashqi muhit bosimiga teng bo'ladigan holatini keltirib chiqaradigan harorati qiymatiga aytiladi. Bosim qiymati 101325 Pa ga teng bo'lgandagi suyuqlik qaynashini keltirib chiqaradigan harorat normal qaynash harorati deb ataladi.

Muzlash harorati deb suyuqlik sathidagi to'yingan bug' bosimining suyuqlikdan ajralib tushgan kristall (qattiq) faza sathidagi to'yingan bug' bosimiga teng bo'lganda kuzatiladigan harorati qiymatiga aytiladi.

Sof erituvchi va uning asosida tayyorlangan eritmalarning qaynash (T_q) va muzlash (T_m) haroratlari orasida farq qiymatlari: eritmadan farqli ravishda sof erituvchining qaynash harorati (T_q) kichik, muzlash harorati (T_m) esa katta qiymatlarga ega bo'ladi.

Erituvchi va eritmaning qaynash va muzlash haroratlari orasidagi farqi Raul qonunidan kelib chiqadigan xulosalar yordamida tushuntiriladi: *suyultirilgan eritmaning qaynash haroratining ko'tarilishi, muzlash haroratining kamayishi uning molyal konsentratsiyasiga (molyalligiga) to'g'ri proporsionaldir.*

$$\Delta T_q = EC_B \qquad \Delta T_m = K \cdot C_B$$

Ebulioskopik va krioskopik doimiylarining ma'nosi eritma molyalligi 1 mol/kg ga teng bo'lganda ularning sof erituvchi hamda eritma qaynash va muzlash harorat (temperatura)larining qiymatlari farqiga teng bo'lishi bilan belgilanadi:

$$\Delta T_q = E \qquad \Delta T_m = K$$

Krioskopik usul (eritmaning muzlash haroratini aniqlashga asoslangan usul) yordamida moddalarning molyar massasini aniqlash mumkin. Buning uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$M = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta T_M}$$

bu yerda M – aniqlanayotgan moddaning molyar (molekulyar) massasi; m_1 va m_0 – erigan modda va erituvchining eritmadagi massalari; ΔT_M sof erituvchi va eritmaning muzlash temperaturalari orasidagi farq.

Modda molyar massasini ebullioskopik usul bo'yicha aniqlashda yuqoridagiga o'xshash tenglamadan foydalaniladi:

$$M = E \frac{m_1 \cdot 1000}{m_0 \Delta T_q}$$

1.8. Elektrolit eritmalarining xossalari

Eritilma yoki suyuqlamada elektr toki o'tkazadigan moddalar **elektrolitlar** deb ataladi.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini 1805-yilda litvalik olim F. Grotgus izohlab bergan. XIX asrning oxirlarida shved olimi S. Arrenius elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasini yaratdi. Bu nazariya eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini izohlab beradi, *elektrolit molekullari suvda va ba'zi boshqa eritmalarda elektr zaryadlar 'ashuvchi zarrachalarga – ionlarga dissotsilanadi.*

Elektr o'tkazuvchanlik elektrolitlar eritmalarining o'ziga xos xossasidir. Eritmalarning boshqa xossalari – diffuziya, osmotik bosim va hokazolar eng avval eritilgan modda zarrachalari (molekullari va ionlari) ning umumiy miqdoriga bog'liq; elektr o'tkazuvchanlikka faqat elektrolit ionlari sabab bo'ladi.

Elektrolitlarning ionlarga dissotsilanish qobiliyati mazkur elektrolit kuchining o'lchami hisoblanadi. Yaxshi dissotsilanadigan elektrolitlar **kuchli elektrolitlar** (NaCl , Na_2SO_4 , HCl va boshqalar), yomon dissotsiyalanadigan elektrolitlar (CH_3COOH , H_2CO_3 , NH_4OH va boshqalar) esa **kuchsiz elektrolitlar** deb ataladi.

Vant-Goff koeffitsiyenti. Noelektrolit eritmalarining asosiy xossalari elektrolit eritmaları uchun ham xosdir. Biroq, elektrolit eritmalarida, noelektrolit eritmaları uchun aniqlanganidek, molyar kon-

sentratsiya bilan osmotik bosim, qaynash haroratining ko'tarilishi va boshqalar o'rtasida proporsionallik bo'lmaydi.

Elektrolit eritmalarida osmotik bosim va qaynash harorati ularning molyar konsentratsiyalaridan kutilgandan yuqori, muzlash harorati esa past bo'ladi. Bu o'zgarishlarning sababi elektrolitlarning dissotsiyanishidir. Elektrolitlar dissotsilanishi natijasida eritmada kinetik faol zarrachalar soni (molekula va ionlar yig'indisi) noelektrolitlarning ekvimolyal eritmalaridagiga qaraganda ancha ko'p bo'ladi.

Elektrolitlar uchun, qo'llaniladigan qonunlardan noelektrolitlarning eritmaları uchun ham foydalanish uchun Vant-Goff izotonik koeffitsiyentini tuzatish sifatida kiritiladi. Vant-Goff koeffitsiyenti elektrolit eritmasida kinetik jihatdan aktiv zarrachalarning haqiqiy konsentratsiyasi va binobarin osmotik bosimi, muzlash haroratining pasayishi, bug' bosimining pasayishi, qaynash haroratining ko'tarilishi noelektrolitlarning ekvimolyal eritmasidagiga qaraganda necha marta ko'p bo'lishini ko'rsatadi.

$$i = \frac{c(\text{el})}{c(\text{noel})} = \frac{\pi(\text{el})}{\pi(\text{noel})} = \frac{\Delta t_{\text{muz.}}(\text{el})}{\Delta t_{\text{muz.}}(\text{noel})} = \frac{\Delta t_{\text{q}}(\text{el})}{\Delta t_{\text{q}}(\text{noel})} = \frac{\Delta p(\text{el})}{\Delta p(\text{noel})}$$

Vant-Goff koeffitsiyentini tekshirilayotgan eritmaning osmotik bosimini bevosita Pfeffer osmometri yoki kriometrik usul bilan o'lchab aniqlash mumkin. Koeffitsiyent i qiymatini nazariy hisoblab topish oson. Kuchsiz elektrolitning suvli eritmasida bir vaqtning o'zida ionlar va dissotsilanmagan molekulalar bo'ladi. Suvda elektrolitning molekulalari erigan, bulardan n dissotsilangan, deb faraz qilamiz, u holda dissotsilanmagan molekulalar soni $N-n$ ga, hosil bo'lgan ionlar soni esa $m \cdot n$ ga teng bo'ladi, bu yerda m – elektrolitning bitta molekulasiga qancha ionga dissotsilanishini ko'rsatadi.

Eritmadagi barcha zarrachalarning soni (molekulalar+ionlar) $(N - n) + mn$ ni tashkil qiladi, almashtirishlardan keyin bu formula quyidagicha yoziladi:

$$(N-n) + m \cdot n = N - n + mn = N + mn - n = N + n(m-1)$$

Shunday qilib, elektrolit eritmasida bo'ladigan zarrachalarning haqiqiy soni topildi; agar u noelektrolitning eritmasi bo'lganda, zarrachalarning soni N ga teng bo'lib qolar edi.

i – koeffitsiyentidan foydalanib, Raul qonunini undan kelib chiqadigan natijalarni va osmotik bosim qonunlarini elektrolit eritmalariga nisbatan qo'llash mumkin.

$$\Delta t_{\text{muz}} = i K C_B$$

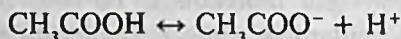
$$\pi_{\text{osm}} = i C R T$$

Bir xil haroratda, hajm birligidagi erituvchida teng miqdor zarrachalar (molekulalar va ionlar) ga ega bo'lgan elektrolit eritmaları izotonik bo'ladi. Molyar konsentratsiyalari bir xil bo'lgan ikkita elektrolit eritmasining qaysi birida dissotsilanish darajasi kattaroq bo'lsa, o'sha eritmaning osmotik bosimi yuqori bo'ladi. Dissotsiyanish darajasi bir xil bo'lgan elektrolit eritmalarining qaysi birida dissotsiyanlangan ionlar soni ko'p bo'lsa, shu elektrolit eritmasida osmotik bosim yuqoriroq bo'ladi.

Kuchsiz elektrolitlar. Kuchsiz elektrolitlar eritmalarda to'la dissotsiyanlanmaydi. Har bir elektrolitning ionlarga parchalanish qobiliyati dissotsiyanlanish darajasi va dissotsiyanlanish konstantasi bilan baholanadi. Dissotsiyanishga uchragan molekulalar sonining n umumiy molekulalar soni $n+N$ ga nisbati dissotsiyanlanish darajasi deyiladi va α bilan belgilanadi.

$$\alpha = \frac{n}{n+N}$$

Dissotsiyanlanish konstantasi massalar ta'siri qonuniga asoslanib keltirib chiqariladi. Masalan, sirka kislotasi quyidagi tenglama bo'yicha dissotsiyanlanadi.



Massalar ta'siri qonuniga binoan CH_3COOH ning dissotsiyanlanish tezligi:

$$V_1 = K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Teskari reaksiya (ionlar assotsiatsiyasi)ning tezligi esa quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$V_2 = K_2 [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

Eritmada dissotsiyanlanish va assotsiyanlanish jarayonlari o'rtasidagi muvozanat tez qaror topadi, ya'ni $V_1 = V_2$ yoki

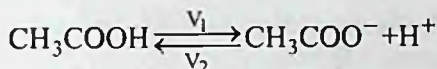
$$K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] = K_2 [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

Dissotsiyalanish reaksiyasining muvozanat doimiysini quyidagicha ifodalash mumkin.

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Kuchsiz elektrolitlar uchun bu doimiy K ning qiymati harorat ko'tarilganda odatda ortib boradi. Kuchsiz elektrolitlar eritmasi suyultirilganda ularning dissotsiyalanishi ortadi. Bu teskari reaksiya tezligi kamayishi bilan tushuntiriladi. Masalan, sirka kislotasi eritmasi 2 barobar suyultirilganda undagi molekullarning konsentratsiyasi ikki barobar kamayadi.

Bu – to'g'ri dissotsiyalanish reaksiyasi tezligini ikki marta, teskari reaksiya tezligini esa 4 marta kamaytiradi.



$$V_1 = K_1 \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{2}$$

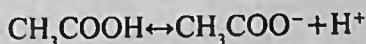
$$V_2 = K_2 \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{2} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{2} = K_2 \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{4}$$

Suyultirish davom ettirilsa teskari reaksiyaning tezligi V_2 to'g'ri reaksiyaning tezligiga qaraganda yanada ko'p marta kamayib ketadi, dissotsiyalanish reaksiyasidagi muvozanat esa o'ng tomonga suljiydi, ayni vaqtda sirka kislotaning dissotsiyalanish darajasi ortib boradi.

1.9. Suyultirish qonuni

Ostvald kuchsiz elektrolitlar eritmasi uchun dissotsiatsiya doimiysi K , dissotsiyalanish darajasi α va eritmalarning molar konsentratsiyasi c o'rtasidagi o'zaro bog'lanish borligini aniqlab beradi.

Bu o'zaro bog'lanishni sirka kislotasining dissotsiyalanishi misolida ko'rib chiqamiz.



Kislotaning dissotsilangan molekular soni va binobarin, hosil bo'lgan $[H^+]$ va $[CH_3COO^-]$ ionlarning har birida konsentratsiya $C \cdot \alpha$ ga teng. U holda dissotsilanmagan molekularning konsentratsiyasi $[C - C \cdot \alpha]$ yoki $C(1 - \alpha)$ bo'ladi. Ion va molekular konsentratsiyalarining bu qiymatini CH_3COOH ning dissotsiyalanish reaksiyasining muvozanat doimiysi tenglamasiga qo'ysak:

$$K = \frac{CH_3COOH^- [H^+]}{[CH_3COO]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} \text{ bo'ladi. Demak, } K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Bu tenglama Ostvald kashf etgan suyultirish qonunining matematik ifodasidir.

Kuchsiz elektrolitlarda dissotsilanish darajasi α kam bo'lgani uchun kasrning maxrajida uni hisobga olmasa ham bo'ladi (suratda u ko'paytiruvchi bo'lgani uchun hisobga olmay bo'lmaydi). U holda $K = c\alpha^2$, bundan $\alpha = \pm \sqrt{\frac{K}{c}}$ yoki suyultirish konsentratsiya C ga teskari ekanligini ($V = \frac{1}{C}$) hisobga olsak, quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$\alpha = \pm \sqrt{V K}$$

Yuqoridagi tenglamalarga muvofiq Ostvaldning suyultirish qonuni quyidagicha ta'riflanadi: ***kuchsiz binar elektrolitlarning dissotsilanish darajasi ularning konsentratsiyalarining kvadrat ildiziga teskari proporsional yoki suyultirishning kvadrat ildiziga to'g'ri proporsional bo'ladi.*** Kuchsiz elektrolitlar eritmasining konsentratsiyasi oshsa dissotsiatsiya darajasi kamayib nol darajasiga intiladi.

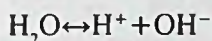
Dissotsiyalanish darajasi haroratga bog'liq. Bir qator elektrolitlar uchun harorat ko'tarilgan sari dissotsiyalanish darajasi ham oshadi. Ba'zilarida, jumladan NH_4OH bilan CH_3COOH da dissotsilanish darajasi muayyan qiymatgacha oshadi, keyin esa haroratning ko'tarilishiga qaramay kamayib ketadi. Shuningdek dissotsiyalanish darajasi eritmada boshqa ionlarning ishtirok etishiga bog'liq.

Umumiy ion (masalan, kuchli va kuchsiz kislota aralashmasida vodorod ion) bo'lganda berilgan kuchsiz elektrolitning muvozanat

doimiysi tenglamasiga ana shu ionning umumiy konsentratsiyasi kiradi. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyanish darajasi umumiy ionga ega bo'lgan kuchli elektrolit qo'shilganda keskin kamayib ketadi. Kuchsiz elektrolitlar qo'shilishi dissotsiyanishiga ta'sir etmaydi. Elektrolitlar aralashmasida umumiy ionlar bo'lmasa, o'zaro ta'sir kuchsiz bo'lib, eritmadagi ionlar kuchining o'zgarishiga bog'liq bo'ladi.

1.10. Suvning dissotsiyanishi. Vodorod ko'rsatkich. Indikatorlar

Kimyoviy va biokimyoviy jarayonlarda muhitning kislotali, ishqoriy yoki neytral bo'lishi katta ahamiyatga ega. Eritma muhiti vodorod ko'rsatkich (pH) qiymati bilan baholanadi. pH tushunchasini kiritish uchun suvning ionlanishini ko'rib chiqish kerak. Suv juda kuchsiz elektrolit bo'lib, juda oz miqdorda vodorod va gidroksid ionlariga ajraladi. Suvning ionlanish tenglamasini quyidagicha yozamiz:



Suvning ionlanish doimiysi juda kichik va 298° K da:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Suvning muvozanat konsentratsiyasini uning boshlang'ich molar konsentratsiyasiga deyarli teng deb hisoblasa bo'ladi:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}; \quad [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol/l}$$

Har qanday suvli eritmada, 298° Kda vodorod ionlari bilan gidroksid ionlarining ko'paytmasi o'zgarmas kattalik bo'lib, *suvning ionli ko'paytmasi* deyiladi. $[\text{H}_2\text{O}]$ qiymatining doimiyligidan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} \quad \text{va} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}$$

Bu tenglamalardan foydalanib, turli modda eritmalaridagi vodorod va gidroksid ionlarining konsentratsiyalarini hisoblab chiqarish mum-

kin. Toza suvda $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlarining konsentratsiyasi o'zaro teng. $298^\circ K$ da ular quyidagi qiymatga ega bo'ladi:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot [H_2O]} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Bu sharoitda muhit neytral bo'ladi. Kislotali muhitda $[H^+]$ ionlarining konsentratsiyasi $[OH^-]$ ionlarining konsentratsiyasidan ko'p bo'ladi:

$$[H^+] > [OH^-]; [H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Ishqoriy muhitda $[H^+] < [OH^-]$ bo'lib, $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ bo'ladi. Muhitning vodorod ko'rsatkichini (pH) qiymati bilan ifodalash ancha qulay.

Suvning ionli ko'paytmasi tenglamasi ($[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$) ni logarifmlasak, u quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14 \text{ yoki } (-\lg[H^+] + (-\lg[OH^-])) = 14 \\ -\lg[H^+] \text{ ni pH deb, } -\lg[OH^-] = \text{pOH deb belgilaymiz.}$$

Unda

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Vodorod ko'rsatkichi pH deb, eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasining manfiy ishora bilan olingan o'nlik logarifmiga teng qiymatiga aytiladi:

$$\text{pH} = -\lg[H^+]$$

Gidroksid ko'rsatkichi (pOH) deb, eritmadagi gidroksid ionlari konsentratsiyasining manfiy ishora bilan olingan o'nlik logarifmiga aytiladi:

$$\text{pOH} = -\lg[OH^-]$$

pH qancha kichik bo'lsa, H^+ ionlarining konsentratsiyasi shuncha katta, ya'ni muhitning kislotaligi yuqori bo'ladi, aksincha, pH qancha katta bo'lsa, H^+ ionlarining konsentratsiyasi shuncha kichik, ya'ni muhitning ishqoriyligi yuqori bo'ladi.

Tabiat va texnikadagi turli-tuman jarayonlarda pH ning ahamiyati nihoyatda kattadir. Kimyoviy oziq-ovqat va to'qimachilik sanoatida

hamda sanoatning boshqa tarmoqlaridagi ko'pchilik ishlab chiqarish jarayonlari muhitning muayyan qiymatida, ya'ni ma'lum muhitdagina sodir bo'ladi.

1.11. Eritmalar konsentratsiyasini aniqlash. Titrlash

Eritmalar konsentratsiyasini aniqlashning ko'pgina usullari mavjud. Bu usullarni analitik kimyoning miqdoriy tahlil qismi o'rganadi. Tibbiy kimyoda shu usullardan hajmiy tahlilning titrlash usuli keng qo'llanadi. U tekshirilayotgan eritma tarkibidagi moddaning to'liq reaksiyaga kirishishi uchun zarur bo'lgan konsentratsiyasi aniq eritmadan qancha hajm sarflanishini aniqlashga asoslangan. Konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritmalar *titrlangan* yoki *ishchi eritmalar* deyiladi. **Titrlash** jarayoni deb konsentratsiyasi aniq eritmani noma'lum konsentratsiyali eritma ustiga tomchilatib quyib turishga aytiladi. Titrlash ekvivalent nuqtagacha davom ettiriladi. **Ekvivalent nuqtada** reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar bir biri bilan ekvivalent miqdorda o'zaro ta'sirlashadi. Shuning uchun reaksiya oxirini bilish yoki ekvivalent nuqtani aniq topish katta ahamiyatga ega. Ekvivalent nuqtani aniqlash uchun indikatorlardan foydalaniladi. **Indikatorlar** shunday moddalarki, ular reaksiya vaqtida ishtirok etib, ekvivalent nuqtaga yetganda ko'z bilan seza oladigan (rangning o'zgarishi, cho'kma hosil bo'lishi va h.k.) biror o'zgarish hosil qilish xususiyatiga ega. Ba'zan indikatorlar vazifasini reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biri bajarishi mumkin.

Suvdagi eritmalarda kislota-asosli indikatorlar kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos xossalarini namoyon qilib, ularning dissotsilanmagan molekullari bir xil rangda, dissotsiyalanganda hosil bo'ladigan ionlar boshqa rangda bo'lish xususiyatiga ega. Masalan, fenolftalein, metilsarig'i va lakmus kuchsiz kislotalar deb qaralsa, ularning dissotsilanishini umumiy holda quyidagicha yozsa bo'ladi:



O'zida indikator saqlagan eritma ustiga kislota qo'shilsa $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, vodorod ionlari indikator ionlarini bog'laydi $\text{H}^+ + \text{Ind}^- \rightarrow \text{HInd}$, natijada muvozanat chapga – indikator molekullari hosil bo'lishi tarafga siljiydi.

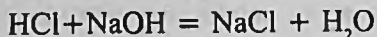
Eritmaga ishqor qo'shilsa, $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, hosil bo'lgan OH^- ionlari H^+ ionlari bilan birikib kam dissotsiatsiyalanadigan suv molekularini hosil qiladi: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Natijada muvozanat o'ngga siljiydi, ya'ni eritmada indikator anionlarining Ind^- konsentratsiyasi oshadi: $\text{HInd} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$

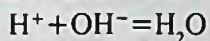
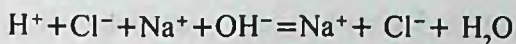
Ishqorning ozgina ortiqcha miqdorda qo'shilishi eritma rangini indikator ionining rangiga aylanishiga olib keladi. Demak, indikator rangining o'zgarishi eritmaning pH qiymatiga bog'liq.

Titrlash davomida reaksiya muhitining o'zgarishiga qarab indikator tanlash uchun, albatta reaksiyaga kirishayotgan moddalar orasidagi reaksiya tenglamasini yozib, reaksiya oxirida hosil bo'ladigan tuz tarkibiga e'tibor beriladi. Buning natijasida eritmada hosil bo'lishi mumkin bo'lgan muhit aniqlanadi (neytral, kislotali, asosli). Bu esa hosil bo'lgan pH muhitda o'z rangini o'zgartira oladigan indikatorlarni tanlashga yordam beradi. Masalan, metilsarig'i indikatorini kislota bilan ishqorni titrlayotganda shu muhitning $\text{pH} = 3,1 - 4,4$ oralig'ida o'zining rangini o'zgartirish orqali reaksiya oxirini yaqqol ko'rsatadi (ya'ni kislotalik muhitda). Bu indikator ikki rangli bo'lib, ishqoriy muhitda sariq rangga o'tadi. Lakmus indikatorini o'z rangini $\text{pH} = 5,0 - 8,0$ oralig'ida o'zgartiradi. Kislotali muhitda u qizil rangga ega bo'lib, ishqoriy muhitda ko'k ranglidir. Fetiolftelein bir angli indikator bo'lib, u muhit $\text{pH} = 8,0 - 10,0$ bo'lganda (asosli muhitda) o'z rangini o'zgartiradi, ya'ni rangsiz holatdan binafsha angiga kiradi. Metil qizil indikatorini ikki rangli bo'lib, uning rangi $\text{pH} 4,4 - 6,2$ oralig'ida o'zgaradi. U kislotali muhitda qizil, ishqoriy muhitda sariq rangga bo'yaladi.

Indikatorlar o'z rangini asta-sekin o'zgartirishi mumkin bo'lgan pH qiymatining ikki oralig'i shu indikatorning o'tish oralig'i deyiladi. Indikatorning rangini o'zgartirish oralig'ida bo'lgan va titrlash tugagan nuqtasini ko'rsatuvchi pH qiymati indikatorning titrlash nuqtasi deyiladi (titrlash ko'rsatkichi).

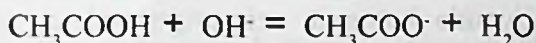
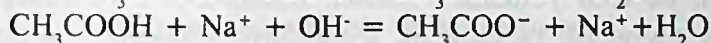
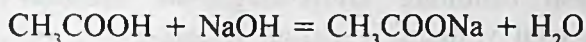
Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash yoki aksincha. Kuchli kislotani kuchli ishqor bilan titrlash davomida eritmaning ekvivalent nuqtasida suv va tuz hosil bo'ladi, hosil bo'lgan tuz gidrolizga uchramaydi. Masalan:



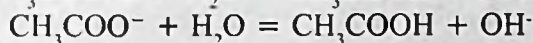
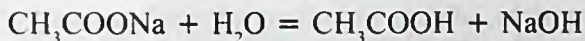


Shuning uchun kuchli kislota va kuchli ishqorni bir-biri bilan titrlaganda reaksiyaning ekvivalent nuqtasida muhit neytral, ya'ni $pH = 7$ ga teng bo'ladi. Titrlashda o'tish oralig'i $pH_i - 4,0-10,0$ gacha bo'ladi. Shuni nazarda tutgan holda kuchli kislota bilan kuchli asos bilan titrlaganda o'tish oralig'i pH_i 4 dan 10 gacha bo'lgan xohlagan indikatorlardan foydalanish mumkin (metilsarig'i, metil-qizil, fenolftalein, lakmus va boshqalar).

Kuchsiz kislota bilan kuchli asos bilan titrlash. Kuchsiz kislota bilan kuchli asos bilan titrlaganda reaksiyaning ekvivalent nuqtasida eritmada suv bilan tuz hosil bo'ladi:

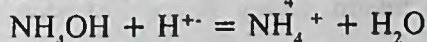
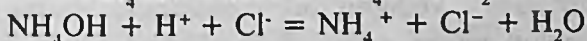
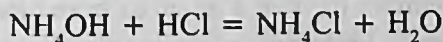


Hosil bo'lgan tuz anion bo'yicha gidrolizlanadi va muhit ishqoriy bo'ladi:

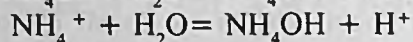
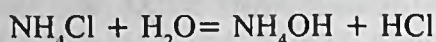


Shuning uchun ekvivalent nuqtaning pH qiymati shu holat uchun 8 dan 10 gacha, ya'ni kuchsiz kislota bilan kuchli asos bilan titrlaganda reaksiyaning ekvivalent holatida ishqoriy muhit hosil bo'ladi, titrlashda pH ning keskin o'zgarish oralig'i 6 dan 11 gacha bo'ladi. Demak, kuchsiz kislota bilan kuchli asos bilan titrlashda fenolftalein (rang o'zgarish oralig'i $pH - 8-10$ gacha) va timolftalein (pH oralig'i 9,3 dan 10,5 gacha) indikatorlaridan foydalaniladi.

Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash. Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlaganda reaksiyaning ekvivalent holatida, eritmada tuz va suv hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan tuz kation bo'yicha gidrolizlanadi:



Shuning uchun (titrlashda pH qiymatining keskin o'zgarish oralig'i 3 dan 7 gacha bo'lganligi uchun) eritmaning pH qiymati ekvivalent nuqtada 4,6 ga teng bo'ladi. Demak, kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlashda rang o'zgartirish oralig'i $\text{pH} = 3,1-4,4$ bo'lgan metilsarig'i yoki 4,4–6,2 gacha berilgan metil-qizil indikatorlaridan foydalanish mumkin. Umuman titrlash uchun shunday indikator tanlanadiki, uning rang o'zgartirish oralig'i pH ning keskin o'zgarish oralig'iga mos kelsin.

Neytrallash usulining klinik-diagnostik ahamiyati shundan iboratki, bu usul yordamida asosan kislota-asosli xossalarga ega bo'lgan anorganik va biologik moddalarning miqdori aniqlanadi. Tibbiyot amaliyotida ko'pgina oziq-ovqat mahsulotlari, ichimlik suvining kislotaligi va asosligi shu usul bilan aniqlanadi. Kislota-asosli moddalarning biologik muhiti hujayralarga va tirik a'zolarining biologik faoliyatiga ta'sir etadi. Kislotali muhitning sezilarli o'zgarishi, albatta organizm ish faoliyatining o'zgarishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun me'da shirasini, qonni, siydikning kislotaligini aniqlash tibbiyot amaliyotida kasallikni aniqlashda ishlatiladigan tahlil usullaridan biri hisoblanadi.

Tabiatni muhofaza qilishga oid ko'pgina muammolarni yechishda, sanoat korxonalarining chiqindi suvlarini tozalagunga qadar va tozalan-gandan keyin kislota-asosli moddalarni miqdoriy jihatdan aniqlashda, ekologik muammolarni hal qilishda bu usul ma'lum ahamiyatga ega.

Undan dorishunoslik kimyosida dori-darmonlarni tahlil qilishda, tegishli texnik-me'yoriy hujjatlar asosida dori-darmonlarning sifatini belgilashda keng qo'llaniladi.

Vodorod ionining konsentratsiyasini aniqlash ko'pgina hollarda a'zolarida ro'y beradigan fiziologik o'zgarishlarni tushunishga yordam beradi. Jarayon muhiti mikroblar, o'simliklarning hayotiy faoliyatida, ayniqsa odam va hayvon a'zolarida boradigan o'zgarishlarga katta ta'sir ko'rsatadi. Vodorod ion konsentratsiyasining doimiyligi a'zo ichki muhiti uchun asosiy doimiyliklardan biri hisoblanadi.

Qon va qon bilan bog'liq bo'lgan hayvon organizmi suyuqliklarida pH deyarli doimiy bo'ladi. Odam qonining pH qiymati juda kam o'zgaradi, u taxminan 7,36 atrofida bo'ladi,

Odam tanasining harorati 37°C da suvning ionli ko'paytmasi $K_{H_2O} = 3,13 \cdot 10^{-14}$ ga teng bo'ladi. Neytrallanish nuqtasi shu haroratda pH qiymatining 6,75 ga to'g'ri kelishini bildiradi. Demak, qon va inson organizmi suyuqliklari $t = 37^\circ\text{C}$ da kuchsiz ishqoriy, me'da shirasi kuchli kislotali (pH - 1,7) bo'lsa, ichak shirasi ishqoriy (pH = 8,0) bo'ladi. Qonning pH qiymatining bir necha o'nli ulushga o'zgarishi organizmda kechadigan hayotiy faoliyatning buzilishiga olib keladi. Masalan, qon pH ining oshishi qon tomirlarining kengayishiga, pH ning kamayishi esa qon tomirlarining torayishiga olib keladi.

1.12. pH ning tibbiyotdagi ahamiyati

Har qanday eritma holiday biosistema (biosuyuqliklar) aniq pH qiymatiga ega bo'ladi. Biosistemalardagi pH qiymatining fiziologik chegara qiymatidan kamayishi – **atsidoz**, ortib ketishi – **alkaloz** deb ataladi.

Odam tanasining asosiy biosuyuqliklaridan biri qon bo'lib, organizmdagi hayotiy jarayonlarni me'yorida borishi uning pH qiymati ($7,36 \pm 0,04$) bilan uzviy ravishda bog'liq bo'ladi.

Qonning pH qiymatining o'zgarishi hisobiga atsidoz ($\text{pH} < 6,8$) yoki alkaloz ($\text{pH} > 8,0$) holatlari kelib chiqsa, organizmga halokatli ta'sir etishi mumkin. (1.1-jadval)

1.1-jadval

Odam organizmidagi biosuyuqliklarning pH qiymati chegaralari

№	Biosistemalar	pH o'rtacha qiymatlari	pH o'zgarish fiziologik chegaralari
1	Qon zardobi	7,36	7,26–7,47
2	Orqa miya suyuqligi	7,6	7,35–7,80
3	Ko'zni namlovchi suyuqlik	7,4	7,4

4	So'lak	6,75	5,6–7,6
5	Oshqozon shirasi	1,65	1,0–2,0
6	Oshqozonosti bezi shirasi	8,0	6,0–9,0
7	Ingichka ichak suyuqligi	6,5	5,2–7,1
8	O't yo'llaridagi safro	7,35	6,2–8,5
9	O't pufagidagi safro	6,8	5,6–7,9
10	Siydik	5,8	4,5–7,0
11	Axlat	7,2	7,0–7,5
12	Ko'z yoshi suyuqligi	7,7	7,6–7,8
13	Sut	6,75	6,6–6,9
14	Teri qatlamlaridagi ichki hujayra suyuqligi	–	6,2–7,5
15	Jigar hujayralarining ichki suyuqligi	6,45	6,4–6,5

Oshqozon shirasi barcha biosuyuqliklar ichida eng kuchli kislotali muhitga ega. Buni asosan shira tarkibidagi xlorid kislota belgilaydi. Xlorid kislota faqat muhit pH qiymatini belgilab qolmasdan, quyidagi o'ta ahamiyatli jarayonlarda ham bevosita ishtirok etadi:

Faol bo'lmagan pepsinogeni faol pepsinga aylantiradi;

Mikroblarga nisbatan kuchli bakterisid ta'sir ko'rsatadi;

Sekretin garmoni va oshqozonosti bezi shirasini ishlab chiqarishga ijobiy ta'sir ko'rsatadi;

Pilorik sfinkterning ochilishini reflektor mexanizmi orqali ta'minlab beradi;

Ozuqa moddalari bilan birga oshqozonga tushgan oqsillarni denaturatsiyalash va yumshatishda ishtirok etadi;

Pepsinlarni faollashtirish uchun zarur bo'lgan kislotali muhit hosil qiladi.

Oshqozon-ichak sistemasining kasalliklarida oshqozon shirasining kislotaliligini o'rganish katta ahamiyatga ega. Shiradagi kislotalilikning quyidagi turlari bor: *umumiy kislotalilik va shiradagi xlorid kislota miqdori*.

Oshqozon shirasining umumiy kislotaliligi deganda uning tarkibiga kirgan va kislota tabiatiga ega bo'lgan moddalar (erkin

va bog'langan xlorid kislota, organik kislotalar, HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ionlari) tushuniladi. Shiradagi HCl kislotalilik bog'langan va erkin HCl kislotaliligidan iborat. Uning bog'langan turi HCl ning shira tarkibida bo'lgan oqsil moddalar bilan birikishi orqali kelib chiqadi, erkin holdagi HCl esa bog'lanmagan kislota qismini tashkil etadi. Oshqozon shirasining kislotalilik qiymati yoshga bog'liq bo'ladi (1.2-jadval).

1.2-jadval

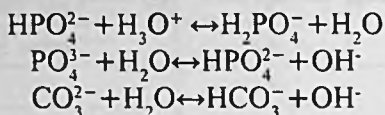
Oshqozon shirasi kislotaliligining yoshga nisbatan ko'rsatkichlari

Ko'rsatkichlar	Yosh					
	yangi tug'.	1-2 oy	1 yosh	4-7 yosh	7-11 yosh	kat. odam
pH	7,0	5,8	3,4	2,5	2,0	0,9-2
Erkin HCl (titrlash birligi)	0,5	0,8-4,5	6,0-10	10-15	15-20	30-40
Umumiy kislotalik (titrlash birligi)	2,9	3,6-10	12-21	20-35	35-50	40-60
Bog'langan HCl (titrlash birligi)	2,3	2,8-5,5	6-11	10-20	20-30	10-20
Pepsin (shartli birlik)	2,0	2,8	16-32	16-32	16-32	16-32
Ximozin (shartli birlik)	-	16-32	256-512	512	512	-

Qator kasalliklar natijasida oshqozon shirasining kislotaliligi fiziologik qiymat chegaralaridan ortib ketishi ($\text{pH} < 1,0$), kamayishi ($\text{pH} > 2,0$) va hatto nolga teng bo'lishi mumkin; Oshqozon shirasi tarkibida HCl va pepsinning qolmasligi axiliya, faqat HCl yo'qolishi **axlorgidriya**, kislotalilikning kamayishi – **gipoxlorgidriya**, ortishi – **giperxloridriya** deb ataladi.

Siydik pH qiymatining fiziologik chegaralaridagi o'zgarishi qator sabablarga bog'liq bo'ladi. Jumladan, go'sht mahsulotlarini iste'mol qilish kislotalilikning ortishiga, o'simlik mahsulotlarining iste'moli esa ishqoriylikni ortishiga olib keladi. Og'ir jismoniy

ish bajarish natijasida mushaklardan qonga, qondan esa siydikka ko'p miqdorda sut kislotasi va fosfat ionlari ajralib chiqadi hamda siydik kislotaliligini orttiradi. Odatda siydikning kislotaliligini ortishi $H_2PO_4^-$ ishqoriylikning ortishi esa HPO_4^{2-} va HCO_3^- ionlari konsentratsiyasining ortishiga bog'liq:



Siydik kislotaliligi quyidagi ikki turga bo'linadi:

1. **Chin kislotalilik** $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ bilan belgilanadigan erkin vodorod ionlari miqdori.

2. **Titratson (analitik) kislotalilik.** Erkin (dissotsiatsiyalanadigan) va bog'langan (dissotsiatsiyalanmaydigan) vodorod ionlarining miqdori.

Biologik sistemalardagi pH qiymatlarining fiziologik chegaralaridan ortib yoki kamayib ketishi ularda boradigan biokimyoviy jarayonlarga bevosita ta'sir ko'rsatadi. Bunga yaqqol misol shu sistemada sodir bo'ladigan ferment-substrat ta'sirlashuvlarining o'zgarishidir, chunki fermentlar faolligi ma'lum bir pH qiymati (pH – optimumi) chegarasi orasida bo'ladi xolos. (1.3-jadval)

1.3-jadval

Ba'zi fermentlarning faolligini belgilaydigan pH qiymat chegaralari

Fermentlar	pH – optimumi
Pepsin	1,6–2,5
Katepsin B	4,5–5,0
Ichak saxarazasi	5,8–6,2
So'lak amilazasi	6,8–7,0
Katalaza	6,8–7,0
Ureaza	7,0–7,2
Pankreatik lipaza	7,0–8,5
Tripsin	7,5–8,5
Arginaza	9,5–10,0

Muhit pH qiymatining o'zgarishi ferment faolligiga ta'siri ularning ionlasha oladigan funksional guruhlarning tabiati o'zgarishi bilan bog'liq. Bu esa fermentlarning faol markazlari fazoviy tuzilishining o'zgarishiga olib keladi.

Yuqorida keltirilgan va boshqa qator jarayonlar odam organizmidagi suv molekullari hisobiga sodir bo'ladi. Suvning asosiy komponentlik tabiatini uning organizmdagi nisbiy ulushi va bajaradigan vazifalari orqali ko'rsatish mumkin.

Odam organizmining umumiy vaznining taxminan 46–52% ini suv tashkil etadi. U quyidagi asosiy vazifalarni bajaradi:

1. Organizm va tashqi muhitni o'zaro bog'laydi.
2. Asosiy erituvchi bo'lganligi sababli organizm ichki suyuq fazasining asosini tashkil etadi.
3. Hujayra, hujayra elementlari va a'zolari o'zaro bog'laydi.
4. Ko'pgina biokimyoviy jarayonlarda (gidroliz, gidratatsiya) bevosita ishtirok etuvchi modda bo'lib hisoblanadi.

Organizmdagi suv balansi uning qabul qilish va chiqib ketish miqdorining mutanosiblashganligi hisobiga saqlanib turadi. Odam organizmining 24 soat davomida suvga bo'lgan ehtiyoji - 2 litrni tashkil etadi va bu miqdorning taxminan 0,3-0,4 litrini to'qimalarda sodir bo'ladigan terminal oksidlanish (nafas olish) natijasida hosil bo'ladigan suv tashkil etadi.

Organizmdagi suvning 2/3 qismi hujayralar ichki muhitida saqlanadi, qolgan miqdori esa hujayralararo muhitda joylashadi va u hujayralararo hamda qon tomirlari ichidagi (qon zardobi) suv turlariga bo'linadi.

Hujayralararo suv molekullari tabiati jihatidan ikki guruhga ajraladi:

1. Bog'lanmagan va shu sababli nisbatan erkin harakatlanadigan va oson almashina oladigan suv molekullari. 2. Hujayralararo moddalar (kollogen tolalari, g'ovaksimon biriktiruvchi to'qima) bilan bog'langan suv molekullari.

Bularning almashinishi aytarli darajada amalga oshmaydi. To'qimalarda yig'iladigan har bir gramm glikogen va oqsillar tegishli 1,5 va 3 ml suvni o'zi bilan bog'laydi.

Hujayralararo suyuqlik suvning **interstitsial** sektorini (qismini) belgilab, tomirlar va hujayra ichki muhitini o'zaro bog'lovchi vosita vazifasini o'taydi.

Odam organizmidagi suv 4 hafta ichida to'liq almashinadi. Bu jarayon asosan organizmdagi suv va elektrolitlarning miqdorini boshqarib turadigan a'zo – buyraklar ishi hisobiga bo'ladi. Bundan tashqari buyrak nefron kanalchalari hujayralarida sodir bo'ladigan jarayonlar hisobiga qonning pH qiymatini boshqarib turishda ishtirok etadi. Bu jarayon $c(H^+)$ miqdorini o'zgartirishi orqali amalga oshiriladi, shu sababli siydikning pH ko'rsatkichi katta qiymat chegaralarida o'zgarib turadi. Inson organizmida pH ning fiziologik qiymat chegaralarida saqlanishi juda muhim. pH qiymatining keskin o'zgarishi organizm halokatiga olib keladi. Mo'tadil sharoitda organizm kislotali-ishqoriy muhitning qisman o'zgarishiga bardosh bera oladi.

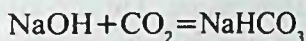
Kislota-asosli muvozanat holatining buzilishi yurak-tomir kasalliklarida ko'p kuzatiladi. Bunda pH kislotali muhit tomon siljiydi. Qandli diabet kasalligi bilan og'riqan bemorlarda ham atsidoz kuzaatiladi, me'da kasalliklarida me'da shirasining pHi ko'tarilishi ham, kamayishi ham mumkin, jigar kasalliklari (sirroz) da qonning kislotali-ishqoriy muvozanati ishqoriy muhit tomon siljib, pH -7,3 dan 7,6 gacha o'zgaradi.

Organizmning yuqumli kasalliklarga chalinishi ham kislota-asosli muvozanati holatiga bog'liq bo'ladi. Masalan, vabo kasalligining vibroni pH 7,6–9,3 bo'lganda ko'payadi. Demak, me'daning kislota ishlab chiqaruvchi funksiyasi yuqori bo'lgan, kasallikka chalinish ehtimoli kamroq bo'ladi.

II b o b

KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT. BUFER SISTEMALAR

Kislota va asos eritmalarining pH qiymati vaqt o'tishi bilan o'zgarib qoladi. Bunga asosiy sabab havodagi turli gazlarning kislota yoki asos eritmasiga yutilishi yoki idish devorlaridan ba'zi moddalarning erib eritmaga o'tishidir. Masalan, havodagi CO₂ ning erishi tufayli NaOH pH qiymatining o'zgarishiga asosan quyidagi reaksiya sababchi bo'ladi:



Odam organizmida vodorod ionlarining konsentratsiyasi o'zgar-maydi. Biologik suyuqliklarning bu xususiyati izogidriya deyiladi. Ma-salan, odam qonining pH i 7,36 ga teng. Bu ko'rsatkichni saqlab turish bir qancha fizik-kimyoviy va fiziologik mexanizmlarga bog'liq, eng muhimi organizm bufer sistemalarining birga ta'sir etishidir.

Bufer sistemalar (buferlar) deb kislota yoki ishqor qo'shilganda ham, suyultirilganda ham vodorod ionlarining konsentratsiyasini ye-tarli darajada o'zgartirmay saqlab turish xossasiga ega bo'lgan siste-malarga aytiladi.

2.1. Bufer sistemalarning tarkibi

Bufer sistemalar (aralashmalar yoki eritmalar) tarkibi jihatidan ikki asosiy turga bo'linadi:

a) kuchsiz kislota va uning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzi:

CH₃COOH + CH₃CONa – atsetatli bufer eritma

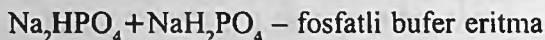
H₂CO₃ + NaHCO₃ – gidrokarbonatli (bikarbonatli) bufer eritma

PtCOOH + PtCOONa – oqsilli bufer eritma (Pt-protein)

b) kuchsiz asos va uning kuchli kislotasi bilan hosil qilgan tuzi:

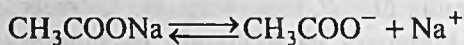
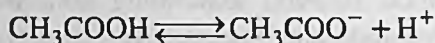


Organizm muhitida pH ko'rsatkichini doimiy saqlashda ko'p asosli fosfat kislotasi nordon tuzlarining aralashmasi – fosfatli bufer sistema eng katta ahamiyatli bufer sistemalardan biridir:



Fosfatli bufer sistemada NaH_2PO_4 kislotasi vazifasini, Na_2HPO_4 tuz vazifasini o'taydi.

Bufer sistemada vodorod ionlarining konsentratsiyasi nafaqat kuchsiz kislotasi yoki kuchsiz asos konsentratsiyasiga, balki kislotasi bilan umumiy anion va asos bilan umumiy kationga ega bo'lgan tuz konsentratsiyasiga ham bog'liqdir. Bu bog'liqlikni bufer sistemalarning pH ini hisoblash formulasi ifodalaydi. Bufer eritmaning pH qiymatini hisoblash formulasini keltirib chiqarishni atsetatli bufer eritma misolida ko'ramiz. Bu aralashmada quyidagicha ionlanish sodir bo'ladi:



Bufer aralashmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi kislotasi molekulasining ionlanish darajasiga bog'liq. Massalar ta'siri qonuniga ko'ra, kislotaning ionlanish doimiysini quyidagicha yozish mumkin:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Bundan H^+ vodorod ionlarining konsentratsiyasini aniqlaymiz:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Sirka kislotasi kuchsiz kislotasi bo'lgani tufayli ionlanish darajasi juda kichik, ya'ni eritmada ionlanmagan molekullarning miqdori

ko'p. Bu eritmaga natriy atsetat qo'shilsa, u Na^+ va CH_3COO^- ionlariga yaxshi ionlanib, sirka kislotaning ionlanishini yanada kamaytiradi. Eritmada ionlanmagan molekular ko'pligini e'tiborga olib, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ni kislotaning umumiy konsentratsiyasiga teng deb qabul qilamiz.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{kislota}}$$

Eritmada CH_3COONa yaxshi ionlangani uchun barcha CH_3COO^- ionlari tuzning ionlanishidan hosil bo'ladi. Bu ionlarning konsentratsiyasini tuzning umumiy konsentratsiyasiga teng deb qarash mumkin, ya'ni

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{tuz}} \quad \text{u holda} \quad [\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{kislota}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Bu tenglamaga ko'ra bufer sistemalar vodorod ionlarining konsentratsiyasi kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos dissotsiyalanish doimiysi va kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos konsentratsiyasiga to'g'ri va tuz konsentratsiyasiga teskari bog'liq.

Bu tenglamani logarifmlab, uning qiymatini (-1) ga ko'paytirsak, quyidagi formula kelib chiqadi:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{C_{\text{kislota}}}{C_{\text{tuz}}}$$

$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$; $-\lg K = \text{p}K$ ekanligini hisobga olib, bu formulani quyidagi ko'rinishda yozishimiz mumkin:

$$\text{a) } \text{pH} = \text{p}K_{\text{kislota}} - \lg \frac{C_{\text{kislota}}}{C_{\text{tuz}}} \quad \text{yoki} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{kislota}} + \lg \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{kislota}}}$$

Xuddi shu yo'l bilan kuchsiz asos va uning tuzidan iborat bo'lgan bufer eritma uchun quyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

$$\text{b) } \text{pOH} = \text{p}K_{\text{asos}} = \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}} \quad \text{yoki} \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{asos}} + \lg \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asos}}}$$

$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ ekanligini hisobga olsak:

$$c) \text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{asos}} - \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}} \quad \text{yoki} \quad \text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{asos}} - \lg \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asos}}}$$

Demak, bufer aralashmalarning pH i kislota yoki asosning dissotsilanish konstantasiga va bufer aralashmalaridagi tarkibiy qismlar konsentratsiyasining nisbatiga bog'liq bo'ladi. Yuqorida keltirilgan a), b) va c) formulalar Genderson-Gasselbax tenglamasi deb nomlanadi. Bu tenglamalarda $\text{pK}_{\text{kislota}}$ pK_{asos} kuchsiz kislota yoki asosning ionlanish doimiysining manfiy o'nlik lagorifmidir.

Zaruriy pH qiymatli bufer aralashmalarni tayyorlash uchun tegishli dissotsiatsiya konstantalariga ega bo'lgan kislotalar yoki asoslardan foydalanish, shuningdek, tarkibiy qismlarning muayyan nisbatlarini tanlab olish kerak (2.1-jadval).

2.1-jadval

Bufer sistemalarning pH ko'rsatkichi

[kislota]: [tuz] yoki [asos]: [tuz]	Bufer sistemalar pH i		
	Atsetatli	fosfatli	ammiakli
9 : 1	3,72	5,91	10,28
6 : 2	4,05	6,24	9,95
7 : 3	4,27	6,47	9,73
6 : 4	4,45	6,64	9,55
4 : 6	4,63	6,81	9,37
5 : 5	4,80	6,98	9,20
3 : 7	4,99	7,17	9,01
2 : 8	5,23	7,38	8,77
1 : 9	5,57	7,73	8,43

Tarkibiy qismlari bir xil (masalan 9:1) nisbatda bo'lgan atsetatli, fosfatli yoki ammiakli bufer aralashmalarning pH qiymatlari turlicha, bu kislotalar va asoslardagi dissotsilanish doimiy qiymati turli xil bo'lishiga bog'liqdir (2.2-jadval).

Kuchsiz kislotalar va asoslarning dissotsilanish doimiylari

Moddaning nomi	K_{da}
Chumoli kislota $HCOOH$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Sirka kislota CH_3COOH	$1,85 \cdot 10^{-5}$,
Fosfat kislota H_3PO_4	$1,00 \cdot 10^{-7}$ (K_2)
Karbonat kislota H_2CO_3	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Ammoniy gidroksid NH_4OH	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Bufer sistemalarni suyultirishning pH ga ta'siri. Ko'pincha oz miqdordagi biologik suyuqliklarni ma'lum hajmgacha suyultirib pH ini aniqlashga to'g'ri keladi. Shuning uchun bufer sistemalarni suyultirganda ularning reaksiya muhitini saqlab qolish muhim amaliy ahamiyatga ega.

Bufer eritmalarini hatto ko'p (10–20 marta va bundan ham ortiq) suyultirganda ham ularning pH iga kam ta'sir qilishi tajriba yo'li bilan aniqlangan (2.3-jadval)

2.3-jadval

Suyultirishning atsetatli buferdagi bir qancha ko'rsatkichlarga ta'siri

Buferning ko'rsatkichlari	Boshlang'ich konsentratsiya (0,1 m.)	10 marta suyultirilganda (0,01 m.)	100 marta suyultirilganda (0,001 m.)
pH	4,62	4,67	4,78
$[H^+]$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Natriy atsetatning dissotsilanish darajasi	0,79	0,87	1,0

2.3-jadvaldan ko'rinib turibdiki, bufer eritma kuchli suyultirilganligiga qaramasdan uning pH qiymati kam o'zgaradi. Buferlanmagan eritmada, masalan kuchli kislota eritmasi 10 marta suyultirilganda vodorod

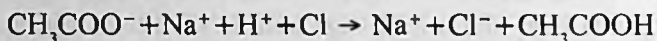
ionlarining konsentratsiyasi ham shuncha marta kamayadi: 0,01 M HCl da $[H^+] = 10^{-2}$ (pH=2), eritma 100 marta suyultirilganda esa $[H^+] = 10^{-4}$ (pH=4) bo'ladi.

Bufar sistemalarni xuddi shu proporsiyalarda suyultirganda (ularning pH i tarkibiy qismlarining konsentratsiyasiga emas, balki ularning nisbatiga bog'liq bo'ladi) ikkala tarkibiy qismlarining konsentratsiyasi bir xil darajada kamayadi va shu sababli ularning nisbat qiymati, demak pH qiymati ham o'zgaray qolaveradi:

$$[H^+] = K \frac{0,1}{0,1} = K \frac{0,01}{0,01} = K \frac{0,001}{0,001}.$$

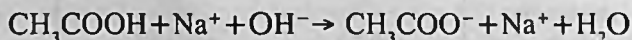
Bufar sistemalarning ta'sir mexanizmi. Bufar sistemalarning vodorod ionlarining konsentratsiyasi va eritma pH ini doimiy saqlab turish xususiyati bufer ta'siri mexanizmi deyiladi. Buni atsetatli bufer eritmaning ta'sir mexanizmi misolida ko'rib chiqaylik:

Atsetatli buferga xlorid kislota qo'shilganda HCl aralashmadagi tarkibiy qismlarning biri (CH_3COONa) bilan reaksiyaga kirishadi:



Tenglamadan ko'rinib turganidek, kuchli kislota ekvivalent miqdordagi kuchsiz kislota bilan almashtiriladi (bu holda HCl CH_3COOH bilan almashtiriladi). Ostvaldning suyultirish qonuniga muvofiq, sirka kislota konsentratsiyasining ortishi bilan uning dissotsilanish darajasi pasayadi, buning natijasida esa buferdagi H^+ ionlarining konsentratsiyasi kam o'zgaradi.

Bufar eritmaga ishqor qo'shilganda vodorod ionlarining konsentratsiyasi va pH ham kam o'zgaradi. Ayni vaqtda ishqor buferning boshqa tarkibiy qismi (CH_3COOH) bilan neytrallanish reaksiyasiga kirishadi:



Buning natijasida qo'shilgan ishqor reaksiya muhitiga birmuncha kam ta'sir qiladigan kuchsiz asos tuzining ekvivalent miqdori bilan almashtiriladi (gidrolizga qarang). Ana shu tuzning dissotsiyalanishidan hosil bo'ladigan CH_3COO^- anionlari sirka kislota dissotsilanishiga

birmuncha susaytiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Bu reaksiya jarayonida sirka kislota sarf bo'lgani uchun, H^+ ionlarining ancha kamayishini kutish kerak edi.

Biroq, aralashma (pH) ning faol kislotaliligi deyarli o'zgarmaydi, chunki reaksiyaga kirishgan kislota ionlari H^+ va CH_3COO^- o'rmiga potensial kislotalilik hisobiga yangi H^+ va CH_3COO^- ionlari hosil bo'ladi.

Kislota va ishqorlar kam miqdorda qo'shilganda pH qiymati deyarli o'zgarmaydi (2.4-jadval), ammo bu moddalarni qo'shish davom ettirilganda pH qiymati anchagina o'zgaradi.

Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, qo'shilgan 0,01M HCl atsetatli buferdagi pH ni 0,08 ga kamaytiradi xolos, 5 marta katta bo'lgan konsentratsiya (0,05 M HCl) esa pH qiymatini 0,5 ga kamaytiradi.

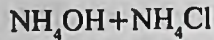
2.4-jadval

0,1 M atsetatli bufer va H_2O ga turli konsentratsiyali kislotalar qo'shilganda pH ning o'zgarishi

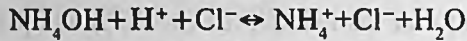
Sharoitlar	Atsetatli buferdagi pH	Suvdagi pH
pH boshlang'ich	4,73	7,0
Qo'shilgandan keyingi pH		
0,01 M HCl	4,65	2,02
0,05 M HCl	4,24	1,30
0,08 M HCl	3,78	1,12
0,10 M HCl	2,71	1,00

Shu bilan bir vaqtda shu konsentratsiyadagi kuchli kislota bufer ta'siriga ega bo'lmagan suvga qo'shiganda pH 2,02 va 1,30 gacha kamayadi, bu – birinchi holda (pH 2,02 ga teng bo'lganda) vodorod ionlari konsentratsiyasining 100000 marta ko'payishiga to'g'ri keladi (dastlabki vodorod ionlarining konsentratsiyasi 10^{-7} mol/l dan, kislota qo'shilgandan keyin 10^{-2} mol/l gacha ortadi).

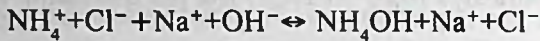
Ammiakli bufer sistema. Bu buferning tarkibida kuchsiz asos ($K=1,87 \cdot 10^{-5}$) bo'lib, uning kuchli kislota bilan hosil qilgan to'liq disotsilanadigan ammoniyli tuzidan iborat.



Ammiakli buferning ta'sir mexanizmi shundan iboratki, buferga kuchli kislota qo'shilganda neytrallanish reaksiyasi sodir bo'ladi va kislota tuzning ekvivalent miqdori bilan quyidagi tenglama bo'yicha almashtiriladi:



Buferga qo'shilgan ishqor tuz bilan reaksiyaga kirishadi, buning natijasida kuchsiz asos hosil bo'ladi va aralashmaning pH qiymati kam o'zgaradi:



Ammiakli buferdagi gidroksid ionlarining konsentratsiyasi

$$[\text{OH}] = K \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

ga teng yoki

$$\text{pOH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{asos}]}{[\text{tuz}]}$$

Bufer sig'imi. Bufer eritmalarning pH qiymatini saqlab turish imkoniyati cheksiz emas. Jadval 2.4 dan ko'rinib turibdiki, ular ma'lum bir miqdor kislota yoki asos qo'shilgandan so'ng pH qiymatini o'zgartiradi. Bufer eritmaning bu xossasi bufer sig'imi bilan baholanadi. *Bufer sig'imi – 1 litr bufer eritmaning pH qiymatini bir birlikka o'zgartirish uchun qo'shilishi kerak bo'lgan kuchli kislota yoki asosning mol(millimol) dagi miqdori bilan o'lchanadi:*

$$B = \frac{C}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}$$

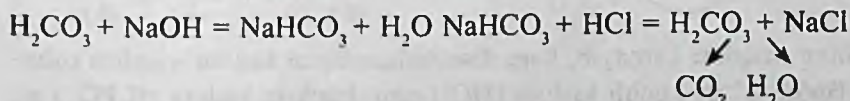
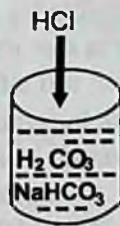
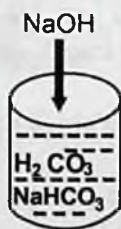
Bu yerda B – bufer sig'imi; C – kuchli kislota yoki asosning miqdori; pH_0 – kislota yoki asos qo'shilgunga qadar bo'lgan eritmaning vodorod ko'rsatkichi; pH_1 – kislota yoki asos qo'shilgandan keyingi

vodorod ko'rsatkichi. Bufer sig'imi – bufer aralashmadagi tarkiblar konsentratsiyasiga va bu konsentratsiyalar nisbatiga bog'liq. Har qanday bufer eritmaning bufer sig'imi $C_{\text{kislota}} = C_{\text{tuz}}$ yoki $C_{\text{asos}} = C_{\text{tuz}}$ bo'lganda eng katta qiymatga ega bo'ladi.

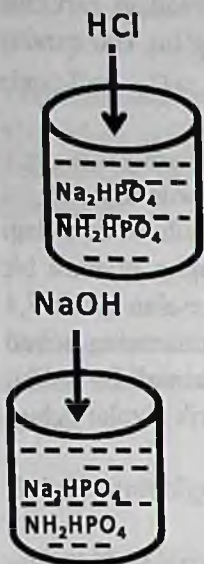
Bufer sistemalar tirik a'zolar uchun muhim ahamiyatga ega. A'zoldagi modda almashinish jarayonida ko'p miqdorda kislotali va asosli xususiyatga ega bo'lgan mahsulotlar hosil bo'ladi. A'zoldagi moddalar bufer xossaga ega ekanligidan ularda pH ning qiymati bir xilda saqlanadi. Biologik sistemalarda pH qiymatini, masalan qonda 7,4 dan 0,4 birlikka kamayishi yoki ko'payishi butun organizmning nobud bo'lishiga olib kelishi mumkin. Bundan shu narsa tushunarli bo'ladiki, pH ni berilgan tabiiy qiymatlarda o'zgartirmay turish tirik a'zolar uchun katta ahamiyatga ega.

Odam a'zolari uchun asosan gidrokarbonatli, gemoglobinli, fosfatli va oqsil bufer sistemalari muhim ahamiyatga ega.

Gidrokarbonatli bufer asosan hujayra tashqarisidagi buferdir. U karbonat kislota va natriy gidrokarbonat (yoki KHCO_3) dan tashkil topgan bo'lib, qonning kuchli bufer sistemasi hisoblanadi. Qonning umumiy bufer ta'sirining deyarli 10 foizi gidrokarbonatli buferga to'g'ri keladi. Qon pH ining normal qiymatida, ya'ni $\text{pH}=7,4$ da, gidrokarbonat bufer sistemasining tarkiblar nisbati $\text{H}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3=1:20$ ni tashkil etadi. Qonga kuchli kislota yoki asos tushganda gidrokarbonat bufer sistema ta'sirini quyidagi sxemalarda tasvirlash mumkin:



Masalan: 1 l qon zardobiga 10 ml 0,1 M xlorid kislota qo'shilganda pH 7,4 dan 7,2 ga o'zgaradi, vaholanki shuncha miqdordagi xlorid kislota 1 l fiziologik eritma (0,15 M NaCl eritmasi) pH ini 2,0 gacha o'zgartiradi. Gidrokarbonat ionlari ko'rinishida mavjud bo'lgan CO_2



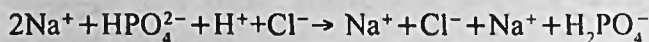
ning hajmiy ulushi qonning ishqoriy zaxirasi deyiladi va odatda 50–70 % ni nashkil etadi.

Fosfatli bufer sistema to'qima va ba'zi biologik suyuqliklarning (siydik, ovqat hazm qilish shirasi va boshqalar) bufer sistemasi asosini tashkil etadi. Fosfatlarning qondagi konsentratsiyasi karbonatlarga nisbatan kamroq, shuning uchun bu bufer sistemaning samaraliligi qonda past, umumiy qon bufer ta'sirining taxminan 1% ini tashkil etadi. Bu bufer ortofosfat kislotaning birlamchi (NaH_2PO_4) va ikkilamchi (Na_2HPO_4) tuz aralashmasidan iborat. Bu tuzlarning qanday nisbatlarda bo'lishiga qarab 5,90 dan 7,80 gacha turli pH dagi bufer aralashmalarni olish mumkin. Fosfatli bufer sistemalar laboratoriya amaliyotida ko'p ishlatiladi, chunki ularning pH qiymatlari fiziologik jihatdan eng muhim reaksiya muhitining qiymatlariga to'g'ri keladi.

Fosfatli buferning qiziq xususiyati shundaki, uning ikkala tarkibiy qismi ham kuchli elektrolitlardir, biroq shu bilan birga bu bufer ham kuchsiz kislotalar va ularning kuchli asoslar bilan hosil qilgan tuzlaridan tashkil topgan bufer sistemalarga qo'yiladigan talablarga javob beradi.

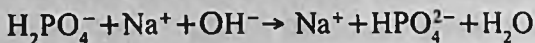
Birlamchi fosfat, dissotsilanishida hosil bo'ladigan fosfat kislotani anioni H_2PO_4^- kam dissotsilanadi ($K=1,54 \cdot 10^{-7}$), shu sababli o'zini kuchsiz kislotadek tutadi. Fosfatli buferning ikkinchi tuzi Na_2HPO_4 – deyarli to'la dissotsilanadi va shu kuchsiz kislotaning kuchli asos bilan hosil qilgan turi sifatida ko'riladi.

Fosfatli buferning ta'sir mexanizmi atsetatli bufer ta'siriga o'xshash. Buferga kuchli kislotaga qo'shilganda:



tuzning miqdori kamayib, kam dissotsilanadigan kislotaga miqdori oshadi. Bufer ta'siri kuchli kislotaga (HCl) ning kuchsiz kislotaga (H_2PO_4^-) ga almashinishidan iborat bo'ladi.

Fosfatli buferga ishqor qo'shilganda:

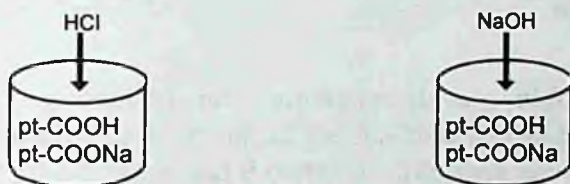


kislotalarning miqdori kamayib, tuzning miqdori oshadi. Bu holda bufer ta'siri kuchli asos (ishqor) ning ikkilamchi tuzga almashinishidan iborat bo'ladi. Fosfat kislota tuzlari aralashmasidagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi va pHi quyidagi tenglamalarga to'g'ri keladi.

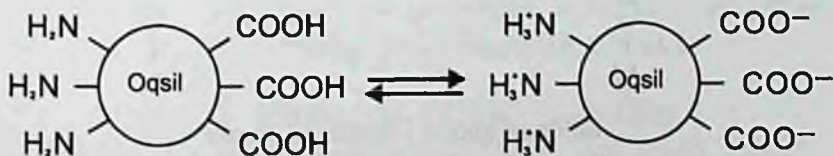
$$[H^+] = K \frac{C_{NaH_2PO_4}}{C_{Na_2HPO_4}} \quad pH = pK_{H_2PO_4} + \lg \frac{C_{tuz}}{C_{kislota}}$$

Oqsil bufer. Protein (oqsil) bufer sistemasi qon zardobidagi kislota-asos muvozanatini saqlashda yuqorida keltirilgan bufer sistemalarga nisbatan kamroq ahamiyatga ega.

Oqsil buferi ta'sir mexanizmini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



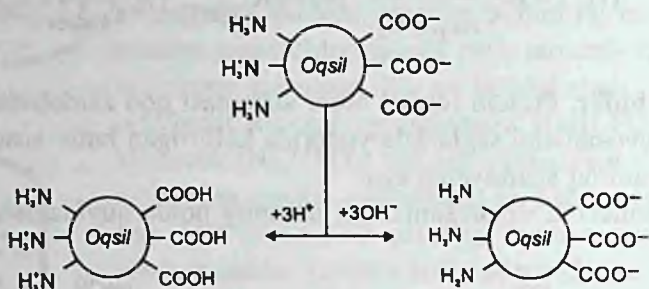
Hujayra va to'qimalar oqsil borligi uchun ma'lum miqdordagi kislota va ishqorni neytrallaydi. Oqsil molekulari tarkibidagi karboksil va aminoguruhlar hisobiga ko'p negizli kislota va asos (amfolit) xususiyatiga ega bo'ladi. Bu guruhlar gidrofil bo'lib, asosan oqsillarning sirtida yig'iladi:



Protein bufer sistemalar ko'p hollarda kislotali sistema tabiatiga ega bo'ladi. Bunga sabab ularning tarkibiga kirgan va monoaminodikarbon kislotalariga mansub bo'lgan asparagin va glutamin kislotalarining nisbiy miqdorlarining ko'p bo'lishi va ularning karboksil guruhlarining

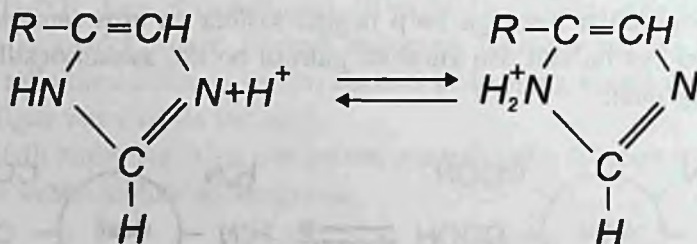
oson dissotsiatsiyaga uchrashidir. Qon zardobida bo'lgan protein bufer sistemasi qondagi pH qiymati 7,2–7,4 bo'lgan chegaralarida eng katta effektivlikka ega bo'ladi.

Oqsillar amfolit xossali bo'lganligi uchun metabolik jarayonlar hisobiga qonga ajralib chiqqan H^+ va OH^- ionlarini bir vaqtning o'zida neytrallaydi:



Gemoglobin – oksigemoglobin bufer sistemasi qon bufer sig'imi-ning 75% ini tashkil etadigan eng kuchli bufer sistemadir. Jumladan, u bikarbonat bufer sistemasidan qariyb 9 barobar kuchlidir.

Odam gemoglobininin oqsil (globin) qismida asos tabiatiga ega bo'lgan imidazol guruhini saqlagan gistidan aminokislotasining massa ulushi 8,1% ni tashkil etadi va bu 1 mol gemoglobinda 35 imidazol guruhi bo'lishiga mos keladi:



Imidazol guruhi N-Imidazol guruhi
(tutashgan asos) (tutashgan kislota)

Bu esa gemoglobinni (HHB) bufer tabiati gistidin qoldiqlarining imidazol guruhlari orqali ta'minlanishini ko'rsatadi.

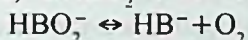
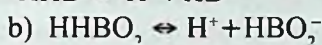
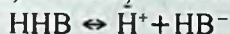
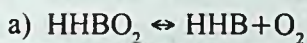
Gemoglobin qon sistemasidagi eritrotsitlarda saqlanib HCO_3^-/H_2CO_3 sistemasi bilan birgalikda undagi asosiy bufer sistemani tashkil etadi va bunda $pH=7,25$ tengligini ta'minlab beradi.

Gemoglobin kislorod molekulasini biriktirishi natijasida o'pka alveolarining kapillyarlarida oksigemoglobin (HHBO_2) hosil bo'ladi va kislorod arterial qon yordamida to'qima kapillyarlariga boradi va mioglobin orqali to'qimalarga o'tadi. Bu reaksiyada ishtirok etayotgan HHB va HHBO_2 kuchsiz kislotali moddalar bo'lib, HHBO_2 ning kislotalik xususiyati HHB ga qaraganda birmuncha kuchliroq bo'ladi:

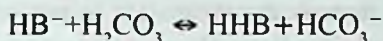
HHB (tutashgan kislota) $\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HB}^-$ (tutashgan asos), $\text{pK}_a=8,2$

HHBO_2 (tutashgan kislota) $\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HBO}_2^-$ (tutashgan asos), $\text{pK}_a=6,95$

HHBO_2 ning HHB ga aylanishi ko'p jihatdan CO_2 ga bog'liq. Bunda quyidagi jarayonlar amalga oshishi mumkin:



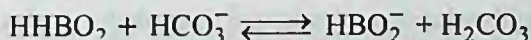
HHBO_2 dan HBO_2^- ga qaraganda kislorod oson ajralib chiqadi va H_2CO_3 hosil bo'lishi hisobiga pH qiymatining kamayishi birinchi (a) jarayonning jadallashishiga olib keladi:



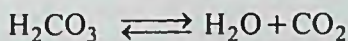
Hosil bo'lgan HCO_3^- ioni eritrotsit membranasidan qonga o'tadi. Venoz qon tarkibida bo'lgan eritrotsitlardagi HHB molekulari o'pkada yana kislorod molekulasini biriktiradi:



Eritrotsitlarda saqlanib qolgan gidrokarbonat ioni ta'sirida pH qiymati ortadi va natijada quyidagi jarayonlar amalga oshadi:

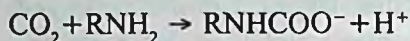


(tutashgan kislota) (tutashgan asos) (tutashgan asos) (tutashgan kislota)

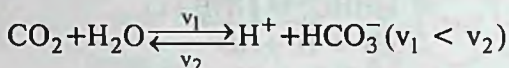


Shundan so'ng CO_2 molekulari o'pka orqali atmosferaga chiqib ketadi. Hosil bo'lgan HBO_2^- esa kislorod molekularini mustahkam biriktiradi va uni to'qimagacha yetkazib beradi.

CO₂ ning gemoglobin yordamida tashilishi uning oqsil qismidagi lizin aminokislotasining NH₂⁻ guruhi bilan ta'sirlashib karbomiogemoglobin hosilasini sintezlanishi orqali ta'minlanadi:



O'pkadan 24 soat davomida 480 l CO₂ ajralib chiqadi. Undagi gaz almashinuvining jadalligi qondagi CO₂ va H⁺ ionlarining miqdoriga bog'liq. Qondagi CO₂ parsial bosimi ortsa yoki H⁺ miqdori ko'paysa nafas olish markazlari qo'zg'aladi va o'pka siqilishi hisobiga nafas chiqariladi. O'pka ventilyatsiyasi natijasida tashqi muhitga CO₂ ning chiqishi qon sistemasidagi H⁺ ionlarining miqdori oshishini chegaralaydi:

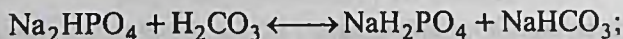


Nafas olish sistemasining kislota-asos muvozanatiga ta'siri ko'p vaqtni 1-3 min) talab qiladi, qon bufer sistemalari uchun esa bu muvozanat ~ 30 sek ichida qaror topadi. Bu esa nafas olish jarayonida kelib chiqadigan kislota-asos muvozanatining o'zgarishi kichik vaqt ichida dastlabki holatlarigacha tiklanishini ko'rsatadi.

Buyrakning kislota-asos muvozanatiga ta'siri uning qon tarkibidan kislotalilik muhitni belgilaydigan H⁺ va asos xususiyatli HCO₃⁻ ionlarini ajratib olish orqali amalga oshadi. Buyraklarda buzilgan kislota-asos muvozanati 10-12 soatda tiklanadi.

Buyrak hujayralarida H⁺ ionlarining konsentratsiyasi qiymatini saqlash Na⁺ ning reabsorbsiyasi (qayta qonga so'rilishi) va H⁺sekretsiyasi (qondan buyrak hujayralari va buyrak bo'shliqlariga ajralib chiqishi) orqali sodir bo'ladi. Buyrakning bunday xususiyati bir necha bosqichda boradigan kimyoviy jarayonlar hisobiga ta'minlanadi.

Buyrak kapillyarlaridan o'tayotgan koptokcha (kalava) filtratidagi Na⁺ va boshqa kationlarning bir qismi reabsorbsiya hisobiga qon sistemasiga qaytadi. Bu jarayon Na₂HPO₄ ishtirokida distal kanalchalarida boradi:



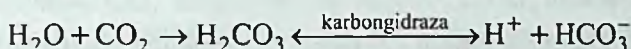
(tutashgan asos) (tutashgan kislota) (tutashgan kislota) (tutashgan asos)

Hosil bo'lgan $\text{NaHCO}_3(\text{Na}^+ \text{ va } \text{HCO}_3^-)$ qonga reabsorbsiyalanadi, NaHPO_4^- esa siydik tarkibiga o'tadi va

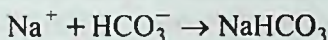
$$\frac{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}$$

nisbatining o'zgarishiga olib keladi. Jumladan, bu nisbatlar qon sistemasida 1:4; ko'ptokcha filtratida 1:9; distal kanalchalaridan o'tayotgan siydik tarkibida esa 1:50 bo'ladi. Qonga reabsorbsiyalashib o'tgan va NaHCO_3 tarkibidagi Na^+ ionlarining o'rniga qondan siydik tarkibiga H^+ ionlari ajralib chiqadi va ular muhitning kislotaligini belgilaydi.

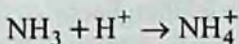
Organizmdagi Na^+ ionlarini saqlab qoladigan va ortiqcha H^+ ni chiqarib yuboradigan ikkinchi jarayon ularning buyrak to'qimalaridagi o'zaro almashinuvi bo'lib hisoblanadi. Buyrak kanalchalaridagi hujayralarda karbongidraza fermenti ta'sirida karbonat kislotasi hosil bo'ladi:



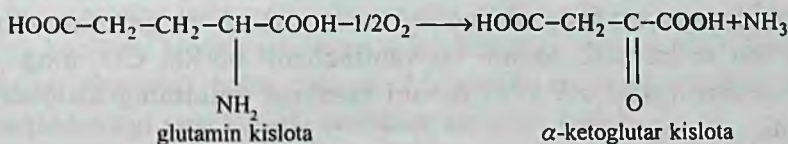
H^+ ionlari buyrak kanalchalariga o'tib HCO_3^- bilan birikadi va organizmdan H_2O va CO_2 hosil bo'lishi hisobiga chiqib ketadi. Hujayralarga esa vodorod ionlari o'rniga Na^+ ionlari o'tadi va qon sistemasiga qayta so'riladi:



Natriy ionlarining organizmda saqlanib qolishida buyraklarda ammiak hosil bo'lish jarayoni ham katta ahamiyatga ega. Ammiak molekullari kislotali moddalarni ammoniyli tuz holatigacha neytrallab, siydik orqali tashqi muhitga chiqarib yuboradi:



Organizmda ammiak aminokislotalar, jumladan glutamin kislotasi (E - oksidaza fermenti) oksidlanish-dezaminlanishi hisobiga hosil bo'ladi:



Buyrak hujayralarida boradigan bu jarayonning tezligi qon sistemasining kislotalilik muhiti bilan uzviy bog'liqdir: kislotalilikning ortishi ferment faolligini oshiradi va natijada dezaminlash jarayoni tezlashadi. Demak, buyrakning kislota-asos muvozanatini boshqaruvidagi ishtiroki suv-tuz almashinuv jarayoniga bevosita bog'liq.

2.2. Bufer sistemalarning tibbiyotdagi ahamiyati

Organizmning H^+ ionlari konsentratsiyasining ma'lum qiymat chegaralarida saqlay olish qobiliyati kamayganda kislota-asos muvozanati buziladi va natijada biosistemalarda atsidoz yoki alkaloz holatlari kuzatiladi.

Kislota-asos muvozanat qiymatlarining fiziologik ko'rsatkich kataliklaridan chetlashishi (2.5-jadval) turli sabablarga ko'ra kelib chiqishi mumkin. Ushbu sabablarni umumlashtirgan holda uch turga bo'lish mumkin:

- 1) o'pkadan CO_2 ajratib chiqarish jarayonining buzilishi;
- 2) metabolizm jarayonlarining o'zgarishi natijasida ko'p miqdorda kislota yoki asos xossalari moddalarning hosil bo'lishi;
- 3) kislota yoki asos xossasiga ega bo'lgan moddalarning buyrak orqali tashqi muhitga chiqarib yuborilishining buzilishi.

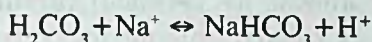
Ko'pincha odam organizmidagi kislota-asos muvozanatining buzilishi bu uch turning birgalikdagi ta'sirida kelib chiqadi.

Respirator yoki nafas atsidozi organizm uchun eng xavfli bo'lgan kislota-asos muvozanatining buzilishiga olib keladi. Uning kelib chiqishiga nafas olishning bir daqiqadagi umumiy hajmining kamayishi sabab bo'ladi va qator kasalliklar (bronxit, bronxial bo'g'ma (astma), o'pka emfizemasi va atalektaza, mexanik tabiatli asfiksiya, qon aylanishining susayishi va h.) natijasida shakllanadi.

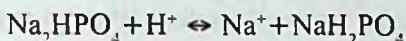
Bu holat alveolalardagi gaz diffuziyasi bo'lganda ham kelib chiqadi. Bunday holatlarni keltirib chiqaradigan kasalliklarga surunkali diffuz interstitsial fibroz, o'pka sarkoidozi, berillioz, asbestoz va boshqalarni misol tariqasida keltirish mumkin.

Dastlab, yuqorida keltirilgan kasalliklarda o'pkaning kompensator giperventilyatsiyasi kuchayishi kuzatiladi va gaz almashinuv jarayoni tezlashadi. Ammo bu vaqtinchalik bo'lib, CO_2 ning parsiyal bosimi ($pCO_2 > 6$ kPa) ortishi hisobiga muhitning kislotaliligi ortadi.

To'qimalardagi metabolik jarayon hisobiga hosil bo'lgan CO_2 ning miqdori nafas orqali o'pkadan tashqi muhitga chiqib ketayotgan CO_2 ning miqdoridan ortiq bo'ladi. Bu esa o'z navbatida HCO_3^- ionlarining yanada ortishiga olib keladi va gidrokarbonat bufer sistemasining sig'imi ortib ketishiga sabab bo'ladi. Eritrotsitlardagi HCO_3^- ionlarining ortishi u yerga ko'plab Cl^- ionlarining kirishiga, plazmadagi Na^+ ionlari esa u yerdagi H_2CO_3 molekullari bilan ta'sirlashib, kislotalikning yanada ortishiga olib keladi:



Bundan tashqari kislotalilikning ortishi NaH_2PO_4 miqdorining ko'payishini keltirib chiqaradi:



Organizmدا CO_2 miqdorining ortishi gemoglobinning kislorodga bo'lgan moyilligini va bufer sig'imini pasaytiradi. Bu esa O_2 ning to'qimalarga kelishini kamaytiradi va gipoksiya holatini keltirib chiqaradi. Gipoksiyani chegaralash uchun organizm nafas olishni tezlashtirishga majbur bo'ladi, natijada hansirash holati kuzatiladi.

Qon pH qiymatining kamayishi zardobdagi fosfat (asosan H_2PO_4^-) va K^+ ionlari konsentratsiyasining ortishi, qondagi adrenalin va noradrenalin miqdorining ko'payishiga olib keladi. Yurak qon-tomir sistemasida qator o'zgarishlar kelib chiqadi. CO_2 miqdorining ortishi bosh chanog'i ichidagi qon bosimining ko'tarilishi va bu bilan bog'liq bo'lgan koma holati kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Nafas atsidozi kelib chiqishi natijasida siydik tarkibidagi erkin kislotalar va ularning ammoniy tuzlari miqdori ortib ketadi. Jigardagi siydikchil sintezlanishi jarayoni susayadi. Nafas atsidozi holatini yo'qotish maqsadida o'pka faoliyatini normallashtiruvchi dorivor moddalar dan foydalaniladi, nafas olinayotgan havodagi O_2 miqdori orttiriladi. Asoslilikni oshiradigan trisamin – $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ preparatining 3,66 % (massa bo'yicha) eritmasi ishlatiladi.

Norespirator yoki metabolik atsidoz modda almashinuv jarayonlarining buzilishi hisobiga (qon va to'qimalardagi organik kislotalarning miqdori ortganda) kelib chiqadi. Metabolik atsidozda hujayralararo suyuqliklardagi asos tabiatli moddalar kamayib ketadi.

Organik kislotalarning miqdori quyidagi sabablarga ko'ra ortishi mumkin:

1. Organik kislotalar ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Bunday hol gipoksiya, qand kasalligi, uzoq vaqt och qolish va bezgak tutish natijasida kuzatiladi.

2. Organik kislotalarning to'liq neytrallanmasligi yoki organizmdan chiqarib yuborish jarayonining susayishi. Metabolik atsidozning bunday tabiati buyraklar va ichak sistemasi faoliyatining buzilishida (masalan, nefrit va surunkali ich ketishda) kuzatiladi.

Bu atsidoz turlari rivojlanishining mexanizmi bir-biridan farq qiladi. Masalan, gipoksiyada uglevodlarning almashinuvi buziladi va anaerob glikoliz kuchayishi natijasida qonda ko'p miqdorda sut kislotasi yig'iladi. Bundan tashqari atsidoz holati hujayra katepsinlarining faollashuviga va oqsil molekulari gidrolizi kuchayishi hisobiga erkin aminokislotalarning qondagi miqdorini ortishiga olib keladi.

Surunkali qand kasalligida yuqori molekular yog' kislotalarining parchalanishi tezlashishi hisobiga qonda keton tanachalari ko'p miqdorda yig'iladi. Keton tanachalarining yetarli darajada oksidlanmasligi qonning pH qiymatini 7,2-7,0 ga tushirib, qon bufer sistemalarining asos tabiatiga ega bo'lgan tarkibiy qismlarining miqdoriy ulushlari keskin kamayib ketishiga olib keladi. Qon pH qiymatining kuchli buzilishi organizm uchun o'lim bilan tugallanadi (2.5-jadval).

Yuqoridagilardan tashqari metabolik atsidoz organizmga fosfatli moddalarning kam tushishi, qalqonsimon bez faoliyatining susayishi, buyraklarda kam miqdorda ammiak hosil bo'lishi orqali ham shakllanadi. Bundan tashqari siydik haydovchi modda sifatida NH_4Cl ning ishlatilishi metabolik atsidoz kelib chiqish xavfini tug'diradi.

Metabolik atsidoz holatini cheklash maqsadida qonga parenteral yo'l bilan NaHCO_3 ning 8,4% eritmasini yoki trisamin yuborish mumkin.

Respirator yoki nafas alkalози o'pkalarning giperventilyatsiyasi keskin ortishi hisobiga CO_2 ning organizmdan tez va ko'p miqdorda chiqib ketishi orqali shakllanadi

Qondagi kislota-asosli muvozanat holatlarining o'zgarishi

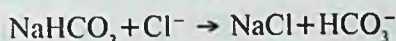
Holat ko'rsatkichlari	qon pH qiymati	pCO ₂ , kPa
Fiziologik qiymatlar	7,35–7,45	6,0
Metabolik atsidoz	<7,35	4,6–6,0
Nafas atsidozi	<7,35	>6,0
Metabolik alkaloz	>7,45	4,4–6,0
Nafas alkalози	>7,45	<4,6

Nafas alkalози yuqumli kasalliklar oqibatidagi bezgak tutish (qaltirash), o'tkir va surunkali gepatitlar, jigar komasi, qonga ishqoriy moddalar kiritilishi orqali kelib chiqadi. Bu holat yana simob bilan zaharlanish yoki miya o'smalari ta'sirida o'pka giperventilyatsiyasi kuchayganda ham kuzatilishi mumkin.

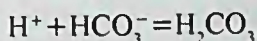
Yuqoridagilardan tashqari havo tarkibidagi O₂ miqdori juda ko'p bo'lsa yoki toza O₂ dan foydalanilsa, qondagi kislorodning parsial bosimi va oksigemoglobin miqdorining ortishi kuzatiladi. Natijada o'pkadan chiqayotgan havo tarkibida CO₂ ning miqdori keskin ortib ketadi va alkaloz holati kelib chiqadi.

Alkaloz natijasida o'zgargan kislota-asos muvozanatining mutanosiblashishi organizmning ishqoriy rezervining quyidagi mexanizmlar yordamida kamaytirish orqali amalga oshadi.

1. Karbonat kislota yetishmasligi hisobiga eritrotsitdagi Cl⁻ ionlari qon zardobiga o'tadi va u yerdagi erkin HCO₃⁻ ionlarining miqdorini ko'paytiradi:



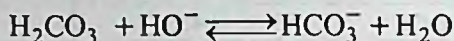
Natijada eritrotsitlar ishqoriy rezervi kamayadi va qondagi H₂CO₃ miqdori ortishi hisobiga uning kislotaliligi kuchayadi:



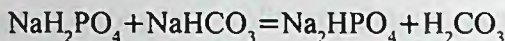
2. Qondagi HCO₃⁻ ionlari ko'payishi hisobiga uning ma'lum qismi siydikka o'tib, siydik ishqoriyligini orttiradi va tashqi muhitga chiqib ketadi.

Noresperator yoki metabolik alkaloz organizmdagi kislotali moddalarni ko'p yo'qotilishi hisobiga hosil bo'ladi. Natijada hujayralararo suyuqlikda asos tabiatli moddalarning miqdori ortib ketadi.

Ortib ketgan asos tabiatli moddalar yoki organizmga sun'iy ravishda kiritilgan ishqoriy moddalar H_2CO_3 bilan ta'sirlashib, ishqoriy manba miqdorini ko'payishiga sabab bo'ladi:



Natijada eritrotsitlardan qon zardobiga HCO_3^- , Cl^- ionlari o'ta boshlaydi. O'pkadagi havo almashinuvi jarayoni susayganda hamda HCO_3^- miqdori ortganda qondagi H_2CO_3 ning konsentratsiyasi ko'payadi:



Hosil bo'lgan va biomuhit asosligini belgilaydigan Na_2HPO_4 va HCO_3^- ionlarining ortiqcha miqdori buyrak orqali (siydik tarkibida) tashqi muhitga chiqib ketadi. Oqibatda siydikning ishqoriyligi ortadi.

Metabolik alkalozning kelib chiqishini gipokaliemiyaning (kaliyning kamayib ketishi), davolash maqsadida ko'p miqdorda kortikosteroid gormonlar va diuretiklardan foydalanish hamda oshqozon shirasining ko'p miqdorda yo'qotilishi (surunkali qayd qilish) yoki uning kislotaliligining keskin kamayishi sabab bo'lishi mumkin.

Atsidoz va alkaloz holatlarining oqibatida siydik pH ko'rsatkichi fiziologik qiymat o'zgarishi chegaralaridan cheklanadi. Shu sababli siydik pH ini tekshirish diagnostik ahamiyatga ega. Bundan tashqari u davolash jarayonining qanchalik samarali ekanligini ko'rsatuvchi katalik hamdir. Masalan, siydik pH qiymati quyidagi hollarda fiziologik qiymat chegaralaridan (4,5-7,0) ortib ketishi mumkin.

1. Kislotali muhit tomon siljishi ($pH < 4,5$) – qand kasalligi, uzoq vaqt och qolish, buyrak funksional qobiliyatining susayishida;

2. Ishqoriy muhit tomon siljishi ($pH > 7,0$) surunkali qayd qilish, siydik chiqarish yo'llarining infeksiyasi, sistitda, siydik haydovchi moddalarni qo'llashda kuzatiladi.

Oshqozon shirasining pH qiymatini o'rganish oshqozon-ichak sistemasi kasalliklarining diagnostikasidagi asosiy kattalik bo'lib hisoblanadi (2.6-jadval). Masalan, gipoatsid gastriti yoki oshqozon saratoni (raki) gipoxlorgidriyaning kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Oshqozon shirasi kislotaliligining keskin kamayishi yoki mutloq yo'qolishi organizmning yuqumli kasalliklarga chalinish ehtimolligini oshiradi. Jumladan, vabo kasalini chaqiradigan vibrionlar $pH = 7,6$ -

9,2 bo'lganda juda tez ko'payadi, hatto suyultirish nisbati 1:10000 bo'lganda ham kasal qo'zg'atish qobiliyatiga ega bo'ladi. Ammo ular kislotalik muhitda, shu jumladan oshqozon shirasida nobud bo'ladi. Agar oshqozon shirasining kislotaliligi keskin kamaygan yoki mutloq yo'qolgan bo'lsa, organizmning vabo bilan kasallanish ehtimolligi kuchayadi.

2.6-jadval

Oshqozon shirasi pH qiymatining o'zgarishi hisobiga kelib chiqadigan patologik holat va kasalliklar

Oshqozon shirasi kislotaliligi	Patologik holatlar	Kasallik turlari
pH<1	Giperxloridriya	Giperatsid (ko'p kislotali) gastrit oshqozon va ichak yara (yaz va) kasalligini keltirib chiqaradi
pH=3-5	Gipoxloridriya	Gipoatsid (kam kislotali) gastrit
pH=5-7	Axlorgidriya	Shira tarkibida HCl bo'lmaydi
pH=5-7	Axiliya	Shira tarkibida HCl va pepsin bo'lmaydi (oshqozon saratoni)

Ba'zi mikroblar Na^+ ionlarining ichak shilliq qavatidan qayta so'rilishiga ta'sir etib, bu jarayonni kamaytiradi yoki mutloq to'xtashiga olib keladi. Natijada qondagi izotonik holat buziladi. Organizmdan Na^+ , K^+ , HCO_3^- va Cl^- ionlari chiqib ketishi hisobiga ichak suyuqligidagi kislota-asos muvozanati o'zgaradi va nokompensator (o'rmi qoplanmaydigan) atsidoz va suvsizlanish holati kuchayadi. Natijada dorivor moddalar bilan dastlabki holatga qaytarib bo'lmaydigan darajada suv-elektrolit almashinuv jarayonining va kislota-asos muvozanatining buzilishi kelib chiqadi va organizm halok bo'ladi. Bunday holatlar o'tkir ichak kasalliklarida, masalan ichburug' (dizenteriya) da kuzatiladi.

Ba'zan axlatning pH qiymati ham o'zgarishi mumkin. Masalan, uglevodlarning yetarli miqdorda o'zlashtirilmaligi natijasida axlatning kislotaliligi ortadi. Natijada bijg'ituvchi bakteriyalar faollashib bijg'ish dispepsiyasini keltirib chiqaradi. Oqsil moddalar o'zlashtirilishining kamayishi yoki yo'g'on ichak yallig'lanishi natijasida chirituvchi bakteri-

yalarning faolligi oshadi va chirish dispepsiyasi hosil bo'lishi hisobiga axlatning ishqoriyligi ortadi.

Biologik suyuqliklardagi kislota-asos muvozanati o'zgarishini o'rganish katta ahamiyatga ega. Chunki bunda qaytmas patologik jarayonlarning oldini olish mumkin bo'ladi.

Organizmدا sodir bo'ladigan va muhit kislotaliligining o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarning oldini olish maqsadida klinikada qon, siydik, oshqozon shirasi va boshqalarning kislotaliligi aniqlanadi. Masalan, qon sistemasidagi kislota-asos muvozanatini belgilaydigan quyidagi kattaliklarni aniqlash mumkin:

Qonning pH qiymatini o'lchash (kolorimetrik (rang o'zgarishi), potensiometrik yoki titrimetrik usullar yordamida);

2. Qondagi CO_2 ning umumiy miqdorini o'lchash (monometrik mikroqazometrik va kolorimetrik usullar yordamida);

Qon zardobining ishqoriylik manbayi (qonning CO_2 ni bog'lay olish qobiliyati) muvozanatdagi (bog'lanmagan CO_2 chiqarib yuborilgan) zardobda aniqlanadi;

4. Standart bikarbonat miqdori Astrup mikrousuli bilan aniqlanadi.

5. Bufer asoslari qon yoki zardobda aniqlanib, sistemadagi asos tabiatiga ega bo'lgan ionlarning (HCO_3^- va oqsil ionlari) umumiy miqdorini ko'rsatadi.

Kislota-asos muvozanatini saqlashda buyraklar katta ahamiyatga ega bo'lganligi sababli siydik tarkibi (gidrokarbonatlar, fosfatlar, oksalatlar va h. k.) va kislotaliligi o'rganiladi. Odatda siydikning pH qiymati universal lakmus yordamida aniqlanadi. Oshqozon shirasining kislotaliligi ko'p hollarda titrimetrik usul bilan aniqlanadi. Bunda NaOH ning 0,1 M eritmasidan foydalaniladi. Shira kislotaliligini pH – metrlar yordamida ham aniqlash mumkin.

III b o b

KIMYOVIY TERMODINAMIKA VA BIOENERGETIKANING ILMIIY ASOSLARI

Termodinamika – bu energiyaning bir turdan boshqa turga o'tishini o'rganuvchi fan hisoblanadi. Kimyoviy termodinamika – makroskopik sistemalarda sodir bo'ladigan turli kimyoviy va fizikaviy jarayonlarning energetikasini o'rganadigan fan. Uning vazifasi izlanishning termodinamik usullari va ular asosida yotgan termodinamika qonunlarini kimyoviy va fizik-kimyoviy hodisalar uchun qo'llashdan iboratdir.

Organizmning hayotiy faolligi va undagi jarayonlarning amalga oshishi bevosita atrof-muhit va organizm orasidagi energiya almashinuvi orqali ta'minlanadi. Demak, har qanday jonli sistemaning eng asosiy xossasi va jonsiz sistemalardan farqlaridan biri – energiya o'zlashtirish va chiqarish, energiyani turli shakllarda transformatsiyalash, ko'payishni ta'minlovchi metabolik jarayonlarning energiyaga bo'lgan talabini ta'minlab berishdadir.

Har qanday kimyoviy jarayon natijasida yangi tarkib va tuzilishga, demak o'zgacha xossalarga ega moddalar hosil bo'ladi. Bu esa dastlabki va oxirgi moddalarning **energiya** qiymatlari orasida farq borligini bildiradi hamda atrof-muhit bilan energiya almashinuviga sabab bo'ladigan quyidagi ikki holatdan birini keltirib chiqaradi.

1. *Atom, ion va molekulalarning o'zaro bog'lanish qiymatlari dastlabki holatga qaraganda barqaror bo'lsa, issiqlik (energiya) ajralib chiqadi:* $E_1 = E_2 + Q$, demak:

$$E_1 > E_2$$

2. *Agap bu bog'lanish qiymatlari dastlabki holatdagidan kichik bo'lsa, issiqlik (energiya) yutiladi:* $E_1 = E_2 - Q$, demak: $E_1 < E_2$ (E_1 - dastlabki va E_2 oxirgi holatning umumiy energiya yig'indisi).

Biologik sistemalarda sodir bo'ladigan kimyoviy (biokimyoviy) jarayonlar qarama-qarshi tabiatga ega bo'lgan quyidagi ikki turga bo'linishi mumkin:

– o'zida kimyoviy energiya zaxirasini tutgan yuqori molekular moddalar hosil bo'lishi va jamlanishi *assimilyatsiya* yoki *anabolizm* deb ataladi;

– murakkab moddalarning parchalanishi (destruksiyasi) hisobiga energiya ajralib chiqishi *dissimilyatsiya* yoki *katabolizm* deyiladi.

Kimyoviy termodinamikaning eng asosiy vazifalariga uning biron-bir jarayonni, shu jumladan biokimyoviy jarayonlarni ham amalga oshish imkoniyatlarini oldindan aytib berish, ularning chegara qiymatlarini belgilash va jarayonning oxirgi holatini (shu jumladan muvozanat holatini) tushuntirish kiradi.

3.1. Kimyoviy termodinamikada foydalaniladigan tushunchalar

Energiya – materiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishidagi ma'lum bir harakat turining miqdor o'lchami. U materiyaning harakat mezoni bo'lganligi sababli hamma vaqt sistemaning ish bajarish qobiliyatini belgilaydi. Energiya bir necha turga bo'linadi:

Kimyoviy energiya – moddaning kimyoviy tabiati (tuzilishi, kimyoviy bog' turlari va h.k.) bilan belgilanadigan energiyadir. Bu energiya asosini atomlarning tashqi energetik qavatidagi elektronlarning (valent elektronlari) tabiati va yadro zaryadlari qiymati hisobiga kelib chiqadigan kimyoviy bog' turlari va ularni kimyoviy jarayonlardagi o'zgarishlari tashkil etadi.

Mexanik energiya – makrojismlarning harakatini ta'minlaydigan va shu jarayon hisobiga sodir bo'ladigan ishni amalga oshiradigan energiya turidir. O'z navbatida bu energiya ikki qismga bo'linadi:

1. **Kinetik energiya** (E_{kin}) – zarrachalarning harakat tezligi bilan belgilanadigan energiya.

2. **Potensial energiya** (E_{pot}) – zarrachalarning o'zaro joylashuvi bilan belgilanadigan energiya.

Issiqlik energiyasi – atom va molekularlarning betartib (xao-tik) issiqlik harakati hisobiga kelib chiqadigan kinetik energiya yig'indisidir. Zarrachalar issiqlik harakatining qiymat ko'rsatkichi harorat hisoblanadi. Bitta atomdan iborat bo'lgan zarrachaning

o'rtacha kinetik energiyasi (E_k) absolut temperatura (T) bilan quyidagi bog'liqlikka ega:

$$E_k = \frac{3}{2} kT,$$

bu yerda k – Bolsman doimiysi deb atalib, u $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/grad ga tengdir.

Elektr energiyasi – elektr zaryadiga ega bo'lgan va shu sababli elektr maydonida harakatlana oladigan zarrachalar energiyasidir.

Tirik organizmlarda energiya almashinuvi yuqorida keltirilgan to'rtta energiya turlari chegaralarida sodir bo'ladi. Jarayon sodir bo'lishidagi ish qiymati – shu jarayon natijasida energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanish mezonidir. Jarayonning amalga oshishini ta'minlovchi ish (miqdor jihatidan) shu jarayon natijasida sodir bo'ladigan energiya turining bir ko'rinishdan ikkinchi ko'rinishga aylanish miqdoriga tengdir.

Tirik organizmlarda bajariladigan ish quyidagi asosiy turlarga bo'linadi:

1. Kimyoviy ish turi – kimyoviy jarayonlar natijasida kichik molekular moddalardan yuqori molekular moddalar sintezlanishining ish miqdoridir. Bunga sabab yuqori molekular moddalarning (oqsillar, polisaxaridlar, nuklein kislotalari va boshqalar) sintezi energiya sarfini talab qiladi va shu sababli bu jarayonlar ish bajarish bilan boradi.

2. Nurlanish ish turi – hujayralarning kimyoviy energiyasi hisobiga shakllanadigan va nur tarqatish bilan davom etadigan energiya kamayishining ish miqdori. Buning oqibatida barcha tirik organizmlar, shu jumladan odam organizmi ham o'zidan o'ta kuchsiz elektromagnit nurlanish tarqatadi. Bu hodisa inson aurasining shakllanishiga olib keladi.

3. Mexanik ish turi – mexanik kuchlarga qarshi bajariladigan ish miqdori. Bunga odam mushaklarining qisqarishi hisobiga bajariladigan mexanik ishni misol qilish mumkin. Jumladan, mushaklarning qisqarishini amalga oshiradigan modda – aktomiozin oqsilidir. Uning qisqarishini ta'minlaydigan energiya esa ATF molekulasining gidrolizi natijasida hosil bo'ladi:

4. Elektr ish turi – zaryad qiymatiga ega bo'lgan zarrachalarning (ionlarning) elektr maydonida tashilish ish miqdori. Buning oqibatida dastlabki va so'nggi (ish bajarilgandan keyingi) elektr potensiallari va elektr toklari qiymatlari orasida farq kelib chiqadi. Organizmda bu ish

turi hujayralarda biopotensiallar hosil bo'lishida va qo'zg'alishning hujayralararo o'tkazish hollarida kuzatiladi.

5. Osmotik ish turi – konsentratsiya qiymati kichik bo'lgan eritma muhitida saqlangan modda zarrachalarini yarim o'tkazuvchanlik tabiatiga ega bo'lgan parda (membrana) orqali konsentratsiyasi katta bo'lgan eritma muhitiga o'tkazishning ish miqdori. Turli organizmlarda sodir bo'ladigan bu jarayon ko'p hollarda, o'ziga xos tabiatga ega bo'ladi va diffuziya kuchlarini yengishga sarf bo'ladigan energiya qiymatlarining sarfini talab qiladigan faol transport asosida amalga oshadi.

Tirik organizmlardagi hayotiy jarayonlar oqibatida doimiy ravishda issiqlik energiyasi hosil bo'ladi va ular ikki turga bo'linadi:

1. *Birlamchi yoki asosiy issiqlik energiyasi.*
2. *Ikkilamchi yoki faol issiqlik energiyasi.*

Birlamchi issiqlik energiyasi (Q_1) bevosita qaytmas biokimyoviy jarayonlar hisobiga ajralib chiqadi va atrof-muhitga issiqlik tariqasida tarqaladi. Biokimyoviy jarayonlarning qaytmasligining sababi sarflanadigan umumiy energiya (E_u) miqdorining aynan shu jarayonni amalga oshirish uchun talab qilinadigan energiya miqdoridan (E_j) katta bo'lishidir: $E_u > E_j$, demak $E_u - E_j = Q_1$. Birlamchi issiqlik energiyasi hosil bo'lishining asosiy sababi organizmda amalga oshadigan barcha jarayonlarning foydali ish koeffitsiyenti (FIK) yuz foizdan kichik bo'lishidir. Bu esa Q_1 ning biokimyoviy almashinuv jarayonlari jadaligiga (intensivligiga – J) to'g'ri va FIK ga teskari proporsional ekanini ko'rsatadi:

$$Q_1 = \frac{J}{FIK}$$

ya'ni biokimyoviy jarayonlar qanchalik jadal amalga oshsa va ularning FIK qanchalik kichik bo'lsa, Q_1 ning nisbiy miqdori shunchalik katta bo'ladi.

Organizmda amalga oshayotgan ishni ta'minlaydigan barcha foydali energiya turlari oqibat natijada (jarayon to'liq amalga oshib bo'lgandan so'ng) issiqlikka aylanadi va bu o'z navbatida ikkilamchi issiqlik energiyasini (Q_2) tashkil etadi. Masalan, yurak sistola holatini va demak qonni tomirlar bo'ylab harakatini ta'minlaydigan energiya pirovard natijada tomir devorlari va qonning tarkibiy qismlari orasida

kelib chiqadigan ishqalanish kuchlarini yengishga sarflanib issiqlikka (Q_2) aylanadi.

Sistema – tashqi muhitdan real yoki mafkuraviy sirt chegarasi bilan ajralgan moddalar yig'indisidir. Sistemalar tabiatiga ko'ra quyidagi larga bo'linadi:

1. Ochiq sistema – bunday sistemalar tashqi muhit bilan modda va energiya almashinuvi holatida bo'ladi. Odam organizmi ochiq sistemaga tegishli bo'lib, u atrof-muhit bilan energiya (masalan, issiqlik va nurlanish energiyasi) va modda (masalan, oziq-ovqat mahsulotlari va tashlandiq moddalar) almashinuvini amalga oshiradi.

2. Yopiq sistema – bunday sistemalar tashqi muhit bilan faqat energiya almashinuvida ishtirok etadi. Bunga shartli ravishda isitgich yoki sovutgich apparatlarini misol qilib keltirish mumkin (isitgich spirali oksidlanishi yoki sovutgichdagi freon atrof-muhitga tarqalishini hisobga olmagan taqdirda).

3. Ajratilgan sistema – bunday sistemalarda tashqi muhit bilan modda va energiya almashinuvi sodir bo'lmaydi. Shartli misol tariqasida issiq suvli termosni keltirish mumkin. Termos devorini tashkil etadigan shisha suvda deyarli erimaydi. Ammo shu bilan bir qatorda mutloq erimaydigan modda yo'q. Termosdagi suv uzoq vaqt sovumasdan saqlanishi mumkin. Ammo bu holat cheksiz vaqt qiymatiga ega emas.

Agar yopiq sistemalarda biror-bir jarayon amalga ohsa, bunda modda va energiya almashinuvi sodir bo'lmasa adiobatik jarayon deb ataladi. Shuni ta'kidlab o'tish joizki, real sharoitda tom ma'nodagi yopiq yoki mutloq yopiq sistema bo'lishi mumkin emas.

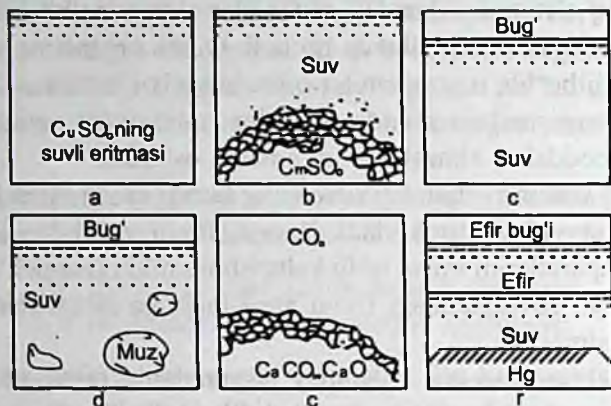
Sistema holati deganda uning aynan shu vaqt birligi ichida ega bo'lgan fizik-kimyoviy xossalarning yig'indisi bilan belgilanadigan holat tushuniladi.

Agar biror-bir sistemaning makroskopik holati unda (tashqi muhit omillari ta'sir etmagan holda) amalga oshayotgan jarayonlar ta'siri oqibatida o'zgarmasa, bunday holatga muvozanatda turgan sistema holati va unga to'g'ri keladigan qiymatlar muvozanat qiymatlari deb ataladi. Bunga, to'yingan eritmalardagi dinamik muvozanatni misol tariqasida keltirish mumkin: eritmadagi moddaning qancha qismi cho'kmaga tushsa, cho'kmada bo'lgan moddaning aynan shuncha miqdori eritmaga o'tadi, ammo sistemaning makroxususiyati o'zgarmasdan qoladi.

Sistema bir jinsli (fazali) bo'lsa, ya'ni uning tarkibiy qismlari o'zaro sirt chegaralari bilan ajralmagan bo'lsa – gomogen, agar sirt yuzalari

bilan ajralgan tarkibiy qismlardan iborat bo'lsa – geterogen sistema deyiladi.

Faza deb bir jinsli, bir xil tarkibli va demak, bir xil fizik-kimyoviy xususiyatlarga ega bo'lgan holda o'zaro aniq sirt chegarasi bilan ajralgan (izolyatsiyalangan) sistemaning tarkibiy qismiga aytiladi.



3.1-rasm. Sistema turlari:

a – bir fazali va ikki komponentli gomogen sistema; *b* – fazalar soni noaniq bo'lgan ikki komponentli barqarorlashmagan sistema; *c* – ikki fazali va bir komponentli geterogen sistema; *e* – uch fazali va uch komponentli geterogen sistema; *f* – to'rt fazali va uch komponentli geterogen sistema.

Demak, gomogen sistemalar – bir fazali, geterogen sistemalar – ko'p fazali bo'ladi. Masalan, suvda CuSO_4 to'liq erigan bo'lsa, bir fazali gomogen sistema hosil bo'ladi (6.1-rasm, a). Agar suvga qo'shilgan CuSO_4 erish jarayonida bo'lsa (6.1- rasm, b), bunday sistema – fazalar soni aniq bo'lmagan va barqarorlashmagan sistema deb ataladi. Agar bunday sistemada amalga oshayotgan jarayonlar natijasida CuSO_4 ning bir qismi erimasdan cho'kma holda qolsa, ya'ni to'yingan eritma hosil bo'lsa – ikki fazali geterogen sistema hosil bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan sistemalardan tashqari yana mikrogeterogen sistemalar ham bo'ladi. Bunday sistemalarda gomogen muhitni tashkil qiladigan asosiy tarkibiy qismlardan tashqari erimagan muallaq mayda zarracha holda bo'lgan yana boshqa bir tarkibiy qismlar ham bo'ladi. Bunday sistemalarga misol tariqasida qon va sutni keltirish mumkin: qondagi mikrogeterogen muhitni undagi shaklli elementlar (eritrotsitlar, leykositlar va boshqalar), sutda esa undagi yog' moddalarning zarrachalari tashkil etadi.

Har qanday termodinamik sistemalar o'zaro sistema holatlari (sistemaning barcha fizik va kimyoviy xossalari yig'indilari) bilan farqlanadi. Sistemalarning o'zaro farqi ularning xossa farqlari orqali kelib chiqadi. O'z navbatida sistema xossalari quyidagi ikki tur – intensiv va ekstensivga bo'linadi:

– massa qiymatiga bog'liq bo'lmagan va sistemalar o'zaro ulangan-da (qo'shilganda) mutanosiblashadigan qiymatlar (temperatura, *bosim*, zichlik, konsentratsiya) bilan belgilanadigan sistema xossasiga **intensiv xossa** deyiladi;

– massa qiymatiga bog'liq bo'lgan sistema xossasiga (hajm, issiqlik sig'imi, ichki energiya, entalpiya, entropiya, termodinamik potentsiallar) **ekstensiv xossa** deyiladi.

Intensiv xossalar sistemaning tabiati bilan belgilanadi va additivlik xususiyatiga ega bo'lmaydi (additivlik – bir necha qiymatlar yoki xossalarning arifmetik yig'indisiga teng bo'lgan umum qiymatdir). Ekstensiv xossalar, aksincha sistemaning tarkibiy qismlarining ekstensiv xossalari yig'indisiga teng bo'lib, additivlik xususiyatiga ega.

Bevosita aniqlanishi mumkin bo'lgan sistema parametrlari (qiymat ko'rsatkichlari) holatning asosiy parametrlari deyiladi va bunga sistemaning intensiv xossalari misol bo'la oladi. Agar holat parametrlarini bevosita o'lchab bo'lmasa (ichki energiya, entalpiya, entropiya, termodinamik potentsiallar), ular holatning asosiy parametrlarining funksiyasi yoki holat funksiyasi deb ataladi.

Sistema holatining asosiy parametrlari va holat funksiyalari yig'indisi sistemaning termodinamik parametrlarini tashkil qiladi va so'nggi (jarayon amalga oshib bo'lgandan keyingi) holatiga bog'liq bo'lib, jarayonning amalga oshish yo'liga bog'liq bo'lmaydi.

Sodir bo'ladigan barcha jarayonlar o'z-o'zidan amalga oshmaydigan va oshadigan turlarga bo'linishi mumkin. Birinchi tur jarayoni energiya sarfini talab qiladi, o'z yo'nalishini cheksiz kichik kuch ta'siri ostida o'zgartirmaydi, bir tomonlama yo'nalishga ega bo'ladi va uning amalga oshishi natijasida bajariladigan ish qiymati kichik bo'ladi. Ikkinchi tur jarayoni energiya sarfini talab qilmaydi va yopiq sistemada amalga oshsa, albatta muvozanat holati qaror topadi.

Termodinamik muvozanat holati deganda modda va energiya almashinuvi to'xtagan sistemalardagi termodinamik jarayonlarining so'nggi va o'zgarmas holatlari tushuniladi.

Agar bir jismning issiqlik qiymati (Q) tashqi muhit issiqlik ko'rsatkichidan (Q_2) yuqori bo'lsa, bu jism o'zidan atrof-muhitga issiqlik tarqatadi va ma'lum vaqt o'tgandan so'ng uning issiqligi u joylashgan muhit issiqligiga teng bo'lib qoladi ($Q_1 = Q_2$). Bunday holat *issiqlik muvozanati* deb ataladi.

Agar biror-bir kimyoviy jarayon amalga oshib bo'lgandan so'ng undagi moddalar o'zaro ta'sirlashuv tabiatiga ega bo'lmasalar (ya'ni vaqt birligi ichida moddalarning miqdoriy nisbatlari o'zgarmasa), bu *kimyoviy muvozanat holati* deb ataladi.

3.2. Termodinamikaning nolinch qonuni

Turli jismlarni ularning temperatura (issiqlik) ko'rsatkichi bo'yicha ma'lum bir tartibda joylashtirish mumkin. Masalan, suv molekulari agregat holatiga bog'liq bo'lgan temperatura qiymatlari bo'yicha quyidagicha joylashtirilishi mumkin:

$$T_{\text{H}_2\text{O}(q)} < T_{\text{H}_2\text{O}(s)} < T_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

Agar suvning shu agregat holatlari o'zaro aralashtirilsa, ma'lum vaqt o'tgandan so'ng sistemada issiqlik muvozanati kelib chiqishi hisobiga ularning temperatura qiymatlari tenglashadi:

$$T_{\text{H}_2\text{O}(q)} = T_{\text{H}_2\text{O}(s)} = T_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

Umuman olganda termodinamikaning nolinch qonuni sistemada o'zaro bog'lanadigan issiqlik muvozanatiga asoslangan bo'lib, quyidagicha talqin etiladi:

Agar A va B jismlar bir-biriga bog'liq bo'lmagan ravishda C jism bilan issiqlik muvozanati holatida bo'lsa, ular (A va B jismlar) o'zaro issiqlik muvozanati holatida bo'ladi, ya'ni issiqlik muvozanati sistemaning xohlagan nuqtalaridagi temperaturaning o'zaro tengligi bilan xarakterlanadi: $T(A) = T(C)$ va $T(B) = T(C)$ bo'lsa, $T(A) = T(B)$ bo'ladi. Odam organizmi va tashqi muhit orasidagi, odam tanasi a'zolari orasidagi temperatura almashinuvlari, qator omillar bilan birga, termodinamikaning nolinch qonuni orqali ham tushuntiriladi.

Tirik organizmning eng muhim xossalardan biri ularning gomeostaz holatini, ya'ni organizmning ichki muhit omillari-

ning (parametrlarining) doimiyligini saqlab qolishga intilishidir. Buning uchun organizm o'zining ichki va tashqi muhit orasida bog'lanishini shunday o'zgartiradiki, natijada uning umumiy ichki muhit ko'rsatkichi deyarli o'zgarmagan holda saqlanib qoladi. Odam uchun gomeostatik kattaliklarni tana harorati, qonning osmotik bosimi, qondagi O_2 , glukoza, turli ionlar konsentratsiyasi va boshqalar tashkil qiladi.

Agar odam organizmi, atrof-muhitning sovib ketishi natijasida, o'zidan katta miqdorda issiqlik yo'qotsa, mushak qaltirashi (titrash) kuzatiladi. Bunga sabab organizm yo'qotgan issiqlikni qoplash uchun mushaklarda sodir bo'ladigan energiya hosil qilish jarayonining (oksidlanish glikolizini) kuchayishidir.

Odam organizmida termoboshqaruv markazi vazifasini gipotalamus bajaradi: old gipotalamus hujayralari organizmning atrof-muhitga issiqlik ajratib chiqarishini, orqa gipotalamus hujayralari organizmdagi issiqlik hosil qilish jarayonlarini boshqaradi.

3.3. Termodinamikaning birinchi qonuni

Termodinamikaning birinchi qonuni energiya va ish tushunchasiga asoslangan bo'lib, ularning o'zaro bog'liqligini ko'rsatadi.

Har qanday sistema ma'lum bir energiya miqdori bilan xarakterlanadi va uning to'liq energiya miqdori (ΔE) uch turdagi energiya yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} + \Delta U_{ichki}$$

O'z navbatida ΔE_{pot} qiymati umumiy energiya miqdoriga deyarli ta'sir etmaydi, ΔE_{kin} esa nolga yaqinlashadi. Demak, sistemaning to'liq energiya miqdori ko'p hollarda ichki energiya (U_{ichki}) miqdoriga teng bo'lgan kattalik sifatida qaralishi mumkin: $\Delta E = U_{ichki}$. Shu sababli sistema energiyasi deganda uning ichki energiya qiymatlari tushuniladi. O'z navbatida U_{ichki} – sistema tuzilishini ta'minlaydigan jami kuchlar (atomlarning ilgarilama, burilish va tebranish energiyalari; yadro va elektronlarning energiyasi va h. k.) energiyalari yig'indisi sifatida qaraladi. U_{ichki} juda ko'p energiya turlari yig'indisidan iborat bo'lganligi uchun uning absolut qiymatini amaliy jihatdan topib bo'lmaydi. Shu sababli uning qiymati biror-bir jarayon amalga osh-

gandan keyingi (U_2) va dastlabki (U_1) ichki energiya qiymatlari orasida farq sifatida aniqlanadi: $\Delta U_{\text{ichki}} = U_2 - U_1$

Agar biror-bir sistemaga ma'lum miqdorda issiqlik (Q) berilsa, bu holda Q sistemaning ichki energiyasining ortishiga (ΔU_{ichki}) va tashqi kuchlarga qarshi ish (A) bajarishga sarf bo'ladi.

$$Q = \Delta U_{\text{ichki}} + A.$$

Bu tenglama issiqlik o'zgarishini ifodalaydi (energiya saqlanish qonunining ifodasi bo'lib) va termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi hisoblanadi.

Har qanday makroskopik sistemalar doimiy miqdordagi energiyaga ega bo'ladi va bu energiyalar bir turdan ikkinchi turga o'ta olishi mumkin xolos. Energiya miqdori sistemaning tashqi muhit bilan energiya almashinuvi (energiya qabul qilishi yoki yo'qotishi) hisobigagina o'zgarishi mumkin. Bu qonundan quyidagi ikki postulat kelib chiqadi:

1-postulat. Hech qayerdan energiya olmasdan doimiy ravishda ishlovchi mashinani yaratib bo'lmaydi, ya'ni birinchi turdagi abadiy dvigatel bo'lishi mumkin emas.

2-postulat. Energiya o'z-o'zidan yo'q yoki paydo bo'lmaydi, balki bir turdan ikkinchi turga qat'iy ekvivalent miqdorlarda o'zgaradi.

Ikkinchi postulatga misol tariqasida odam organizmi va atrof-muhit orasidagi modda va demak, energiya almashinuvi jarayonidagi umumiy energiya o'zgarishi miqdorlarini keltirish mumkin. Jumladan, organizmga tushayotgan ozuqa mahsulotlarining energiya qiymatlari qanday miqdorga teng bo'lsa, ular to'liq o'zlashtirilib bo'lingandan so'ng organizm tashqi muhitga xuddi shuncha energiya (issiqlik) ajratib chiqaradi.

Sistema bilan bevosita yoki bilvosita ta'sirlashadigan va o'lchamlari nihoyatda katta qiymatga ega bo'lganligi sababli unga uzatilgan yoki undan olingan issiqlik miqdori temperatura o'zgarishiga olib kelmaydigan muhit – atrof-muhit deb ataladi.

Sistemaning termodinamik holati, uning kimyoviy tarkibi, sistemani tashkil etayotgan moddalar tabiati va uchta asosiy termodinamik kattaliklar: T , P va V qiymatlari bilan belgilanadi. Umuman olganda oxirgi uchta qiymat o'zgaruvchan yoki o'zgarmas (doimiy – constanta) bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra sistemaga berilayotgan issiqlik miqdori tabiati jihatidan o'zaro farqlanadigan jarayonlarga sarflanishi mumkin.

Izotermik jarayonlarda ($T = \text{const}$) issiqlik bir jismdan ikkinchi jisimga temperatura qiymati o'zgarmagan holda uzatiladi. Ideal gaz-

lar uchun ularning 1 mol miqdorining ichki energiyasi temperaturaga bog'liq, ammo gaz egallagan hajm va uning bosimiga bog'liq bo'lmaydi.

Izoxorik jarayonlarda ($V=\text{const}$) sistemaning kengayish ish qiymati 0 ga teng ($p\Delta V=0$) bo'ladi. Demak, izoxorik jarayonlarda sistemaga berilgan issiqlik miqdori uning ichki energiyasini ortishiga sarf bo'ladi:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Izobarik jarayonlarda ($p=\text{const}$) sistemaga berilgan issiqlik miqdori uning ichki energiyasini orttirish va tashqi kuchlarga qarshi ish bajarishga sarf bo'ladi:

izobar jarayonning issiqlik miqdori sistema entalpiyasining (H) o'zgarish mezonini bo'lib hisoblanadi:

$$Q_p = \Delta H = U + pV$$

ya'ni $p = \text{const}$ bo'lganda sistemaga berilgan issiqlik miqdori uning entalpiya qiymatini ortishiga sarf bo'ladi:

Entalpiya $p = \text{const}$ bo'lgan sistema ega bo'lgan energiyadir. Entalpiya son jihatdan ichki energiya (U) va potensial energiya (pV) yig'indilariga tengdir.

Entalpiya termodinamik funksiya bo'lib, T , V , p va U kabi sistema xossalariidan birini xarakterlaydi. Entalpiya holat funksiyasi bo'lganligi sababli H ning absolut qiymatini topib bo'lmaydi va shu sababli termodinamik hisoblashlarda uning sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda kuzatiladigan qiymat kattaliklarining o'zgarishidan foydalaniladi (ΔH , kJ). Tirik organizmda sodir bo'ladigan jarayonlar asosan $V=\text{const}$ va $p=\text{const}$ sharoitlarda amalga oshadi. Demak, biologik jarayonlarning issiqlik effektining umumiy qiymati biosistemalarning entalpiya qiymatlarini o'zgartirish, sistema tomonidan ish bajarish va birlamchi issiqlik energiyasi hosil qilishga sarf bo'ladi.

3.4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

Termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishi jarayonida shu energiyaning ma'lum bir qismi atrof-muhitga issiqlik holatida tarqalishi tushunchasi yotadi. Masalan, odam organizmida bajarilayotgan biror-bir ishning amalga oshish jarayonida energiyaning ma'lum bir qismi birlamchi issiqlikka (Q_1) aylanadi va atrof-muhitga qaytmas darajada tarqaladi, ya'ni organizm Q_1 dan yana qayta ish bajarish uchun foydalana olmaydi. Bunga

sabab issiqlik energiyasi boshqa energiya turlaridan farqli ravishda, eng nomutanosiblangan energiya turi bo'lib, mikrozzarrachalarning betartib harakati bilan belgilanishidir.

S. Karno issiqlikning ishga aylanish sharoitini o'rganish orqali termodinamikaning ikkinchi qonuniga asos solgan quyidagi xulosaga keldi: *biror-bir manbadan olingan va issiqlik mashinasining ishini ta'minlaydigan issiqlik miqdori (Q_a) to'liqligicha ishga aylana olmaydi; uning ma'lum bir qismi atrof-muhitga (sovutkichga) uzatiladi (Q_b).* Bu issiqlik turlari orasidagi farq ($Q_a - Q_b$) ishga aylangan issiqlikka teng bo'ladi. Jarayonning FIK (foydali ish koeffitsiyenti) quyidagicha ko'rsatilishi mumkin:

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

Yuqorida aytilganlarga ko'ra termodinamikaning ikkinchi qonuni quyidagi sharhlarga ega:

Issiqlik harorati past bo'lgan jismdan harorati yuqori bo'lgan jismga o'z-o'zidan o'ta olmaydi. Ikkinchi tur abadiy mashinasini (issiqlikni to'liq ishga aylantiradigan $Q_a = A$) yaratish mumkin emas.

Termodinamikaning bu qonuni asosida qaytar va qaytmas jarayonlarning energiya va issiqlik miqdorlari orasidagi bog'liqlikni quyidagicha talqin qilish mumkin:

- qaytar jarayonlarda energiya issiqlikka aylanmaydi va shu sababli sistemadagi jarayon atrof-muhitning cheksiz kichik o'zgarishi natijasi bilan o'z yo'nalishini teskari tomonga o'zgartira oladi;

- qaytmas jarayonlar energiyaning bir qismini issiqlikka aylanib atrof-muhitga tarqalishi bilan davom etadi va shu sababli atrof-muhitdagi cheksiz kichik o'zgarishlar jarayon yo'nalishiga ta'sir etmaydi.

Tirik organizm ochiq termodinamik sistema ekanligini hisobga olgan holda «biokimyoviy jarayonlar» termodinamik tabiati jihatidan qaytmasdir degan xulosaga kelish mumkin. Demak, tirik organizmda sodir bo'layotgan biror jarayonning foydali ish koeffitsiyenti 100% ga teng bo'lmaydi: $\eta < 1$. Bunga misol tariqasida ba'zi biologik jarayonlar foydali ish koeffitsiyentining o'rtacha qiymatlarini keltirish mumkin:

	$\eta, \%$
Glikoliz+terminal oksidlanish	42
Oksidlanuvchi fosforlanish	55
Mushaklar qisqarishi	40

Entropiya va unga ta'sir etadigan omillar. Jarayonning o'z-o'zidan borishi sistemaning ichki energiyasining kamayishiga (minimal energiya tomon) intilishidan tashqari, uning tartibsizlik holati sari intilishi bilan ham belgilanadi.

Sistemaning tartibsizlik tomon intilishining mezonini entropiya faktori – S bilan baholanadi, uning o'lchov birligi – J/(mol·K). Entropiya – modda yoki sistema xossaligidan biri bo'lib, temperatura, bosim, U va H singari ularning holati va tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Entropiya deganda, reaksiya borishi natijasida hosil bo'layotgan issiqlik effektining absolut temperaturaga bo'lgan nisbati tushuniladi: Q/T. Reaksiya borishi natijasidagi S ning o'zgarishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$\text{Qaytar jarayonlar uchun: } \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\text{Qaytmas jarayonlar uchun: } \Delta S > \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\text{Ikkala jarayonning ifodasi: } \Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

Entropiya holat funksiyasi bo'lganligi sababli, uning o'zgarishi (ΔS) jarayonning amalga oshish yo'liga (qanday oraliq bosqichlar orqali borganligiga) bog'liq bo'lmay, balki sistemaning dastlabki va oxirgi holatlarining farqi bilan belgilanadi:

$$\Delta S = S_{\text{oxirgi}} - S_{\text{dastlabki}}$$

Entropiya sistemaning holat ehtimolligi (ω) bilan bog'liq bo'ladi: *har qanday termodinamik sistemaning ehtimollik holati qanchalik katta bo'lsa, sistemaning entropiya qiymati ham shunchalik katta bo'ladi.*

Avstriyalik fizik olim L. Bolsman entropiya va termodinamik ehtimollik (ω) o'rtasidagi bog'liqlikni quyidagicha ifodalagan:

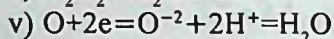
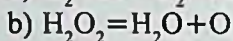
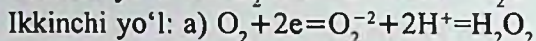
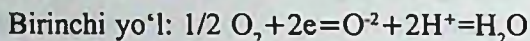
$$S = k \cdot \ln \omega$$

Bu yerda: S – entropiya, ω – termodinamik ehtimollik, k – Bolsman konstantasi $1,38 \cdot 10^{-23}$ Dj/K ga teng.

Turli jarayonlarning entropiya qiymatlarini taqqoslash imkoniyatiga ega bo'lish uchun standart entropiya tushunchasi kiritilgan.

Standart entropiya deb (S°_{298}) standart bosim ($p^{\circ} \sim 1,013 \cdot 10^5$ Pa) va 298,15. *K temperatura chegaralarida aniqlangan entropiya qiymatlariga aytiladi.*

O'z-o'zidan amalga oshadigan (ya'ni $\Delta S > 0$) jarayonlarga misol tariqasida mitoxondriyalarda sodir bo'ladigan hamda proton va elektronlar ishtirokida boradigan terminal oksidlanishni keltirish mumkin. Bu jarayonning oxirgi mahsuloti asosan suv molekulasiga bo'lib, uning hosil bo'lishi quyidagi o'zaro farqlanadigan ikki yo'l orqali amalga oshishi mumkin:



Organizmada sodir bo'ladigan biologik oksidlanish jarayoni asosan birinchi yo'l orqali boradi. Buning sabablaridan biri H_2O va ikkinchi yo'lning birinchi bosqichida hosil bo'lishi mumkin bo'lgan H_2O_2 ning entropiya qiymatlari orasidagi farqdir: $S^{\circ}_{298}(H_2O) = 70,0$ va $S^{\circ}_{298}(H_2O_2) = 27,70$ J/(mol·K). Suvning entropiya qiymati H_2O_2 entropiya ko'rsatkichidan katta bo'lganligi sababli jarayonning birinchi yo'l orqali amalga oshish ehtimolligi katta bo'ladi va shu sababli amalda terminal oksidlanishning so'nggi bosqichi asosan shu yo'l orqali tugallanadi. Ikkinchi yo'l oz miqdorda amalga oshib, unda sodir bo'ladigan arayonlar (a) bosqich) natijasida hosil bo'ladigan H_2O_2 miqdori $\sim 7\%$ Jan oshmaydi.

Demak, ikkala yo'l umuman olganda entropiya omili jihatidan oddiy sharoitda amalga oshishi mumkin bo'lmagan jarayonlardir (bundan, ikkinchi yo'lning «b» jarayoni mustasno bo'lib, oddiy sharoitda amalga oshadi). Bu jarayonlarning organizmda amalga oshishiga sabab ularning tutashgan fermentativ va ko'p bosqichli tabiatga ega bo'lishidir. Shu bilan bir qatorda H_2O_2 hosil bo'lishini belgilovchi omillardan biri ikkinchi yo'l dagi «a» va «b» jarayonlarning umumiy entropiya qiymatlarining ortishidir. ($\Delta S^{\circ} = 25,78$ J/(mol·K)). O'z navbatida H_2O_2 ning miqdor jihatidan H_2O dan kam hosil bo'lishi esa ikkinchi yo'l bo'yicha kelib chiqadigan ΔS° qiymatining birinchi yo'lga qaraganda ikki marotaba kamayib ketishi-dir.

Entropiya qiymatlari moddaning agregat holatiga bog'liq: zarrachalarning o'zaro ta'sirlanishi qanchalik nomutanosib (betartib) bo'lsa, entropiya qiymati shunchalik katta bo'ladi. Masalan, qandaydir X modda tashqi muhit ta'sirida o'z agregat holatini quyidagi tartibda o'zgartirsin: $X(q) \rightarrow X(\text{amorf}) \rightarrow X(s) \rightarrow X(g)$. Shu sababli uning entropiya qiymatlari ham chapdan o'ngga qarab ortib boradi:

$S(k) < S(\text{amorf}) < S(s) < S(g)$. Bunday o'zgarishlarga *faza o'zgarishlari* deyiladi va bu jarayonlar natijasida moddaning bir agregat holatidan ikkinchisiga o'tayotgan vaqt ichida sistemadagi bosim va temperatura qiymatlari o'zgarmas bo'ladi. O'z navbatida moddaning bir faza ko'rinishidan ikkinchi faza ko'rinishiga o'zgarish jarayonidagi entropiyaning miqdori keskin ortadi. Fazalar almashinuv jarayoni entropiyasining miqdoriy o'zgarishlari oxirgi va dastlabki fazalarning entropiya qiymatlari orasidagi farq qiymatlari bilan belgilanadi: so'nggi fazadagi sistema betartibligi, dastlabki fazadagi sistema betartibligidan qancha katta bo'lsa, fazalar o'zgarishi natijasida kelib chiqadigan entropiya farqi (ΔS) shuncha ortadi.

Termodinamik jarayonlarning entalpiyasi va entropiyali omillari. Gibbs energiyasi

Shunday qilib o'z-o'zidan boradigan jarayonlar yo'nalishi ikki omil – sistemaning bir tarafdan energiya minimumiga va ikkinchi tarafdan tartibsiz, xaotik, ehtimolligi yuqori holatga intilishidir. O'zgarmas bosim sharoitida bu birinchi omil entalpiya ΔH ni pasayishi bilan baholansa, o'zgarmas hajmda ichki energiya ΔU ning o'zgarishi bilan baholanadi. Sistemada kimyoviy yoki fizik-kimyoviy jarayon amalga oshishi uchun ehtimollik darajasi yuqori bo'lishi kerak, ya'ni entropiya ΔS omili yuqori bo'lishi kerak ekan. O'z-o'zidan boradigan jarayonni amalga oshishi entalpiya va entropiya omillaridan qaysi biri ustun kelishiga bog'liq. Bu ikki omilni o'zaro solishtirish imkoniyati bo'lishi uchun bu ikkita kattalik bir xil o'lchov birligiga ega bo'lishi kerak. Buning uchun ΔS entropiyaning $\text{dj/mol}\cdot\text{K}$ dagi qiymatini absolut haroratga ko'paytirilsa, $T\Delta S$ ko'paytmasi entalpiya ΔH ning o'lchov birligidek dj/mol bo'lib qoladi. Kimyoviy jarayonlarda tarqoqlik darajasini oshiruvchi entropiya omiliga har doim zarrachalarni tartibga soluvchi entalpiya omili teskari ta'sir ko'rsatib turadi. Entalpiya va entropiya omillarining ayirmasi *Gibbs energiyasi* deyiladi va ΔG bilan belgilanadi:

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

Hisoblab topilgan ΔG qiymati jarayon borish-bormasligining omili hisoblanadi. ΔG manfiy qiymatga ega bo'lsa, ($\Delta G < 0$) jarayon o'z-o'zidan boradi;

ΔG musbat qiymatga ega bo'lsa, ($\Delta G > 0$) jarayon o'z-o'zidan bormaydi; $\Delta G = 0$ bo'lganda sistema muvozanat holatida ekanligi va jarayonni amalga oshirish uchun ΔH ni kamaytirish va ΔS ni oshirish kerakligidan dalolat beradi.

– bu sistemaning o'zgarmas bosimdagi erkin energiyasi. Undan farqli ravishda o'zgarma $Q = H - TS$ hajmdagi erkin energiya Gelmgols erkin energiyasi F deyiladi va jarayonlarni termodinamik jihatdan tahlil qilganda ishlatiladi. Organizm faoliyati va biokimyoviy reaksiyalar yo'nalishini baholashda Gibbs energiyasini qo'llash maqsadga muvofiqdir.

3.5. Termodinamikaning uchinchi qonuni

Qator tekshirishlar temperatura pasayib borishi bilan ΔS° qiymatining o'ga yaqinlashib borishini ko'rsatdi. Bu nazariya termodinamikaning uchinchi qonuni sifatida qabul qilingan:

Kristall holatidagi kimyoviy elementning absolut nol harakatdagi entropiyasini nolga teng deb qabul qilinsa, har qanday moddaning entropiyasi so'nggi va ijobiy qiymatga ega bo'ladi, ammo absolut nol haroratda entropiyaning nolga teng bo'lishi modda ideal kristall holatda bo'lgandagina amalga oshadi.

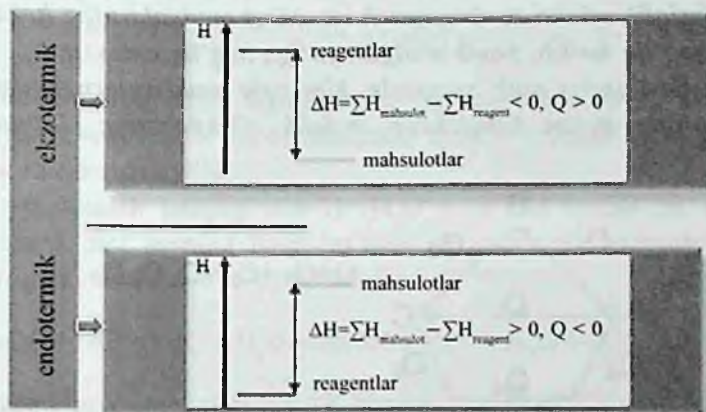
Termodinamikaning uchinchi qonunidan kelib chiqadigan xulosalar asosida amaliy tibbiyotda qator davolash usullari ishlab chiqilgan (krioxirurgiya va krioterapiya). Masalan, yurakda operatsiya o'tkazish uni umumiy qon aylanish doirasidan vaqtinchalik (eng ko'pi bilan 10 daqiqa) qon tomirlarini bog'lash orqali) ajratishni talab qiladi. Ammo tara haroratini 28–30° C gacha pasaytirish orqali) operatsiya vaqtini 25–40 daqiqagacha olib borish mumkin. Bunga sabab temperaturaning sun'iy pasaytirilishi organizmda sodir bo'ladigan metabolik jarayonlarni sekinlashtiradi va demakki, yurak funksiyalarini kritik darajagacha buzilishining oldini oladi.

3.6. Kimyoviy termodinamika

Kimyoviy termodinamika reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganadi. *Reaksiyaning issiqlik effekti* deb reaksiya davomida ajralib

chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdoriga aytiladi. Ko'pgina kimyoviy jarayonlar, shu jumladan tirik organizmlarda sodir bo'ladigan biokimyoviy jarayonlar ham issiqlik effektining o'zgarishi bilan boradi. Issiqlik ajralishi bilan boradigan jarayonlar ekzotermik, issiqlik yutilishi bilan boradiganlari esa endotermik jarayonlar deb nomlanadi. Jarayonlar borishida issiqlik effektlarining o'zgarishini hisobga olib yoziladigan kimyoviy tenglamalar *termokimyoviy tenglamalar* deyiladi.

Ekzotermik jarayonlarda sistema o'zidan issiqlik yo'qotgani sababli $H_2 < H_1$ bo'ladi: $\Delta H < 0$ va yo'qotilgan issiqlik miqdori manfiy ishora bilan belgilanadi. Ammo jarayon endotermik bo'lsa: $H_2 > H_1$ va $\Delta H > 0$, bunday holda sistema tomonidan yutilgan issiqlik miqdori musbat belgi bilan ifodalanadi.



Demak, ΔH va Q_p orasidagi farq quyidagilardan iboratdir:

- entalpiya qiymatlarining o'zgarishi (ΔH) sistemada sodir bo'ladigan o'zgarishlarga tegishli bo'ladi;
- issiqlik effektining (Q_p) o'zgarishi, $p = \text{const}$ bo'lganda, sistema bilan tutashib turgan atrof-muhitning bir bo'lagidagi o'zgarishlariga tegishli bo'ladi.

Jarayonning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarining holatiga (qattiq, suyuq, gaz, allotropik modifikatsiya turi) bog'liq bo'lganligi sababli termokimyoviy tenglamalardagi har bir moddaning agregat holati yoki allotropik modifikatsiyasi ko'rsatiladi. Reaksiyaning issiqlik effekti (ΔH) temperatura va bosimga bog'liq bo'lganligi uchun u standart sharoitda ($T=298,15 \text{ K}$ va $p= 101,325 \text{ kPa}$) aniqlanadi va jarayonlarning standart entalpiyasi deyiladi.

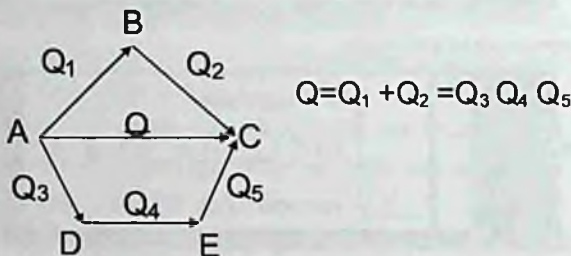
298,15K(25°C) va 101,325 kPa (1,013·10⁵ Pa) qiymatlari chegaralarida 1 mol moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lishidagi reaksiyaning issiqlik effekti (ΔH) – standart sharoitdagi modda hosil bo'lishining issiqlik effekti yoki entalpiyasi deb ataladi va ΔH_{298}^0 yoki ΔH^0 bilan belgilanadi.

Demak, issiqlik effekti doimo 1 mol moddaga nisbatan hisoblanadi.

Modda hosil bo'lishidagi ajraladigan (yoki yutiladigan) issiqlik miqdori aynan shu modda parchalanganda yutiladigan (yoki ajraladigan) issiqlik miqdoriga teng bo'ladi.

Termokimyoning asosiy qonuni rus olimi G.I. Gess tomonidan 1840-yilda kashf qilindi. Gess qonuni quyidagicha ta'riflanadi: **Reaksiyaning issiqlik effekti boshlang'ich va oxirgi moddalarning holatlarigagina bog'liq bo'lib, bosib o'tilgan yo'lga bog'liq emasdir.**

Yoki boshqacha qilib aytganda, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti uning ayrim bosqichlari issiqlik effektlarining yig'indisiga teng:



Termokimyoviy hisoblarda Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar katta amaliy ahamiyatga ega.

Birinchi xulosa: Moddalarning parchalanish issiqligi ularning hosil bo'lish issiqligiga absolut qiymatlari jihatidan teng bo'lib, ishoralari bilan bir-biriga qarama-qarshidir.

$$Q_{\text{parchalanish}} = -Q_{\text{hosil bo'lish}}$$

Ikkinchi xulosa: Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiyadan keyingi moddalarning hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisidan, dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisining ayirmasiga teng (stixiometrik koeffitsiyentlarini hisobga olgan holda):

$$Q_r = \sum Q_1 - \sum Q_2$$

$\sum Q_1$ – reaksiya natijasida hosil bo‘lgan moddalarning hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi;

$\sum Q_2$ – reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi.

Uchinchi xulosa: kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning yonish issiqliklari yig‘indisidan hosil bo‘lgan moddalar yonish issiqliklari yig‘indisining ayirmasiga teng (stixiometrik koeffitsiyentlarini hisobga olgan holda):

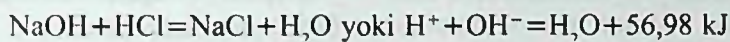
$$Q_r = \sum Q_1 - \sum Q_2$$

$\sum Q_1$ – reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning yonish issiqliklarining yig‘indisi;

$\sum Q_2$ – reaksiya natijasida hosil bo‘lgan moddalar yonish issiqliklarining yig‘indisi.

Moddalarning erish issiqligi deb bir mol moddaning juda ko‘p miqdordagi erituvchida erishi natijasida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Neytrallanish issiqligi deb $H^+(H_3O^+)$ va OH^- ionlaridan standart sharoitda 1 mol suvning hosil bo‘lishi natijasida chiqadigan issiqlik miqdoriga aytiladi.



Termokimyo qonunlari har xil kimyoviy reaksiyalarning, shuningdek o‘simlik, hayvon va odam a‘zolarida boradigan reaksiyalarning ham issiqlik effektlarini hisoblashga yordam beradi. Gess qonuni har xil oziq-ovqatlar energiyasini hisoblashda juda keng qo‘llaniladi. Buning uchun ularning kalorimetrdagi yoqilganda hosil bo‘lgan issiqlik miqdori aniqlanadi. Bu issiqlik Gess qonuniga asosan, a‘zoldagi moddalarning oksidlanish natijasida chiqadigan issiqlik miqdoriga teng bo‘ladi.

3.7. Biologik sistemalar termodinamikasi

Ko‘p yillar davomida «termodinamikaning ikkinchi qonunini biologik sistemalarda, ularda sodir bo‘layotgan jarayonlarni talqin etish va o‘rganishda qo‘llab bo‘lmaydi» degan tushuncha saqlanib keldi. Darhaqiqat, bu qonunga asosan har qanday sistemada biror-bir jarayonning amalga oshishi atrof-muhitga energiya chiqarishi va sistemadagi erkin

energiya miqdorining kamayishi bilan davom etishi kerak edi. Buning oqibatida gradient qiymatlari va ish bajarish qobiliyati kamayib, termodinamik muvozanat kelib chiqadi. Ammo, biologik sistemalarda vaqt o'tishi bilan ish bajarish qobiliyati kamaymaydi – organizm o'z ish bajarish (yashash) qobiliyatini yillar davomida saqlab qoladi. Bundan tashqari organizmda gradient pasayishi orqali boradigan jarayonlar bilan bir qatorda (masalan, diffuziyaga asoslangan passiv transport hodisalari), gradient ortishi bilan davom etadigan jarayonlar (masalan, energiya sarfini talab qiladigan aktiv transport hodisalari) ham sodir bo'ladi. Demak, klassik termodinamika nuqtayi nazarida – organizm bo'lishi mumkin bo'lmagan termodinamik sistemadir, ya'ni sodir bo'layotgan jarayonlar oxir oqibat, muvozanat holati bilan tugashi kerak. Muvozanat organizm uchun – yashash imkoniyatlarining chegaralanishi, ya'ni o'lim deganidir.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni va biologik sistemalar orasidagi nomutanosibliklar faqat dastlabki qarashdagina to'g'ridek tuyuladi. Bunga asosiy sabab – klassik termodinamika qonunlari yopiq sistemalar uchun ishlab chiqilgan bo'lib, har qanday organizm esa ochiq sistema hisoblanib, atrof-muhit bilan doimiy ravishda modda va energiya almashinuv holatida bo'ladi. Shunga binoan tirik organizmlar termodinamikasi – statsionar muvozanat holatidagi ochiq sistema termodinamikasi sifatida qaralishi kerak.

Atrof-muhit bilan modda va energiya almashinuvi holatida bo'lgan, ammo vaqt o'tishi bilan o'lchamlari (parametrlari) 'zgarmaydigan har qanday sistema – statsionar holatdagi sistema ayiladi.

Tirik organizmdagi umum biologik jarayonlar natijasida kelib chiqadigan o'lcham qiymatlari doimiy (o'zgarmas) chegaralarda bo'ladi, ya'ni vaqt birligi ichida organizmga tushgan yoki organizmdan chiqib ketgan modda va energiya miqdori o'zaro mutanosib chegaralar (muvozanat holatiga yaqinlashgan) qiymatida bo'ladi. Demak, organizm o'z ichki muhitining nisbiy doimiyligini saqlab qolishga intiladigan statsionar holatidagi ochiq termodinamik sistemadir. Biologiyada buni *gomeostaz holat* deyiladi. Tirik organizm o'z tabiati jihatidan kichik vaqt ichida statsionar holat talabiga javob bermaydi. Ammo organizmning o'lchov qiymatlariga katta vaqt kesimida qaralganda ularni doimiy, ya'ni tirik organizm statsionar sistema ekanligini ko'rish mumkin. Masalan, 70 kg vaznli odam organizmida har 24 so-

atda 8000 kJ energiya hosil bo'ladi va shuncha energiya atrof-muhitga tarqaydi. Ammo shu vaqt ichida sog'lom organizm massasida, uning tuzilishi va tarkibida aytarli darajadagi biror o'zgarish kuzatilmaydi. Statsionar holatidagi ochiq termodinamik sistema o'z tabiatiga ko'ra termodinamik muvozanat holatida turgan yopiq sistemaga o'xshashdir. Ularning o'xshash jihati vaqt o'tishi bilan sistema umum xossalari o'zgarimasligidadir.

Termodinamika nuqtayi nazaridan biologik (ochiq) sistemalarda sodir bo'layotgan jarayonlarning borishi qator nomuvozanat holatlar kelib chiqishi va uning oqibatidagi termodinamik qiymatlarni (kattaliklarni) o'zgarishi bilan belgilanadi. Bunday sistemalardagi nomuvozanat holatlarini ta'minlovchi mezonlar vazifasini modda va energiya miqdorlarining o'zgarishi bajaradi.

Biosistemalarda sodir bo'layotgan anabolik va katabolik jarayonlar hamda tashqi muhit bilan modda almashinuvi jarayonlari entropiya qiymatlarining o'zgarishiga (ΔS yoki dS) olib keladi.

Biosistema entropiyasining o'zgarishi ikki sababga ko'ra amalga oshadi.

1. Sistema va tashqi muhit orasidagi ta'sirlashuv hisobiga kelib chiqadigan entropiya o'zgarishlari – dS_e . Masalan, organizmga tashqi muhitdan ozuqa moddalarining kirishi yoki organizmning tashqi muhitga tashlandiq moddalarni chiqarishi.

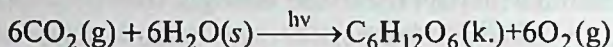
2. Sistema ichida sodir bo'layotgan biokimyoviy jarayonlar hisobiga kelib chiqadigan entropiya o'zgarishlari – dS_i . Masalan, yuqori molekularli ozuqa mahsulotlarining degradatsiyasi (parchalanishi) hisobiga entropiya qiymati o'zgaradi.

Sistemada sodir bo'layotgan jarayonlar qaytar bo'lsa, entropiyaning qiymati o'zgarmaydi va $dS=0$. Har qanday qaytmas jarayonlar uchun esa $dS>0$. Mutloq yopiq sistemalarda $dS=0$ bo'ladi.

Biosistemalar termodinamikasiga *manfiy entropiya* yoki *negentropiya* tushunchasi kiritilgan. Bunda organizmda sodir bo'ladigan entropiya o'zgarishlari (dS) hamisha musbat, organizmga tashqi muhitdan tushayotgan moddalar hisobiga hosil bo'ladigan entropiya (negentropiya) esa hamisha manfiy qiymatga ega ($-dS$) deb qabul qilingan.

Ochiq termodinamik sistemaga mansub bo'lgan organizmdagi entropiya o'zgarimas bo'lishi, ortishi yoki kamayishi ham mumkin. Ammo hamma hollarda «organizm – atrof-muhit» sistemasining entropiyasi ortadi va jarayon amalga oshadi. Bu termodinamikaning ikkinchi qo-

nuniga to'liq mos keladi: sistemaning biror-bir qismidagi entropiya miqdorining kamayishi uning boshqa bir nuqtasidagi entropiya qiymatining ortishi bilan davom etadi. Buni quyidagi misol bilan tushuntirish mumkin. O'simlik hujayralarida fotosintez hisobiga CO_2 va H_2O molekularidan glukoza hosil bo'lishi entropiya qiymatining kamayishi bilan davom etadi va demak reaksiya amalga oshishi mumkin emasdek tuyuladi:



$$S^\circ_{298} \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \quad 213,82 \quad 70 \quad 259 \quad 205,17$$

Ammo tabiatda bu jarayon to'liq boradi. Bunga sabab glukoza hosil bo'lishi va uning organizmdagi metabolizmi $dS > 0$ notengligini ta'minlab beruvchi «quyosh – o'simlik – odam organizmi» asosiy sistemasi chegaralarida sodir bo'ladi. Fotosintez jarayonidagi entropiya qiymatining kamayishi quyidagi ikki jarayon natijasida hosil bo'ladigan entropiya qiymati bilan qoplanadi:

1. Quyoshda sodir bo'ladigan yadro reaksiyalari hisobiga hosil bo'ladigan entropiya qiymati.
2. Glukozaning odam organizmidagi yonishi hisobiga kelib chiqadigan entropiya qiymati.

Organizmda sodir bo'layotgan jarayonlar natijasida entropiya vaqt iriligi ichida turli qiymatlarga ega bo'ladi. *Organizmdagi entropiyaning zgarish tezligi organizm ichida hosil bo'layotgan entropiya tezligi va shqi muhitdan organizmga negentropiyaning tushishi tezliklarining algebraik yig'indisiga tengdir.*

Statsionar holatida turgan organizm uchun $dS/d\tau = 0$ bo'lganligi sababli ichki muhit o'zgarishining hisobiga hosil bo'ladigan entropiya o'zgarishlari tashqi muhitdan tushayotgan manfiy entropiya o'zgarishlariga teng bo'ladi:

$$\frac{dS_i}{d\tau} = -\frac{dS_e}{d\tau}$$

Bu tenglama *statsionar holat tenglamasi* deb ataladi. Statsionar holat termodinamik muvozanatdan farqli ravishda sistemadagi reaksiya borishi hisobiga vujudga keladi. Biosistemaning biror qismida uning statsionar holatining o'zgarishiga olib keladigan qandaydir jarayon

amalga oshsa, shu sistemaning boshqa bir nuqtasida bu jarayonga qarshi yoʻnalgan bir yoki bir nechta yangi jarayonlar sodir boʻladi. Stasionar sistemaning bunday xossasi *avtostabilizatsiya* (oʻz-oʻzini barqarorlashtirish) deb ataladi.

Avtostabilizatsiya odam organizmida avtoboshqaruv mexanizmlari hisobiga amalga oshadi. Masalan, odam organizmiga ortiqcha miqdordagi tuzning tushishi qonning osmotik bosimiga sezilarli taʼsir etmaydi. Bunga asosiy sabab organizmning avtoboshqaruv mexanizmlari hisobiga buyrakdan konsentrlangan (gipertonik) siydik ajralib chiqib boshlaydi.

Tirik organizmdagi jarayonlar qaytmay boʻlganligi sababli dS-ning vaqt birligi ichidagi oʻzgarishi noldan katta boʻladi $dS/d\tau > 0$.

Shunga asoslangan holda I. Prigojin ochiq termodinamik sistemalar uchun asosiy qonun boʻlgan va stasionar holatni belgilaydigan quyidagi nazariyani yaratdi.

Stasionar holatdagi ochiq termodinamik sistemalarda sodir boʻlayotgan jarayonlar hisobiga kelib chiqayotgan entropiyaning hosil boʻlish tezligi aynan shu sharoit uchun boʻlishi mumkin boʻlgan eng kichik musbat qiymatga ega boʻladi ($dS_i/d\tau \rightarrow 0$).

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga koʻra entropiyaning har qanday oʻzgarishi sistemaning erkin energiyasining oʻzgarishi bilan bogʻliq:

$$dG = dH - TdS$$

Demak, sistema entropiyasining har qanday oʻzgarishiga qiymat belgisi jihatidan teskari boʻlgan Gibbs energiyasining oʻzgarishi toʻgʻri keladi.

Stasionar holatda boʻlgan ochiq sistemaning Gibbs energiyasi tarqatish miqdori eng kichik qiymatga ega boʻladi. Demak, biosistemalar oʻz gomeostaz holatini saqlashi uchun minimal energiya sarfi kerak.

3.8. Bioenergetika va uning ilmiy asoslari

Tirik organizmdagi energiya transformatsiyasini (bir turdan ikkinchi turga oʻtishi, miqdor oʻzgarishlari va h.k.) oʻrganadigan fan *bioenergetika* deb ataladi.

Tirik organizm oʻz faoliyatini saqlab qolish uchun energiya sarflaydi. Bu energiya oʻz navbatida ozuqa moddalarining oʻzlashtirilishi

orqali hosil bo'ladi va u organizm tomonidan turli kimyoviy jarayonlar energiyasiga o'tkazilishi orqali saqlab qolinadi.

Odam organizmining energiyaga bo'lgan talabi uning jinsiga, mehnat faoliyati turiga, yoshiga, odam yashaydigan mintaqa tabiatiga, yil fasliga va boshqalarga bog'liq (3.1-jadval). Organizmning energiya bilan ta'minlovchi ozuqa moddalarning asosiy qismi uglevodlar, yog'lar va oqsillardir. Ularning organizm tomonidan o'zlashtirilishi jarayonida turli miqdorda energiya ajralib chiqadi va uning miqdori quyidagi qiymat chegaralarida bo'ladi: uglevod va oqsillar uchun 16,5–17,2 kJ/g yoki 4,0–4,1 kkal/g; yog'lar uchun 37,7–39,8 kJ/g yoki 9,0–9,5 kkal/g. O'rta hisobda odam organizmining energiya sarfi 55–60% uglevodlar, 20–25% yog'lar va 15–20% oqsillar hisobiga qoplanadi. Buning uchun odam organizmida 24 soatda 320–500 g uglevod, 60–70 g yog' va 80–100 g oqsil moddalar dissimilyatsiyaga uchraydi.

3.1- jadval

**Ba'zi ozuqa mahsulotlarining kimyoviy tarkibi va kaloriyaligi
(1 kg iste'mol qilinadigan miqdoriga nisbatan)**

Ozuqa mahsulotlari	Tarkibi, %					Kaloriyaligi	
	oqsillar	yog'lar	uglevodlar	suv	kul qoldig'i	kkal/kg	kJ/kg
Javdar non	6,3	1,3	46,1	43,9	2,2	2270	9500
Bug'doy non	7,9	0,8	52,6	37,2	1,3	2550	10670
Grechka yormasi (krupa)	12,5	2,5	67,4	14,0	1,8	3510	14690
Makaron mahsulotlari	11,0	0,9	74,2	13,0	0,6	3580	14380
Shakar	–	–	99,9	0,1	–	4100	17150
Kungaboqar (tozalanmagan)	–	99,8	–	0,2	–	9280	38830
Sho'rtang sariyog'	0,5	83,0	0,5	14,9	1,1	7760	32470
Sigir suti (yog'i olinmagan)	3,3	3,7	4,7	87,6	0,7	670	2800
Yog'siz suzma	16,1	0,5	2,8	79,0	0,7	860	3600
Tovuq tuxumi	12,5	12,0	0,5	74,0	1,1	1650	6900
Baliq (issiqda dudlangan treska)	26,0	1,2	–	70,9	1,9	1180	4940
1-nav mol go'shti	18,9	10,5	–	70,5	1,0	1710	7150
Kartoshka	2,0	–	21,0	75,0	1,0	940	3430
Olma	0,4	–	11,3	86,5	0,5	510	2130

Ozuqa moddalar yuqori molekular tuzilishga ega bo'lib, ulardagi kimyoviy bog'lanishlar beqaror bo'ladi (bog' uzilishi katta energiya sarfini talab qilmaydi). Bu moddalar kichik entropiya va katta G hamda entalpiya qiymatlariga ega. Ularning organizm tomonidan o'zlashtirilishi nisbatan oddiy tuzilishga ega (CO_2 , H_2O , NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ va h.k.) va o'lchamlari kichik bo'lgan yangi moddalar hosil bo'lishi bilan davom etadi. Bu esa entropiya omilining ortishiga olib keladi.

Organizmدا vaqt birligi ichida hosil bo'ladigan energiya miqdori aynan shu vaqtdagi fiziologik, biokimyoviy jarayonlarni amalga oshirish va tashqi muhit bilan issiqlik almashinish uchun talab qilinadigan energiya miqdoridan ortiq bo'ladi. Shu sababli organizm ortiqcha energiya miqdorini maksimal saqlab qolishini ikki yo'l bilan ta'minlaydi.

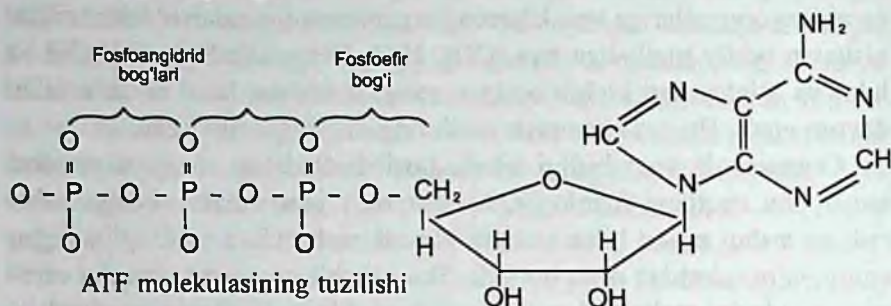
1. Har qanday makromolekulaning eng oddiy birikmalargacha oksidlanishi oddiy sharoitdan farqli ravishda bir bosqichli (a) emas balki ko'p bosqichli (b) bo'ladi. Ko'p bosqichli jarayonning har bir bosqichida ajraladigan energiya miqdori kichik bo'lib, uning hisobiga bajariladigan ishning foydali koeffitsiyenti maksimum sari intiladi: $\eta \rightarrow \max$

2. Ortiqcha energiya miqdorlari organizmدا makroenerjik (yuqori energiya saqlovchi) molekularlar sinteziga sarf bo'ladi. Bu molekularlar o'z tarkibida yuqori energiya qiymatiga ega bo'lgan fosfoangidrid bog'ini saqlaydi.

Tirik organizmдаgi biokimyoviy va biologik jarayonlarni energiya bilan ta'minlovchi asosiy makroenerjik molekula vazifasini adenozin – 5' – trifosfat (ATF) bajaradi. Shunday savol tug'ilishi tabiiy: «Nima sababdan organizmдаgi makroenerjik molekula vazifasini qiymatlari ATF nikidan katta yoki kichik bo'lgan boshqa makroenerjik fosfatlar emas aynan ATF bajaradi?».

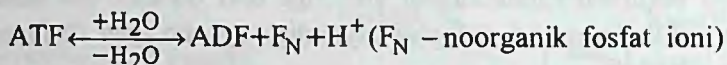
Bu savolga termodinamikaning birinchi qonuniga asoslanib javob berish mumkin. ATF dan energiyasi katta bo'lgan makroenerjik molekularining sintezi katta energiya talab qiladi. Shu sababli bu molekularlarni odam organizmдаgi ko'p miqdordagi sintezi energetik nuqtai nazardan noqulaydir. O'z navbatida qiymati kichik bo'lgan molekularlar sintezlansa, yuqoridagidan farqli ravishda kam energiya sarfini talab qiladi. Ammo ularning gidrolizi natijasida ajralib chiqadigan energiya miqdori ham kam bo'ladi. Demak, organizm bu holda ortiqcha energiya miqdorini saqlab qolishi uchun juda ko'p miqdorda ΔG^0 qiymatlari nisbatan kichik bo'lgan makroenerjik molekularlarni sintezlaydi. Natijada, jarayonlarning foydali ish koeffitsiyenti pasayadi. Shuning uchun

bu jarayonlar organizm uchun ham noqulay. ATF molekulasining erkin energiya qiymatlari boshqa makroenegik molekulaga nisbatan deyarli o'rtacha qiymatga ega.

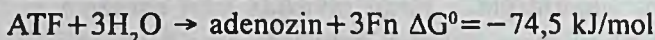
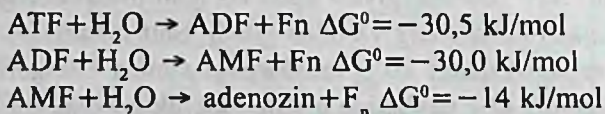


Shu sababli aynan shu molekulaning sintezlanishi va undan energiya bilan ta'minlovchi manba sifatida foydalanish organizm uchun qulay.

ATF molekulasining energiya saqlovchi modda sifatida sintezlanishi va biologik, biokimyoviy jarayonlarni amalga oshirish uchun kerak bo'ladigan energiya bilan ta'minlash uning tarkibidagi fosfoangidrid va fosfoefir bog'larining tabiati orqali tushuntiriladi:



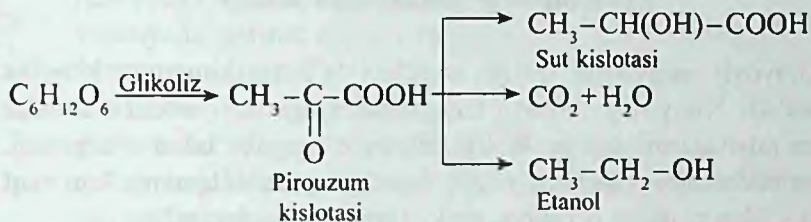
ATF hosil bo'lishining va gidrolizining standart erkin energiya miqdorlari 25–40 kJ/mol chegaralarida bo'ladi va bu qiymatning uniq miqdorlari jarayon amalga oshayotgan sistemaning pH, temperatura va boshqa qator omillariga bog'liq bo'ladi. Masalan, pH=7,0; T=310,15 K bo'lgan sharoitda magniy – ATF kompleksining bosqichli gidrolizi natijasida sistemaning energiya o'zgarish qiymatlari quyidagiga teng:



ATF molekulasidagi zaryad qiymatlari qayta taqsimlanadi. Natijada bir xil zaryad qiymatiga ega bo'lgan atomlar orasida elektrostatik itarilish kuchlari kelib chiqadi, ya'ni molekula energiya jihatidan yuqori va noqulay holatga o'tadi. Gidroliz natijasida bu holat ancha kamayadi.

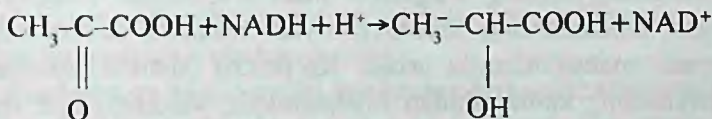
Glikoliz jarayoni ba'zi bosqichlarining termodinamik talqini

Har qanday organizm yashashi va hayotiy jarayonlarda ishtirok etishi uchun energiya sarflaydi. Shu jumladan odam (geterotrof turkumiga kiradi) o'z ehtiyoji uchun zarur bo'lgan energiyani boshqa organizmlarda hosil bo'lgan moddalarni (ozuqa moddalarini) o'zlashtirish bilan kelib chiqadigan energiya hisobida qoplaydi. Odam organizmini energiya bilan ta'minlaydigan asosiy moddalardan biri glukozadir. Glukozaning turli organizmlardagi metabolizmning ba'zi bosqichlarini quyidagi umumlashgan chizma orqali ko'rsatish mumkin:



Demak, glukozaning o'zlashtirilishi qaysi yo'ldan borishidan qat'iy nazar uning birinchi va umumiy bosqichi glikoliz jarayoni-dir. Glikoliz (glukozaning pirouzum kislotaga aylanishi) jarayoni 10 bosqichda ketib, har bir bosqichda alohida xossalari fermentar ishtirok etadi va ATF molekularining sarfi bilan bir qatorda uning sintezi davom etadi.

Glikolitik almashinuv yo'li anaerob (kislorod talab qilmaydigan) jarayon bo'lib, uning natijasida hosil bo'lgan pirouzum kislotasi sut kislotasigacha qaytariladi.



Glikoliz jarayoni aytarli darajada samarali emas. Chunki uning so'nggi mahsulotlari ko'p miqdorda energiya saqlaydi.

IV b o b

KIMYOVIY REAKSIYALAR TEZLIGI VA KIMYOVIY MUVOZANAT

4.1. Kimyoviy reaksiyalar tezligi

Kimyoviy jarayonlar tezligi haqidagi ta'limot kimyoviy kinetika deb ataladi. Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi. Agar moddaning konsentratsiyasi t_1 dan t_2 ga qadar o'tgan ma'lum vaqt ichida c_1 dan c_2 qadar o'zgarsa, reaksiyaning o'rtacha tezligi:

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \text{ bo'ladi.}$$

Konsentratsiya hajm birligidagi modda miqdoridir. Masalan, 100 litr gaz tarkibida 2 mol karbonat anhidrid bo'lsa, karbonat anhidridning konsentratsiyasi $\frac{2}{100} = 0,02 \text{ mol/l}$ bo'ladi. Shunday qilib, kimyoviy reaksiya tezligini o'lchashda moddalar konsentratsiyasi mol, vaqt birligi esa sekund, minut, soat, sutkalar hisobida olinadi. Reaksiya tezligi unda ishtirok etayotgan qaysi modda miqdorini o'lchash qulay bo'lsa, o'sha modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi reaksiya davom etgan sari kamayadi; mahsulotlarniki ortadi. Ko'pincha dastlabki moddalar konsentratsiyasining kamayishidan foydalaniladi. Masalan, agar reaksiyaning tezligi minutiga $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bo'lsa, 1 litrdagi dastlabki moddaning konsentratsiyasi har minutda 0,3 molga kamayadi. Natijada har bir vaqt birligida reaksiya turlicha tezlikda boradi. Shuning uchun reaksiyaning haqiqiy tezligi (yoki ayni ondagi tezligi) va o'rtacha tezligi degan tushunchalar kiritilgan. Agar modda konsentratsiyasining cheksiz qisqa vaqt ichida o'zgarigan cheksiz kichik miqdori dc bo'lsa, reaksiyaning haqiqiy tezligi:

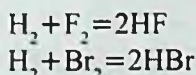
$$V = \pm \frac{dc}{dt} \text{ bilan ifodalanadi.}$$

Reaksiyaning tezligi doimo musbat qiymatga ega bo'ladi. Shunga ko'ra, agar reaksiyaning tezligi dastlabki moddalardan birining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan o'lchansa, $\pm \frac{dc}{dt}$ oldida minus (-) ishora, reaksiya mahsulotlaridan birining konsentratsiyasi o'zgarishi o'lchanganda esa plus (+) ishora qo'yiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi ko'pincha quyidagilarga bog'liq bo'ladi:

- reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga;
- reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning konsentratsiyasiga;
- temperaturaga;
- katalizator ishtirok etishiga;
- gazlarda bo'ladigan reaksiyalarda - bosimga;
- qattiq moddalarning reaksiyalarida - maydalanganlik darajasiga;
- radioaktiv nur ta'siriga.

Reaksiya tezligini kimyoviy reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatiga bog'liqligi. Ta'sirlashayotgan moddalar qancha bir-biriga moyil bo'lsa, yangi kimyoviy moddalar hosil bo'lishi bilan tugaydigan to'qnashishlar foizi qancha ko'p bo'lsa, reaksiya tezligi ham shuncha katta bo'ladi. Masalan:



Birinchi reaksiya 20° C da portlash bilan borsa, ikkinchisi qizdirilganda ham sekin boradi. Bunga sabab vodorodning floga nisbatan kimyoviy moyilligi bromga qaraganda kattaligida (flogning elektrmanfiyligi bromnikiga nisbatan yuqori).

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining reaksiya tezligiga ta'siri. *Massalar ta'siri qonuni.* Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq. Konsentratsiya qancha katta bo'lsa, hajm birligida shuncha ko'p molekula bo'ladi. Shuning uchun ular tez-tez to'qnashadi va reaksiya mahsulotiga aylanadi, natijada reaksiya shuncha tez boradi. Vaqt o'tishi bilan kimyoviy reaksiyaning tezligi kamayadi. Bunga sabab reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi

vaqt o'tishi bilan kamayib boradi va molekullarning bir-biri bilan to'qnashish ehtimolligi kamayadi.

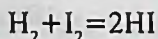
Reaksiya tezligining reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga bog'liqligini o'rganish massalar ta'siri qonunining kashf etilishiga sabab bo'ldi. Bu qonunga ko'ra *kimyoviy reaksiyaning tezligi o'zgarmas temperaturada reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari-ning ko'paytmasiga to'g'ri proporsional*. Masalan, $A + B = AB$ reaksiya uchun massalar ta'siri qonuni

$$V = k \cdot [A] \cdot [B]$$

tenglama bilan ifodalanadi. Bunda V reaksiya tezligi; katta qavs- lar A va B moddalarning konsentratsiyasini bildiradi; k proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, *reaksiya tezligining konstantasi* deyiladi.

Bu konstanta reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatining kimyoviy reaksiyaga ta'sirini belgilaydi; uning qiymati temperaturaga bog'liq, lekin reaksiyada qatnashuvchi moddalar konsentratsiyasiga bog'liq emas.

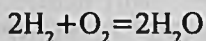
Agar A va B moddalarning konsentratsiyasi birga teng, ya'ni $[A] = [B] = 1$ bo'lsa, u holda $V = k$ bo'ladi. Demak, kimyoviy reaksiya tezligining konstantasi reaksiyaga kirishuvchi har qaysi moddaning konsentratsiyasi 1 mol bo'lganda, reaksiya tezligiga son jihatdan teng. Massalar ta'siri qonuniga binoan, masalan, vodorod yodid hosil bo'lish reaksiyasining



tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = k[H_2][I_2],$$

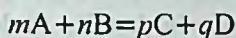
suv hosil bo'lish jarayonida



vodorodning ikki molekulasi bir vaqtning o'zida bir molekula kislod bilan to'qnashishi sababli bu reaksiyaning tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = k[H_2] \cdot [H_2] \cdot [O_2] = k[H_2]^2 \cdot [O_2].$$

Umumiy holda



reaksiya uchun massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$V = k[A]^m \cdot [B]^n$$

Reaksiya tezligi tenglamasida reaksiyaga kirishuvchi har qaysi modda konsentratsiyasi daraja ko'rsatkich bilan yoziladi; bu ko'rsatkich kimyoviy tenglamadagi moddaning formulasi oldidagi koeffitsiyentga son jihatdan teng bo'ladi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'zgarganda, reaksiya tezligining qanchalik o'zgarishini massalar ta'siri qonunidan foydalanib hisoblab topish mumkin.

Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri. Temperaturaning ko'tarilishi, odatda, reaksiya tezligining keskin ortishiga sabab bo'ladi. Reaksiya tezligining temperaturaga miqdoriy bog'liqligini Vant-Goff quyidagicha ta'riflagan edi: temperatura har 10°C ga ko'tarilganda, reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi. Bu qoidaning matematik ifodasi

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

Bunda t_1 – boshlang'ich temperatura, t_2 – oxirgi temperatura, v_{t_2} – temperatura t_2 gacha ko'tarilgandan keyingi reaksiya tezligi, v_{t_1} – reaksiyaning t_1 temperaturadagi boshlang'ich tezligi, γ – reaksiyaning temperatura koeffitsiyenti, ya'ni reaksiyaning temperaturasi 10°C ga ko'tarilganda, reaksiya tezligining necha barobar ortishini ko'rsatuvchi son.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar 0° dan 100°C gacha qizdirilganda, molekularning tezligi 1,2 marta, temperatura koeffitsiyenti uchga teng bo'lganda esa reaksiya tezligi 59 ming marta ortadi.

$$v_{373} = v_{273} \cdot 3^{\frac{373 - 273}{10}}$$

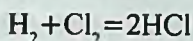
Ma'lumki, reaksiya tezligi temperatura ko'tarilishi bilan keskin ortib ketishiga molekular harakatining tezligi ortishi emas, balki aktiv molekular sonining ko'payishi sabab bo'ladi.

Aktivlanish energiyasi. Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarrachalar o'zaro to'qnashishi kerak. Molekular-kinetik nazariyaga muvofiq, molekular orasida bo'ladigan to'qnashishlar soni absolut temperaturaning kvadrat ildiziga to'g'ri proporsionaldir; shuning uchun 10°C da boradigan reaksiya 20°C da o'tkazilsa, tezlik taxminan 2% ga ortishi kerak edi. Ammo reaksiya tezligi temperaturaning ko'tarilishi bilan juda tez ortadi; temperatura 10°C ko'tarilganda tezlik 100-200% ortadi. Bundan tashqari, ba'zi moddalar odatdagi temperaturada uzoq vaqt aralash holda bo'lsa ham, ular orasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lmaydi. Lekin aralashma qizdirilsa, reaksiya ancha tez boradi. Demak, turli reaksiyalarning tezligi turlicha bo'ladi.

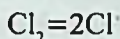
Agar molekular orasida bo'ladigan har qaysi to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya borsa, reaksiyalar juda tez sodir bo'lishi kerak edi. Bularning hammasini e'tiborga olib, massalar ta'siri qonuniga qo'shimcha sifatida, aktivlanish nazariyasi deb ataladigan nazariya kiritildi. Bu nazariyaga binoan, molekular orasida bo'ladigan barcha to'qnashuvlar natijasida kimyoviy reaksiya vujudga kelavermaydi, faqat ortiqcha energiyaga ega bo'lgan aktiv molekular orasidagi to'qnashuvlar reaksiyani vujudga keltiradi. Demak, har qaysi to'qnashuv natijasida reaksiya boravermaydi, faqat aktiv molekular orasidagi to'qnashuvlar natijasida reaksiya sodir bo'ladi. Chunki ikki zarracha o'zaro to'qnashganda kimyoviy reaksiya ro'y berishi uchun bu zarrachalar orasidagi masofa elektron bulutlar bir-birini qoplaydigan darajada kichik bo'lishi kerak. Shu vaqtdagina elektronlarning bir moddadan ikkinchi moddaga o'tishi yoki qayta gruppalanishi va natijada yangi moddalar hosil bo'lishi mumkin. Lekin zarrachalar bir-biriga bu qadar yaqin masofaga kelishiga ikkala zarrachadagi elektron pog'onalarining o'zaro itarilish kuchlari xalaqit beradi. Bu itarilish kuchlarini katta energiyaga ega bo'lgan aktiv zarrachalargina yenga oladi. Passiv zarrachalarni aktiv holatga o'tkazish uchun energiya talab qilinadi. Passiv zarrachalarni aktiv holatga o'tkazish uchun ularga berilishi zarur bo'lgan qo'shimcha energiya ayni reaksiyaning *aktivlanish energiyasi* deb ataladi. Aktivlanish energiyasi $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ yoki eV hisobida ifodalanadi. Uning son qiymati aktiv molekular bilan dastlabki moddalar o'rtacha energiya qiymatlari orasidagi ayirmaga teng.

Temperaturaning yuqorida ko'rib o'tilgan ta'siri oddiy reaksiyalar tezligiga taalluqlidir. Ammo zanjir reaksiya deb ataladigan reaksiyalar

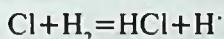
ham mavjud bo'lib, bunda bitta zarrachaning aktivlashishi bir qancha boshqa zarrachalarning reaksiyaga kirishishiga sabab bo'ladi. Masalan, vodorod xloridning hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik:



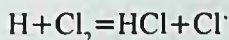
Bu reaksiya temperaturaning ko'tarilishi yoki kuchli yoritish ta'sirida deyarli bir onda sodir bo'ladi. Tekshirishlar xlor bilan vodorod orasida sodir bo'ladigan reaksiya juda ko'p alohida zvenolardan iboratligini ko'rsatdi. Isitish yoki yorug'lik ta'sir ettirish natijasida xlorning erkin atomlari hosil bo'ladi:



Xlorning hosil bo'lgan har qaysi atomi reaksiyaga kirisha oladi va vodorod molekulasini bilan to'qnashganda HCl molekulasini hosil qiladi:

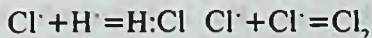


Vodorod atomining energiyasi ham ancha katta bo'lib, u xlor molekulasini bilan to'qnashganda HCl molekulasini hosil qiladi:



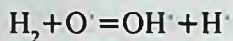
Xlor atomi o'z navbatida, vodorod molekulasini bilan reaksiyaga kirishadi va hokazo. Xlorning aktivlangan har bir molekulasini 100 000 gacha vodorod xlorid molekulasini hosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

Shunday qilib, vodorod va xlorning o'zaro ta'sir reaksiyasi muayyan izchillikda sodir bo'ladigan elementar protsesslar zanjiridan iborat ekan. Agar xlor atomi vodorod molekulasini bilan emas, balki vodorod yoki xlor atomi bilan to'qnashsagina bu zanjir uzilishi mumkin.

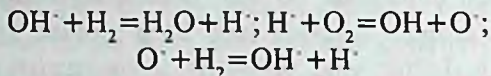


Lekin, bunday to'qnashish juda kamdan kam bo'ladi, chunki gazlar aralashmasida erkin atomlar soni molekularlar sonidan nihoyatda kam. Ba'zan zanjir reaksiyasida bitta aktiv zarracha ikki yoki undan ortiq aktiv zarrachalar hosil qiladi, ularning har qaysisidan alohida zanjirlar

boshlanadi. Bunday reaksiyalar tarmoqlangan zanjirli reaksiyalar deyiladi. Bunga vodorodning ma'lum sharoitda kislorod bilan oksidlanishi misol bo'la oladi:



reaksiya zanjirini boshlab beradi. Keyin zanjir tarmoqlanadi:



va hokazo.

Akademik N.N. Semenov zanjir reaksiyalar sohasida juda muhim tekshirishlar olib bordi. Tarmoqlanadigan zanjir reaksiyalar haqida u ishlab chiqqan nazariya, ayniqsa, yonish va portlash jarayonlarini tushuntirishda katta ahamiyatga ega.

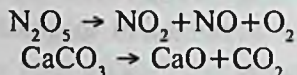
4.2. Reaksiyaning molekularligi va tartibi

Kimyoviy o'zgarishlar ro'y berishida reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar molekularlarining o'zaro to'qnashuv jarayonida, ya'ni «elementar akt»da qatnashayotgan molekularlar soniga qarab reaksiya monomolekular (bir), bimolekular (ikki), trimolekular (uch) va ko'pmolekular turlariga bo'linadi.

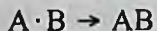
Monomolekular reaksiya. Bunday reaksiyalarda kimyoviy o'zgarishda bitta moddaning bitta molekulasini ishtirok etadi:

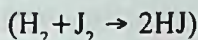


Monomolekular reaksiyalarga ko'pchilik parchalanish reaksiyalari misol bo'ladi:



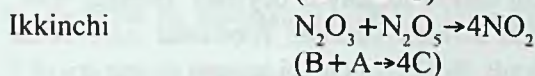
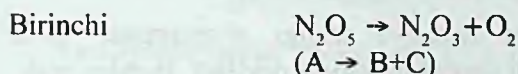
Bimolekular reaksiyalar. Bu reaksiyalarda bir vaqtning o'zida 2 ta molekula o'zaro ta'sirlashadi, boshqacha aytganda, reaksiya so'z bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi modda 2 ta molekulasining o'zaro to'qnashuvi ro'y beradi:





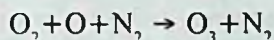
Yuqoridagilarga ko'ra, reaksiyaning molekularligini aniqlash uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalar oldidagi koeffitsiyentlarini bilish kifoyadek ko'rinadi. Haqiqatda esa har bir kimyoviy o'zgarish bir necha o'zaro «ketma-ket» yoki «parallel» boruvchi reaksiyalarni o'z ichiga oladi. Shu sababli har doim ham reaksiyaning molekularligini aniqlashda bunday yo'l tutib bo'lmaydi.

Masalan: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ reaksiya bimolekular bo'lsa-da, bunda ikki reaksiya:



o'zaro ketma-ket boradi. Bu reaksiyalarning qaysi biri sekinlik bilan borsa, reaksiyaning molekularligini shu reaksiya belgilaydi.

Uchmolekular reaksiyalar. Kimyoviy reaksiyalarning borishida bir vaqtda 3 ta molekularning o'zaro to'qnashishi sodir bo'lsa, bunday reaksiyalar uchmolekular reaksiyalar deyiladi. Tabiatda azot molekulasida ozon gazining hosil bo'lishi bunga misol bo'ladi:

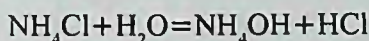


Bu reaksiyada azot molekulasida kislorod molekulasida va atomi ta'sirida ajralib chiqadigan ortiqcha energiyani «yutib» oluvchi modda vazifasini o'taydi. Aks holda, bu energiya qaytadan $O_3 \rightarrow O_2 + O$ ning hosil bo'lishiga olib keladi.

Reaksiya tartibi. Reaksiya tezligi moddalar konsentratsiyasining qanday darajasiga bog'liqligini ko'rsatadi. Agar $mA + nB \rightarrow qC$ reaksiya tezlik ifodasini

$$V = kC_A^m \cdot C_B^n$$

ko'rinishda yozsak va m n larning yig'indisi ($m + n$) shu reaksiyaning tartibi deyiladi. Reaksiya o'z tartibiga ko'ra nolinch, birinchi, ikkinchi, uchinchi va ko'p tartibli bo'lishi mumkin. Agar:



gidroliz reaksiyasini ko'rib chiqadigan bo'lsak, bu reaksiya suyultirilgan eritmada boradi, deb faraz qilamiz. U holda:

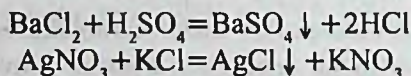
$$V = k \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}} C_{\text{H}_2\text{O}}$$

yozilgan va darajalar yig'indisi $1 + 1 = 2$ bo'ladi, demak, buni ikkinchi tartibli reaksiya deb hisoblash mumkin. Aslida, eritmada H_2O molekulari soni juda ko'p va gidroliz davomida $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ bo'lgani uchun bu reaksiyaning tezligi faqat tuzning konsentratsiyasiga ($C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$) bog'liq bo'ladi. Shuning uchun bu bimolekular va birinchi tartibli reaksiyadir.

Agar reaksiya davomida reaksiya tezligi o'zgarmasa, ya'ni $V = \text{const}$ bo'lsa, bu «nolinchi tartibli reaksiya» deyiladi. Bunday reaksiyalar qatoriga, qattiq modda sathiga yutilgan moddalar ishtirokida ro'y beradigan reaksiyalar kiradi. Reaksiya tartibi asosan eksperimental usullar bilan aniqlanadi.

4.3. Qaytar va qaytmas reaksiyalar

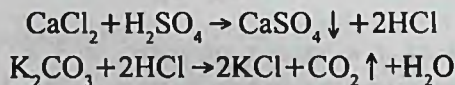
Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning to'liq reaksiya mahsulotlariga aylanishi yoki aylanmasligiga ko'ra reaksiyalar *qaytar* va *qaytmas reaksiyalarga* bo'linadi. Faqat bir yo'nalishda boradigan va reaksiyaga kirishayotgan boshlang'ich moddalar oxirgi mahsulotlarga to'liq aylanadigan reaksiyalar *qaytmas reaksiyalar* deyiladi. Masalan:



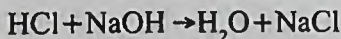
Qaytmas reaksiyalar tenglamalarining chap va o'ng qismlari orasiga tenglik ishorasi yoki strelka qo'yiladi.

Quyidagi hollarda kimyoviy reaksiyalar qaytmas bo'ladi:

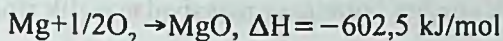
1. Reaksiya mahsulotlari reaksiya doirasidan cho'kma yoki gaz holda chiqib ketsa, masalan,



2. Kam ionlanadigan birikma, masalan, suv hosil bo'lsa:



3. Reaksiya davomida katta miqdorda energiya ajralsa, masalan, magniyning yonishi:



Bir vaqtning o'zida bir-biriga teskari ikki yo'nalishda boradigan reaksiyalar *qaytar reaksiyalar* deyiladi.

Bu kabi reaksiyalarning tenglamalarida qarama-qarshi tomonlarga yo'nalgan ikkita strelka qo'yiladi. Bunday reaksiyaga vodorod bilan azotdan ammiak olish misol bo'la oladi:



Amaliyotda qaytar reaksiyalar turli usullar (temperatura, bosimni o'zgartirish va boshqalar) bilan qaytmas holatga keltiriladi.

4.4. Kimyoviy muvozanat

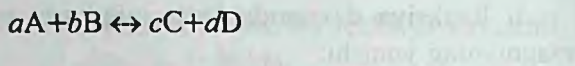
Kimyoviy jarayonda hosil bo'ladigan mahsulotlar konsentratsiyasi ma'lum miqdorga yetganda reaksiya tezligi kamaya borishi ma'lum miqdordagi mahsulotning boshlang'ich moddalarga aylanishiga bog'liq.

Bunda o'ng tomonga boradigan reaksiya tezligi bilan chap tomonga boradigan reaksiya tezligi orasida ma'lum munosabat kuzatiladi. Bu munosabat o'zgarmas bo'lganda sistema dinamik muvozanat holatiga o'tadi. Bunday muvozanatda qarama-qarshi tomon yo'nalgan reaksiyalar tezliklari bir-biriga teng bo'lib, vaqt birligida qancha mahsulot hosil bo'lsa, shuncha miqdorda u parchalanib, boshlang'ich moddalarga aylanadi.

Bunday sistemalar uchun muhim xususiyatlar mavjud:

- muvozanat holatdagi sistema tarkibi vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi;
- agar shunday sistemada tashqi ta'sir natijasida muvozanat buzilsa, u tashqi kuch yo'qolishidayoq o'z holatiga qaytib keladi;
- dinamik muvozanatni ba'zi omillar ta'sirida xohlagan tomonga siljitish mumkin.

Mahsulot miqdori ortib borishi natijasida teskari reaksiya tezligi ham ortadi. Bu jarayon qarama-qarshi tomonga borayotgan reaksiyalar tezligi bir xil kattalikka ega bo'lguncha davom etadi. Shunday qaytar reaksiyalar holatini muvozanat konstantasi yordamida tushuntirish mumkin. Masalan:



uchun o'ngga va chapga boradigan reaksiyalar tezlik ifodalari

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \text{ va } V_2 = k_2[C]^c \cdot [D]^d \text{ bo'ladi.}$$

Bunda k_1 va k_2 ikkala to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari. Ikkala reaksiya tezligi tenglashganda ($V_1 = V_2$) muvozanat qaror topadi. To'g'ri va teskari reaksiya $V_1 = V_2$ o'ringa uning qiymatlarini qo'yamiz.

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \text{ va } V_2 = k_2[C]^c \cdot [D]^d \text{ bo'ladi.}$$

va bu tenglamani quyidagi ko'rinishda yozamiz:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Teskari reaksiya tezlik konstantasining to'g'ri reaksiya tezlik konstantasiga nisbati muvozanat konstantasi deb aytiladi va K_m bilan belgilanadi:

$$K_m = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (K_m - \text{muvozanat konstantasi.})$$

ar bir qaytar reaksiya uchun bu qiymat ma'lum sharoitda doimiy kattalikka ega. U reaksiyada qatnashuvchi moddalar konsentratsiyasiga bog'liq emas, lekin temperatura o'zgarishiga sezgir. Endotermik jarayonlarda temperatura ko'tarilsa, muvozanat konstantasi kattalashadi va aksincha, ekzotermik jarayonlarda esa uning kichiklashishiga olib keladi. Muvozanat konstantasini hisoblash uchun reaksiyada qatnashuvchi moddalarning muvozanat konsentratsiyalarini aniqlash kerak bo'ladi. Bu qiymatlardan boshlang'ich moddalar konsentratsiyalarini hisoblash mumkin. K_m qiymati qanchalik katta bo'lsa, mahsulot unumi shunchalik yuqori bo'ladi. Muvozanat holatini katalizatorlar o'zgartirmaydi, lekin muvozanat holat qaror topishini tezlatadi. Geterogen sistemalarda qattiq yoki suyuq moddalar konsentratsiyasi gazlarnikiga o'xshab o'zgarmaydi. Ularning

konsentratsiyalari reaksiya tezliklari ifodasiga kirmaydi. Shunday holat muvozanat konstanta ifodasida ham o'rin topadi.

Masalan, $C_{(k)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ tenglamasi uchun $K_m = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$ ifodani gaz moddalar uchun konsentratsiyasini bosim bilan almashtirsak,

$K_m = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}}$ bo'ladi.

Le-Shatelye prinsipi. Kimyoviy muvozanat holatiga reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi, temperatura, gazsimon moddalar uchun esa bosim ham ta'sir etadi. Bu parametrlardan bittasi o'zgaranda muvozanat buziladi va reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi yangi muvozanat qaror topguniga qadar o'zgaraveradi. Bu muvozanat konsentratsiyalarning boshqa qiymatlarida qaror topadi. Reaksiya sistemasining bir muvozanat holatidan boshqasiga o'tishi kimyoviy muvozanatning siljishi (yoki surilishi) deyiladi.

Ko'p sonli tadqiqotlar kimyoviy muvozanatning siljishi *Le Shatelye prinsipi* deb ataladigan quyidagi qoidaga muvofiq ro'y berishini tasdiqlagan:

kimyoviy muvozanat holatida turgan sistemada tashqi sharoitlardan biri (temperatura, bosim yoki konsentratsiya) o'zgartirilsa, muvozanat tashqi ta'sirni kamaytiruvchi reaksiya tomoniga siljiydi.

Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, barcha katalizatorlar to'g'ri reaksiyaning ham, teskari reaksiyaning ham tezligini bir xilda oshiradi va shu sababli muvozanatning siljishiga ta'sir etmaydi, aksincha, muvozanatning tezroq qaror topishiga yordam beradi. Muvozanatni istalgan yo'nalishda siljitish Le-Shatelye prinsipiga asoslangan bo'lib, kimyoda muhim o'rin tutadi. Ammiak sintez qilish va sanoatdagi boshqa ko'pchilik jarayonlar muvozanatni olinadigan mahsulot unumdorligi katta bo'ladigan tomonga siljitish usullarini tatbiq etish tufayli amalga oshirilgan.

4.5. Kataliz

Kimyoviy jarayonlar tezligiga boshlang'ich va oxirgi mahsulot tarkibiga kirmaydigan moddalar ta'sir etishi mumkin.

Reaksiyaga kirishmayotgan molekular bilan bevosita ta'sirlashib jarayon tezligini oshiruvchi (*ijobiy katalizatorlar*) yoki sekinlashtiruv-

chi (*salbiy katalizatorlar*) va jarayon oxirida miqdor, tarkib va xossalari jihatidan o'zgarish holda qoladigan moddaga *katalizatorlar*; ular ishtirokida boradigan jarayonlarga esa *katalitik jarayonlar* deb ataladi.

Agar katalizator vazifasini jarayon mahsulotlaridan biri bajarsa bunday reaksiyalar avtokatalitik, jarayon esa – avtokataliz deb ataladi. Masalan quyidagi jarayon natijasida hosil bo'ladigan Mn^{2+} reaksiya tezligini oshiradi va avtokatalizator vazifasini bajaradi:



Katalitik jarayonlar quyidagi asosiy qonuniyatlar asosida boradi.

1. Katalizatorlar kimyoviy (kovalent, vodород) bog' yoki elektrostatik ta'sirlashuv orqali jarayonda bevosita ishtirok etadi. Agar jarayon ko'p bosqichli bo'lsa, katalizator har bir bosqichda bitta modda bilan, agar jarayon bir bosqichli bo'lsa, hamma moddalar bilan birikib aktivlashgan kompleks hosil qiladi. Katalizator jarayon tugashi bilan qayta tiklanadi (regeneratsiyalanadi) va boshqa molekulalarga yuqoridagi singari ta'sir ko'rsata boshlaydi.

2. Katalizatorning jarayonda bevosita ishtirok etishi uning stexiometrik koeffitsiyentlari bilan belgilanmaydi. Ammo shu bilan birga katalizator miqdori qancha ko'p bo'lsa, jarayon shuncha tez boradi.

3. Katalizator va modda orasida kimyoviy bog' hosil bo'lishi uchun ularning molekular orbitalari energiyasi va simmetriyalari o'zaro mos kelishi kerak. Shuning hisobiga katalizator va moddalar orasida tanlangan ta'sirlashuv sodir bo'ladi. Buning natijasida katalizatorlar ma'lum jarayon tezligiga ta'sir etib, boshqalarnikini esa o'zgartirmaydi.

4. Katalizator fazoviy tuzilish faktoriga va E_a ning o'zgarishiga ta'sir etishi mumkin. Ijobiy katalizda E_a miqdori kamayadi va ta'sirlashgan noddalarning sterik faktorlari o'zaro mutanosiblashadi. Salbiy katalizda bunga teskari bo'lgan holat kuzatiladi.

5. Katalizatorlar termodinamik muvozanat holatiga ta'sir etmaydi, balki to'g'ri va teskari jarayon tezlik doimiyliklari qiymatiga birdek ta'sir etib, muvozanat holatini kelib chiqishini jadallastiradi xolos.

Gomogen kataliz. Katalitik reaksiyalarning quyidagi turlari bor: *gomogen, geterogen, mikroheterogen va kislota-asosli*.

Gomogen katalizda reaksiyaga kirishayotgan moddalar va katalizator gaz yoki suyuq gomogen (bir xil) sistemani hosil qilib, reaksiya bir

fazada bo'ladi. Bu holda katalizator reaksiyaga kirishayotgan butun sistema bo'ylab baravar taqsimlangan bo'lib, katalizator ta'sir qilayotgan moddalar, katalizator va ular joylashgan muhit orasida ajralish sathi bo'lmaydi. Reagentlar bilan katalizator odatda ion yoki molekula holatida bo'ladi.

SO₂ ni gazsimon azot oksidlari yordami bilan SO₃ ga oksidlanish yoki murakkab efirlarni sovunlanish jarayonlari, shuningdek oz miqdor kuchli kislota yoki ishqorlar va boshqalar ishtirokidagi disaxaridlar gidrolizi gomogen katalizga misol bo'la oladi.

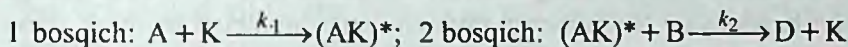
Gomogen kataliz nazariyasining asosiy mazmunini katalizator (K) bilan boshlang'ich moddalarning o'zaro ta'sirlashib oraliq faol kompleks hosil qilishi tashkil etadi. Agar jarayon bir bosqichli bo'lsa, faol kompleks hosil bo'lishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Bunday holatlar uchun jarayon tezligi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$v = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_K$$

Ammo katalitik jarayon 2 bosqichda kechishi ham mumkin:



Bunday jarayonlar uchun quyidagi 2 holat kuzatilishi mumkin:

1. $k_{-1} \approx k_1 > k_2$, Bunday notenglikka to'g'ri keladigan oraliq mahsulot *Arrenius kompleksi* deb ataladi. Agar (AK)* konsentratsiyasi kichik bo'lsa, jarayon sekin boradi (salbiy kataliz).

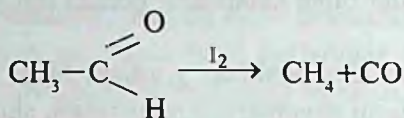
2. $k_{-1} \approx k_1 < k_2$, Bu holatda to'g'ri keladigan oraliq mahsulot *Vant – Goff kompleksi* deb ataladi, (AK)* konsentratsiyasi nisbatan katta va statsionar bo'ladi, jarayon tez amalga oshadi (ijobiy kataliz).

Ikkinchi holat uchun jarayon tezligi quyidagiga teng bo'ladi:

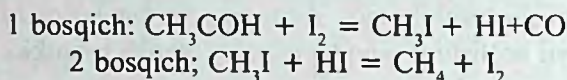
$$v = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_{-1} + k_1 C'_A C'}$$

bu yerda c'_A – A moddaning muvozanat holatidagi ($k_1 \approx k_{-1}$) konsentratsiyasi.

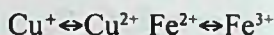
Gomogen katalizga misol tariqasida I_2 katalizatorligida boradigan asetaldegidning termik parchalanishini misol qilib keltirish mumkin:



Bu jarayon katalizatsiz borganda $E_a = 191,0 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'ladi. Reaksiya katalizator yordamida olib borilsa, $E = 131,0 \text{ kJ/mol}$ ni tashkil qilib, tezlik doimiysi 10000 marotaba ortadi:



Gomogen katalizda metall ionlari katalizatorlar sifatida ham xizmat qilishi mumkin. Metall ionlarining katalitik ta'sir mexanizmi ularning valentligining vaqti-vaqti bilan o'zgarib turishidan iborat.



Masalan, oksidlanish-qaytarilish jarayonlaridagi katalizda; metall ionlari zanjirli reaksiyaning boshida radikallar hosil bo'lishini yuzaga keltirib, reaksiyani tezlashtirishi mumkin; ana shu metall ionining aktivligiga qaraganda bir qadar katta aktivlikka ega bo'lgan kompleks birikmalar hosil qilishi mumkin va hokazo.

Geterogen kataliz ikki fazaning chegara sathida, ya'ni reaksiya katalizator yuzasida boradi. Bu reaksiyalardagi katalizator sistemaning mustaqil vazifasidan iborat. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan katalizator o'rtasida chegara sathlari mavjud, masalan, suyuqlikdagi qattiq modda, gazdagi suyuq modda va hokazo. Kolloid, emulsiyalarda, suspenziyalarda bo'lib o'tadigan kataliz geterogen kataliz hisoblanadi.

Geterogen katalizda to'g'ridan to'g'ri katalizator sathida o'tgani uchun tabiiyki, sathning hamma xossalari, ya'ni uning katta-kichikligi, sath qavatining kimyoviy tarkibi, tuzilishi va hokazolar katalizatorning aktivligida muhim rol o'ynaydi. Masalan, spirtni degidrogenlash kabi bir qadar sodda bo'lgan geterogen katalitik jarayonlar ham bir necha bosqichda o'tadi:

1) reagentlarning aktiv katalizator sathiga yaqinlashuvi;

- 2) reagent molekularining aktiv markazlarda adsorbsiyalanishi va orientatsiyasi;
- 3) molekulardagi bog'larning deformatsiyasi;
- 4) aktivlangan molekularning kimyoviy o'zgarishi;
- 5) desorbsiya va reaksiya mahsulotlarining katalizator sathidan chiqib ketishi.

Katalizatorlar reagentlar bilan ko'p martalab birikish xossasiga ega, shuning uchun oz miqdor bo'lgan katalizator ko'p miqdor reagentlarni o'zgartira oladi. Buni katalizdagi reaksiyalarning zanjirli mexanizmi tasdiqlab beradi. Katalitik jarayonlardan sanoatda keng foydalaniladi. Katalizatorlarning organik birikmalar ishlab chiqarishda qo'llanilishi xilma-xildir (spirtlar, aldegidlar va boshqalarni olishda, shuningdek motor yoqilg'ilarni olishda, neftni krekninglash jarayonlarida, margarin va boshqa oziq-ovqat sanoati mahsulotlarini ishlab chiqarishda, gidrogenlash jarayonlarida va hokazo).

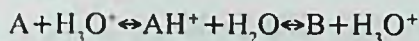
Turli biologik organizmlarda yuz beradigan hayot faoliyat jarayonlarini o'rganishda, turli-tuman biokimyoviy reaksiyalarni ta'minlab beradigan katalizatorlar – fermentlarga ham ta'sir ko'rsatadi. Mikrojen kataliz fermentativ jarayonlar bilan bog'langan.

Fermentlar oqsil tabiatiga ega bo'lib, tirik organizmlarning barcha hujayra va to'qimalari tarkibiga kiradi. Ular tirik organizmlarning faoliyati uchun turli xil va shu bilan birga eng zarur modda o'zgarishlarini amalga oshirish xususiyatiga sabab bo'ladi.

Kislota-asosli kataliz. Ko'pgina reaksiyalarda katalizator vazifasini kislota yoki asos bajaradi. Kislota-asosli katalizning o'zaro uch turi farqlanadi:

1. O'ziga xos kislota va asosli kataliz. Bunda H_3O^+ kislotali, OH^- esa asosli katalizator vazifasini bajaradi.

H_3O^+ ning katalitik mexanizmi undagi protonni dastlabki (A) moddaga o'tishi va shuning hisobiga undagi kimyoviy bog'larning zaiflashuvi, E_s qiymatining pasayishi orqali tushuntiriladi:



O'ziga xos kislota va asosli katalitik jarayonning umumiy tezlik doimiy-si H_3O^+ va OH^- ionlarining katalitik ta'siri hisobiga kelib chiqadigan tezlik doimiyliklari yig'indisiga teng bo'ladi:

$$k = k_0 + k_1 c(H_3O^+) + k_2 c(OH^-)$$

bu yerda k_0 – noqat'iylik jarayonining tezlik doimiysi; k_1 va k_2 – jara-
yonning $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1$ bo'lgandagi tezlik doimiyligi.

Agar k_0 qiymati juda kichik bo'lsa, $k_0 = 0$ deb qabul qilinadi va
yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

Kislotali katalizatorlar uchun

$$\lg k = \lg k_1 - pH$$

Ishqoriy katalizatorlar uchun

$$\lg k = \lg k_2 k_{\text{H}_2\text{O}} + pH$$

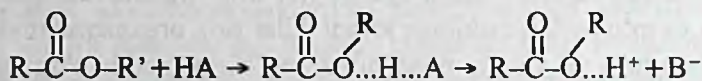
bu yerda $k_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ suvning ionli ko'paytmasi.

Bu tenglamalar o'ziga xos kislota-asosli katalizda $\lg k$ va pH qiymati
o'zaro to'g'ri proporsional bog'liqlikka ega ekanligini ko'rsatadi.

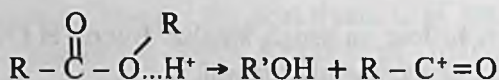
2. Umumiy kislotali va asosli kataliz. Bunda katalizator *protondonor* (kislota tabiatli katalizator) yoki *protonakseptor* (asos tabiatli katalizator) vazifasini bajaradi.

Umumiy kislotali katalizga murakkab efilarning gidrolizi misol
bo'la oladi. Bu jarayon Dey-Igold mexanizmi bo'yicha quyidagi bos-
qichlardan iborat bo'ladi.

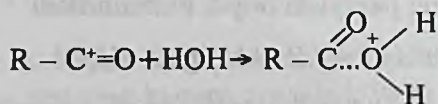
1. Efirga kislotali katalizator (HA) ta'sir etib o'zidagi protonni unga
beradi va asos tabiatli katalizatorga (B⁻) aylanadi:



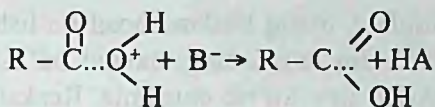
2. Hosil bo'lgan protonlashgan mahsulot ion turg'un bo'lganligi sa-
babli spirt va karbokationlarga aylanadi.



3. Hosil bo'lgan karbokation suv bilan ta'sirlashadi:



4. Oxirgi bosqich mahsuloti katalizator qoldig'i bilan ta'sirlashib
karbon kislota va katalizator qayta ajralib chiqishiga sabab bo'ladi:



Odam organizmida ham umumiy kislotali kataliz jarayonlari sodir bo'ladi. Masalan, ozuqa tarkibidagi oqsillar oshqozon shirasidagi HCl ta'siri ostida to'liq bo'lmagan denaturatsiyaga uchrab gidrolizlanishi mumkin. Demak, HCl oqsillar o'zlashtirilishining dastlabki bosqichida kislotali katalizator vazifasini bajaradi.

3. Elektrofil va nukleofil kataliz. Bunday kataliz turi Lyuis kislota va asoslari hisobiga boradi. Organizmda sodir bo'ladigan jarayonlarning ko'pchiligida metall-ionlari Lyuis kislotasi vazifasini bajaradi.

Elektrofillar – to'liq egallanmagan valent elektron darajalariga ega bo'lgan zarrachalardir.

Nukleofillar – tashqi elektron qavatida elektron juftini saqlagan zarrachalardir.

4.6. Kataliz nazariyalari

Kataliz mexanizmini tushuntirish uchun ko'p nazariyalar tavsiya etilgan. Hozirgi vaqtda bu nazariyalar bir-birini to'ldiradi deb hisoblash mumkin.

Oraliq birikmalar nazariyasi. Oraliq birikmalar nazariyasining mazmuni shundaki, katalizator ishtirok etayotgan reaksiyada reagentlar bilan beqaror oraliq birikma hosil qilishda aktiv qatnashadi. Bunday birikmalar paydo bo'lishi natijasida kimyoviy jarayonning aktivatsiya energiyasi pasayadi.

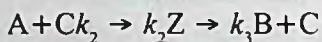
Katalizator ishtirokida bo'lib o'tadigan umumiy jarayon $A+B = AB$ ni quyidagi tenglamalar bilan ifodalash mumkin:



Tenglamalardan ko'rinib turganidek, katalizator beqaror birikma AK ni hosil qiladi.

Gomogen katalitik jarayonning tezligi oraliq birikmaning hosil bo'lishi va parchalanishi tezligiga bog'liq bo'ladi.

C katalizator ta'sirida Z oraliq birikma hosil bo'lishi bilan boradigan $A \rightarrow B$ reaksiyada oraliq moddaning mavjud bo'lish davomiyligining ikkita oxirgi imkoniyatini ko'rib chiqamiz. Reaksiyani sxema bilan tasvirlash mumkin:

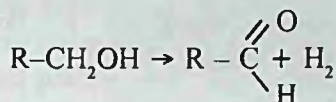


bunda jarayonning tezligi va yo'nalishi reaksiyalar tezligining konstantalari k_1, k_2 va k_3 ga bog'liq bo'ladi. $k_2 > k_3$ deb faraz qilaylik, demak Z ning A va C moddalarga ajralish tezligi oraliq birikma reaksiyaning so'nggi mahsuloti B ga aylanish tezligiga qaraganda ancha ko'p bo'lib, katalitik reaksiyaning tezligi juda kam bo'ladi. Z mavjud bo'lish davomiyligining ikkinchi chegarasi $k_3 > k_2$ bo'lib, oraliq birikmaning oxirgi mahsulotga aylanish tezligi bilan ta'riflanadi va katalitik reaksiya juda katta tezlik bilan o'tadi. Ko'pchilik katalitik jarayonlar o'rtacha tezlik bilan borishi amalda aniqlangan.

Katalizning adsorbsion nazariyasi. Katalizning adsorbsion nazariyasiga asosan, reaksiyaga kirishadigan moddalarning molekulari katalizator zarrachalarida adsorbsiyalanganida kimyoviy jarayonning tezligi oshadi, chunki bunda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasi oshib, ularning samarali to'qnashish imkoni ko'payadi, shuningdek adsorbsiyalangan molekularning deformatsiyalanishi natijasida ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati ortadi.

Bugungi kunga kelib adsorbsion nazariyada katalizator sathining bir il bo'lmasligiga katta ahamiyat beriladi. Har qanday qattiq sath bir ilda tekis bo'lmasligi aniqlangan, masalan, hatto yaxshi silliqlangan altiroq mis yoki kumush sathida ham 10^{-6} - 10^{-7} sm chamasi do'ng joylari va qirralari bo'ladi.

Ko'pchilik tadqiqotchilar adsorbsion kataliz mexanizmini tushuntirishda deformatsion jarayonlarga muhim ahamiyat bermoqdalar. Aktiv sathlar ta'sirida adsorbsiyalanadigan modda molekulari o'zgarishi (deformatsiya) to'g'risidagi fikrni E. Mitcherlix, keyin A.I. Xodpev aytgan. D.I. Mendelejev esa bu fikrni batafsil ishlab chiqqan edi. Bu nazariyaning mohiyatini mis katalizatorida spirt degidrogenlanib aldegid hosil bo'lishi misolida ko'rsatish mumkin:



Spirt molekullari misga adsorblanganda OH-guruhleri mis sathidagi atomlarga qarab yo'naladi. Spirtning gidroksid guruhining deformatsiyasi yuz berishi faraz qilinadi, ya'ni katalizatorning aktiv markazlari ta'sirida O-H o'rtasidagi bog'lanish uzilib, vodorod atomi sof holda ajraladi, molekula esa yana bir atom vodorod yo'qotib, katalizator sathidan aldegid holida desorbsiyalanadi.

Reaksiyaga kirishayotgan modda molekulasi adsorbsiyalanganda katalizatorga kamida ikkita nuqtasi bilan bog'lanadi, buning natijasida aktiv markazlar o'rtasida deformatsiya yoki bog'lar cho'zilishi, bo'lmasa, qaytadan taqsimlanish sodir bo'ladi deb hisoblanadi. Adsorbsiyalanganda molekullarning deformatsiya qiymati katalizator markazlarining o'rtasidagi masofa bilan bog'lanadi, natijada masofa ko'payishi bilan taranglashish kuchayadi va molekullar tezkor dissotsilanadi.

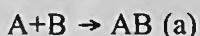
Aktivlanish energiyasining pasayishi. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi aktiv molekullarning to'qnashishlar soniga bog'liqdir. Bunday to'qnashishlar tezligi aktiv molekullarning mavjud bo'lishi muddati va ularning konsentratsiyasi bilan bog'langan.

Katalitik jarayonlar asosan reaksiyaga kirishadigan modda bilan katalizator o'rtasida oraliq birikmalar hosil bo'lishi bosqichlari orqali o'tadi, bu esa o'z navbatida kimyoviy reaksiya tezligining oshib borishi bilan birga davom etadi. Reaksiya tezligi ancha past energetik darajada borayotgan yangi reaksiyaning yo'nalishi o'zgarishi bilan ortib borayotgan molekullarga bog'liq.

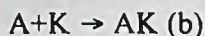
Umuman katalizatorlar ishtirokida, xususan fermentlar ishtirokida boradigan reaksiyalar aktivlanish energiyasi E ni kam talab qiladi:

- 1) katalizatorsiz reaksiyalarda: $E=45\ 000-30\ 000\ \text{kcal/mol}$
- 2) katalitik reaksiyalarda: $E=30\ 000-16\ 000\ \text{kcal/mol}$
- 3) fermentativ reaksiyalarda: $E=12\ 000-8\ 000\ \text{kcal/mol}$

Katalizator bo'lmaganda aktivlanish energiyasi E_1 ga teng bo'lgan reaksiyaning umumiy holini ko'rib chiqamiz.



reaksiyasida aktivlanish energiyasi E_1 bo'ladi. K katalizator bo'lganda ketma-ket ikkita reaksiya boradi



Bu reaksiyaning aktivlanish energiyasi E_2 (a) reaksiyaning aktivlanish energiyasidan ancha past ($E_2 < E_1$)



Bu reaksiyadagi aktivlanish energiyasi E_3 , E_1 va E_2 dan past, ya'ni $E_3 < E_2$ bo'ladi.

Shunday qilib, K katalizatori ishtirokida jarayon AK oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Bu jarayonning eng muhim afzalligi shundaki, (b) va (v) reaksiyalardagi aktivlanishning ja'mi energiyasi (a) reaksiyanikiga qaraganda pastroq, ya'ni

$$E_2+E_3 < E_1$$

Modomiki shunday ekan, reaksiyaning katalitik yo'li energiya nuqtayi nazardan ancha qulaydir.

Ko'pchilik biokimyoviy jarayonlar bir qancha ketma-ket ta'sir etuvchi katalizatorlar (fermentlar) ishtirokida o'tadi va binobarin, reaksiya ko'p pog'onali bo'lib, umuman olganda esa jarayon katta tezlik bilan o'tadi.

Katalitik jarayonlarda aktivlanish energiyasining pasayishi sabablari hali ko'p jihatdan aniqlangan emas. Biroq, umuman olganda katalizator reaksiyani, katalizatorsiz reaksiyaga qaraganda boshqa o'ldan olib boradi. Shuning uchun birinchi holda aktivlanish energiyasi ikkinchi holdagi aktivlanish energiyasidan keskin farq qilishi mumkin.

Katalizga ta'sir ko'rsatadigan omillar. Kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar katalitik jarayonlarga ham ta'sir etadi.

Katalizatorning dispersligi ta'siri. Gomogen katalizda jarayonning tezligi katalizator konsentratsiyasiga proporsionaldir. Geterojen katalizda esa katalizatoridagi solishtirma sathning qiymati muhim ahamiyatga ega. Solishtirma sath qiymati disperslik darajasiga bog'liq bo'lgani uchun uning o'zgarishi katalizator aktivligiga, ba'zan esa reaksiyaning qanday yo'nalganligiga ham keskin darajada ta'sir qiladi.

Masalan, platinadagi katalitik aktivlikning oshishi katalizator sathining kattalashishiga bog'liq: platina sim < platina poroshok < qaytarilgan platina < kolloid platina (platina zoli). Bu xossa boshqa qattiq katalizatorlarga ham taalluqli bo'lib, ularda ham disperslik darajasi oshgan sari aktivligi ortib boradi. Lekin bunday bog'lanishning ma'lum chegarasi bor. Disperslik bu chegaradan o'tgan sari katalizatorning aktivligi pasayadi, chunki sistemaning geterogenligi yo'qoladi.

Temperaturaning ta'siri. Temperaturaning ko'tarilishi bilan katalitik jarayonlarning tezligi oshadi, va shuningdek, u reaksiyaning yo'nalishiga va katalizatorlarning aktivligiga ta'sir ko'rsatadi. Har bir katalizator o'z xossasiga

ko'ra, ma'lum bir aniq temperaturada u katalizlaydigan reaksiyada maksimal aktivlik ko'rsatadi.

Katalizatorlar ta'sirining optimal sharoitlarini o'zgartiradigan temperaturaning ko'tarilishi yoki pasayishi aktivligiga halokatli ta'sir ko'rsatadi. Bu avvalo ortiqcha issiqlikning chiqib ketishi zarur bo'lgan ekzotermik jarayonlarga, shuningdek o'zining oqsilli tabiatiga ko'ra temperatura o'zgarishlariga juda sezgir bo'lgan biologik katalizatorlar – fermentlarga taalluqlidir.

Bosim ta'siri. Ba'zi katalitik reaksiyalarning tezligi bosim o'zgarishi bilan o'tadigan jarayonlarda anchagina o'zgaradi. Ko'pchilik katalitik reaksiyalar normal bosim sharoitlarida umuman bo'lib o'tmaydi (yuqori molekulari spirtlar sintezi va boshqalar). Bosim ortishi bilan reaksiyaga kirishayotgan molekularlarning effektiv to'qnashuvlar soni ortib, tezligi oshadigan kimyoviy jarayonlar ham ma'lum.

Erituvchilar ta'siri. Eritmalardagi katalitik jarayonlarning tezligi erituvchining tabiatiga qarab keskin o'zgarib turishi mumkin. Hozirgi paytda erituvchining tezlashtiruvchi yoki sekinlashtiruvchi ta'siriga oid umumiy nazariya bo'lmasa ham, erituvchining asosiy vazifasi reaksiyaga kirishayotgan molekularlarning reaksiyaga birmuncha qobiliyatli molekularlarga aylantirishdan iborat, deb hisoblanadi. Masalan, erituvchining qutbli molekulari reaksiyaga kirishayotgan molekularlarning birmuncha aktivlashtirilgan shaklga o'tish tezligini oshirish mumkin.

Aktivatorlar va ingibitorlar ta'siri. Ko'pincha katalizatorlar ta'siri ularning aktivligini susaytiradigan yoki aksincha, aktivligini oshiruvchi ba'zi moddalar ta'siri bilan bog'langandir. Birinchi guruh moddalar *ingibitorlar* deb, ikkinchisi – *aktivatorlar* deb ataladi. Aktivatorlar asosan metall oksidlari, ba'zi tuzlar, turli xil elementlar (Cl, Br, I, va boshqa-

lar) ; H_2S , HF , PH_3 gidridlari va boshqalar, oltingugurt, selen, fosfor, oksidlari va hokazolar ham bo'lishi mumkin.

Bundan tashqari, shunday moddalar ham borki, ular katalizator sathida adsorbsiyalanib, uning ta'sirini butunlay to'xtatib qo'yadi, go'yo katalizatorlarni zaharlaydi. Bu moddalar (mishyak, sianid kislota, sulema va boshqalar) *katalitik zaharlar* deb ataladi.

Katalizatorlarning tanlab ta'sir etishi. Katalitik reaksiyalarni tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, katalizatorlar reaksiyaga kirishadigan moddalar bilan vaqtincha oraliq birikmalar hosil qiladi, katalizator samarali ta'sir etishi uchun unda reagentga nisbatan kimyoviy o'xshashlik bo'lishi kerak. Shu borada katalizatorlar spetsifik tanlab olish xususiyatiga ega. Bu – ayniqsa fermentlarda ro'y-rost namoyon bo'ladi. Har bir ferment ma'lum substratga yoki uning cheklangan miqdoriga, yoki modda molekulasidagi kimyoviy bog'ning ma'lum turiga ta'sir etadi. Masalan, saxaroza fermenti saxarozadagi glukoza bilan fruktoza o'rtasida glikozid bog'ni uzadi, trisaxarid molekulasidagi xuddi shu bog'ni rafinozalar uzib, disaxarid melibioza va fruktoza hosil qiladi va hokazo. Ba'zi sistemalar bir necha yo'nalishlarda reaksiyaga kirishishi ham mumkin, biroq katalizatorlar ulardan bir yo'nalishda ketayotgan jarayonigina tezlashtiradi.

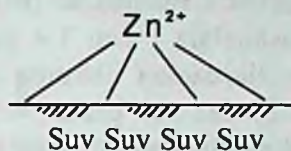
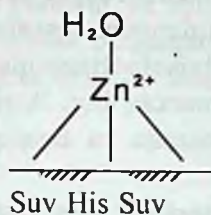
Katalizatorlarning tanlab ta'sir etishi molekuladagi atomlar orasida masofa bilan katalizator sathidagi aktiv markazlarga to'g'ri kelishiga bog'liq bo'lsa kerak.

4.7. Fermentativ kataliz

Fermentlar biologik katalizatorlar (tirik organizm katalizatorlari) o'lib, ular ishtirokida boradigan jarayonlar yuqorida ko'rilgan katalizatorlaridan o'zining murakkabligi bilan ajralib turadi.

Fermentlar tarkibi faqat oqsil (apoferment) yoki oqsil va nooqsil (koferment, koenzim) qismlaridan iborat bo'lishi mumkin. Fermentlar o'z tarkibida tanlangan katalitik jarayonlarni ta'minlab beradigan bir yoki bir necha faol markazlarni saqlashi mumkin. Bunday markazlar fermentning oqsil qismidagi aminokislota qoldiqlarning ma'lum bir fazoviy joylashuvi hisobiga o'zaro yaqinlashgan guruhlar yoki oqsil qismi bilan birikkan kofermentlar orqali shakllanishi mumkin. Shu bilan birga fermentlarda saqlagan barcha koferment tarkibiy qismlar hamma hollarda katalitik faollikka ega bo'lavermaydi. Masalan, alko-

goldegidrogenaza fermenti o'z tarkibida apoferment bilan o'zaro farqli ravishda birikkan ikkita rux ionini saqlaydi. Shulardan faqat bittasigina faol markaz vazifasini bajara oladi xolos.



Bu yerda Cys va His – apoferment (polipeptid) zanjirdagi sistein va gistidin aminokislotalarining qoldig'i.

Fermentlarning aktiv markazlari. Texnik katalizatorlarga o'xshab fermentlar ham geterogen katalitik jarayonda butun molekulasi bilan emas, balki fermentlarning aktiv markazlari nomlanuvchi qismlari bilan ishtirok etadi, xolos.

Fermentlar oddiy va murakkab fermentlarga bo'linadi. Birinchilari faqat oqsil tabiiatli fermentlardir. Ikkinchilari esa oqsildan va oqsil bo'lmagan qismdan – turli xil vitaminlar, nukleotudlar, uglevodlar, metall atomlari va boshqalardan tashkil topgan. Murakkab fermentlarning oqsilmas komponentlari *prostetik guruhlar* yoki *kofermentlar* deb ataladi.

Fermentlarning aktiv markazlari bilan katalitik jarayonda ishtirok etadigan substrat molekulalari o'rtasidagi o'zaro ta'sirni belgilab beradigan kuchlar juda xilma-xil bo'lishi: masalan, kimyoviy, kovalent, elektrostatik bog'lar, shuningdek vodorod bog'lar va van-der-vaals kuchlari bo'lishi mumkin.

Murakkab fermentlarda aktiv markazlar funksiyasini asosan prostetik guruhlar o'taydi, bular yo'qolganda fermentlar o'z aktivligidan xoli bo'ladi. Biroq shu bilan birga oqsil qismi ham molekulaning fermentativ faoliyatning effektivligiga va spetsifligiga ta'sir qiladi.

Oddiy fermentlarda aktiv markazlar oqsil molekulasi strukturasiidagi aminokislotalar qoldiqlarining o'ziga xos ravishda joylashishi hisobiga hosil bo'ladi. Bunday aminokislota qoldiqlariga sisteinning SH-guruhi; serinning OH-guruhi, gistidinining imidazol halqasidagi – NH-guruhini kiritish lozim, shuningdek asparagin va glutamin aminokislotalarining karboksil guruhleri, triptofanning

indol guruhiga va boshqalarga ham birmuncha ahamiyat beriladi. Aktiv markazlar faoliyatining tabiati va mexanizmi to'g'risidagi masala katta diqqatga sazovor bo'lsa ham, afsuski, bu haqda bizning ma'lumotlarimiz hozircha cheklangandir. Fermentlardagi aktiv markazlar soni, odatda, ancha cheklanganligi aniqlangan. Masalan, ko'pchilik fermentlarda (tripsin, ximotripsin, karboksipolipeptidaza va boshqalar) 1 dan 3-4 gacha (ureaza) aktiv markaz bor. Ayrim fermentlardagina ularning soni ko'p (xolinesterazada va boshqalarda 20 dan 100 gacha) bo'ladi.

Mixaelis-Menten tenglamasi. Biologik kimyodagi fermentativ kataliz kinetikasini o'rganishda quyidagi belgilar qabul qilingan: 1) *fermentning substrati* – S (ferment ta'sir etayotgan kimyoviy modda); 2) *ferment yoki enzim* – E (katalitik jarayonni ta'minlab beruvchi modda); 3) *fermentativ jarayonning oraliq mahsuloti* – ES (ferment-substrat kompleksi); 4) *fermentativ kataliz jarayonining mahsuloti* – P.

L. Mixaelis va M. Menten tomonidan fermentativ jarayonning boshlang'ich tezligi (v_0) substrat konsentratsiyasiga bog'liqligini tushuntiradigan nazariya ishlab chiqilgan. Bu nazariyaga ko'ra fermentativ katalizning har qanday turi jarayonning oraliq mahsuloti (fermentning faol markazi bilan substratning ta'sirlashuvi hisobiga) hosil bo'lishi bilan amalga oshadi:



Bu jarayonning boshlang'ich tezligi uning nisbatan sekin ketadigan bosqich ($ES \rightarrow E + P$) tezligi orqali ifodalanadi:

$$v_0 = \frac{d[P]}{d\tau} = k_2[ES]$$

Demak, jarayon tezligi vaqt birligi ichida hosil bo'lgan mahsulot miqdori bilan belgilanib, ferment – substrat kompleksi konsentratsiyasiga bevosita bog'liq bo'ladi.

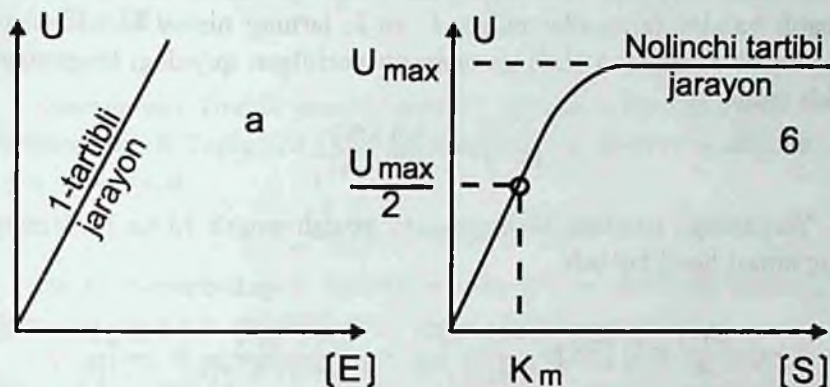
Fermentativ katalizda E konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, jarayon tezligi shunchalik katta bo'ladi va demak, birinchi tartibli jarayon sodir bo'ladi (7.1-rasm, a). Substrat konsentratsiyasi katta bo'lmagan hollarda fermentning ma'lum miqdori faol markaz bog'lanmagan ravishda saqlanib qoladi va bu holda ham birinchi tartibli jarayon boradi: tezlik $[S]_0$ ga to'g'ri proporsional bo'lib ortib boradi. Agar $[S]_0$ katta

qiymatga ega bo'lsa, fermentning barcha faol markazi substrat bilan bog'langan holga o'tadi va kataliz nolinchi tartib bo'yicha amalga oshadi: reaksiya tezligi $[S]_0$ ga bog'liq bo'lmaydi (7.1-rasm, b).

Ferment va substratning dastlabki ($[E]_0$ va $[S]_0$) va τ vaqt birligi ichida o'zgargan ($[E]$ va $[S]$) konsentratsiyalari orasida quyidagi bog'liqliklar bo'ladi:

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

$$[S] = [S]_0 - [ES]$$



7.1-rasm. Fermentativ kataliz tezligining ferment (a) va substrat (b) konsentratsiyalariga bo'lgan bog'liqligi.

Ko'p hollarda fermentativ kataliz quyidagi notenglik sharoitida amalga oshadi: $[S]_0 > [E]_0$. Bunday sharoit uchun $[S]_0 > [ES]$ yoki $[S] \approx [S]_0$ holat haqli hisoblanadi.

Mixaelis-Menten nazariyasiga ko'ra fermentativ katalizning birinchi bosqichi ($E + S \leftrightarrow ES$) jadal amalga oshadi ($k_1 > k_2$). Bu bosqichda hosil bo'lgan $[ES]$ ning dissotsiatsiya konstantasi (K) quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{[ES]}$$

Bu tenglama $[ES]$ ga nisbatan yechilsa quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{k_s + [S]}$$

So'nggi tenglamani $v_0 = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$ tenglamaga qo'yib ishlansa:

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \frac{[E]_0[S]}{k_s + [S]}$$

Bu tenglamadagi v_0 va $[S]$ orasidagi bog'liqlik 4.1-rasmdagi (b) egri chiziq ko'rinishiga ega bo'ladi.

Ammo ko'p fermentativ jarayonlar uchun Mixaelis-Menten nazariyasidan farqli ravishda $k_2 \approx k_{-1}$ hatto $k_2 > k_{-1}$ hollari kuzatiladi. Shu sababli bunday jarayonlar uchun k_{-1} va k_2 larning nisbiy kattaliklariga bog'liq bo'lmagan va $[ES]$ ga nisbatan yechilgan quyidagi tenglamani olish mumkin:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

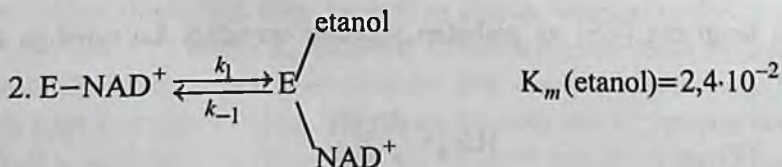
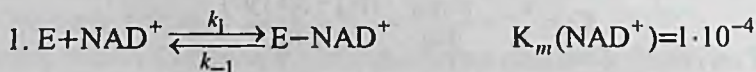
Yuqoridagi tenglamani birgalikda yozish orqali Mixaelis-Menten tenglamasi hosil bo'ladi:

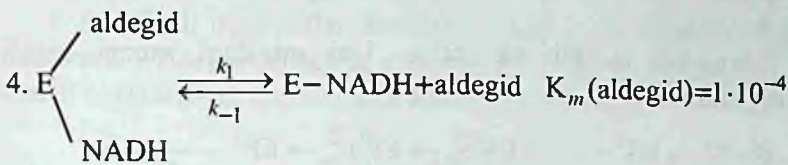
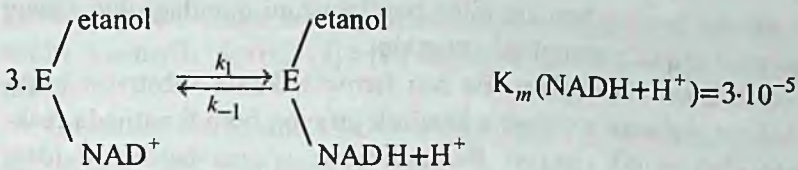
$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{[(k_{-1} + k_2)/k_1] + [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

Bu tenglamadagi K_m – *Mixaelis doimiyligi* deb atalib, u quyidagiga teng bo'ladi:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Yuqorida qayd qilib o'tilgan alkoldehidrogenaza fermenti spirt-arni tegishli aldegidlargacha oksidlash vazifasini bajaradi. Bu ferment-
la kofaktor vazifasini rux ionlaridan tashqari NAD^+ va $NADH$ lar ham bajaradi. Bu jarayon quyidagi to'rt bosqichdan iborat bo'lib, uning har bir bosqichi S va $[ES]$ tabiatiga bog'liq bo'ladi:



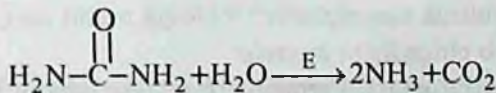


Fermentativ kinetik jarayonlarda V_m katta ahamiyatga ega bo'lib, u fermentning to'liqligicha $[\text{ES}]$ holatida bo'lgan jarayon maksimal tezligini belgilaydi:

$$V_m = k_2[\text{E}]_0 \text{ yoki } [\text{E}]_0 = V_m/k_2$$

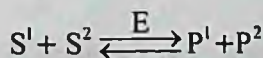
Bu tenglamalardagi k_2 fermentning molekular faolligini bildiradi va fermentning *qayta aylanish soni* deb ataladi ($k_2 = V_m / k_1$).

Jarayonning molekularligi deganda bir molekula \bar{E} ta'sirida 1 min davomida, 25°C da va optimal sharoitda (substrat konsentratsiyasi, muhit kislotaliligi va h.k.) kimyoviy o'zgarishga uchraydigan substratning molekularlari soni tushuniladi. Ko'p fermentlarning molekular faollik qiymati 10^4 - 10^6 min^{-1} chegarasida bo'ladi. Masalan, siydikchil gidrolizini kuchaytiruvchi ureaza fermenti uchun molekular faollik qiymati (20,8°C) $k_2 = 1,85 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$ ga teng bo'ladi:



Bu qiymat ATF gidrolizini ta'minlab beruvchi adenozinofosfatata uchun $k_2 = 6,24 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$ (25°C) ni katalaza ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$) uchun $k_2 = 10^6 \text{ min}^{-1}$ (25°C) ni tashkil etadi.

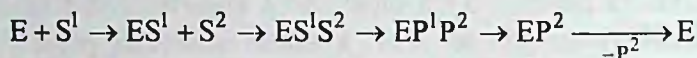
Ikki substratli fermentativ kataliz. Ko'pchilik fermentativ jarayonlarda bir vaqtning o'zida ikki xil substrat (S^1 va S^2) ishtirok etib, tegishli mahsulotlarni (P^1 va P^2) hosil qilishi mumkin:



Bu substratlarning ferment bilan bog'lanishini quyidagi ikki asosiy mexanizmlar orqali tushuntirish mumkin:

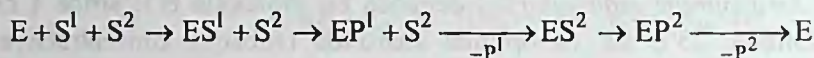
1. Ketma-ket mexanizm. Ba'zan ferment ikkala substratni biriktirib oladi va shundan so'nggina katalitik jarayon boradi natijada reaksiya mahsuloti ajralib chiqadi. Bu mexanizm, o'z navbatida quyidagi turlarga bo'linadi.

a) Ketma-ket tartibli mexanizm. Uni quyidagi sxema orqali ko'rsatish mumkin:

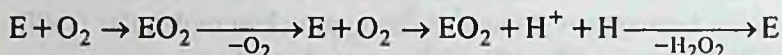


b) Ketma-ket tartibsiz mexanizm. Dastlabki turdan farqli ravishda fermentning substratlarni biriktirishi va jarayon mahsulotlarining ajralib chiqishi biror-bir tartibga bo'ysunmaydi.

2. Ketma-ket bo'lmagan (ping-pong) mexanizmi. Yuqoridagi (a) mexanizmdan farqli ravishda, ikkinchi substratning fermentga birikishi birinchi (birikkan) substratni jarayon mahsulotiga aylanib, fermentdan ajralib chiqib ketgandan so'nggina sodir bo'ladi:



Bunga misol tariqasida superoksiddismutaza fermentining ta'sir mexanizmini keltirish mumkin:



Jarayonda ishtirok etayotgan H^+ biologik muhit ioni, H esa ferment kibidan ajralib chiqadigan atomdir.

Ferment ingibitorlari. Fermentativ jarayonlarning tezligini kamayishiga olib keladigan moddalar *ingibitorlar* (I) deb ataladi.

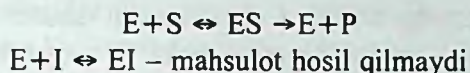
Ba'zi hollarda ingibitor vazifasini kataliz mahsulotlari ham bajaradi. Masalan, E.coli (bir hujayrali mikroorganizm) da L – treonin (aminokislota) ko'p bosqichli fermentativ kataliz natijasida L – izoleysin aminokislotasiga aylanadi. Agar mikroorganizm saqlangan muhitga sun'iy ravishda jarayon mahsuloti kiritilsa, u dastlabki bosqich fermentlaridan birini ingibirlab L – treonindan L – izoleysin sintezlanishini to'xtatadi.

Ferment ingibirlanishi qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Qaytar ingibirlanishda ferment va ingibitor orasida muvozanat holati

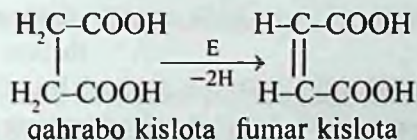
kelib chiqadi. Qaytmas ingibirlanishda fermentning faolligi asta-sekin kamayib borib, $[I] > [E]$ holatlarida esa mutloq yo'qolishi mumkin.

Qayta ingibirlanishni keltirib chiqaradigan ingibitorlar xossalari jihatidan quyidagi ikki turga bo'linadi.

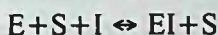
1. Raqobatli ingibitorlar. Bunday xossali ingibitorlar substrat bilan ferment faol markazlari uchun o'zaro raqobatlashadi. Bu jarayonlarning shartli tenglamasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



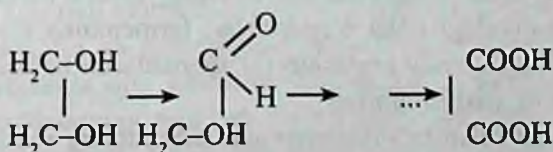
Masalan, tirik organizmda qahrabo kislota suksinatdehidrogenaza fermenti ta'sirida fumar kislotaga aylanadi:



Agar bu jarayon amalga oshayotgan muhitda tuzilishi jihatidan qahrabo kislota (S) yaqin bo'lgan malon kislota – $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (I) bo'lsa, ferment raqobatli ingibirlanish hisobiga substrat bilan ta'sirlashadi:



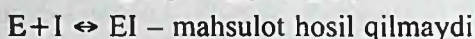
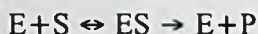
Bunday raqobatni substrat konsentratsiyasini oshirish orqali yo'qotish mumkin. Masalan, odam organizmiga etilenglikol (I) kirishi va uning alkogoldehidrogenaza fermenti tomonidan oksidlanishi natijasida etilenglikoldan farqli ravishda zaharli xossaga ega bo'lgan oksalat kislota hosil bo'lishiga olib keladi.



Bu jarayonni to'xtatish uchun etilenglikol bilan zaharlangan odam organizmiga juda ko'p miqdorda etanol (S) kiritiladi. Natijada, etilenglikol va etanol orasida fermentning faol markazi uchun raqobatlashuv holati kelib chiqadi. Ammo, etanolning miqdori ko'p bo'lganligi sababli faol markazga C_2H_5OH joylashadi, $HOCH_2-CH_2OH$ esa organizmdan chiqarib yuboriladi:



2. Raqobatsiz ingibitorlar fermentlarning faol markazi bilan birikmaydi. Ammo ularning ta'sirida ferment (garchi substrat bilan bog'langan bo'lsa-da) mahsulot hosil qilish qobiliyatini yo'qotgan bo'ladi:



Bunday raqobatni S konsentratsiyasini oshirish orqali yo'qotib bo'lmaydi.

Raqobatsiz ingibirlanishga misol tariqasida ikki va bir valentli og'ir metall ionlarining (M^{2+} va M^+) apoferment tarkibida saqlangan sistein aminokislota qoldiqlarning – sulfidril (-SH) guruhi bilan birikishini keltirish mumkin.

Fermentativ katalizga pHning ta'siri. Fermentlar tomondan katalitik jarayonlarning yuqori qiymatga ega bo'lgan tezligini ta'minlashda muhit ko'rsatkichi – pH katta ahamiyatga ega bo'ladi. Bunga sabab fermentlarning faol markazlarida kislota va asos xossali funksional guruhlar borligidir. Ularning ferment faolligini ta'minlab berishi muhit pH qiymatiga bevosita bog'liq bo'ladi.

Fermentning eng yuqori katalitik faolligini ta'minlaydigan pH qiymat chegaralari fermentativ katalizning *pH optimumi* deyiladi. Muhit pH qiymati hisobiga kelib chiqadigan ferment faolligining o'zgarishi quyidagilarga ham bog'liq:

1. Muhit pH ning o'zgarishi hisobiga fermentlarning faol markazidan uzoqda joylashgan funksional guruhlarning xossasi o'zgarishi mumkin. Shu sababli ulardagi holat o'zgarishlari fermentning faol markazlarida konformatsion (fazoviy joylashuv) o'zgarishlarini keltirib chiqarishi va faollikka ta'sir etishi mumkin.

2. Ferment bilan ta'sirlashayotgan substratning reaksiya markazida o'zgarish hosil bo'ladi. Jumladan, protonlanish yoki proton yo'qotish

hisobiga substratning funksional guruh tabiati, konformatsiyasi, elektron zichligi va boshqa xossalari o'zgarishi natijasida uni hosil qiladigan ferment – substrat kompleksining tabiati ham o'zgaradi.

Shu sababli fermentativ katalizning pH optimum qiymatlari ferment va substrat tabiatiga qarab turlicha chegara ko'rsatkichlariga ega bo'lishi mumkin. Masalan, so'lak amilazasining pH optimumi 6,9–7,0, papainniki 4–8, pepsinniki esa 1,5–2,5 qiymat chegaralarida kuzatiladi.

Farmokokinetika va tibbiy fermentoterapiya asoslari. Tibbiyotga qator aloqador masalalarni hal qilishda bevosita kinetik o'lchov va hisoblash usullaridan foydalaniladi. Har qanday dorivor moddaning ta'sir effekti uning kimyoviy tuzilishi, xossalari bilan bir qatorda ta'sir etish vaqti, konsentratsiya qiymati, a'zolar orasidagi taqsimlanish, ular hosil qila oladigan metabolitlarning faolligi va organizmdan (hujayra, to'qimalardan) chiqib ketish vaqtiga bog'liq bo'ladi.

Dorivor moddalarning organizmda vaqt birligi ichida taqsimlanishi, ta'sir ko'rsatish va organizmdan chiqib ketishini o'rganadigan fan *farmakokinetika* deb ataladi.

Farmakokinetik o'lchashlarda, ko'pincha birinchi tartiblikka ega bo'lgan jarayon tenglamalaridan foydalaniladi:

$$dc/d\ddot{A} = -kc \text{ va } dP/d\ddot{A} = -kP$$

Bu yerda c – dastlabki modda va P – oxirgi metabolit konsentratsiyalari, k – jarayonning tezlik doimiysining kamayish yig'indisi bo'lib, u preparatning metabolik (almashinuv) jarayon (k_m) va tashqi muhitga chiqarib yuborilish (k_c) hisobiga kelib chiqadigan kamayishining tezlik doimiyliklari yig'indisiga teng bo'ladi: $k = k_m + k_c$.

Masalan, turli xil saraton kasalliklarini davolashda oksisidyidkchil-dan foydalaniladi. Uning miqdorini (s , mkg/ml) vaqt birligi ichida (τ) kamayishi birinchi tartibli kinetik jarayon hisoblanadi.

Qator irsiy kasalliklar odam organizmida xossalari o'zgargan fermentlar sintezlanishiga olib keladi. Bunday kasalliklar tibbiyotda fermentopatiya yoki enzimopatiya deb ataladi. Hozirgi kunga kelib 800 ga yaqin turi aniqlangan. Bunday kasalliklarga alkaptonuriya va albinizmi misol qilib keltirish mumkin. Alkaptonuriyada odam organizmida fenilalaningidroksilaza va gomogentizinaza fermentlari umuman sintezlanmasligi natijasida qon tarkibida fenialanin, fenilpirouzum kislota va boshqa moddalarning miqdori ortib ketadi. Tog'aylar ko'k rangli, siydik jigarrang bo'ladi. Tirozinaza fermenti sintezlanmasligi hisobiga

albinizm kasalligi paydo bo'ldi va natijada tirozin aminokislota rang beruvchi modda – melaninga aylana olmaydi.

Amaliy tibbiyotda qator kasalliklarni davolashda fermentlardan yoki ularni saqlovchi preparatlardan foydalaniladi va bu uslub fermentoterapiya (enzimoterapiya) deb ataladi. Masalan, qoramollarning oshqozonosti bezidan olingan ximotripsin va tripsin fermentlari bronxit, pnevmoniya (o'pka va nafas yo'llaridagi shilimshiq modda va eksudatlarni yo'qotishda), tromboflebitlarda (yallig'lanishga qarshi) va teri kuyishida (sepki dori sifatida) foydalaniladi. Bundan tashqari E.coli dan ajratib olingan va L – asparaginaza deb atalgan ferment turli saron kasalliklarini (limfosarkoma, retikulosarkoma, limfoblast leykozi) davolashda ishlatiladi.

Ba'zi kasalliklarda ferment faolligi oshib ketadi va bunda ingibitor xossalik moddalardan foydalaniladi. Jumladan, fibrinoliz (qon suyulib ketishi) ingibitori bo'lgan ϵ -aminokapron kislotasi va amben dori moddalarini keltirish mumkin. Ular antifibrinolitik dorivor modda turkumiga tegishli bo'lib, plazminogeni faollashtiruvchi fermentlarni raqobatli ingibitiradi va qon ivishini kuchaytiradi.

Hozirda tibbiyotda qo'llaniladigan va tarkibida ferment yoki ingibitorlarni saqlovchi dorivor moddalar qatori kengayib bormoqda.

V b o b

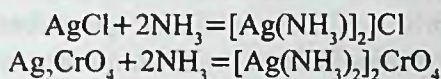
KOMPLEKS BIRIKMALAR

5.1. Kompleks birikmalar to'g'risidagi

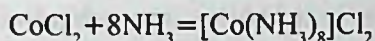
A. Verner nazariyasi

Tarkibiy qismlarining o'zaro ta'siri natijasida kristalda ham, eritmada ham erkin holda turg'un bo'lgan murakkab ionlardan tashkil topgan molekular moddalarga kompleks birikmalar deyiladi.

Misol sifatida kumushning suvda erimaydigan tuzlariga ammiak bilan ta'sir qilinganda hosil bo'lgan birikmalarni olish mumkin

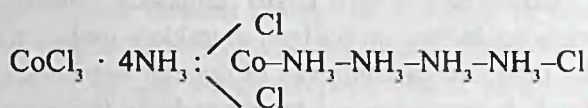
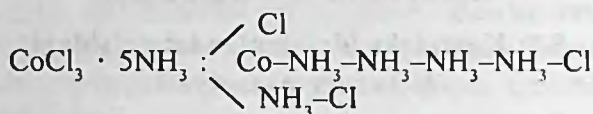
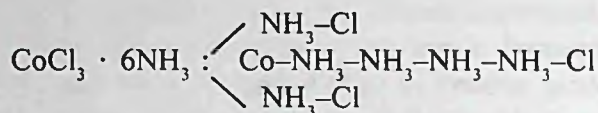


Ko'pchilik hollarda kompleks birikmalar suvli eritmalarda hosil bo'ladi. Lekin boshqa hollarda ham ularning hosil bo'lishi kuzatilgan. Masalan 8 molekula gaz holdagi ammiakni qattiq holdagi kobalt xlorid bilan ta'sirlashishidan quyidagi kompleks birikma hosil bo'ladi:



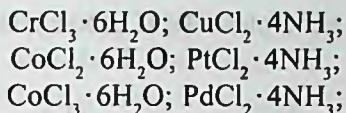
Nisbatan oddiy tuzilishli moddalar birikkanda hosil bo'ladigan mahsulotlarning xossalari ba'zan keskin o'zgarishi mumkin. Masalan, CoCl_3 yoki CrCl_3 tuziga ma'lum miqdorda NH_3 eritmasi qo'shilganda turli xossalarga ega bo'lgan moddalar paydo bo'ladi. Bu xossalari o'z navbatida dastlabki moddalarning nisbiy miqdorlariga bog'liq. Jumladan, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ eritmasiga AgNO_3 qo'shilsa, birikmadagi uchala xlor ioni cho'kmaga tushadi. Agar $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ga AgNO_3 qo'shilsa, undagi xlor ionlarining 2/3 qismi, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ da esa xlor ionlarining 1/3 qismigina cho'kmaga tushishi kuzatiladi. Bunday miqdoriy farqlar birikmalar tarkibida xossalari jihatidan farq qiladigan xlor ionlari bo'lishini bildiradi.

Ushbu fikrlarga hamda XIX asr oxirida paydo bo'lgan «element valentligi o'zgarmaydi» degan tushunchaga asoslangan holda Blomstrand va Iorgensen kompleks moddalar tuzilishini quyidagicha ifodalashni taklif etdilar:

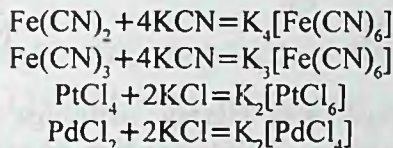


Kompleks birikmalar uchun taklif etilgan Blomstrand – Iorgensenning zanjirli tuzilish nazariyasi qator kamchiliklarga ega bo'lib, ko'pgina noaniqliklarga ega. Jumladan, yuqorida keltirilgan komplekslarda azot valentligi beshga teng. Bundan tashqari bu komplekslardagi xlor ionlarining xossalari ularning qanday elementlarga birikkanligi bilangina aniqlanadi. Shunga ko'ra, kobalt bilan birikkan xlor Ag^+ bilan ta'sirlashmasligi kerak edi. Ammo bu nima sababdan CoCl_3 tuzidagi barcha xlor ionlari AgCl holda cho'kmaga tushadi-yu, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ tarkibida esa ikkita emas, balki faqat bitta xlor ioni cho'kishini tushuntira olmasdi. Yuqorida keltirilgan komplekslardan tashqari Iorgensen tomonidan $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ tarkibli kompleks olindi. Bu modda zanjirli tuzilish nazariyasiga ko'ra $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ega bo'lgan xossalarni namoyon qilishi kerak edi. Ammo u kutilgandan farqli ravishda noelektrolit tabiatiga ega bo'lib, uning eritmasiga AgNO_3 qo'shilganda cho'kma hosil qilmadi.

A. Verner tuzlar va neytral molekularlar o'zaro ta'sirlashganda hosil bo'layotgan moddalar tarkibida zaryad qiymatiga ega bo'lmagan molekular soni yoki bunday molekular hamda kislota anionlarining umumson qiymatlari ko'p hollarda 6 yoki 4 ga teng bo'lishini aniqladi:



Bundan tashqari, bir xil xossaligi kislota qoldig'i saqlangan tuzlarning birikishidan hosil bo'lgan mahsulotlar ham o'z tarkibida 6 yoki 4 umumkislota qoldig'i saqlashi aniqlandi:



Qator moddalarning suvli eritmalaridagi elektr o'tkazuvchanligini o'rganish ham yuqorida keltirilgan moddalar qiymatlarining o'zgacha ekanligini ko'rsatdi

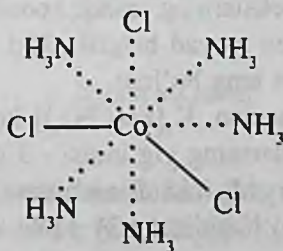
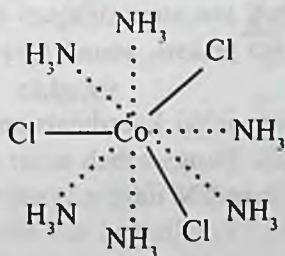
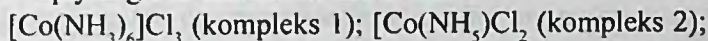
Yuqorida qayd qilingan va boshqa mulohazalar asosida A. Verner koordinatsion nazariyaga asos soldi. Bu nazariyaning asosiy bandlari quyidagilardan iborat:

Ko'pchilik elementlar ikki tur valentlikni namoyon qiladi:

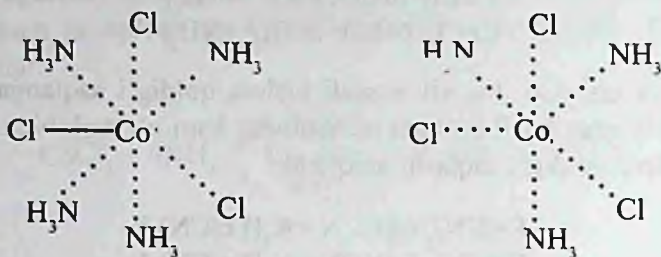
- a) bosh (asosiy) valentlik va
- b) yonaki valentlik

Har bir element birikmalar tarkibida o'zining bosh va yonaki valentliklarini to'yintirishga intiladi. Elementlarning yonaki valentliklari fazoda ma'lum va aniq yo'naluvchanlik tabiatiga ega bo'ladi.

Shunga asoslanib A. Verner yuqorida keltirilgan kobalt (III) komplekslarini quyidagicha tuzilishini taklif etadi:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (kompleks 3); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ (kompleks 4);



Kompleks birikmalarning bunday tuzilishiga asoslanib ichki va tashqi *koordinatsion sferalar*, *markaziy atom*, *ligand*, *koordinatsion son tushunchalari* kiritiladi.

1. Markaziy atom (ko'p hollarda metall-ioni) va u bilan bevosita birikkan ion yoki molekullardan (ligandlardan) iborat sfera ichki koordinatsion sfera deb ataladi va u odatda o'rta qavs ichida yoziladi.

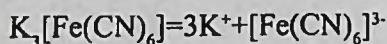
2. Markaziy atom bilan bevosita birikmagan, ammo ichki koordinatsion sfera yoki uning komponentlari bilan vodorod bog'lari yoki elektrostatik tortishuv kuchlari orqali birikadigan ion yoki molekullardan tashkil topgan muhit tashqi koordinatsion sfera deb ataladi va ular o'rta qavslardan tashqarida yoziladi.

3. Markaziy atom bilan bevosita birikkan ligandlar soni koordinatsion son deb ataladi.

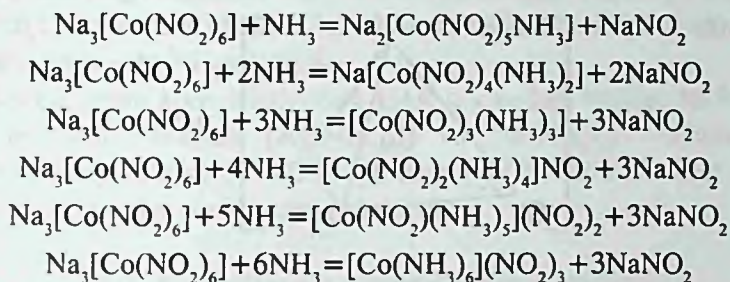
Bunga asosan yuqorida keltirilgan komplekslarda markaziy atom kobalt, uning koordinatsion soni 6 ga teng ekanligini ko'rish mumkin.

Ichki koordinatsion sfera tarkibiy qismlaridan bir yoki bir nechta ion tabiatiga ega bo'lsa hamda manfiy va musbat zaryadlarning umumiy qiymatlarining yig'indisi o'zaro nomutanosib bo'lsa, ichki koordinatsion sfera ma'lum bir zaryad qiymatiga ega bo'ladi. Odatda bunday komplekslarning tashqi koordinatsion sferasi ion xossasiga ega bo'lib, ularning zaryad belgisi ichki sfera zaryadiga teskari, ammo miqdor jihatidan teng bo'ladi.

Masalan, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleksi uchun ichki koordinatsion sfera zaryadlarining yig'indisi - 3 ga teng bo'ladi. Bunga sabab temir ionining zaryadi (oksidlanish darajasi) +3 ga, 6 ta CN^- ning zaryadi - 6 ga teng bo'lishidir: $(+3) + (-6) = -3$.

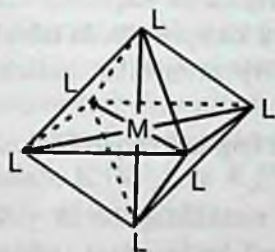


Kompleks birikmalarning asosiy xossalaridan biri ularning ichki koordinatsion sferalarda bir vaqtning o'zida ham neytral molekular, ham kislota qoldig'i anionlarini saqlay olishi mumkinligidir. Shu bilan birga markaziy atomning koordinatsion soni ko'pincha o'zgaras qiyamatga ega bo'lganligi sababli ichki sferaga biror-bir ligandning kirishi, yoki boshqa ligandning chiqib ketishi kuzatiladi:

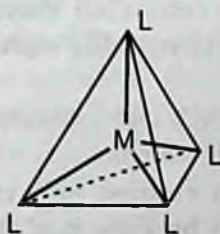


Komplekslarning bunday xossalarini A. Vernerning koordinatsion nazariyasi ikkinchi bandining isboti sifatida keltirish mumkin.

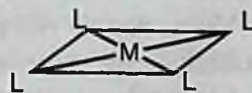
Bu qonunning uchinchi bandi asosida A. Verner koordinatsion soni 6 ga teng komplekslar oktaedrik tuzilishga, koordinatsion son 4 ga teng bo'lgan hollarda esa tetraedrik yoki yassi kvadrat tuzilishga ega bo'lishini ko'rsatib o'tdi:



oktader

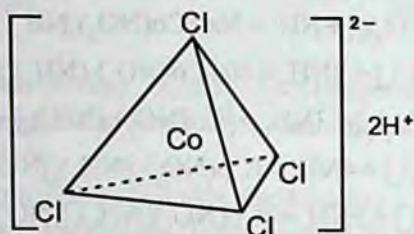
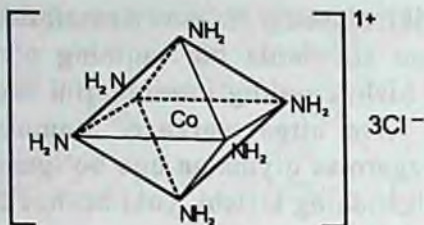


tetraedr

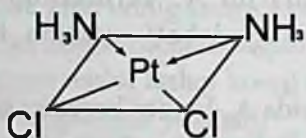


Yassi kvadrat

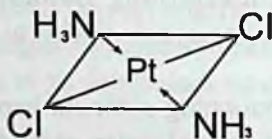
Bunday tuzilishli komplekslarning markazida metall ioni (M), uning qirralarida esa ligandlar (L) joylashadi. Masalan, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ kompleksining ichki koordinatsion sferasi oktaedrik



sis – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ va trans – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ yassi kvadrat tuzilishiga ega:



Sis-



Trans-

Agar bir kompleks tarkibida bir necha xil ligandlar saqlansa, ular *aralash ligandli komplekslar* deb ataladi. Bunday komplekslarda tabiiati jihatidan o'zaro farqlanadigan ligandlar markaziy atom bilan turlicha birikishi mumkin:

Valent bog'lar (ko'p hollarda qutbli kovalent bog'lar) orqali birikish chiziqcha orqali ko'rsatilishi mumkin.

Ligandning bo'linmagan elektron jufti va metallning bo'sh yoki to'lmagan kvant yacheykasi hisobiga bog' hosil bo'lgandagi (tabiiati jihatidan donor-akseptor bog'ga yaqin bo'lgan koordinatsion bog') birikishida bunday bog' strelka orqali belgilanadi.

Koordinatsion birikmalardagi markaziy atom bilan birikkan ligandlarning miqdori ko'p hollarda metallning effektiv atom raqami (EAR) qiymati bilan belgilanadi. EAR deganda kompleks hosil qiluvchi metall atomidagi elektronlar soni tushuniladi. Ko'p hollarda markaziy atomning EAR belgilaydigan elektronlar soni qiymat jihatidan inert gaz-

lardagi elektronlar soniga teng bo'ladi. Masalan, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ dagi $\text{Co}(\text{III})$ ning EAR quyidagicha aniqlash mumkin.

Co ning atom raqami 27, demak, unda 27 elektron bo'ladi. $\text{Co}(\text{III})$ dagi elektronlar soni: $27 - 3 = 24$.

$6(\text{:NH}_3)$: $2 \times 6 = 12$ (har bir NH_3 molekulasida kompleks hosil qilishda bitta elektron jufti bilan ishtirok etadi). $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dagi $\text{Co}(\text{III})$ ning $\text{EAR} = 24 + 12 = 36$ elektron. EAR qoidasiga ko'pgina metall karbonilari va ularning hosilalari bo'ysunadi. Jumladan, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ va $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ effektiv atom raqamlari kripton atomidagi elektron soni kabi 36 ga tengdir.

Ammo ayrim komplekslarning EAR qiymatlari boshqacha bo'lishi ham mumkin. Masalan, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ va $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ uchun EAR qiymatlari tegishli 50 va 38 ga teng bo'lib, biror-bir inert gazda bo'lgan elektronlar soniga mos kelmaydi.

5.2. Ligandlarning koordinatsion sig'imi

Ligandlarning koordinatsion sig'imi yoki *dentatligi* deb ularning markaziy atom atrofida egallay oladigan koordinatsion nuqtalar soniga aytiladi.

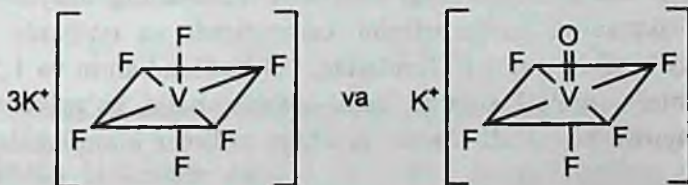
Ligandlar dentatligiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi.

Bir dentatli ligandlar – markaziy atom atrofida bitta koordinatsion nuqtani (joyni) egallaydi.

Ikki dentatli ligandlar – markaziy atom atrofida ikkita koordinatsion nuqtani (joyni) egallaydi.

Uch va ko'p dentatli ligandlar – markaziy atom atrofida uchta va undan ko'p koordinatsion nuqtalarni (joylarni) egallaydi.

Odatda bitta atomdan iborat ligandlar monodentatli bo'ladi. Masalan, $\text{K}_3[\text{VF}_6]$ va $\text{K}_2[\text{VOF}_5]$ komplekslarining tuzilishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

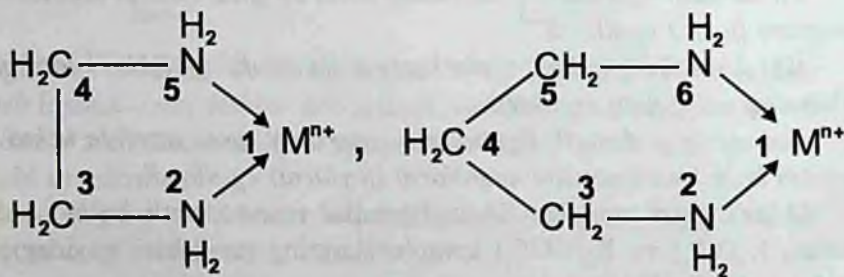


Bu birikmalardan birinchisida vanadiy ionining oksidlanish darajasi +3, ikkinchisida esa +5 ga teng. Har bir ftor ioni vanadiy bilan bitta bog' orqali birikib, faqat bitta koordinatsion nuqtani egallaganligi sababli ular bir dentatli ligandlardir. Ulardan farqli ravishda ikkinchi kompleks tarkibidagi kislorod atomi vannadiy bilan qo'sh bog' orqali birikkan. Ammo u ham bir dentatli liganddir, chunki bitta koordinatsion joyini egallagan, xolos.

Ligandlarning markaziy atomga ikki va undan ortiq dentatli bo'lishi metall saqlovchi yopiq halqalar hosil bo'lishiga olib keladi. Bunday halqalar *metall xelatlar*, jarayon esa *xelatlanish jarayoni* yoki *xelatlanish effekti* deb ataladi.

Kompleks birikmalar barqarorligini *metall xelat* hosil qiladigan atomlar soniga bog'liqligini L.A. Chugayev aniqlagan va u «*Chugayevning halqalar qoidasi*» nomi bilan ma'lumdir. Bu qoidaga asosan metall xelat hosil qilishda ishtirok etadigan atomlar soni 5 yoki 6 ga teng bo'lganda barqarorligi katta bo'lgan komplekslar hosil bo'lishi imkoniyati yuqori bo'ladi. Masalan, uglevodorodlarning diaminli hosilalari komplekslarining barqarorligi NH_2 -guruhlarining zanjirdagi joylashgan o'rniga bog'liq bo'ladi.

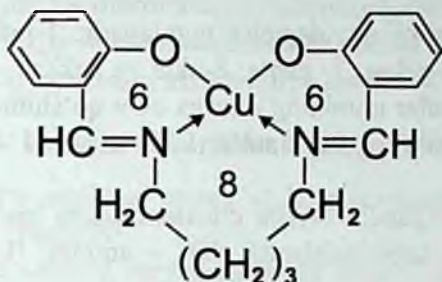
Jumladan, metall ionlari etilendiamin bilan 5 a'zoli, 1,3 – propilendiamin bilan esa 6 a'zoli metallxelatlar hosil qiladi:



Ammo ikki aminoguruhlar orasidagi masofaning uzayishi kompleks birikmaning barqarorligini kamaytiradi va oqibatda xelatli kompleks hosil bo'lmaydi. Jumladan, 1,4-butilendiamin va 1,5-pentilendiaminlar metall xelatlar hosil qilmay, balki ko'prikcha vazifasini bajaruvchi metall ionlari hisobiga polimer komplekslar hosil qiladi.

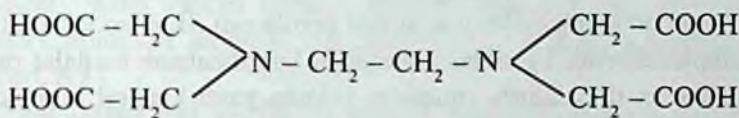
O'z navbatida kompleks tarkibida 5 yoki 6 a'zoli metall halqalar bo'lishi, aynan shu modda hosil qilishi mumkin bo'lgan ko'p a'zoli

halqalarning barqarorlashuviga ham olib kelishi mumkin. Bunga misol tariqasida salitsil aldegidning 1,5-pentilendiaminli hosilasining Cu(II) bilan hosil qilgan kompleksini keltirish mumkin:



(raqamlar bilan metall xelat tarkibiga kirgan atomlar soni ko'satilgan)

Uch dentali ligandlarga dietilenuchaminni – $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, to'rt dentatlilarga etildiamindiatsetat $HOOCCH_2NHCH_2CH_2NHCH_2COOH$ va polidentat ligandlarga etildiamintetraatsetat kislotalarni misol qilib keltirish mumkin.



Ligandlarning kompleks birikmalari tarkibida namoyon bo'ladigan dentatligi ularning tuzilishiga, funksional guruhlar tabiatiga, ularning o'zaro ta'sirlashuvi, kompleks hosil bo'lish sharoiti va boshqa qator omillarga bog'liq bo'ladi.

Ligandlar tarkibidagi funksional guruh tushunchasi quyidagi talqin-ga ega: *uglevodorod zanjiri tarkibiga o'rinbosar sifatida kirgan hamda uglevodorod tabiatiga ega bo'lmagan holda moddaning kimyoviy xos-sasini belgilaydigan atom yoki atomlar guruhi funksional guruh deb ataladi.*

5.3. Kompleks birikmalarning nomlanishi

Kompleks birikmalar nazariy va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi-ning (IUPAC) nomenklatura qo'mitasi tavsiyasiga ko'ra nomlanadi. Bu tavsiyanoma asosini quyidagilar tashkil etadi:

Kompleks birikmalarni nomlashda quyidagi tartibga rioya qilish kerak: Ligandlar soni → Ligandlar nomi → Markaziy atom nomi → Markaziy atom oksidlanish darajasi (rim raqamida) → Tashqi sfera ioni nomi

1. Ligandlar soni quyidagicha nomlanadi: 1- mono; 2-di; 3-tri; 4-tetra; 5-penta; 6-geksa; 7- hepta; 8-okta va hakazo.

2. Anion ligandlar nomining oxiriga «O» qo'shimchasi qo'shiladi:

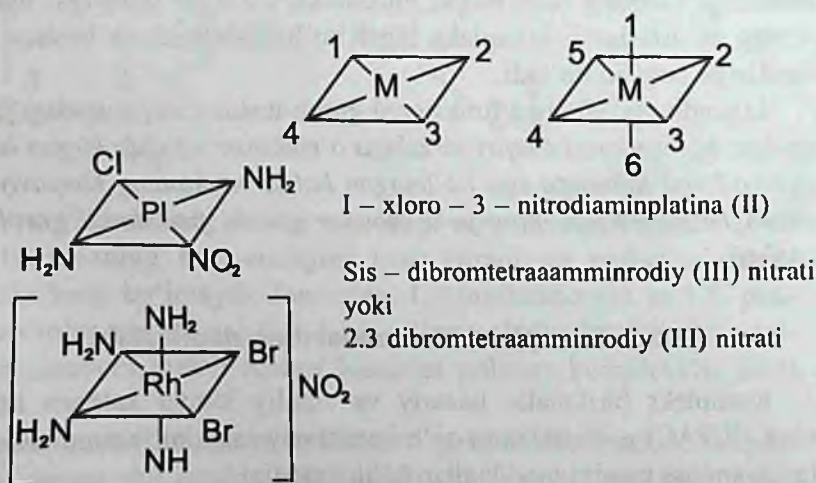
Cl⁻ xloro; NO₂⁻ nitrito; SO₄⁻² sulfo; CN⁻ -siano; J⁻-iodo; Br⁻-bromo; NO₃⁻-nitro

3. Molekular ligandlar ayrim cheklanishlarni hisobga olgan holda erkin molekularlar kabi nomlanadi: NH₃ – ammin; H₂O – akva; CO – karbonil

4. Markaziy atomni nomlaganda kompleks ionning zaryadiga e'tibor berish kerak. Anion komplekslarda markaziy atom lotincha nomiga -at qo'shimchasi qo'shib nomlanadi. Masalan: Co³⁺ kobaltat ; Zn²⁺ sinkat ; Fe²⁺ ferrat

5. Kation va neytral komplekslarda markaziy atom o'zbekcha nomi bilan nomlanadi.

6. Fazoviy izomer tabiatiga ega bo'lgan komplekslar «*sis*» yoki «*trans*» old qo'shimchalari yordamida nomlanadi. Bundan tashqari bunday komplekslardagi ligandlar joylashgan koordinatsion nuqtalar raqamlari orqali ham ifodalanishi mumkin. Odatda yassi kvadrat komplekslar uchun *trans* – holatlar 1=3 va 2=4 raqamlari, oktaedrik komplekslarda esa 1=6, 2=4 va 3=5 raqamlari bilan belgilanadigan holatlarga mos keladi.



7. Aralash komplekslarda avvalo anion ligandlar alifbo bo'yicha ataladi. Undan keyin neytral ligandlar nomlanadi.

$K_3[Co(NO_2)_6]$ – geksanitritokobaltat (III) kaliy

$[Pt(NH_3)_2Cl_2Br_2]$ – dibromodixlorodiamminplatina (IV)

$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ – tetramminplatina (II) nitrat

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – geksaaqvaxrom (III) xlorid

5.4. Kompleks birikmalarning sinflanishi

Komplekslarni quyidagi asosiy va ko'p jihatdan umumlashgan gu-ruhlarga bo'lish mumkin:

1. Kompleks ionning zaryadiga ko'ra: Neytral $[Pt(NH_3)_3Cl_4]^0$; ka-tionli $[Pt(NH_3)_6]^{+4}Cl_4$; anionli $K_3[Fe(CN)_6]^{-3}$

2. Ligandlarning tabiatiga ko'ra: gidratlar; akvokomplekslar; atsido-komplekslar; ammiakatlar bo'linadi.

Gidratlar deb kompleks birikma o'zining tashqi yoki ichki sferasida H_2O molekulari tutgan kompleks birikmalarga aytiladi.

Agar suv ligand sifatida bo'lsa, bunday kompleks birikmalarga akvokomplekslar deyiladi. Masalan: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Agar ligand kislota qoldig'i bo'lsa, bunday kompleks birikmalar atsidokomplekslar deyiladi. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$; $H_2[PtCl_6]$; $K_3[Co(NO_2)_6]$; $K_4[Fe(CN)_6]$

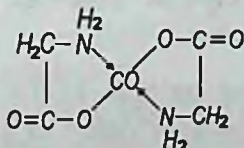
Agar ligand NH_3 bo'lsa, bunday kompleks birikmalar ammiakatlar yoki aminatlar $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ deyiladi.

3. *Molekular koordinatsion birikmalar* – ichki koordinatsion sfera-si faqat molekular tabiatiga ega bo'lgan komplekslar: $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_3$

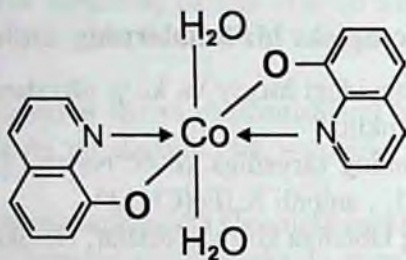
4. *Aralash atsido-molekular kompleks birikmalar* – ichki koordi-natsion sferasi bir vaqtning o'zida kislota va molekular tabiatli ligand lardan iborat komplekslardir: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Cr(En)(C_2O_4)_2]$

5. *Ichki koordinatsion birikmalar* – markaziy atomning koordinat-sion sonini to'yintiradigan va uning zaryad qiymatini neytrallay oladi-gan ligandlardan tarkib topgan komplekslardir: $Co(Gly)_2$

$Co(Gly)_2$



Agar bunday komplekslarda metall zaryadi ligand funksional guruhlarini tomonidan neytrallangan bo'lib, ammo markaziy atomning koordinatsion soni to'yinmagan bo'lsa, bu holda kompleks tarkibiga erituvchi molekulari kiradi. Natijada metallning koordinatsion soni to'yintiriladi. Misol tariqasida Co(II) ni 8-oksixinolin bilan hosil qiladigan kompleksini keltirish mumkin:



Ichki koordinatsion birikmalarning o'ziga xos bo'lgan tuzilishlaridan biri ularda hamma vaqt metall halqalari bo'lishidir. Bu esa o'z navbatida bunday komplekslarni dentatligi 2 va undan ortiq bo'lgan ligandlar hosil qilishi mumkinligini ko'rsatadi. Bu komplekslardagi ligandlar ko'p hollarda barqarorligi nisbatan katta bo'lgan 5 va 6 a'zoli metall xelatlar hosil qiladi.

6. *Metall kompleksionatlari* xususiyati jihatidan ichki koordinatsion birikmalarga yaqin bo'ladi. Ammo ular ichki komplekslardan farqli ravishda kation yoki anion tabiatini belgilaydigan zaryad qiymatiga ega bo'lishi mumkin.

Ko'p o'rganilgan kompleksionatlar hosil qiladigan ligandlardan biri etilendiamintetrasirka (atsetat) kislotadir (EDTA). U yana trilon B, tipleks III, xelaton III ham deb ataladi va ichki tuz hosil qila olish xossasiga ega bo'ladi:



Dentatligi 6 ga teng bo'lgan EDTA qoldig'i saqlovchi kompleksionatlarda bir vaqtning o'zida 5 ta besh a'zoli metalloxelatlar hosil bo'ladi. Bu esa kompleksning barqarorligi yuqori qiymatga

ega bo'lishini ta'minlovchi asosiy mezonlardan biri bo'lib hisoblanadi.

Umuman olganda har bir komplekslar tarkibidagi metallo-xelatlar sonining ortishi uning barqarorligini ortishiga olib keladi.

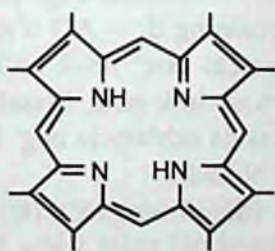
7. *Makrotsiklik ligandli komplekslar* katta amaliy ahamiyatga ega. Tirik organizmda ion tashilishini ta'minlovchi ionoforlarning (valinomitsin, enniatin) asosiy tarkibiy qismini ana shunday ligandlar tashkil etadi. Shu bilan bir qatorda «koronalar» deb atalgan hamda makrotsiklik komplekslar hosil qilishda ligand vazifasini bajaruvchi sun'iy siklik poliefirlar ham ma'lum.

Makrotsiklik ligandlar saqlovchi komplekslarning hosil bo'lishi va barqarorligi asosan quyidagi mezonlarga bog'liq bo'ladi

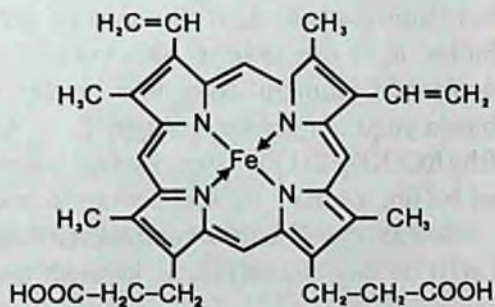
1. Makrotsiklik ligand kovakchasining diametri va metall – ion radiusi.

2. Ligandning dentatligi.

Eng muhim ahamiyatli tabiiy makrotsiklik ligandlarga porfirin kiradi. U xlorofil va gemoglobinning oqsil bo'lmagan qismi (gem) asosini tashkil etadi:



Porfirin halqasi



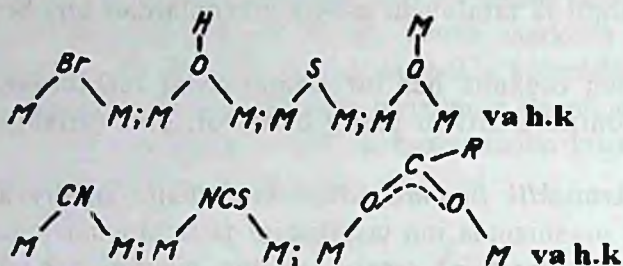
Gem

8. *Ko'p yadroli komplekslar* tabiati jihatidan quyidagi ikki turga bo'linadi.

a) Ko'prikcha vazifasini bajaradigan ligandlar orqali hosil bo'ladigan komplekslar (ko'prikcha komplekslari);

b) Metall-metall bog'i hisobiga hosil bo'ladigan komplekslar.

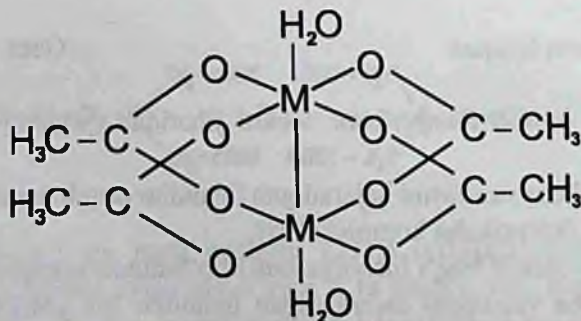
Ko'prikcha vazifasini bajarayotgan ligandlar bir yoki ko'p atomli bo'lishi mumkin:



Tirik organizmlarda ham ikki yadroli komplekslar mavjud bo'lib, ular katta ahamiyatga ega. Masalan, superoksiddismutaza fermentining faol markazida Cu^{2+} va Zn^{2+} ionlari bo'lib, ular gistidin (His) va asparagin (Asp) aminokislotalari bilan birikkan bo'ladi. O'z navbatida gistidin qoldiqlaridan biri ikki markaziy atom orasida ko'priqcha vazifasini o'taydi:

Metall-metall bog'i saqlovchi komplekslar ikki metall ionlarining umumlashtirilgan va lokallashgan elektron juftlari hisobiga hosil bo'ladi. Bu elektron juftlarining tabiati ikkita Hg(I) ionlari orasida bog'ni hosil qiladigan (Hg^{2+}) elektronlar tabiatiga yaqin bo'ladi. Metallar o'zaro yagona bog' orqali biriksa, bog' hosil bo'lishida ularning d_σ – orbitalari ishtirok etadi. Agar ular orasida qo'sh yoki uchlamchi bog' hosil bo'lsa, d_σ – dan tashqari bitta yoki ikkita metallning d_π – AO o'zaro qoplanishi mumkin. Agar ular orasida to'rtlamchi bog' hosil bo'lsa, bunda yuqoridagilardan tashqari d_p – AO ham ishtirok etadi. Masalan, $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksidagi metallar orasida uchlamchi bog' hosil bo'lib, u bitta σ va ikkita π bog'dan iborat bo'ladi.

Metall-metall bog'li komplekslarning ikki yadroli turiga Cu(II) va Zn(II) larning atsetatli tuzini keltirish mumkin:



9. π -komplekslar odatda metall atomi yoki ionining π – bog‘ hosil qilish imkoniyatiga ega bo‘lgan ligandlar bilan ta’sirlashuvi natijasida hosil bo‘ladi. Bunday komplekslarda markaziy atom ko‘pincha eng kichik oksidlanish darajasiga ega bo‘ladi.

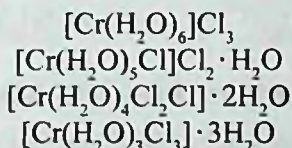
Ularga misol tariqasida $K[Pt(C_2H_4)_3Cl_3]$ va $trans-[Pt(Me_3C-C\equiv C-CMe_3)(CH_3C_6H_4NH_2)Cl]$ ni keltirish mumkin.

5.5. Kompleks birikmalarning izomeriyasi

Kompleks birikmalarda tarkibi bir xil, lekin tuzilishi va xossalari turlicha bo‘lgan birikmalar, ya’ni izomerlar hosil bo‘ladi. Ularda izomeriya quyidagilarga bo‘linadi:

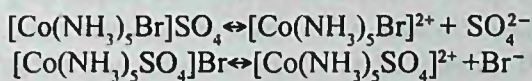
- 1) Gidrat izomeriyasi
- 2) Ion metomeriya (ionizatsion izomeriya)
- 3) Tuz izomeriyasi
- 4) Geometrik izomeriya
- 5) Koordinatsion polimeriya

Gidrat izomeriya deb tarkibi bir xil bo‘lsa-da suv molekulasi bilan markaziy atom orasidagi bog‘ning tabiati bilan farqlanadigan kompleks birikmalarga aytiladi. Tarkibi $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ bo‘lgan birikmaning to‘rt xil izomeri bo‘ladi.



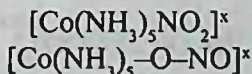
Ion metomeriya deb tarkibi bir xil bo‘lgan, lekin suvli eritmalari-dagi ionlar bilan farqlanadigan kompleks birikmalarga aytiladi.

Ushbu kompleks birikmalar ayrim tomonlari bilan gidrat izomeriyaga o‘xshab ketadi.



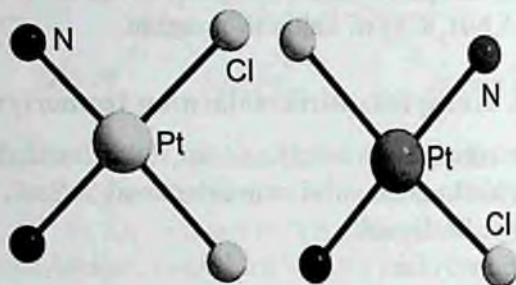
Tuz izomeriyasi deb tarkibi bir xil, lekin anorganik ligandlarining tuzilishi bilan farqlanadigan kompleks birikmalarga aytiladi.

Masalan:



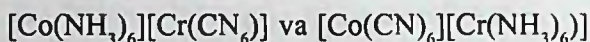
Geometrik izomeriya – tarkibi bir xil, ammo markaziy atom atro-fida ligandlarning joylanishi bilan farqlanadigan birikmalarga aytiladi. Masalan:

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – ikkita geometrik cis va trans izomerlarni hosil qiladi.



Biologik faolligi bo'yicha ular keskin farq qiladi: cis- izomeri onkologiyada ximiyaterapiya usulida ishlatilsa, trans- izomeri zaharli modda va cis- izomerning biologik xususiyatiga ega emas.

Koordinatsion polimeriya deb birikmada ham kationi, ham ani-oni kompleks bo'lib, tarkibidagi markaziy atom va ligandlar turlicha taqsimlanishi bilan bir-biridan farqlanadi. Masalan:

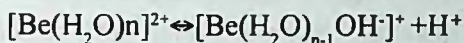


5.6. s, p, d-elementlarining kompleks hosil qilishga moyilligi

s-elementlarga davriy jadval 1, 2 guruhlarining asosiy guruhcha-sida joylashgan elementlar kiradi. Ishqoriy metallar atom tuzilishiga ko'ra ion bog' hosil qiladilar. Ularga azot, oltingugurt bilan kovalent bog' hosil qilish xarakterli emas. Ishqoriy metallarni maydalangan galogenidlariga quruq ammiak ta'sir qilganda uncha turg'un bo'lmagan ammiaklar hosil bo'ladi. Ular suvli eritmalarda oson parchalanadi. Ishqoriy metall ammiaklari ichida nisbatan turg'unrog'i litiy ammiakati bo'lib, u ammiakning konsentrlangan eritmasida saqlanishi mumkin. Ishqoriy metallarga nisbatan berilliy, magniy va ishqoriy yer metal-larining kompleks hosil qilishga moyilligi ancha katta. Ularning ichida nisbatan katta moyillikga berilliy ega bo'ladi.



Berily uchun kislota ionlari (vodorod)ni eritmaga ajratish bilan ionlanadigan akva komplekslar hosil qilish xarakterlidir.

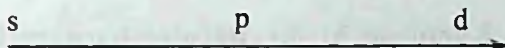


Magniy har xil xelat birikmalar hosil qiladi. Ulardan ayrimlari analitik kimyoda ishlatilsa, ayrimlari, masalan xlorofill, o'simliklar hayotida katta ahamiyatga egadir.

Ishqoriy yer metallarida kompleks hosil qilishga moyillik kompleks hosil qiluvchi atomning radiusi ortishi bilan, ya'ni berilydan bariy tomon, kamayib boradi.

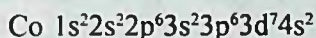
Kompleks hosil qiluvchilik qobiliyati d-elementlarda eng yuqori hisoblanadi. Bunga sabab, bu elementlar kationlarida bo'sh elektron orbitalarining mavjudligidir, masalan Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , $\text{F}n^{2+}$, F^{2+} , Fe^{3+} va boshqalar.

Agar s-, p- va d- elementlarning kompleks hosil qilishga bo'lgan moyilligini solishtiradigan bo'lsak, u quyidagi tartibda oshib boradi.

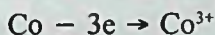


kompleks hosil qilishga moyillik

Kobaltning ammiakli kompleksidagi bog'larning tabiatini ko'raylik. Abbalo kobaltning elektron formulasini yozamiz:

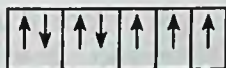


Agar uning uchta elektroni ajralsa, Co^{3+} ioni hosil bo'ladi.



Bu ionning elektron formulasi: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 3d^6 4s^0$

Co



$3d^7$

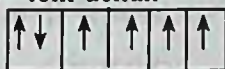


$4s^2$



$4p^0$

Co^{3+} ioni uchun



$3d^6$

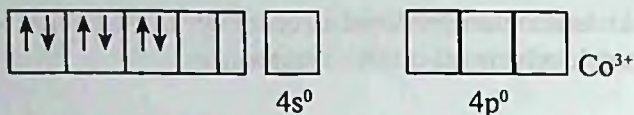


$4s^0$

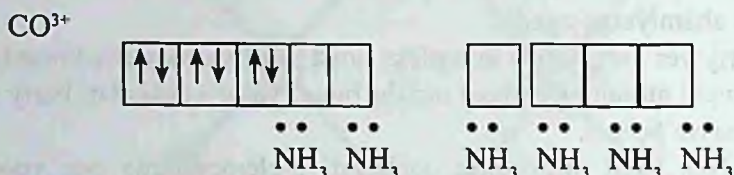


$4p^0$

Ammiakning orbitallari ta'siri ostida Xund qoidasidan chekinish ro'y beradi.



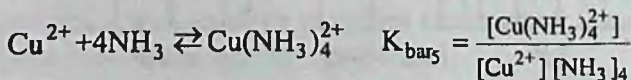
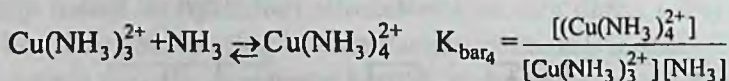
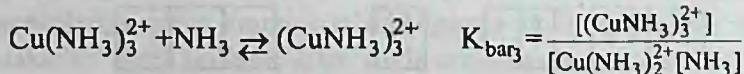
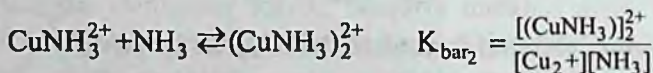
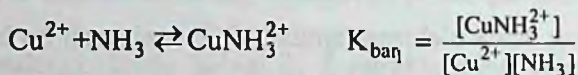
Ya'ni uning d qavatida 2 ta bo'sh orbital hosil bo'ladi. Ana shu bo'sh orbitallar ammiakdagi azotning elektron juftlari bilan ta'sirlashishi ostida donor akseptorli bog' hosil bo'ladi.



Demak – kompleks birikmalarda markaziy atom bilan neytral ligandlar orasida kovalent bog'ning bir turi hisoblangan donor- akseptorli bog'lanish mavjud ekan. Bunda donor vazifasini ligand, akseptor vazifasini markaziy atom o'taydi.

5.7. Kompleks birikmalarning barqarorligi

Tarkibida kompleks hosil qilishi mumkin bo'lgan metall-ioni (masalan, Cu^{2+}) va ligand vazifasini o'tay oladigan modda (masalan, NH_3) saqlagan ikki eritma bosqichli komplekslanish asosida reaksiyaga kirishadi.



Bu bosqichlarda keltirilgan komplekslarning har biri o'zaro kimyoviy muvozanat holatida bo'ladi. Komplekslanishning har bir bosqichi hamda bu jarayon to'liqligicha muvozanat doimiyligi orqali ifodalanishi mumkin. Yuqoridagi tenglamalarda keltirilgan $K_{1}^{\text{bar}} - K_{4}^{\text{bar}}$ - bosqichli barqarorlik doimiyligi, K_{u}^{bar} esa umumiy barqarorlik doimiyligi deb ataladi. O'z navbatida K_{u}^{bar} bosqichli barqarorlik doimiyligi bilan quyidagi bog'liqlikka ega:

$$K_{\text{bar}5} = k_{\text{bar}1} \cdot K_{\text{bar}2} \cdot K_{\text{bar}3} \cdot K_{\text{bar}4}$$

Bosqichli barqarorlik doimiyliklarining ko'paytmalari ham barqarorlik (β) sifatida qaraladi va u har bir bosqichda hosil bo'lgan komplekslarning umumlashgan barqarorlik qiymatini belgilash imkoniyatini beradi:

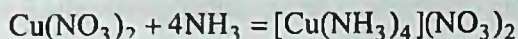
$$\beta_1 = K_{\text{bar}1} = \frac{[\text{CuNH}_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\beta_2 = K_{\text{bar}1} \cdot K_{\text{bar}2} = \frac{[\text{CuNH}_3^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2}$$

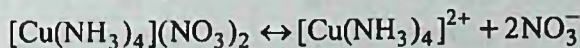
$$\beta_3 = K_{\text{bar}1} \cdot K_{\text{bar}2} \cdot K_{\text{bar}3} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3}$$

$$K_{\text{bar}5} = \beta_4 = K_{\text{bar}4} \cdot K_{\text{bar}2} \cdot K_{\text{bar}3} \cdot K_{\text{bar}4} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

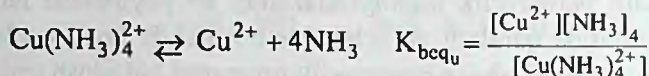
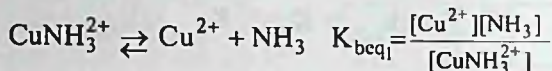
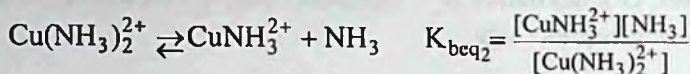
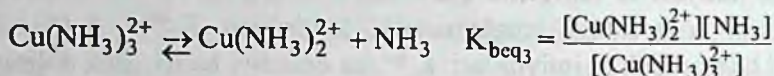
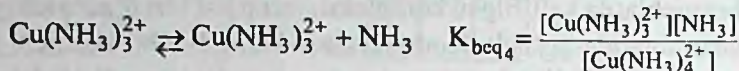
Yuqorida keltirilgan Cu^{2+} va NH_3 o'zaro ta'sirlashuvining molekular ko'rinishini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:



Ushbu kompleksning elektrolit dissotsilanishi bosqichma-bosqich boradi. Birinchi bosqichida u kuchli elektrolitlar singari (to'liq) dissotsilanadi:



Shundan so'ng kompleks ion dissotsilanishga uchraydi. Ammo uning dissotsilanishi kuchsiz elektrolitlar singari bo'lib, bosqichli ravishda amalga oshadi:



Bunday muvozanat holatlariga mos keladigan kattaliklar ($K_{\text{bcq}_4} - K_{\text{bcq}_1}$) bosqichli beqarorlik doimiyligi deb ataladi. Barqarorlik va beqarorlik doimiyligi o'zaro quyidagi bog'liqlikka ega:

$$K_{\text{bar}} = \frac{1}{K_{\text{bcq}}} \quad \text{yoki} \quad \beta = \frac{1}{K_{\text{bcq}}}$$

Komplekslarning beqarorlik va barqarorlik doimiyliklarining son qiymati foydalanish uchun noqulay bo'lganligi sababli, odatda ularning logarifmli qiymatlaridan foydalaniladi:

$$\text{p}K_{\text{bcq}} = -\lg K_{\text{bcq}}$$

Masalan, Cu(II) ning NH_3 bilan hosil qiladigan komplekslarining bosqichli beqarorlik va barqarorlik doimiyliklari hamda ularning logarifmlangan qiymat ko'rsatkichlari quyidagiga tengdir (5.1 jadval):

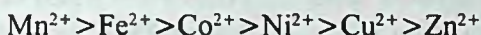
5.1-jadval

	K^{bek}	$\text{p}K^{\text{bek}}$	K^{bar}	$\text{p}K^{\text{bar}}(\lg\beta)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	4,15	$7,10 \cdot 10^{-5}$	4,15
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	3,50	$2,24 \cdot 10^{-8}$	7,65
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	2,89	$2,89 \cdot 10^{-11}$	10,54
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	2,13	$2,14 \cdot 10^{-13}$	12,67

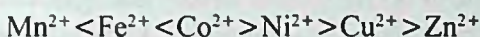
Komplekslarning barqarorligi asosan ularning tarkibiy qismlari bo'lgan metallionlarining va ligandlarning tabiatiga, ularning miqdoriy nisbatiga, kompleks tabiatiga bog'liqdir.

Markaziy atomlarning komplekslar barqarorligini belgilaydigan asosiy mezonlari sifatida ularning zaryad qiymatlari, ion radiuslari, koordinatsion son qiymatlarini keltirish mumkin. Ligandlarda esa bunday mezonlar sifatida ulardagi funksional guruhlar xossasi, xelat hosil qila olishi, ularning o'Ichamlari, elektrostatik ta'sirlashuv imkoniyati va boshqalarni keltirish mumkin.

O'z navbatida zaryad kattaliklari bir xil bo'lgan $Mn^{2+}-Zn^{2+}$ qatoridagi 3d-elementlar zaryadlarining ion radiusiga bo'lgan nisbatlarining qiymati bo'yicha quyidagi tartibda joylashadi:



Bu metall ionlarining bir xil ligandlar bilan hosil qilgan komplekslari ko'pincha barqarorlik doimiyligining qiymati bo'yicha **Irving – Vil-yam qatori** deb atalgan ketma-ketlikda joylashadi:

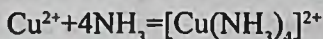


Kompleks barqarorligiga ligand o'Ichami, koordinatsiyalashgan miqdori va zaryadining elektrostatik ta'sirini kichik ion radiusli F^- va nisbatan katta o'Ichamli Cl^- – ionlarining Fe^{3+} bilan hosil qilgan kompleksi orqali ko'rsatish mumkin.

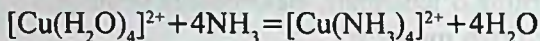
Kompleks birikmalarning barqarorligi ularning hosil bo'lishida kuzatiladigan muvozanat doimiyligining qiymatiga bog'liqdir. Termodinamik nuqtayi nazardan komplekslanishning muvozanat doimiyligi shu jarayon borayotganda ajralib chiqadigan issiqlik effekti (ΔH) va sistemaning entropiya faktori (ΔS) o'zgarish mezoni sifatida qaraladi. Bu esa komplekslanish jarayonining termodinamik jihatdan ifodalashda quyidagi tenglamadan foydalanish imkonini beradi:

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$$

Buni yuqorida keltirilgan $Cu(NH_3)_4^{2+}$ kompleksining hosil bo'lishi misolida ko'rib chiqaylik. Odatda, komplekslanish jarayoni tenglamasini sodda ko'rinishda yozish maqsadida metall-ionlarining erituvchi molekullari bilan hosil qilgan dastlabki kompleksi o'rniga markaziy atom ion ko'rinishida yoziladi:



Ammo aslida metall-ionlari ko'p hollarda erituvchi molekulari bilan ta'sirlashib, o'z tarkibida koordinatsion son qiymatiga mos keladigan erituvchi molekularini saqlaydi. Shu sababli ham yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:



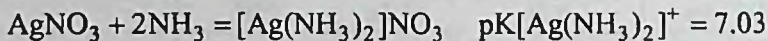
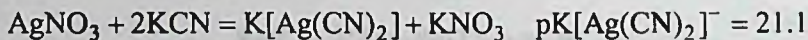
bu yerda H_2O – ligand vazifasini bajaruvchi erituvchi molekulasini.

Akvokompleksning amminokompleksga aylanishi jarayoni natijasida sistema entalpiya va entropiya qiymatlarining kamayishi kuzatiladi. Bunda entalpiya qiymati kamayishi ($\Delta H = -92\text{kJ}$) entropiya qiymati kamayishiga qaraganda ($\Delta S = -0,24 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) katta miqdorni tashkil etadi. Bu esa jarayonning o'z-o'zidan borishiga olib keladi:

$$0 > \Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

Metall xelat hosil bo'lishi bilan davom etadigan komplekslanish jarayonlarida sistema entalpiya qiymatining kamayishi, entropiya omilining esa ortishi bilan davom etadi. Buning asosiy sabablaridan biri kompleks hosil bo'lishi natijasida sistemadagi zarrachalar soni ortishi bilan belgilanadigan tartibsizlikning kuchayishidir.

Komplekslanish jarayonining yo'nalishi asosan hosil bo'layotgan mahsulotlarning barqarorligiga bog'liq bo'ladi. Ko'pincha jarayon barqarorligi yuqori bo'lgan kompleks birikma hosil bo'lishi bilan davom etadi. Masalan, kompleks hosil qilish imkoniyatiga ega bo'lgan NH_3 va CN^- aralashmasi saqlangan sistemaga AgNO_3 qo'shilishi, avvalo barqarorligi yuqori bo'lgan kumushning sianidli kompleksi hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Shundan so'ng (agar AgNO_3 miqdori yetarli bo'lsa) amminokompleks hosil bo'lishi mumkin:



Kompleks moddalarning reaksiya qobiliyati ham ko'p jihatdan barqarorlik konstantalari orqali belgilanadi va raqobatlashuv xususiyatiga ega bo'ladi. Raqobatlashuv quyidagi ikki turga bo'linadi:

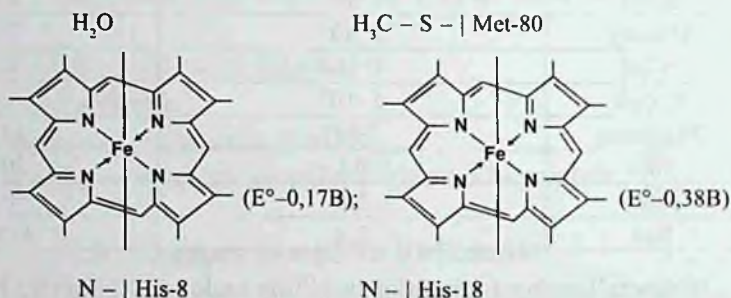
1. Metall raqobatligi – kompleks bilan ta'sirlashuvchi metall ioni shu kompleks tarkibiga kiruvchi ligand bilan barqarorligi nisbatan yuqori bo'lgan yangi koordinatsion birikma hosil qilishi mumkin.

dagi metall markazining to'rtinchi koordinatsion nuqtasi H_2O yoki OH^- guruhlar bilan egallangandir. Bu markaz katalitik faol bo'lib, undagi fermentativ jarayon suv yoki OH^- guruhini substrat tomonidan siqib chiqarish (ligand raqobati) hisobiga amalga oshadi.

Endogen komplekslar tarkibidagi biometallar ishtirok etadigan biokimyoviy jarayonlarning tabiati ko'p jihatdan o'zaro bog'liq bo'lgan quyidagi ikki asosiy mezon orqali belgilanadi:

- metall bilan bevosita birikkan va apoferment dentatligini belgilaydigan funksional guruhlar tabiati (faol markaz tuzilishi);
- apoferment tuzilishidagi farqlar (ligand tabiati).

Temirli endogen komplekslarga gemoglobin misol bo'la oladi:

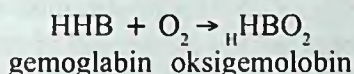


Kompleks hosil qiluvchi markaz vazifasini temir ionlari bajarishi hisobiga ular oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etib, ma'lum bir E° qiymatga ega bo'ladi. Ularning faol markazlari tuzilishidagi qator o'xshashliklar (porfirin halqasi borligi, temirning apoferment tarkibidagi gistidin aminokislotalari qoldig'i bilan birikkanligi) bilan bir qatorda farqlar ham mavjuddir. Jumladan, gem tarkibidagi temirning koordinatsion nuqtalaridan birini H_2O molekulasiga egallagan bo'lib, gemoglobinning kislorod bilan birikishida (oksigemoglobin hosil bo'lishida) bu molekula ligand raqobati natijasida kislorod molekulasiga almashinadi. Gemoglobindan irqli ravishda sitoxrom s dagi markaziy atomning oltita koordinatsion nuqtalari barqarorligi katta bo'lgan funksional guruhlar bilan bog'langandir. Shu sababli faol markaz substrat bilan bevosita ta'sirlanish imkoniyatiga ega bo'lmaydi va tirik organizmda oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida (terminal oksidlanish) elektron tashuvchi vazifasini bajaradi. Demak, fermentlarning metall saqlovchi faol markazlarining substratlar bilan ta'sirlashuvi ligand

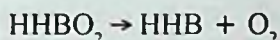
raqobati asosida sodir bo'ladi va bu jarayonning yo'nalishi barqarorlik doimiyligining qiymati bilan belgilanadi.

Bunga misol tariqasida odam organizmining is gazi bilan zaharlanihini keltirish mumkin. Is gazi gemdagi temirning oltinchi koordinatsion nuqtasini egallaydi va barqarorligi yuqori bo'lgani sababli, u qonda saqlangan boshqa molekula yoki ionlar bilan almashinmaydi. Natijada gemoglobin kislorod tashish xususiyatini yo'qotadi, to'qimalarga kislorod yetib bormaydi va organizm nobud bo'ladi. Gemoglobinning kislorod tashishi hamda is gazi bilan zaharlanihining soddalashtirilgan va barqarorlik doimiyligi bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy tenglamasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

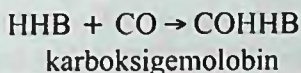
Agar gemoglobinni HB bilan belgilasak, undan oksigemoglobin hosil bo'lishini quyidagicha ifodalashimiz mumkin.



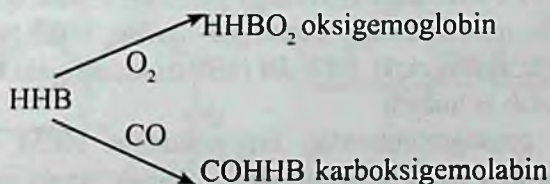
Bu reaksiyaga teskari jarayonni esa, ya'ni kislorodni a'zolarga tarqalishini quyidagicha yozsak bo'ladi.



Uglerod monoksidi (CO) qondagi gemoglobin bilan bog'lanib, kompleks birikma karboksigemoglobin hosil qilish qobiliyatiga ega. Bu reaksiyani quyidagicha yozishimiz mumkin:



Inson O_2 bilan birga CO bilan ham nafas olsa, unda ikki xil birikma, ya'ni oksigemoglobin va karboksigemoglobin hosil bo'ladi.



CO ni gemoglobin bilan bog'lanish qobiliyati gemoglobinni kislorod bilan bog'lanish qobiliyatidan 210 baravar katta bo'lganligi sababli birinchi navbatda karboksigemoglobin hosil bo'ladi. Shuning uchun ham ozgina miqdordagi CO ham a'zolarni kislorod bilan ta'minlovchi gemoglobin faolligini yo'qotishi mumkin.

Masalan: odam, tarkibida 0,1 % CO tutgan, havodan bir necha soat davomida nafas olishi natijasida gemoglobining 60%i karboksigemoglobinga aylanishi kuzatilgan.

Organizmida ma'lum jarayonlarni ta'minlab beruvchi fermentlar o'zaro faqat faol markazlari bilan emas, balki apoferment tarkibiga kiradigan aminokislotalar tabiati (oqsillarning birlamchi tuzilishi) bilan ham sezilarli darajada farqlanadi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, apoferment birlamchi tuzilishining har qanday o'zgarishi ularning fermentativ tabiatining keskin o'zgarishiga olib keladi. Bunday o'zgarishlarni turli gemoglobin molekularining apoferment qismlaridagi aminokislotalarning tarkibi va joylashuvining ketma-ketligi bilan bog'liq bo'lgan guruhlarida misolida ko'rib chiqish mumkin.

Ayol homilasining qonida gemoglobin F(HBF) saqlanib, uning kislorodga bo'lgan moyilligi (2,3- difosfoglitseratli sharoitda) juda katta bo'ladi. Shuning hisobiga homila to'qimalari kislorodga nihoyatda boy bo'ladi. Homila tug'ilgandan so'ng bir necha oy o'tgach HBF yo'qolib, u katta odam qonida bo'lgan HBA ga almashinadi. Bu ikki gemoglobin turi o'zaro apofermentlarning birlamchi tuzilishi bo'yicha farq qiladi.

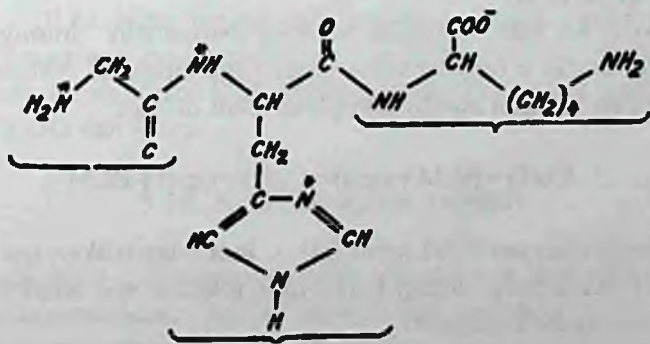
Negroid irqiga mansub bo'lgan odamlar qonida normal gemoglobindan (HBA) tashqari HBS ham uchraydi. Uning β -zanjiridagi oltinchi aminokislota o'rnida (normal gemoglobindan farqli ravishda) glutamin aminokislotasining qoldig'i emas, balki valin qoldig'i joylashgan bo'ladi. Buning natijasida O_2 ning parsial bosim qiymati kichik bo'lganda eritrotsitlardagi HBS oson kristallanib, eritrotsitlar o'roq shakliga kiradi va gemolizlashadi. Shu sababli HBS bilan bog'liq bo'lgan kasallik *o'roqsimon hujayra anemiyasi* deb ataladi. Bu genetik kasallik bo'lib, bunday bemorlardan paydo bo'lgan farzandlarning qariyb 25% juda tez o'lib ketadi. O'z navbatida HBA dagi glutamin kislota qoldig'i (β -zanjirdagi) lizin aminokislotaga almashgan bo'lsa, HBS hosil bo'lishiga olib keladi. Shunisi qiziqki, bu holat HBS da kuzatilgani kabi ko'ngilsiz oqibatlariga olib kelmaydi.

Anomal gemoglobinlarning bir turkumini HBM (metgemoglobin) oilasi tashkil etadi. Ularning kelib chiqish sababi apofermentning gem yaqinida joylashgan aminokislotalarning tabiatini o'zgarishidir. Masalan, HBM vakillaridan to'rttasida (α va β - zanjirlarida) gem bilan birikkan gistidin aminokislota tirozin deb atalgan aminokislota qoldiqlariga almashgan bo'ladi. Buning natijasida ular tarkibida saqlangan temir ionlarining qariyb 50% qaytmas darajada oksidlangan

(Fe^{3+}) holatda bo'ladi. Oqibatda qon qora tusga kiradi. To'qimalar kislorod bilan to'liq ta'minlanmaganligi sababli u yerdagi qator biokimyoviy jarayonlarning borishi buziladi va turli kasalliklar kelib chiqadi.

Umuman olganda, odam organizmida doimiy ravishda endogen komplekslar hosil bo'lishi va parchalanishi kuzatiladi. Bunga organizmga ozuqa mahsulotlari bilan tushgan metall ionlarini o'zlashtirishni (biotransportni) keltirish mumkin. Masalan, rux ionlarining miqdorini tashqi muhitdan kirish hisobiga ortishi hujayra ichida maxsus metal-lotioninlar (ko'p miqdorda SH – guruhini saqlovchi oqsil moddalar) sintezlanishiga olib keladi. Ular Zn^{2+} -tionin endogen komplekslarni hosil qilishi tufayli Zn^{2+} – ionlarini hujayra devorlaridan ichki muhitga o'tkazib berishni ta'minlaydi. Shu bilan bir qatorda, bu jarayon metall raqobatli tabiatga ega bo'ladi. Jumladan, biomuhitda saqlangan Cd^{2+} yoki Mn^{2+} ionlarining miqdori ortsa, hujayraga Zn^{2+} – ionlarining tashib kiritilishi kamayadi. Ammo Co^{2+} va Cu^{2+} , Ni^{2+} ionlarining miqdori Zn^{2+} ga qaraganda ~ 25 barobar ko'p bo'lsa ham ular bu ionning hujayra ichiga tashilishiga ta'sir etmaydi. Bu farqlar asosida Zn^{2+} ionlarining tioninli kompleks hosil qilish jarayoni metall raqobati asosida amalga oshib, bunda Zn^{2+} - tioninatlarning barqarorligi Cd^{2+} va Mn^{2+} – tioninatlarnikidan kam, Co^{2+} va Cu^{2+} Ni^{2+} tioninatlarnikidan esa yuqori ekanligini taxmin etish mumkin.

Biosistemalardagi endogen komplekslanish jarayonlari metall ionlarining zaharliligini kamaytiradi. Masalan, qon zardobi tarkibida metall ionlarini tashuvchi vosita vazifasini bajaruvchi ligandlardan biri glit-sil – gistidil – lizin uch peptid bo'lib hisoblanadi (metall ionlari bilan birikadigan funksional guruhlar yulduzcha bilan belgilangan):

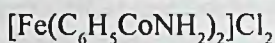


Gistidin qoldig'i

Bu peptid Cu^{2+} , Zn^{2+} va Fe^{3+} ionlari bilan komplekslanib, ularning hujayraga notoksik (zararsiz) element sifatida kirishini ta'minlaydi. Bundan tashqari peptid albumin va α - globulin oqsillari tarkibiga kirib, ularni metall ionlari bilan kompleks hosil qilishiga yordam beradi.

Biologik sistemalar asosan to'rtta kimyoviy element ya'ni H, O, C va N dan tashkil topgandir. A'zolarining yashashi uchun zarur bo'lgan atomlarning ko'pchiligi shu to'rtta elementga to'g'ri keladi. Shunday bo'lsa-da biologik sistemalarni normal yashashi uchun ma'lum darajada boshqa elementlarning bo'lishi ham talab qilinadi. Bunday elementlarga asosan Ge, Si, Zn, Mn, Co, Mo ga o'xshash, o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metallar kiradi. Bu metallarning biologik sistemalardagi roli ularning har xil elektron donor guruhlar bilan kompleks birikma hosil qilishlariga asoslangandir. A'zolarida katalizatorlik vazifasini o'tovchi ko'pgina fermentlarning tarkibida ana shu metallar bordir.

Feramid preparati temir xloridning nikotin kislota amidi bilan hosil qilgan kompleksidir.

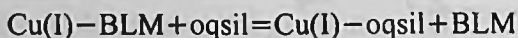


Tibbiyotda ishlatiladigan kompleks birikmalarning davolovchi xususiyatga ega ekanligi ularning organizmda qayta kompleks hosil qilishidir. Bu jarayon metall va ligand raqobati asosida boradi.

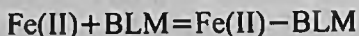
Turli saraton kasalliklarini davolashda belomitsits (BLM) antibiotigining misli kompleksidan foydalaniladi: Cu (II) – BLM. Bu kompleksning ta'sir mexanizmi quyidagilardan iborat.

1. Organizmga tushgan kompleks u yerdagi sulfidril guruhli (R-SH) moddalar bilan reaksiyaga kirishishi natijasida mis ioni bir valentlikgacha qaytariladi:

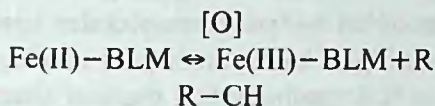
2. Hosil bo'lgan Cu(I)-BLM ning barqarorlik doimiysi kichik bo'lganligi uchun u oqsillar bilan reaksiyaga kirishadi. Natijada barqarorligi yuqori bo'lgan oqsilli kompleks hosil bo'ladi:



3. Ajralib chiqqan BLM temir (II) – ioni bilan reaksiyaga kirishadi. Bunga sabab biomuhtlardagi Fe(II) ning miqdori mis miqdoridan – 25 marotaba ortiq bo'lishidadir:

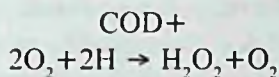


4. Temirning BLM li kompleksi oksidlanib Fe(III) kompleksiga aylanadi. Bu esa radikal (R°) ajralib chiqishiga sabab bo'ladi:



ko'p hollarda $[O]=O_2$

Agar BLM konsentratsiyasi $\sim 1,0$ M bo'lsa, radikal sifatida OH^- , O , O_2 , Me bo'lsa, O_2 ajralib chiqadi. Bu radikallar o'z navbatida saraton hujayralaridagi DNK tuzilishini buzadi (bog'lar uzilishiga olib keladi). Natijada saraton hujayralari ko'payishdan to'xtaydi va nobud bo'ladi. Yuqoridagilar bilan bir qatorda hosil bo'lgan radikallar normal hujayra DNK siga ham salbiy ta'sir etadi. Bundan tashqari organizmga kirgan BLM biokimyoviy jarayonlar natijasida hosil bo'ladigan superoksid (O_2^-) radikallarini qayta ishlaydigan (utilizatsiya qiladigan) va tarkibida Zn^{2+} , Cu^{2+} yoki Mn^{2+} saqlovchi superoksiddismutaza (COD) fermentining quyidagi jarayonning amalga oshirishdagi faolligi kamayishiga olib keladi.



Bunga sabab BLM ning COD faol metall saqlovchi markazlari bilan ta'sirlashuvi hisoblanadi. Bundan tashqari, saraton kasalliklarida COD faolligi dastavval kamaygan bo'ladi. BLM esa bu faollikni yana ham kamaytirib yuboradi. Oqibatda organizmdagi O_2^- radikallar miqdori ortadi va ular organizmni zaharlaydi. Shu sababli BLM ning zararli ta'sirini kamaytirish va COD faolligini oshirish maqsadida bemorlarga Cu (II) – BLM bilan bir qatorda tarkibida metall saqlovchi hamda COD ta'siriga ega bo'lgan dorivor moddalar beriladi. Bunday moddalarga orgeteinni misol kilib keltirish mumkin. Uning tarkibi $\sim 98\%$, Zn, Cu –COD dan iborat.

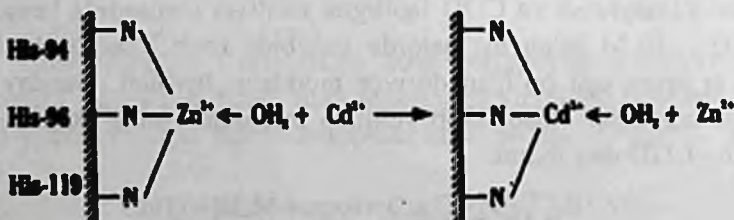
5.10. Xelatoterapiya asoslari

Davolashning xelatoterapiya usuli organizm og'ir metall ionlari bilan zaharlanganda ularni halqali (xelatli) kompleksga bog'lab inson organizmidan chiqarib yuborishga asoslangan. Tirik organizmning metallar ta'sirida zaharlanishiga quyidagi omillar sabab bo'ladi.

1. Endogen komplekslanish omili.

Organizmga tushgan va uning zaharlanishiga sabab bo'ladigan metall ioni biologik faol moddalarning o'ziga xos tabiatini belgilovchi funksional guruhlar bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Natijada bu moddalar o'z faolligini kamaytiradi yoki mutloq yo'qotadi. Masalan, karboangidraza B fermentining faol markazi chuqur kovakcha tuzilishiga ega bo'lib, unda Zn^{2+} ionlari joylashadi. Bu ferment ishtirokidagi jarayon kovakchaga substrat (CO_2) molekulasi kirishi bilan amalga oshadi. Organizmga tashqi muhitdan kirgan simob miqdorining ortishi bu ferment faolligining kamayishiga olib keladi. Bunga Hg^{2+} ionlari katalitik faol markazidan ancha narida joylashgan SH- guruhi bilan endogen kompleks hosil qilishidir. Natijada apofermentning konformatsiyasi (fazoviy tuzilishi) o'zgarib, substrat faol markazga kira olmaydi va demak ferment o'z faolligini yo'qotadi.

2. Metall – metall raqobat omili. Bu omil ham yuqoridagi singari endogen komplekslanishga asoslangan bo'lib, ammo undan farqli ravishda zaharli ta'sir namoyon qilayotgan metallning biologik faol modda tarkibidagi biogen metall ionini siqib chiqarishga asoslangandir. Bunday jarayon zaharli element hosil qilayotgan endogen kompleks barqarorlik doimiyligining dastlabki (biogen metall saqlovchi) kompleksnikidan yuqori bo'lgan hollardagina amalga oshishi mumkin. Masalan, organizmga tushgan Cd^{2+} ionlari yuqorida keltirilgan karboangidraza B fermenti bilan barqarorligi nisbatan yuqori bo'lgan kompleks hosil qilish hisobiga faol markazdagi Zn^{2+} ionlarini siqib chiqaradi:



Faol markazdagi metall – ion tabiatining o'zgarishi, apoferment dentatligi va koordinatsiyalashgan funksional guruhlar tabiati saqlanib qolganligiga qaramasdan, ferment faolligining butunlay yo'qolishiga olib keladi.

Bu ikki omilni tahlil qilish natijasida quyidagi xulosalar keltirib chiqarildi.

1. Organizmga elementlar tomonidan ko'rsatiladigan zaharli ta'siri asosida barqarorligi yuqori bo'lgan endogen komplekslar hosil bo'lishi yotadi.

2. Elementlarning zaharli miqdori organizmdan barqarorligi yuqori bo'lgan yangi komplekslar hosil qilish orqaligina chiqarib yuborilishi mumkin.

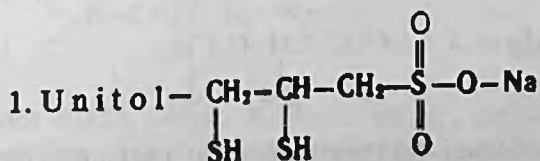
Demak, xelatoterapiya asosini ligand-ligand raqobati tashkil etadi. Bunda zaharli metall organizmga kiritilgan ligand bilan barqarorligi yuqori bo'lgan kompleks hosil qilishi va shu holda organizmdan chiqarib yuborilishi tushuniladi.

Xelatoterapiyada ishlatiladigan ligandlar antidotlar (zaharga qarshi bo'lgan moddalar) deb atalib, ko'p funksional tabiatga hamda 5-6 a'zoli metall xelatlar hosil qilish xususiyatiga ega bo'ladi. Ularning xuddi ana shu xossalari barqarorligi yuqori bo'lgan komplekslar hosil qilish imkoniyatini beradi.

Og'ir metallar bilan o'tkir zaharlanishning klinik ko'rinishi odatda 8-12 soat davomida yaqqol kuzatiladi. Shu sababli antidot moddalar qanchalik tez ishlatilsa, ularning organizmni himoyalash imkoniyati shunchalik yuqori bo'ladi.

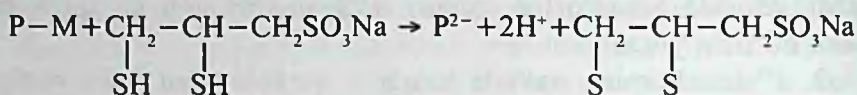
Antidotlarning ma'lum bir guruh zaharli metallarga bo'lgan moyiligi turlicha bo'ladi. Bu esa odam organizmining qanday metall bilan zaharlanganligini bilish kerakligini bildiradi. Agar kasb kasalligi bilan bog'liq bo'lgan zaharlanishni keltirib chiqargan metall ma'lum bo'lsa, boshqa hollardagi zaharlanishni keltirib chiqargan metallar klinik analiz orqali aniqlanadi.

Tibbiyotda ishlatiladigan antidotlarga misol tariqasida quyidagilarni keltirish mumkin:

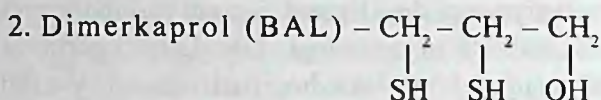


Bu antidot modda asosan margimush bilan zaharlanganda ishlatiladi. Qator hollarda og'ir metall-ionlari bilan zaharlanganda (ayniqsa Hg^{2+}) ham bu antidotdan foydalaniladi.

Unitol metall ionlari bilan SH – guruhleri hisobiga yuqori barqarorlikka ega bo‘lgan besh a‘zoli metallxelatlar hosil qilib, ularning zaharli ta‘sirini kamaytiradi va organizmdan chiqarib yuboradi:

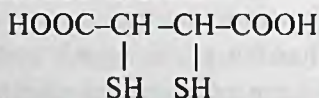


M

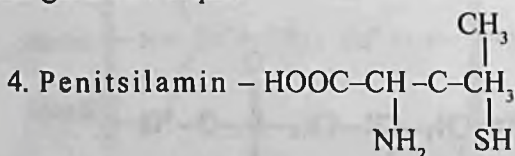


Unitol singari margimush va Hg, Cd, Au, Ti, Tl, Bi ionlari bilan zaharlanishda antidot sifatida ishlatiladi. Shu bilan birga simob tuzlari bilan zaharlanganda BAL dan ehtiyot bo‘lib foydalanish zarur. Bunga sabab odam organizmi simobning organik moddalar bilan hosil qilgan birikmalari bilan zaharlanganda BAL ni qo‘llash BAL – Hg birikmasining bosh miyada ko‘plab yig‘ilishiga olib kelishidir. Qo‘rg‘oshin bilan zaharlanishda BAL samarali natija bermaydi.

3. Dimerkaptoqahrabo kislotasi –



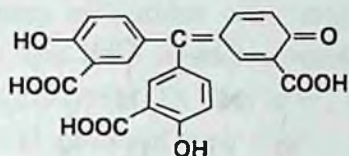
Bu antidot og‘ir metall tuzlari (ayniqsa Hg^{2+}) bilan zaharlanganda ishlatiladi. Uning tarkibida xelat hosil qila oladigan to‘rtta funksional guruh bo‘lganligi sababli ular metall-ionlari bilan turlicha bog‘lanadi: 2 ta SH – guruhleri orqali, COOH va SH – guruhleri yoki 4 tala funksional guruhleri orqali.



Uning tarkibidagi funksional guruhlar (NH_2 , COOH, SH) metall ionlari bilan barqarorligi yuqori bo‘lgan komplekslar hosil qiladi. Uning hisobiga penitsilamin qator og‘ir metall ionlarini (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} va boshqalar) organizmdan chiqarib yuborishda ishlatiladi. Bundan tashqari ushbu antidot Cu^{2+} ionlari bilan komplekslashib, Kono-

valov – Vilson kasalligining xavfli asoratlarning oldini oladi. Bunga sabab Cu – penitsilamin kompleksining siydik orqali chiqib ketishi natijasida misning organizmdagi miqdorining kamayishidir.

5. Aurinuchkarbon kislota

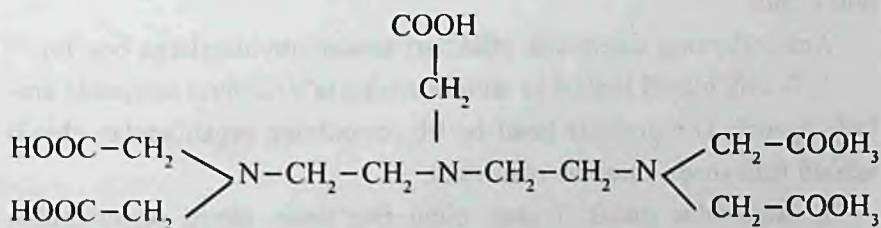


Bu antidotning ikkinchi nomi «aluminon» bo‘lib, undagi OH va COOH – guruhleri besh a‘zoli metall-xelatlar hosil qilish imkoniyatiga ega. Bu antidot Be^{2+} va Al^{3+} ionlari bilan zaharlanganda qo‘llanilib, yog‘larda eriydigan komplekslar hosil qiladi va shu orqali zaharli metall ionlarini hujayra ichki suyuqligidan olib chiqib ketadi.

Etilendiamintetraatsetat (EDTA) – $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$

Eng ko‘p ishlatiladigan antidotdir. Bevosita EDTA ning qo‘llanilishi organizmdan ko‘plab Ca^{2+} ionlarining chiqib ketishiga olib keladi. Shu boisdan tibbiyotda uning Ca^{2+} li tuzi (kalsiy tetatsin) dan foydalaniladi. Ammo u Hg^{2+} bilan zaharlanganda samarasizdir.

7. Pentatsil (dietilentrieminpentaatsetat, DTPA) –

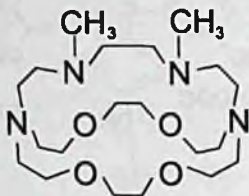


Bu antidot EDTA singari ko‘pgina og‘ir metallarni o‘zi bilan bog‘lay oladi. Ayniqsa DTPA Pb^{2+} va Cd^{2+} bilan zaharlanganda ko‘p ishlatiladi.

Qator hollarda organizmda yig‘ilib qolgan og‘ir metallarni tashqi muhitga chiqarib yuborish uchun makrotsiklik ligandlar, ayniqsa kriptandlardan keng foydalaniladi. Bu tur antidotlarning afzalligi

ularning faqat ma'lum tur metallarni (ularning ion-radiusi, funksional guruhlarga bo'lgan moyilligiga qarab) selektiv (tanlangan) holda bog'lashidir.

Masalan, tuzilishi quyidagicha bo'lgan kriptand



biologik sistemalarda hayotiy ahamiyatga ega bo'lgan Zn^{2+} va Ca^{2+} ionlari bilan mutloq bog'lanmaydi. Ammo zaharli Cd^{2+} ionlari bilan juda barqaror bog'lanib, ularni organizmdan olib chiqib ketadi.

Tibbiyotda zaharli metallarni organizmdan chiqarib yuborishda bir vaqtda bir necha antidotlardan foydalanish ham mumkin. Bunda ularning xossalari sinergistik effekt hisobiga kuchayib, bemorlarni davolash jarayoni ancha tezlashadi. Masalan, Hg^{2+} tuzlari bilan zaharlanishda unitiol va dimerkaptopqahrabo kislotalarini qo'llash bemorlarning umumiy holatining (ularni alohida-alohida qo'llanishiga qaraganda) tez orada tuzalishiga, asteniya va vegetativ o'zgarishlarning yo'qolishiga olib keladi.

Antidotlarning sinergistik effektlari asosan quyidagilarga bog'liq.

1. Toksik metall ionlari va antidotlarning ta'sirlashuvi natijasida aralash ligandli komplekslar hosil bo'lib, metallning organizmdan chiqib ketishi tezlashadi, miqdori esa ortadi.

2. Antidotlar metall ionlari bilan bog'lanib, ularni organizmdan chiqarib yuborish jarayonlarining ma'lum bosqichlaridagina kompleks vosil qiladi. Natijada bu jarayon tezlashadi.

Antidotlarni noto'g'ri tanlash yoki me'yoridan ortiq qo'llash qator o'ngilsiz oqibatlariga olib keladi. Masalan, Hg^{2+} ionlari bilan zaharlananda EDTA ni qo'llash samarasizdir, chunki zaharli metall ioni saqlanib qolib, shu bilan bir qatorda EDTA organizmdagi biogen elementlar bi-

lan kompleks hosil qilib ularni organizmdan chiqarib yuboradi. Oqibatda simobning zaharli ta'siri kuchayishi bilan birga biogen elementlar yetishmovchiligi oqibatida kelib chiqadigan kasalliklar shakllanadi. Biogen elementlarning tanqisligi natijasida hosil bo'ladigan kasalliklar to'g'ri tanlangan, ammo me'yoridan ortiq miqdordagi antidotlardan foydalanish natijasida ham kelib chiqadi. Jumladan, bemorlarga ortiqcha miqdordagi CaNa_2EDTA (EDTA ning kalsiy natriyli tuzi) berilishi siydik tarkibida ajralib chiqayotgan temir miqdorining 13–30 marotaba, axlat bilan ajralib chiqayotgan misning miqdorining esa 2 barobar ortishiga olib keladi. Buning natijasida mis va temir yetishmovchilik holatidagi kasalliklar kelib chiqadi.

VI bob

BIOGEN ELEMENTLAR

O'simlik, hayvon va odam organizmi keng ma'noda ma'lum bir elementlar yig'indisidan tarkib topgan molekularlar hamda ularning o'zaro va tashqi muhit bilan uzluksiz ta'sirlashuvidan iborat bo'lgan murakkab kimyoviy sistema sifatida qaralishi mumkin.

Yer kurrasida D.I. Mendeleyev davriy sistemasida keltirilgan elementlardan 90 ga yaqini sezilarli miqdorda yoyilgan bo'lib, ularning yarmi keng tarqalgan biologik sistemalar tarkibiga kiradi. Bu elementlar nafaqat atom tuzilishi va kimyoviy xossalari bilangina emas, balki organizmdagi miqdoriy ulushlari (vazn%) bilan ham o'zaro farqlanadi:

Kislorod	62%	Kaliy	0,23%
Uglerod	21%	Oltinugurt	0,16%
Vodorod	10%	Xlor	0,1%
Azot	3%	Natriy	0,08%
Kalsiy	2%	Magniy	0,027%
Fosfor	1%	Temir	0,01%

Rux, mis, brom, marganes, yod va boshqalarning miqdori 0,01% dan kichik.

Elementlarning organizmdagi miqdori turli omillarga bog'liq bo'lib, ulardan asosiylari quyidagilardir:

- elementlarning tabiatda tarqalgan miqdori;
- element tabiiy birikmalarning tirik organizmlar tomonidan o'z-ashtirish imkoniyati.

Elementlarning tabiatda tarqalgan va organizmda saqlanadigan miqdori orasida ma'lum bog'liqlik mavjud. Aksariyat hollarda tabiatda keng tarqalgan elementlar odam organizmida ko'p miqdorda saqlanadi.

Si va Al ham tabiatda keng tarqalgan elementlar bo'lsa-da, ularning organizmdagi miqdori juda kam bo'ladi ($\sim 10^{-5}$ – $10^{-4}\%$). Buning asosiy sababi ularning tabiiy birikmalari (SiO_2 va Al_2O_3) suvda eruvchanligi juda kichik bo'lganligi tufayli organizm tomonidan kam o'zlashtiriladi. Titan elementining tabiatdagi miqdori misnikidan bir necha yuz marotaba ko'p. Biroq shunga qaramasdan tirik organizmdagi mis miqdori titannikidan bir necha barobar ortiqdir. Elementlarning tabiatdagi va hayvon organizmidagi bunday nomutanosibligining sabablaridan biri mis ionlarining o'simliklar tarkibidagi oqsil, aminokislotalar va h.k. bilan titanga qaraganda barqaror komplekslar hosil qilishidir. Natijada o'simliklarda ko'p miqdorda misli birikmalar bo'ladi va oqibatda ko'plab miqdorda organizmga kirish imkoniyatiga ega bo'ladi. Odam organizmi turli biogen elementlarga bo'lgan talabini asosan ozuqa mahsulotlari hisobiga qoplaydi.

Biosfera va biokimyoy. Har qanday tirik organizmning hayotiy faolligi, unda sodir bo'ladigan modda almashinuv jarayonlarining o'ziga xosligi shu organizm joylashgan atrof-muhitning kimyoviy tarkibiga uzviy ravishda bog'liq bo'ladi. Organizmlarning shakllanishi va taraqqiy qilishiga kimyoviy elementlarning yer qobig'i va uning sathi (suv, havo) dagi miqdori, o'zlashtira olinishi mumkin bo'lgan shakllari va boshqa geokimyoviy omillar katta ta'sir ko'rsatadi. Buning natijasida tirik organizm atrof-muhitga biokimyoviy va morfologik jihatdan yondoshib, undagi kimyoviy elementlardan o'z ehtiyojiga yarasha foydalanadi.

Masalan, yer qobig'ida uchraydigan mikroorganizmlar ma'lum sharoitda kobalt, mis, rux, yod kabi elementlarni juda ko'p miqdorda yig'a oladi. Ularning ba'zi turlari shu elementlarni ularning tabiiy birikmalaridan o'zlashtiribgina qolmasdan, balki metall holatigacha qaytarish xususiyatiga ham ega bo'ladi. O'zida temir va marganes ionlarini gidrooksid holida yig'adigan mikroorganizmlarga Metallogenium mikrobinini misol tariqasida keltirish mumkin.

Yerdagi hayotiy shakllarning tarqalish chegaralarini, hayotiy jarayonlarning saqlanishi mumkin bo'lgan chegara qiymatlarini va sharoitlarni o'rganadigan fan *biosfera haqidagi fan* deb ataladi. Bu fanning asoschisi V.I. Vernadskiy hisoblanadi. Biosferaning o'lcham chegaralarini yuqori nuqtasi yer sathidan 12–15 km balandlik (troposfera) va 5 km yer ostigacha bo'lgan qiymatni tashkil etib, shu chegaralarda hayotiy faollik kuzatiladi. Ba'zi bakteriyalar juda past temperaturalarga (-200°C va undan past), zamburug' sporalari esa is-

siqlikka (~150–180°C) chidamli bo‘ladi. Hayotiy jarayonlar saqlana oladigan bosim qiymatlari 800 mPa dan (drojjalar) to 0,1 Pa (urug‘lar, sporalar) gacha bo‘lishi mumkin.

Yuqorida keltirilgan misollardan ko‘rinib turibdiki, biosfera chegarasi ancha katta qiymatga ega ekan. Ammo shunga qaramasdan faol hayotiy jarayonning temperatura chegara qiymatlari odatda 0 dan +50°C gacha, bosim qiymati esa ~ 1013 gPa ni tashkil etadi. Bundan tashqari tirik organizmlarning asosiy qismi qalinligi 150-200 m bo‘lgan biosfera o‘lcham chegaralarida yig‘ilgandir.

Yer kurrasi biosferasini shakllantiruvchi tirik organizmlarning 3 mln. ga yaqin turi mavjud bo‘lib, ulardan 300 mingdan ortiqrog‘i o‘simliklarga to‘g‘ri keladi. O‘simliklar biosfera umumiy massasining 97-98%ini tashkil etadi. Qolgan 2-3% esa mikroorganizm va hayvonlarga to‘g‘ri keladi. Bu massaning milliondan bir bo‘lagini inson tashkil etadi.

Inson faoliyati oqibatida atrof-muhitning (suv, tuproq, havo, o‘simlik, hayvon organizmlari) kimyoviy tarkibi o‘zgaradi. Bu esa o‘z navbatida odam organizmidagi biologik faol elementlarning miqdoriy nisbatlarini o‘zgarishiga olib keladi. Oqibatda odam organizmida sodir bo‘ladigan qator biologik, biokimyoviy jarayonlar o‘zgaradi va turli kasalliklar kelib chiqadi. Tirik organizmlarning, shu jumladan inson faoliyati natijasida atrof-muhit geokimyosining (yer kimyosining) o‘zgarishini o‘rganadigan fan *biogeokimyo* deb ataladi. Bu fanning asosiy vazifasi o‘zaro uzviy ravishda bog‘liq bo‘lgan quyidagi ikki yo‘nalishdan iboratdir:

– *tirik organizmlar (asosan insonlar) ta’sirida atrof-muhit kimyosining o‘zgarishi va bunday o‘zgarishga uchragan muhitning organizmlarga ta’sir qonuniyatlarini aniqlash;*

– *atrof-muhitning dastlabki geokimyoviy tarkiblarga yaqin bo‘lgan chegaralarida saqlab qolish va organizmlarni o‘zgargan atrof-muhit salbiy ta’siridan muhofaza qilish yo‘llarini ishlab chiqish.*

6.1. Biologik faol elementlarning sinflanishi

Tirik organizmdagi hayotiy jarayonlarda bevosita ishtirok etuvchi yoki shu moddalar tarkibiga kiruvchi elementlar *biologik faol* yoki *biogen elementlar* deb ataladi. Biogen elementlarning sinflanishi ularning elektron tuzilishi, organizmdagi miqdori, bajaradigan vazifala-

rining ahamiyati va boshqa qator tushunchalarga asoslangandir. Biogen elementlar elektron tuzilishi bo'yicha *s*, *p* va *d* elementlarga ajratiladi.

Organizmdagi miqdori bo'yicha biogen elementlar quyidagicha sinflanadi:

Makrobiogen elementlar – organizmdagi umumiy miqdori 1% va undan ortiq bo'lgan elementlar. Bularga O, C, H, N, Ca, P misol bo'ladi;

Oligobiogen elementlar – organizmdagi miqdorlari 0,01–1% ni tashkil etadigan elementlar. Bunday elementlarga Mg, Fe, K, Na, Cl, S kiradi;

Mikrobiogen elementlar – organizmdagi miqdori 0,01% dan kichik bo'lgan elementlardir (Au, Se, Bi, Hg, Br, I va boshqalar).

Elementlarning bunday sinflanishi ba'zi hollarda shartli hisoblanadi. Bunga sabab inson yashayotgan atrof-muhitdagi elementlarning miqdor ulushlarining farqidir. Masalan muhitda nikel miqdori ortiq bo'lsa, uning organizmidagi ulushi ham yuqori bo'ladi. Bu esa o'z navbatida uning mikrobiogen elementlarga mos keladigan miqdorlargacha yetib borishga va demak, sinflanishining o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Elementlar tirik organizmlarda bajaradigan vazifalarning ahamiyatli bo'yicha quyidagi uch asosiy sinfga bo'linadi.

Hayotiy zarur bo'lgan elementlar. Bunday elementlarga barcha makrobiogen va ko'pchilik mikrobiogen elementlar kiradi va ular bo'lmasligi yoki miqdorining keskin kamayishi hayotiy jarayonlarning to'xtashi yoki sezilarli darajada buzilishiga olib keladi.

Hayotiy ahamiyatga ega bo'lishi mumkin bo'lgan elementlar. Bunday elementlarga tirik organizmlarda doimiy ravishda uchraydigan, ammo qanday biokimyoviy jarayonlarda bevosita ishtirok etishi oxirigacha aniqlanmagan elementlar kiradi. Bunday elementlarga Cr, Ni va Cd larni keltirish mumkin. Jumladan, organizmdagi xrom miqdorining kamayishi qondagi qand miqdorining nisbatan ortishiga olib keladi. Ammo shu bilan bir qatorda hanuzgacha xromning qand metabolizmida bevosita ishtirok etishini isbotlaydigan biror-bir dalil ma'lum emas.

Biologik ahamiyati oxirigacha aniqlanmagan elementlar. Bu sinf elementlari boshqa sinf elementlari singari tirik organizmda doimiy ravishda uchraydi. Ammo ulardan farqli ravishda organizmda qanday molekular tarkibiga kirishi, biror-bir biologik ahamiyatga ega ekanligi aniqlanmagan. Biologik vazifasi mutloq noaniq bo'lgan bunday elementlarga Bi, U, Ru larni keltirish mumkin.

Odam organizmida davriy sistemadagi elementlardan 80 dan ortig'i saqlanib, ular nafaqat bajaradigan biologik xossalari, umumiy miqdori bilangina emas, balki turli a'zo va to'qimalarda o'zgacha taqsimlanishi bilan ham o'zaro farqlanadi. Elementlarning turli a'zolarida o'zaro farqli ravishda tarqalganligi ularning *topografiyasi* deb ataladi.

Elementlarning ma'lum bir a'zo va to'qimalarda taqsimlanish miqdori tashqi muhitning qator omillariga, iste'mol qiladigan asosiy mahsulot turlari va miqdoriga, insonning yoshiga, jinsiga, mehnat turiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi.

Masalan, *biogeokimyoviy hudud* (ma'lum bir biogeokimyoviy tarkibga ega bo'lgan biosfera bo'lagi) suvida saqlangan ftor miqdori normadagidan (~1 mg/l) kamayib ketsa (<0,5mg/l) kariyes (tish kasalligi) kelib chiqishiga, ortib ketsa (>1,2 mg/l) tish emal qavati yemirinishining oshishiga olib keladi. Bunga sabab ftorning asosiy miqdori tishlarda yig'ilishidir. Agar biogeokimyoviy *hududda* yod miqdori kam bo'lsa, *endemik* (aynan shu geografik joyga xos bo'lgan) bo'qoq kasalligi kelib chiqadi. Chunki J₂ qalqonsimon bezda ishlab chiqiladigan maxsus gormon (tirozin) tarkibiga kirib, uning faolligini ta'minlab beradi. Yodning bezdagi miqdori kamayishi esa faolligi kam bo'lgan gormonni ko'plab ishlab chiqishiga va bezning gipertrofiyasiga (kattalashib ketishiga) sabab bo'ladi.

Odam organizmining o'sish va ulg'ayishining turli davrlarida ma'lum a'zo va to'qimalarida saqlanadigan elementlarning miqdori o'zaro farqlanishi mumkin.

Jumladan, homilaning jigaridagi mis va yangi tug'ilgan bola jigari-dagi molibden miqdori voyaga yetgan odamnikidan 10 marotaba ko'p bo'ladi.

Buyrakda saqlanadigan kadmiy, qon zardobidagi mis va temir miqdori bolaning yoshi ortib borgan sari ko'paya borib, 10–15 yosh orasida katta yoshdagi odamlarnikiga teng miqdorga yetadi.

Qari odamlar o'pkasida saqlangan titan miqdori yangi tug'ilgan bolanikidan 10 barobar ortiq bo'ladi.

Organizmning fiziologik holati va tashqi muhit ta'siri ham elementlarning miqdoriy ulushlari o'zgarishiga olib keladi. Masalan, ayollar-ning homilador bo'lishi ularning qonida saqlanadigan Cu, Mn, Ti va Al miqdorining ortishiga olib keladi. Qo'rg'oshin ishlab chiqarish sexlari (zavod) da ishlaydigan odamlar qoni tarkibidagi shu elementning miqdori normaga qaraganda 2–4 barobar ko'p bo'ladi.

Ba'zi a'zolar o'zida qator elementlarni ko'plab yig'ish xususiyatiga ega-dir. Bunday a'zolar aynan shu elementlar uchun depo bo'lib hisoblanadi va ulardagi elementlar organizmning ehtiyojiga qarab asta-sekin sarflanish imkoniyatiga ega bo'ladi. Masalan, asosiy depolardan biri jigar – unda 20 dan ortiq elementlar (Fe, Co, Si, Cu, Mn, Zn va h. k.) ko'plab yig'iladi. O'z navbatida As ning asosiy deposi teri to'qimalari bo'lib hisoblanadi.

6.2. Ayrim biogen elementlarning odam organizmidagi biologik faolligi

Biogen elementlar ta'sir effektining o'ziga xos tomonlaridan biri ularning bir necha biologik jarayonlarda ishtirok etishidir. Masalan, *rux ionlari* faqat jinsiy bezlar faoliyatida ishtirok etibgina qolmasdan *balki* oqsil, yog'lar, karbonsuvlar va mineral modda almashinuvida ham ishtirok etadi. *Mis va temir ionlari* faqat organizmda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish jarayonlari bilan bog'liq bo'lib qolmasdan balki qon hosil bo'lishiga ham ta'sir etadi. Biogen elementlarning organizmdagi ta'siri ularning miqdoriga ham bog'liq bo'lib, ularning ta'sir tabiati ikki turga bo'linadi:

Biotik ta'sir. Bunday ta'sir turi biogen elementlarni organizmda saqlanadigan miqdor chegaralarida qo'llanishida kuzatiladi. Biogen elementlar bunday miqdorlarda ishlatilganda o'z biologik faolligini organizmning fiziologik to'siqlarini (bar'yerlarini) qo'zg'atmagan va ular tomonidan qarshi ta'sir ko'rsatilmagan sharoitda amalga oshiradi.

Toksiko-farmakologik ta'sir. Biogen elementlarning biotik miqdoridan ancha yuqori bo'lgan konsentratsiyalarda ishlatilishi fiziologik to'siqlarning (hujayra membranalari va boshqalar) «funktional buzilishi» orqali o'tadi va ko'p hollarda zaharlovchi ta'sir ko'rsatadi.

Litiy. Odam organizmida doimiy uchraydigan mikrobiogen s–elementlarga tegishli bo'lib, uning umumiy miqdori $1 \cdot 10^{-4}\%$ atrofida bo'ladi. Asosiy miqdorlari jigar, o'pka va mushaklarda yig'iladi. Shu bilan bir qatorda uning hujayra ichki va tashqi muhitidagi miqdori o'zaro farqlanadi. Jumladan, jigar hujayralaridagi litiy miqdori, shu hujayralararo suyuqliklardagi miqdoridan 3 barobar kam, mushak hujayralaridagi miqdori esa hujayralararo suyuqlikda saqlanadigan miqdoridan 2,5 barobar ko'p bo'ladi. Litiy azot almashinuvini kuchaytirib mushaklardagi NH_3 miqdorini kamaytiradi.

Odam organizmidagi litiy miqdorining kamayishi turli ruhiy kasalliklarning (manikal-depressiv psixoz, shizofreniya va boshqalar) kelib

chiqishiga olib keladi. Bu xastaliklar sabablari litiyning natriy va kaliy ionlarining hujayralararo suyuqliklardan nerv hujayralariga o'tkazishni boshqaruvchi fermentlar faolligiga ta'sir etishi bo'lib, uning miqdori buzilishi natriy – kaliy balansining o'zgarishiga olib kelishidir. Jumladan, hujayralardagi natriy miqdorining ortib ketishi depressiya, kamayishi – maniya holatlarini keltirib chiqaradi. Bulardan tashqari litiy ionlari noradrenalinning hujayra ichki dezaminlanishini (NH_2 guruhi-ning chiqib ketishi) kuchaytirib, uning erkin miqdorini kamaytiradi. Natijada noradrenalinning miya to'qimalaridagi adrenoretseptor markaziga bo'lgan ta'siri kamayadi. Katta miqdordagi litiy ionlari neyronlarning dofaminga bo'lgan sezuvchanligini orttiradi. Bu misollar litiyning nerv sistemasiga ko'rsatadigan psixotrop ta'siri neyrokimyoviy mexanizmlar asosida amalga oshishini ko'rsatadi.

Litiy tuzlari padagra kasalligini davolashda ishlatiladi. Bu kasallikning kelib chiqish sababi kam eruvchan natriy uretatning hosil bo'lishi va uning suyak bo'g'imlari sathlarida, tog'aysimon to'qimalarida va teri osti to'qimalarida yig'ilib qolishidir. Bemorlarga litiyli dori moddalari berilganda Li^+ uretatlardagi natriyni siqib chiqarib eruvchanligi yaxshi bo'lgan litiy uretatini hosil qiladi va oqibatda kasallik asoratlari yo'qoladi.

Tibbiyotda tarkibida litiy saqlovchi quyidagi moddalardan foydalaniladi:

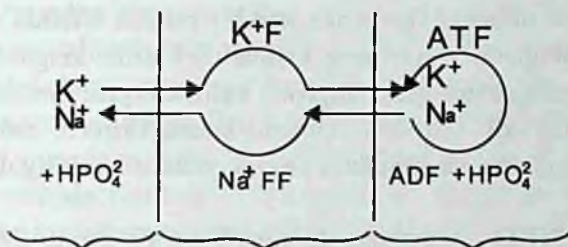
Litiy karbonat – Li_2CO_3

Litiy oksibutirat – $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOLi}$

Natriy. Nihoyatda katta hayotiy ahamiyatga ega bo'lgan oligobio-gen s-element bo'lib, odam organizmidagi umumiy miqdori 0,25% ni tashkil etadi. Unga 24 soat ichida bo'lgan talab 4-7 g. Uning asosiy miq-xlorid, gidrokarbonat va fosfat tuzlari tarkibida saqlanib, qondagi miqdori $\approx 0,32\%$, suyaklardagi miqdori 0,6%, mushak to'qimalaridagi miqdori esa 0,6-1,5% ni tashkil etadi.

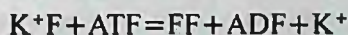
Natriy turli biomolekulalar tarkibiga kirib, kaliy, kalsiy va magniy ionlari bilan birgalikda nerv impulslarini hosil qilish va o'tkazishda, osmotik bosimni saqlab turishda katta ahamiyat kasb etadi. Uning xlorli tuzi oshqozon shirasi tarkibidagi HCl sintezlanishida asosiy komponent vazifasini bajaradi. Natriy odam organizmidagi ahamiyatli bufer (karbonatli va fosfatli) sistemalari tarkibiga kiruvchi ion bo'lib, kislota-asos muvozanatini boshqaruvida bevosita ishtirok etadi.

Natriy hujayra tashqi muhit suyuqligining ioni bo'lib, uning nerv hujayra sirtqi muhitidagi miqdori hujayra ichidagidan qariyb 10 barobar ko'p bo'ladi. O'z navbatida K^+ hujayra ichki muhit ioni bo'lib, uning sitoplazmadagi miqdori nerv hujayrasi tashqi muhitidagi miqdoriga qaraganda 20 barobar ortiq bo'ladi. Bunday konsentratsiya no-mutanosibliklari doimiy energiya sarfini talab qiladi va uning kelib chiqishi «natriy-kaliy nasosi» deb atalgan jarayon orqali ta'minlanadi. Jumladan, nerv hujayra membranalarida serin aminokislotalari bilan birikkan



6.1-rasm. Natriy va kaliy ionlarining hujayra membranasi orqali biotransporti.

maxsus fosfoprotein (F) bo'lib, u K^+ bilan Na^+ ga qaraganda barqarorligi katta bo'lgan kompleks (K^+F) hosil qiladi. Bu kompleks kaliy ionini hujayra ichkarisiga olib o'tadi va u yerdagi ATF bilan ta'sirlashib fosforlashgan fosfoprotein (FF) hosil qiladi va kaliyn ajratib chiqaradi:



Hosil bo'lgan FF hujayra ichki muhitdagi Na^+ ni o'ziga biriktiradi va uni membrana orqali tashqi muhitga olib chiqadi. Shundan so'ng FF bir vaqtning o'zida ham Na^+ , ham fosfat ionidan ajralib o'zining dastlabki holatini tiklaydi (9.1-rasm).

Organizmdagi natriy ionlari miqdorining kamayishi osmotik bosimning boshqa ionlar bilan tiklanmaydigan darajada o'zgarishiga olib keladi. Oqibatda suyuqlik hujayra ichiga kira boshlaydi va hujayralar shishib ketadi. Uning miqdorini ortib ketishi esa hujayra ichidagi suvning hujayralararo muhitga chiqishini kuchaytiradi.

Natriyning tibbiyotda ishlatiladigan birikmalari:

NaCl – izotonik (0,86%) va gipertonik (3%, 5% va 10%) eritmalar sifatida foydalaniladi.

NaBr – nerv sistemasining qo‘zg‘aluvchanligi ortib ketganda undagi qo‘zg‘alish va tinchlantirish jarayonlarini o‘zaro mutanosiblashtirishda qo‘llaniladi. Undan nevrosteniya, nevroz, isteriya, uyqusizlik, epilepsiya va boshlang‘ich davrdagi qon bosim kasalligini davolashda foydalaniladi.

NaJ – gipertirioz, endemik bo‘qoq kasalligida, nafas yo‘llarining shamollashida, ko‘z kasalligida (katarakta va boshqalar), bronxial astmada ishlatiladi.

NaHCO₃ – antatsid (kislotaga qarshi) modda sifatida qo‘llaniladi. Jumladan, oshqozon shirasining kislotaliligi ortib ketganda, yuqumli kasalliklar, intoksikatsiyalar natijasida kelib chiqqan metabolik atsidoz hollarida ishlatiladi. Osmotik diurezni kuchaytiruvchi modda sifatida buyrak gipertoniyasi va surunkali buyrak yetishmovchiligida foydalaniladi.

Na₂S₂O₃·5H₂O – margumush, simob, qo‘rg‘oshin; CN⁻, J. va Br saqlovchi moddalar bilan zaharlanganda antidot (zaharga qarshi) modda sifatida ishlatiladi. Turli allergik kasalliklarda, artritlarda, nevrалgiyada, qo‘tir kasalligini davolashda ishlatiladi.

Na₂HAso₄·7H₂O – nevrozlarda, organizm quvvatini oshirish maqsadida, yengil kamqonlik (anemiya) kasalliklarida qo‘llaniladi.

Na₂B₄O₇·10H₂O – antiseptik modda sifatida tashqi a‘zolarini davolashda va yosh bolalarning epilepsiya kasalligida ishlatiladi.

Bulardan tashqari tibbiyotda Na₂SO₄·10H₂O (glauber tuzi) va NaNO₂ tuzlari tegishli ich yumshatuvchi va qon tomirlarini kengaytiruvchi moddalar sifatida ishlatiladi.

Kaliy. Makrobiogen element bo‘lib, barcha to‘qimalarda uchraydi. Katta yoshdagi odamning kaliy ioniga 24 soat davomida bo‘lgan talabi 2-3 mg/kg, bolalarniki esa 12-13 mg/kg ni tashkil etadi. Uning asosiy depolari - qon hujayralar sitoplazmasi, jigar va taloq. Kaliy hujayra ichki ioni bo‘lib, uning umumiy miqdoridan 98% ga yaqini hujayra ichki suyuqligida oqsillar, karbon suvlar, kreatin va fosfatlar bilan birikkan holda saqlanadi. U natriy singari osmotik bosimni saqlash va nerv impulslarini hosil qilishda katta ahamiyatga ega. U mushaklar qisqarishini yaxshilaydi. Uning miqdoriy ortishi yurakning

qo'zg'aluvchanligi hamda o'tkazuvchanligining pasayishi bilan davom etadi va shu orqali yurakning bir maromida (teskari ta'sirga ega bo'lgan Na^+ bilan birgalikda) ishlashini ta'minlab beradi.

Kaliy qator fermentlarning (E) faolligini ularning substartga (S) bo'lgan moyilligini oshirish orqali kuchaytirib beradi. Bunda u E va S orasida ko'prikcha vazifasini bajaradi: $\text{E} - \text{K}^+ - \text{S}$. Masalan, K^+ ta'sirida piruvatkinaza fermentining fosfoenolpiruvatga bo'lgan moyilligi ortadi. Bundan tashqari substrat ta'sirida K^+ ning fermentga bo'lgan moyilligi 100 barobar ortadi. Kaliy ionlarining membranadan hujayra ichiga o'tishi tabiiy antibiotiklarga tegishli bo'lgan valinomitsin va nonaktinlarga (ionoforlarga) bog'liq bo'ladi. Jumladan, valinomitsin K^+ bilan hujayra membranasida barqarorligi katta ($\text{Na}^+ - \text{valinomitsin}$ kompleksiga qaraganda 1000 marotaba katta bo'lgan) kompleks hosil qiladi va K^+ membrana sathida tutib qolinadi. Shundan so'ng bu ion bevosita membranada joylashgan ionofor bilan birikadi va oqibatda hujayra ichiga o'tadi.

Kaliyning quyidagi birikmalari tibbiyotda ko'p ishlatiladi.

KCl – yengil diuretik modda sifatida, gipokaliemiya, turli aritmiya hollarida, kuchli qayd qilish hollarida foydalanildi.

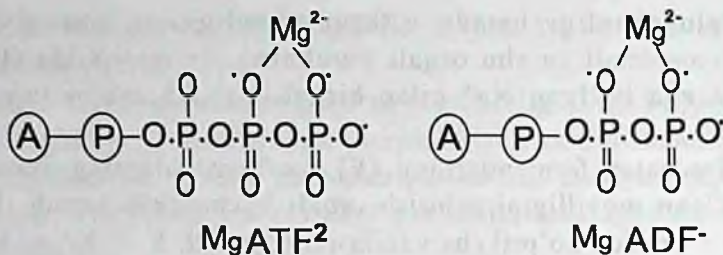
KBr va **KJ** qo'llanilishi **NaBr** va **NaJ** singaridir.

CH_3COOK – yengil siydik haydovchi (diuretik) modda sifatida ishlatiladi. Suv yig'ilib qolish hisobiga buyrak va yurakning shishib ketgan holatlarini yo'qotishda yaxshi foyda beradi.

KMnO_4 – antiseptik modda bo'lib, yaralarni yuvishda, ginekologik va urologik muolajalarda qo'llaniladi.

Magniy. Oligobiogen s-element bo'lib uning odam organizmidagi miqdori $\sim 0,42$ g/kg tashkil etadi. Bu element katta ahamiyatga ega. Masalan, Mg^{2+} ioni xlorofill tarkibiga kirib, uning xossalarini belgilashda bevosita ishtirok etadi.

Odam organizmidagi 15 ga yaqin fermentlar tarkibida magniy bo'ladi va ularning faolligini ta'minlashda ishtirok etadi. Bu fermentlar ko'pincha fosfor guruhlar bilan ta'sirlashish xususiyatiga ega bo'lib, fosfofir bug'larini gidrolizlash, substratlardagi fosfat qoldiqlarining ichki molekular tashilishini ta'minlab berish va boshqa qator jarayonlarni amalga oshiradi.



Magniy va marganes ionlari ATF va ADF tarkibiga kirib, ularning makroergik tabiatini belgilashda katalizator vazifasini bajaradi. Magniy ionlari ribosomalar (RNK sintezi sodir bo'ladigan organel-lalar) tarkibiga kirib, ularning ikkita subbirliklarini (subbirlik-oqsil molekulasi) o'zaro bog'lovchi ko'prikcha vazifasini o'taydi. Magniy ionlarining sitoplazmadagi konsentratsiyasi kamayganda ribosomalarning ikki subbirliklari dissotsilanadi; oqibatda hujayraning oqsil sintezlovchi xossalari buziladi va turli saraton kasalliklari kelib chiqadi. Hujayradagi Mg^{2+} nuklein kislotalari bilan kompleks hosil qilish va shu orqali ularning konformatsiyasini barqarorlashtirish xususiyatiga ega. Bu ion ta'sirida nerv impulslarini o'tkazish jarayonlari, mushaklar qisqaruvchi ta'minlanadi. Magniy ionlarining hujayra sitoplazmasidagi miqdori tashqi muhitdagi miqdoridan yuqori bo'ladi. Kalsiy ionlari uchun buning teskarisi kuzatiladi. Shu asosda hujayralarda Mg^{2+} va Ca^{2+} ionlarining almashinuvi Mg^{2+} , Ca^{2+} – nasosi orqali borishini taxmin qilish mumkin.

Tibbiyotda magniyning quyidagi birikmalari ishlatiladi:

MgO – giperatsid gastitlar, oshqozon va o'n ikki barmoqli ichak yaralarida antatsid modda sifatida qo'llaniladi.

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – suv ochadigan va kislotali muhitga ega bo'lgan yaralarni davolashda sepma dori sifatida, oshqozon shirasi kisloaliligi oshganda antatsid modda hamda yengil surgi sifatida foydalaniladi.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – ichilganda surgi dori sifatida ta'sir etadi. Qon tomirlarga yuborilganda nerv sistemasini tinchlantiradi va shuning hisobiga qon bosimning kamayishiga olib keladi. O'n ikki barmoqli ichakdan o't haydalinshini kuchaytiradi.

MgO (85%) + MgO₂ (15%) – magniy peroksid – dispepsiyalarda, oshqozon va ichaklarda bijg'ish jarayonlari kuchayib ketganda hamda diareyada ishlatiladi.

Kalsiy. Makrobiogen s-element bo'lib, odam organizmi umumiy massasining 2% ni tashkil etadi. Odamning kalsiyga 24 soat ichida bo'lgan talabi bir gramm atrofida bo'ladi. Organizmda saqlanadigan kalsiyning umumiy miqdoridan (~ 1400 g 70 kg odam tana vazniga) 98–99% suyak va tish to'qimalari tarkibida bo'ladi. Jumladan, suyaklarning mexanik barqarorligini ta'minlovchi kalsiy tuzining tarkibi $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Bu tuzdagi bir qism kalsiy Mg^{2+} ga, bir qism OH^- guruhlar esa F^- ioniga almashingan bo'ladi.

Odam organizmining suyuq biologik muhitida (qon, limfa) saqlanadigan kalsiy uch ko'rinishda bo'ladi:

1. Ion holida.
2. Eruvchan, ammo noelektrolit birikmalar.
3. Yuqori molekular birikmalar bilan bog'langan holda (asosan oqsilli komplekslar). Kalsiyning bunday shakl ko'rinishlari o'zaro qaytar muvozanat jarayoni orqali bog'langan bo'ladi.

Qon tarkibidagi kalsiy miqdorining normal qiymatidan (9-11 mg%) kamayishi (~5-7 mg%) nerv sistemasining qo'zg'aluvchanligini ortib ketishiga olib keladi. Qon tarkibidagi Ca^{2+} protrombinni aktiv trombinga o'tkazish orqali qon ivish jarayonini ta'minlab beradi. Bundan tashqari u mushaklar qisqarishi va bo'shashishi jarayonlarida ham ishtirok etadi.

Odam organizmiga tushgan kalsiy ichaklarning shilliq qavatida saqlanadigan maxsus oqsil moddasi bilan bog'lanadi, shu yo'sinda tutib qolinadi. O'z navbatida bu oqsilning sintezlanishi D vitaminiga bog'liq bo'lib, vitaminning organizmdagi miqdoriy kamayishi bu oqsilning sintezlanishi va demak, Ca^{2+} tutib qolinishini kamaytiradi. Natijada suyaklar elastikligi ortib ketadi va raxit kasalligi kelib chiqadi.

Tibbiyotda Ca^{2+} ning quyidagi birikmalari ishlatiladi:

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – qalqonsimon bezning faolligi kamayganda, kalsiemiya hollarida, turli allergik kasalliklarda, tomir sistemasining o'tkazuvchanligini pasaytirishda (nur kasalligi, pnevmoniya, plevrit va h. k.), turli teri kasalliklarida (qichima, ekzema, psoriaz va h. k.) qo'llaniladi. Kuchli qon oqish jarayonini to'xtatish, magniy tuzlari bilan zaharlanganda esa antidot sifatida ishlatiladi.

CaCO_3 – antatsid modda sifatida ishlatiladi.

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – kalsiy laktat – CaCl_2 qo'llanilgan hollarda foydalaniladi.

$\text{Ca}(\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ – kalsiy glukonat – qo‘llanishi CaCl_2 va kalsiy laktat kabidir.

$\text{Ca}(\text{OOCCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{COOH})_2$ – kalsiy glutaminat – tan jarohati oqibatida kelib chiqqan epilepsiyani, tuberkulyoz, meningit, poliomielit va turli asab kasalliklarini davolashda ishlatiladi.

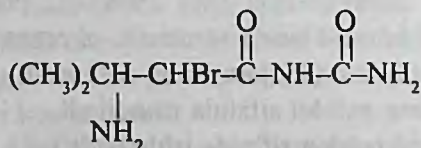
Kalsiy glitserofosfat – raxit kasalligini davolashda, kuchli toliqqanlik hollarida qo‘llaniladi.

Xlor. Odam organizmining 0,08% ni (og‘irlik foizini) tashkil etadigan oligobiogen element bo‘lib, asosan ionlashgan holda bo‘ladi. U Na^+ va K^+ ionlari bilan birgalikda tirik organizmning osmotik bosim qiymatlarini belgilash hamda nerv impulslarining o‘tkazuvchanligini ta‘minlashda ishtirok etadi. Shu sababli uning kamayishi suv balansi va nerv o‘tkazuvchanligining buzilishiga olib keladi.

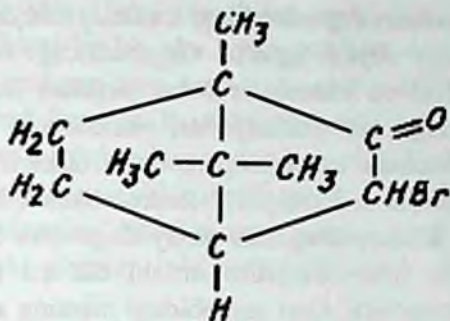
Tibbiyotda uning NaCl tuzi bilan bir qatorda elementning kislota shakli ham qo‘llaniladi.

HCl-(8,2–8,4% suvli eritma) – oshqozon shirasining kislotaliligi kamayib ketganda ishlatiladi. Tarkibida temir saqlagan dorivor moddalarning so‘rilishi va o‘zlashtirilishini kuchaytiruvchi modda sifatida shu preparatlar bilan birgalikda qo‘llaniladi.

Brom. Mikrobiogen p-element bo‘lib, uning asosiy depolari vazifasini gipofiz, qalqonsimon bez, taloq, aorta tomir devorlari hamda buyrak usti bezi bajaradi. Organizm ozuqa moddalari tarkibida tushgan bromning umumiy miqdorining 1/5 qismini o‘zida tutib qola oladi. Brom ta‘sirida qalqonsimon bezning faolligi kamayish hollari kuzatiladi. Jumladan, uzoq vaqt brom saqlovchi moddalarning organizmga tushishi bu bez tarkibidagi yod miqdorining kamayishi oqibatida uning gipertrofiyasi (kattalashib ketishi) va gipoteroz holatlarini keltirib chiqaradi. Bu element markaziy nerv sistemadagi tormozlanish holatlarini kuchaytiradi. Tibbiyotda bromli moddalar NaBr va KBr tinchlantiruvchi vositalar sifatida ishlatiladi. Bulardan tashqari tarkibida brom bo‘lgan quyidagi moddalar ham qo‘llaniladi.



Bromural (bromizoval) – tinchlantiruvchi vosita nerv-psixik kasalliklarini davolashda;



bromkamfora – tinchlantiruvchi va yurak ishini yaxshilovchi modda sifatida nevrasteniya va yurak nevrozlarida ishlatiladi.

Yod. Bu elementning odam tanasidagi umumiy miqdori 20-25 mg ni tashkil etadi. Bu miqdorning yarmiga yaqini mushaklarda, 1/10 qismi terida, 1/17 qismi suyaklarda saqlanadi. Qalqonsimon bezdagi yod miqdori ~6 mg ni, qondagi oʻrtacha (normal) miqdori esa 12,6 mkg% ni tashkil etadi. Gipoterioz holatida bu miqdor 5 mkg% gacha kamayishi mumkin. Miksedema kasalligida esa bu miqdor yana ham kam boʻladi. Yodli gormonlar organizmning oʻsishi, fiziologik va psixik rivojlani-shiga bevosita taʼsir etadi.

Yod yetishmovchiligi endemik boʻqoq kasalligini kelib chiqishiga sabab boʻladi. Yer kurrasida 1960-yilga qadar boʻqoq kasalligi bilan ogʻrigan 200 mln. ga yaqin odam boʻlgan. Bu kasallikning kelib chiqi-shi faqat yod miqdorining kam boʻlishigagina emas, balki boshqa bio-gen elementlarning miqdoriga ham bogʻliq boʻladi. Masalan, yod kam boʻlgan biogeokimyoviy provinsiyalarda mis miqdori ham kam boʻladi. Shu sababli endemik boʻqoq kasalligini davolashda yodli preparatlar bilan bir qatorda misli moddalardan foydalanish maqsadga muvofiq hi-soblanadi.

Tarkibida yod saqlagan va tibbiyotda ishlatiladigan moddalar quyidagilardir:

Yodning spirtdagi 10% eritmasi – antiseptik modda sifatida teri yu-zasi, yara atrofini tozalashda qoʻllaniladi.

Lyugol eritmasi – 1 qism J_2 + 2 qism KJ + 17 qism H_2O - to-moq va ogʻiz boʻshliqlarini hoʻllash (dezinfeksiyalash) maqsadida ishlatiladi.

CHJ₃ – yodoform – sepki va surtki dorilar tarkibidagi antiseptik modda hisoblanib, yiring bogʻlagan yaralarni davolashda qoʻllaniladi.

Mis. Misning odam organizmidagi umumiy miqdori 100-150 mkg tashkil etadi. Asosiy deposi jigardir. Organizmdagi mis ko'p hollarda oqsillar (fermentlar) va vitaminlar bilan birikkan bo'ladi. Shu bilan birga misning o'ziga xos xususiyatlari oksidlovchi fermentlar, jumladan, sitoxromoksidaza va seruloplazminlar tarkibida aniq namoyon bo'ladi. Mis miqdorining kamayishi sitoxromoksidazalik faollikni normaga qaraganda 8 marotabagacha pasayishiga olib keladi. Mis miqdorining fiziologik qiymatlargacha ortishi esa bu faollikning qayta tiklanishiga sabab bo'ladi. Qon zardobidagi misning asosiy qismi oqsil moddalari (α -globulinlar) bilan birikkan holda bo'ladi. Bu kompleks *seruloplazmin* deb ataladi va u jigarda sintezlanib, shundan so'ng qon tarkibiga o'tadi.

Mis ionlari qator fermentlar (ishqoriy fosfotaza, so'lak amilazasi, lipazalar va h.k.) tarkibidagi SH-guruhlar bilan ta'sirlashib kompleks hosil qiladi va ferment faolligini kamayishiga olib keladi.

Ozuqa mahsulotlari tarkibida mis mo'l bo'lishi ularda B_1 vitamini miqdorining ortishiga va organizm tomonidan yaxshi o'zlashtirilishiga olib keladi. Shu bilan bir qatorda organizmdagi misning miqdori ortishi vitamin C ning kamayishiga olib keladi. Bunga asosiy sabab mis askorbinoksidaza fermenti (vitamin C ni oksidlovchi ferment) tarkibiga kirib, uning faolligini orttirib yuborishidir. O'z navbatida vitamin A ning miqdori ortishi mis va askorbinoksidaza faolligini pasayishiga olib keladi.

Mis qon hosil bo'lish jarayonida ishtirok etadigan elementdir. U eritrotsitlar tarkibiga kirib, ularning yetilishiga va gemoglobin sinteziga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Bunda mis ta'sirida temirning almashinish jarayonlarining faollashuvi kuzatiladi. Mis organizmdagi karbon suv almashinuviga ta'sir etadi. Masalan, qand kasalligi bilan og'rigan bemorlarga 2,5 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ berilganda ularning qoni va siydigidagi qand miqdorining kamayishi kuzatiladi.

Tibbiyotda $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ning 0,25% suvli eritmasi antiseptik modda (konyunktivlarda) sifatida ishlatiladi. Uning 1% li eritmasi kamqonlikda qo'llaniladi. Ba'zan bu tuz viteligo (pes) kasalligini davolashda qo'llanilishi mumkin.

Rux. Uning turli a'zo va to'qimalardagi miqdori o'zaro farqlanadi. Masalan, uning qondagi miqdori 0,8-0,9 mg% ni tashkil qilib, shundan 35% qizil qon tanachalarida (eritrotsitlarda), 12% – qon zardobida, 3% esa oq qon tanachalarida (leykotsitlarda) saqlanadi. Qon zardobidagi

rux ionlarining ~ 34% globulinlar bilan, qolgan miqdori esa oqsillar bilan beqaror birikkan bo'lib, shu holda tashiladi.

Organizmga tushgan rux ionlari 3 soat ichida ko'p miqdorda oshqozon osti bezi, jigar va buyraklarda yig'iladi va shundan so'ng boshqa a'zo hamda to'qimalarga tarqaladi. Ichki sekretsiya bezlarining, shu jumladan jinsiy bezlar, faoliyati ko'p hollarda rux ionlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, gipofizning gonodatrop gormoniga rux ionlarining qo'shilishi gormon ta'sir effektini 40-50 barobar ortishiga olib keladi.

Rux insulin gormoni tarkibiga kirib, uning gipoglikemik ta'sirini oshiradi. Qand kasalligida siydik orqali organizmdan chiqib ketadigan rux miqdori normadagidan 3-4 barobar ortiq bo'ladi. Bu biogen elementning ahamiyatli xususiyatlaridan yana biri – uning organizm immunitetini oshirishda ishtirok etishidir.

Tibbiyotda tarkibida rux saqlagan quyidagi moddalardan foydalaniladi:

ZnO – sepma dori (teri namligini o'ziga tortuvchi), dezinfeksiyalovchi modda sifatida turli teri kasalliklarini davolashda ishlatiladi.

ZnSO₄ · 7H₂O – antiseptik modda sifatida konyuktivitlarda, surunkali kataral loringitda qo'llaniladi.

Marganets. Deyarli hamma a'zo va to'qimalarda uchraydi, boshqa biogen *d* – elementlar singari qator fermentlar tarkibiga kiradi, oqsil va vitaminlar bilan bog'langan bo'ladi. Masalan, Mn²⁺ leysinaminoekzopeptidaza fermentining faol markazini tashkil qiladi, qon va to'qima fosfatazalari, qon zardobi peptidazalari, fosfoglukomutaza va boshqa qator fermentlar uchun esa aktivator vazifasini bajaradi.

Marganets qator vitaminlarning almashinuviga ta'sir etadi. Jumladan, Mn²⁺ organizm tomonidan B₁ vitaminini o'zlashtirishda ishtirok etishi mumkin. Mn²⁺ miqdorining kamayishi B₁ bo'yicha avitaminoz yoki gipovitaminoz holatlarining kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Marganets ioni ta'sirida glukozadan vitamin C sintezlanish jarayonlari kuchayadi. Bu biometallning organizmdagi taqchilligi vitamin E miqdori kamayishiga olib keladi.

Marganets ta'sirida insulinning gipoglikemik ta'siri kuchayib, qondagi qand miqdorining kamayishi kuzatiladi. Bu element ta'sirida qondagi xolesterin miqdori kamayib, ateroskleroz kasalligining tuzaishi tezlashadi. Bundan tashqari Mn²⁺ tuzlari qizil qon tanachalari va gemoglobin miqdorining ortishiga olib keladi. Elementlarning bunday

xossasi uning eritrotsitlar tarkibiga kirib, porfirinlar sinteziga ta'sir etishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

Qator yuqumli kasalliklarda marganesning qondagi miqdori sezilarli darajada ortadi. Bu organizmning himoya turlaridan biri bo'lib, Mn^{2+} boshqa elementlar bilan bir qatorda qondagi zaharli moddalarni kompleks birikmalar holida bog'laydi.

Tibbiyotda uning quyidagi birikmalari ishlatiladi:

$KMnO_4$ – dezinfeksiyalovchi modda sifatida;

$MnSO_4$ – ateroskleroz kasalligini davolashda boshqa moddalar bilan birgalikda ishlatiladi.

Temir. Odam organizmidagi temirning umumiy miqdori 4–6 g yoki 50–60 mg/kg ni tashkil etadi Organizmdagi temirning eng ko'p miqdori (60–75%) qizil qon tanachalarida (gemoglobinda), 15–16% temir oqsilli kompleks tarkibida, 3–5% mioglobinda, 0,1% ga yaqin fermentlar tarkibida bo'ladi. Odam organizmidagi temir hosil qiladigan endogen komplekslar o'z xossalariga ko'ra quyidagilarga bo'linadi.

Temir geminli komplekslar – gemoglobin, sitoxrom oksidazalar, peroksidazalar, katalazalar, mioglobin (mushak temiri).

Nogemin – temirli komplekslar – ferritin, gemosiderin, ferroaskorbat va h. k. (to'qima temiri).

Zardobdagi temir kompleksi – siderofillin (transferin).

Yuqoridagilardan tashqari organizmdagi temir tez (gemoglobin, zardob va iliklarda saqlanadigan temir) va sekin almashinadigan (ferment va depolardagi temir) sinflarga bo'linadi. Temir almashinuvi va uni qon tarkibidagi miqdorining boshqaruvi jigar orqali amalga oshadi. Almashinuv jarayoni qon zardobida saqlangan va temir tashuvchi vazifasini bajaruvchi transferin deb ataluvchi oqsillar hisobiga bo'ladi. Transferin bilan bog'langan temir ionlari qon zardobidan iliklarga tashiladi va u yerda qon hosil qilish jarayonida bevosita ishtirok etadi. Qizil qon tanachalarining fiziologik parchalanishi natijasida ajralib chiqqan temirning 9/10 qismi yana qaytadan shu shaklli elementlarning tarkibiga o'tadi, qolgan qismi esa organizmdan ichak sistemasi orqali chiqib ketadi.

Temir ionlari qator fermentlar tarkibiga kirib (katalaza, sitoxromlar, oksidazalar va h. k.) oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida bevosita ishtirok etadi. Temir immunobiologik jarayonlarda katta ahamiyatga ega. Organizmdagi temir miqdorining kamayishi alimentar anemiya (kamqonlik) kelib chiqishi va immunitetning kamayib ketishiga sabab bo'ladi.

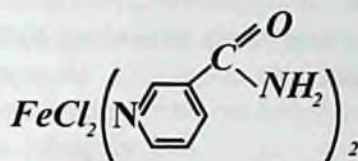
Temirning asosan quyidagi birikmalari tibbiyotda ishlatiladi:

Fe – qaytarilgan temir – gipoxrom (temir yetishmasligi) anemiya-sini davolashda ishlatiladi.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qo'llanilishi qaytarilgan temir singaridir.

$\text{Fe}_2(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}(\text{PO}_3)-\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – temir glitserofos-fat – gipoxrom anemiya, asteniya holatlarida foydalaniladi.

$\text{Fe}(\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – temir laktat – gipoxrom ane-miyani davolashda ishlatiladi.



Feramid

Feramid – postgemorragik (qon yo'qotish oqibatida kelib chiqqan kamqonlik) va temir kamchiligi kamqonliklarida ishlatiladi. Yuqoridagi-lardan tashqari kamqonlik kasalligini davolashda feropleks, konferon, ferrokal, kaferid, gemofer, ferrotseron, ferbitol, ferkofen, ferrum lek, oksiferrikarbon deb atalgan dorivor moddalar ham ishlatiladi.

Kobalt. Kobalt tirik organizmlardagi turli oqsil moddalari, ami-nokislotalar, platsenta va boshqalar bilan bog'langan bo'ladi hamda ni-hoyatda katta ahamiyatga ega bo'lgan vitamin B₁₂ (kofaktor) tarkibiga kiradi.

Kobalt qon hosil bo'lishida ishtirok etadi. U temir ionlarining yan-gi hosil bo'layotgan qizil qon tanachalardagi gemoglobin tarkibiga kirishini jadallashtiradi. Shu sababli kamqonlik kasalliklarida temirli moddalar bilan birgalikda Cu²⁺ va Co²⁺ tuzlarini qo'llash yaxshi nati-jalar beradi.

Kobalt oqsil, yog'lar, karbon suvlar almashinuviga hamda orga-nizmning o'sishi va rivojlanishiga faol ta'sir etadi. Bu element ta'sirida to'qimalarda yig'iladigan A, C, K va B guruh vitaminlarning miqdori ortadi, nikotin kislota (vitamin PP), piridoksin (B₆) sintezlanishi kucha-yadi. Kobaltning organizmga yuborilgan kichik miqdori gipoglikemiya, katta miqdori esa giperqlikemiya holatlarini chaqiradi. Bu elementning organizmga kam miqdorda tushishi kalsiy va fosfor o'zlashtirilishining kamayishiga olib keladi. Kobalt ta'sirida suyak va ichak fosfatazalari, karboksilaza, arginaza, katalaza, ko'pgina peptidazalar faolligi ortadi,

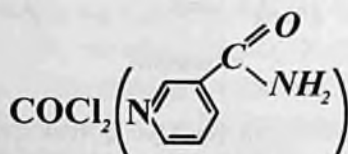
suksinatdegidraza va sitoxrom oksidaza fermentlarining faolligi kamayadi. Kobalt ta'sirida qalqonsimon bezlardagi yod miqdori ham keskin tushib ketadi.

Tibbiyotda uning quyidagi birikmalari dori sifatida ishlatiladi:

Sianokobalamin (B_{12}) – kamqonlikda, nurlanish kasalligida, chaqaloqlar distrofiyasida, jigar xastaligida, bolalar serebral falajida, turli teri kasalliklarida va boshqa ko'pgina kasalliklarda qo'llaniladi.

Oksikobalamin – B_{12} ning metaboliti hisoblanadi va sianokobalamin singari ishlatiladi.

Kobamamid – B_{12} ning tabiiy kofermenti bo'lib, yuqoridagi moddalar singari qo'llaniladi.



Koamid – gipoxrom, gipoplastik kamqonliklarni davolashda foydalaniladi.

Ba'zi noorganogen elementlarning zaharli ta'siri. Kimyoviy elementlar ikki turga organogen va noorganogenga farqlanadi:

1. **Organogen elementlar** – tirik organizmdagi moddalarga tarkibiy qism sifatida kirib, ularning xossalarini belgilaydigan elementlar.

2. **Noorganogen elementlar** – tirik organizmlarda ma'lum miqdorda saqlanadigan, ammo biron-bir biologik faol moddalar tarkibiga kirishi hamda hayotiy jarayonlarda bevosita ishtirok etishi aniq bo'lmagan elementlar. Ularning organizmdagi miqdori birmuncha ko'payishi organizmga zaharlovchi ta'sir ko'rsatishga olib keladi.

Ko'pgina elementlar va ularning birikmalari uchun atrof-muhitda mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan hamda odam organizmiga zarar keltirmaydigan miqdori aniqlangan. Bu kattalik element mavjud bo'lishining *chegara konsentratsiyasi* (ChK) deb ataladi. Elementlarning bu qiymat chegarasidan ortib ketishi ekologik xavfli muhit kelib chiqishiga olib keladi.

Elementlarning zaharli ta'siri ularning atom tuzilishiga, endogen komplekslanish xossalariga, organizmda depolanish xususiyatiga va boshqa qator omillarga bog'liq. Umuman olganda odam organizmiga

ozuqa moddalari, suv va havo orqali doimiy ravishda turli element birikmalari tushib turadi. Ularning miqdorlari ChK dan kam bo'lganligi sababli organizmga deyarli zarar ko'rsatmaydi. Ammo ularning miqdori ortib borishi zaharlanish hollarining kelib chiqishiga sabab bo'ladi. O'z-o'zidan tushunarlik, ularning miqdori qanchalik yuqori bo'lsa, salbiy ta'sir oqibati ham shunchalik og'ir bo'ladi.

Elementlar ta'sir effektining ular miqdoriga bog'liqligi shu element birikmalarini tibbiyotda qo'llash imkoniyatini yaratadi. Jumladan, tarkibida noorganogen elementlar saqlovchi moddalarni kam miqdorlari turli kasalliklarni davolashda qo'llanishi odam organizmi zaharlanishiga olib kelmasligiga asoslangandir. Ammo ana shu miqdor kasalliklar chaqiruvchi mikroorganizmlarning o'sishi va ko'payishini to'xtatish hamda ularni nobud qilishga yetarli bo'ladi.

Organogen va noorganogen elementlarning miqdoriga bog'liq bo'lgan zaharli ta'siri ularning organizmning tuzilish birliklariga (membrana, hujayra organellari, hujayra, to'qima, a'zolar tuzilishi) buzuvchi omil sifatida ta'sir etishi bilan belgilanadi. Shunga binoan elementlarning ta'sirini belgilashda quyidagilardan foydalaniladi:

1) *kritik effekt;*

2) *hujayra va a'zolar uchun kritik miqdor (konsentratsiya);*

3) *kritik a'zo.*

Bu tushunchalar kimyoviy moddalarning ta'sirini oldindan aytib berish va uning zaharlovchi tabiatining oldini olishda katta ahamiyatga ega.

Kimyoviy modda yoki elementning zaharli ta'siri natijasida kuzatiladigan har qanday salbiy o'zgarishlar shu modda va elementning *kritik effekti* deb ataladi. Hujayra faoliyatini anomal darajada buzilishiga olib keladigan elementning eng kichik miqdori shu elementning hujayra uchun *kritik miqdori* deyiladi. Bu anomal o'zgarishlar qaytar va qaytmas tabiatga ega bo'lishi mumkin. Elementning miqdori kritik konsentratsiyadan qanchalik yuqori bo'lsa, hujayraning funksional buzilishi shunchalik kuchli bo'ladi. Hujayraning nobud bo'lishiga olib keladigan elementning eng kichik miqdori hujayra uchun *letal (o'lim chaqiradigan) miqdor* deb nomlanadi.

Elementning a'zolar faoliyati buzilishiga olib keladigan eng kichik miqdori aynan shu a'zo uchun kuzatiladigan *kritik miqdori* deb ataladi.

Aynan biror-bir sharoitda element ta'sirida kritik holat kelib chiqqan har qanday a'zo – *kritik a'zo* deb ataladi. Shuni ham ta'kidlab o'tish

zarurki, o'zida tashqi muhitdan tushgan elementning eng ko'p miqdorini saqlaydigan har qanday a'zo kritik tabiatga ega bo'lavermaydi. A'zolarining kritik tabiati ulardagi jarayonlarning qay darajada o'zgarganligi bilan belgilanadi. Kritik a'zolar yana *nishon-a'zolar* deb ham ataladi. Masalan, organizmda simob miqdori ortsa, turli a'zolar zararlanadi. Ammo eng kuchli zararlanish buyraklarda kuzatilib, ularning faoliyati keskin buziladi. Bundan kelib chiqadiki, simob ionlari uchun nishon buyraklar hisoblanadi.

Bariy. Bariyning birikmalari kimyo, to'qimachilik va shisha ishlab chiqarish sanoatida keng ishlatiladi. Uning eruvchan tuzlari nihoyatda zararlidir. Masalan, BaCl_2 uchun havodagi chegara konsentratsiyasi $0,4 \text{ mg/m}^3$ ni tashkil etadi. Bundan BaSO_4 mustasno bo'lib, uning eruvchanligi nihoyatda kichik, zichligi esa katta ($4,5 \text{ g/sm}^3$) bo'lganligi sabab u rentgenologiyada keng qo'llaniladi.

Odam organizmidagi bariy tuzlarining miqdori $0,35 \text{ g}$ dan ortsa, lohaslik, silliq mushaklar spazmi, qon tomirlarining torayishi oqibatida qon bosimining ko'tarilishi, yurak urishining tezlashuvi, aritmiya va boshqa kasalliklar kelib chiqadi. O'tkir gastroentrit va leykotsitoz kuzatiladi. Jigar hujayralari yog' to'qimalariga aylana boshlaydi. Suyak tarkibidagi Ca^{2+} ionlarining miqdori kamayib, Ba^{2+} miqdori ko'payadi. Oqibatda suyaklar deformatsiyasi va sinuvchanligi ortadi va bu holat bariyli raxit deb ataladi.

Stronsiy. Bu element tuzlari zaharlilik jihatidan Ba^{2+} ga qaraganda biroz quyi qatorlarni egallaydi. Ammo uning organizmda ko'plab yig'ilishi (osteotrop element) suyaklar tarkibidagi Ca^{2+} ning kamayishi va Sr^{2+} ortishi (antagonistik ta'sirlashuv) hisobiga stronsiyli raxitni keltirib chiqaradi. Ca^{2+} ionlari miqdorining ortishi o'z navbatida, Sr^{2+} ning organizmdagi o'zlashtirish miqdorining kamayishiga olib keladi.

Atom elektrostansiyalari ishlashi jarayonida radioaktiv stronsiy hosil bo'ladi va u organizmda yig'ilib kamqonlik, leykoz (qon saratoni) va boshqa turdagi saraton kasalliklarini keltirib chiqaradi. Shu bilan bir qatorda ^{89}Sr va ^{90}Sr izotoplarining kichik miqdorlari tibbiyotda, jumladan suyak saraton kasalliklarini davolashda ishlatiladi.

Kadmiy. Sanoatda yengil eruvchan qotishmalar olishda (bosmaxonalarda) ishlatiladi. CdS fluorissensiyalashuvchi bo'yoqlar tarkibiga kiradi. Cd^{2+} uchun ChK suvda -10 mkg/l , tuproqda 200 mkg/kg , havoda esa $0,1 \text{ mg/m}^3$ dan oshmasligi kerak. Odam organizmiga tushgan Cd^{2+} ionlari asosan jigar va buyrakda yig'iladi. Bu element antagonis-

tik ta'sirlashuv hisobiga organizmdagi Zn^{2+} va Ca^{2+} ionlarini keskin kamaytiradi va rux hamda kalsiy yetishmovchiligi natijasi hosil bo'ladigan kasalliklarni keltirib chiqaradi. Kadmiy fermentlardagi CH – guruhlar bilan birikib endogen komplekslar hosil qiladi va fermentlar faolligini kamaytirib yuboradi.

Bu element ta'siri ostida yurak qon-tomir sistemasi zararlanadi, turli saraton kasalliklari kelib chiqadi, buyrak faoliyati buziladi. Ichak sistemasiga (kapillyar yorilishi hisobiga) qon oqish hollari kuzatiladi. Modda almashinuvi keskin buzilishi oqibatida jigar hujayralari yog' to'qimalariga aylana boshlaydi. Kadmiy stomatologiyada plombalovchi amalgamalar tarkibida qo'llaniladi.

Simob. Bu element nihoyatda xavfli bo'lib, $HgSO_4$ va $HgCl_2$ ozuqa mahsulotlari bilan organizmga tegishlicha 0,192 mmol/kg va 0,136 mmol/kg miqdorlarda kirishi oshqozon-ichak sistemasi, jigar, buyrak, turli bezlar faoliyatini buzib yuboradi va o'limga olib keladi. Hg ning havodagi ChK si $1 \cdot 10^{-5}$ mg/m³ dan oshmasligi kerak. Nafas yo'llari bilan organizmga kirgan simob bug'lari MNC ni zararlaydi. Simob bilan zaharlanish oqibatida oshqozon-ichak sistemasida qattiq og'riq paydo bo'ladi, surunkali qayd qilish kuzatiladi. Axlat bilan qon ajralib chiqadi. O'tkir zaharlanish oqibatida oshqozon va ichaklarda yaralar paydo bo'ladi, ularning chirishi (nekrozi) kuzatiladi. Surunkali zaharlanishda teri sathidagi junlar (soch, qosh va h. k.) to'kiladi, tishlar va tirmoqlar tushib ketadi. Biosferadagi simob miqdorining ortishi bo'qoq, yuqumli kasalliklar, nafas va qon aylanish sistemalarining hamda siydik yo'llari, quloq, tomoq va burun xastaliklarining ko'payishiga sabab bo'ladi.

Simob birikmalari tibbiyotda antiseptik moddalar sifatida teri va boshqa tashqi a'zolar kasalliklarini davolashda qo'llaniladi.

HgO – teri (seboriya) va ko'z kasalliklarida (keratit, konyuktivit va h. k.) 2 % li surtki dori sifatida ishlatiladi.

HgCl₂ – juda kam miqdorlarda antiseptik modda sifatida teri kasalliklarini davolashda qo'llaniladi.

Hg₂Cl₂ – surtki dori sifatida blennoreya va ko'z shox pardalari kasalliklarida qo'llaniladi.

Hg(CN)₂ · HgO – simob oksitsianid. Uning o'ta suyultirilgan eritmaları (1:5000–1:10000) dezinfeksiyalovchi modda sifatida blennoreya, gonoreya, konyunktivitlar, sistitlar bilan kasallangan a'zolarini yuvishda ishlatiladi.

HgNH_2Cl – simob amidoklorid – antiseptik surtki dori sifatida teri kasalliklarini (piodermiya va h. k.) davolashda foydalaniladi.

Aluminiy. Uning suv havzalaridagi ChK – $0,016 \text{ mg/dm}^3$, havodagi ChK esa $0,5 \text{ mg/dm}^3$ dan oshmasligi kerak. Aks holda, u odam organizmiga ko'p miqdorda tushadi va fosfat kislota qoldiqlarini saqlovchi biologik faol moddalarning metabolizmini buzadi.

To'qimalar metabolizmining energetik ta'minoti ATF/ADF nisbatlari bilan bog'liq bo'ladi. Aluminiy ionlari esa PO_4^{3-} qoldiqlari bilan birikib, $\text{ATF} \leftrightarrow \text{ADF} + \text{F}_n \leftrightarrow \text{AMF} + 2\text{F}_n$ muvozanatini o'ngga surilishiga olib keladi va to'qimalardagi modda almashinuvini buzilishiga sabab bo'ladi. Jumladan, ATF miqdorining kamayishi ichaklar orqali glukozaning so'rilishi hamda jigardagi glikogen miqdori kamayishiga olib keladi. Organizmning o'sishi va rivojlanishi susayib ketadi.

Aluminiy Mg^{2+} ionlariga antagonist bo'lganligi sababli ribosomalarning makrotuzilishini buzadi. Bu esa o'z navbatida nuklein kislotalar sintezlanishiga ta'sir etadi va saraton kasalliklarining shakllanishiga sabab bo'ladi. Aluminiy miqdori juda ortib ketganda skeletlarda raxitsimon o'zgarishlar kuzatiladi. U to'qima oqsillari bilan barqaror ravishda birikib, ulardagi modda almashinuvining buzilishiga olib keladi.

Tibbiyotda $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ shilliq qavatlar kataraktasida qo'llaniladi. Bundan tashqari $\text{Al}(\text{OH})_3$ antatsid modda sifatida, $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Burov suyuqligi) mexanik ezilgan to'qimalarga kompress sifatida qo'yiladi.

Qo'rg'oshin. Uning havodagi ChK – $0,01 \text{ mg/m}^3$ ni tashkil etadi. Organizmga $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ning 145 mg/kg miqdorda tushishi o'lim bilan tugaydi.

Nafas yo'llari bilan o'pkaga kirgan qo'rg'oshin bug'lari va shu elementni saqlagan changlar butun o'pka orqali so'riladi. Bu jarayon bronxiola va alveolalarda jadal ravishda amalga oshadi. O'z navbatida ularning qon sistemasiga o'tadigan miqdori zarracha o'lchamlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, zarra o'lchami $0,65 \text{ mkm}$ bo'lsa, $65 \pm 2\%$, agar $0,75 \text{ mkm}$ bo'lsa, $46-57\%$ qo'rg'oshin birikmalari qonga so'riladi.

Organizmga tushgan qo'rg'oshinning asosiy miqdori qizil qon tanachalarida va suyaklarda ($4-50\%$) yig'iladi. Depolardagi Pb^{2+} uzoq vaqt (hatto butun hayot) davomida saqlanib, u yerdan qonga o'tib organizm zaharlanishining doimiy xavfini yaratadi.

Qon sistemasida qo'rg'oshinning asosiy miqdori qizil qon tanachalarining membranasidagi SH, PO_4^{3-} va boshqa guruhlar bilan biri-

kadi hamda ularning gemolizlanishiga sabab bo'ladi. Suyaklardagi qo'rg'oshin iliklardagi qator fermentlarning faolligini kamaytirish orqali gemoglobin tarkibiga kirgan porfirin halqasi sintezlanishini susaytirib yuboradi va qo'rg'oshinli kamqonlikni (plumbizm) keltirib chiqaradi. Suyaklardagi qo'rg'oshin miqdorining ortishi Ca^{2+} ionlari miqdorining kamayishiga va suyaklar deformatsiyasining kuchayishiga olib keladi.

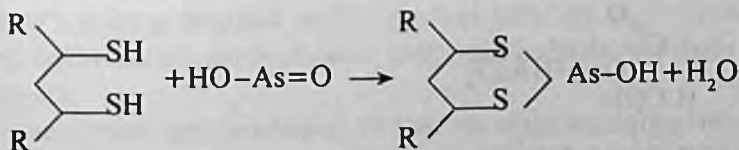
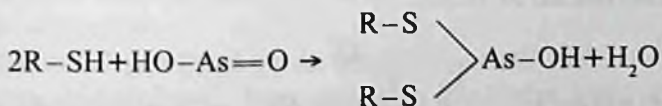
Qo'rg'oshin bilan zaharlanish oqibatida milklarda dog'lar paydo bo'ladi, nerv sistemasi ishdan chiqib, ichki a'zolarida qattiq og'riq paydo bo'ladi. Kam quvvatlik, bosh aylanishi, hushdan ketish, falajlanish hollari kelib chiqadi. Bu metall ionining SH-guruhlariga bo'lgan moyilligi yuqori bo'lib, u qator fermentlar va oqsillarning shu guruhlari bilan komplekslanib, ular faolligining kamayishiga olib keladi.

Qo'rg'oshinning oqsil moddalari bilan birikishining moyilligi yuqori bo'lganligi tufayli uning ba'zi birikmalari tibbiyotda qo'llaniladigan birikmalari juda kam. Masalan:

PbO – plastirlar tarkibiga kiritilib, teri yiringli kasalliklarini, furunkullar, karbonkullarni davolashda qo'llaniladi.

Pb (CH_3COO)₂·3H₂O – teri shilliq qavatlarini davolashda qo'llaniladi.

Margimush. Bu element kuchli zaharlovchi ta'sirga ega bo'lib, uning havodagi CHK si 0,3 mg/m³, suvdagi miqdori esa 0,05 mg/l dan oshmasligi kerak. Arsenitlar (As(III) birikmalari) tiol guruhlari (SH) zaharlovchisidir. Jumladan, oqsil va fermentlarning SH- guruhlari quyidagi ta'sirlashuvlar orqali ingibirlanadi:



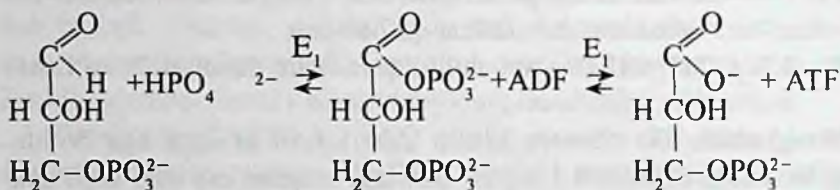
Margimushning eng kuchli zaharli xususiyatga ega bo'lgan hosilalaridan biri – arsin (AsH_3) yuqori darajada qaytaruvchilik tabiatiga ega bo'lib, gemolitik zahar hisoblanadi. U avvalo gem faolligini ingibirlaydi:



Buning natijasida eritrotsitlar gemolizi kuchayib ketadi va buyrak kanalchalari yopilib qolishiga sabab bo'ladi. Bu esa o'z navbatida o't kislotalari va ularning metabolitlarini siydik orqali chiqib ketishini kamaytiradi va oqibatda tananing sarg'ayib ketishiga olib keladi.

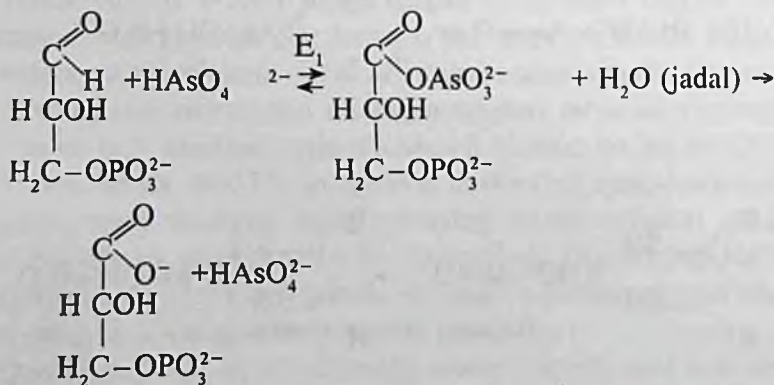
Yuqoridagilardan farqli ravishda arsenat ionlari (HAsO_4^{2-}) qator fosforlanish jarayonlariga ta'sir etib, HPO_4^{2-} ionlari bilan raqobatlashishi tufayli ushlab jarayonlarning buzilishiga olib keladi. Bunda HPO_4^{2-} ionlari ishtirokida glitseraldegid-3-fosfat 1,3- difosfatglitseratga va shundan so'ng 3-fosfoglitseratga aylanadi.

Buning natijasida ATF ajralib chiqadi:



bu yerda E_1 – glitseraldegid-3-fosfatdehidrogenaza, E_2 – ADF-kinaza.

Arsenat ionlari bu jarayonning oxirgi mahsulotining tabiatiga ta'sir etmagan holda uning yo'nalishini o'zgartirib yuboradi. Buning natijasida ATF sintezlanishi to'xtaydi:



Bundan tashqari, arsenatlar mitoxondriyalardagi pirouzum kislotasining metabolizm jadalligining kamayishiga olib keladi. Buning asosiy sababi HAsO_4^{2-} ionlarining fosforlanishi jarayoniga salbiy ta'sir etishi va fermentlarning ditiol guruhlari bilan bog'lanishi hisoblanadi. Oqibatda karbon suvlar, aminokislota va yog'larning metabolizmi buziladi.

Odam organizmining margimush bilan o'tkir zaharlanishida uning asosiy miqdori parenximatoz a'zolarida, surunkali zaharlanishda esa suyak, teri va sochlarda yig'iladi. Uning ta'siri ostida kapillyarlar falajligi kelib chiqadi. Margimushning ba'zi birikmalari nekroz chaqiradi.

Organizmdagi margimush miqdori keskin ortib ketganda nerv hujayralari yog' moddalariga aylanadi, turli saraton kasalliklari paydo bo'ladi. Bundan tashqari «qora son» kasalligi kelib chiqadi. Bunda oyoq barmoqlari, ba'zida esa qo'l barmoqlari ham gangrenaga uchrab qorayib ketadi. Bunga sabab mayda (periferiya) qon tomirlarining zararlanishi oqibatida barmoqlarning kislorod va ozuqa moddalari bilan to'liq ta'minlanmasligidir.

Oz miqdorlari margimush qizil qon tanachalarining hisobini orttirish va organizm quvvatini oshirish xususiyatiga ega. Bu elementning o'ziga xos xususiyatlarining uning birikmalarini tibbiyotda qo'llash imkoniyatini yaratadi.

As_2O_3 ning nekroz chaqirish xususiyati uning teri kasalliklarida va stomatologiyada (pulpani nekrozlashda) qo'llanishiga sabab bo'ladi.

KAsO_2 – kamqonlikda, nevrasteniyada, nevrozlarni davolashda va organizmi kuchli toliqqan bemorlarga tavsiya etiladi.

Neovarsenol, miarsenol va osarsol zaxm (sifilis) kasalligini davolashda qo'llaniladi.

Vismut. Organizmga og'iz bo'shlig'i orqali tushgan vismut tuzlari oson gidrolizlanib, kam eruvchan moddalar hosil qiladi. Bundan tashqari, ular oshqozon-ichak sistemasidagi oqsil moddalar bilan barqaror birikmalar hosil qiladi va shu holda tashqariga chiqarib yuboriladi. Shu sababli bu elementning odam organizmiga ko'rsatadigan toksik ta'siri ko'p jihatdan uning qondagi miqdori ortib ketishi va buning oqibatida a'zolarida anomal katta miqdorlarda yig'ilishi bilan belgilanadi.

Vismut ionlari qon tarkibidagi va hujayra ichki suyuqligidagi oqsillar, aminokislotalar va boshqa biologik faol moddalarning NH_2 – guruhlari bilan donor-akseptor bog'i orqali birikadi va ularning faolligiga

ta'sir ko'rsatadi. Bu element ta'siri ostida buyraklardagi Zn^{2+} , Cu^{2+} ionlarining miqdori keskin ortib ketadi va tegishli 32,6-62,9 va 13-25 mkg/g ni tashkil etadi.

Organizmdagi vismut ionlari miqdorining ortishi yurak ishini zaiflashtiradi, katta miqdorlari esa MNS falajligini keltirib chiqaradi. Vismutning asosiy miqdori buyraklarda depolanib, uning faoliyati buzilishiga sabab bo'ladi. Vismutning teridagi miqdori ortishi esa teri qizarishiga, qichima hamda dermatitlar kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Tibbiyotda vismut saqlovchi quyidagi moddalar qo'llaniladi:

1. Vismutning asosli nitrat tuzi – $Bi(OH)_2NO_3$, $BiONO_3$ va $BiO(OH)$ aralashmalaridan iborat bo'lib, oshqozon-ichak kasalliklarida (enterit, kolit, yaralar hosil bo'lganda) va antiseptik modda sifatida qo'llaniladi.

Qalay. Odam organizmining zaharlanishiga asosan yuqori toksiklikka ega bo'lgan $Sn(CH_3)_4$ va SnH_4 lar sabab bo'ladi. Bundan tashqari, qalay bilan zaharlanish benzin tarkibiga qo'shiladigan $Sn(C_2H_5)_4$ hisobiga ham bo'lishi mumkin. Qalay bilan zaharlanishning asosiy belgilaridan biri gematokrit, gemoglobin va qizil qon tanachalarining kamayishi bilan davom etadigan kamqonlik kasalligidir. Buning asosiy sababi Sn^{2+} ning gem sintezida qatnashuvchi σ – aminolevulinatdegidrataza fermentining SH – guruhleri bilan komplekslanishi bo'lib, oqibatda gem sintezi keskin kamayib ketishidir. Bundan tashqari qalay ionlari glutationreduktaza, glukoza-6-fosfatdehidrogenaza, laktat va suksinatdehidrogenaza fermentlarining SH- guruhleri bilan bog'lanib, ularning ham faolligini kamaytiradi.

Organizmda qalayning ko'p miqdorda yig'ilishi stenoz kasalligini keltirib chiqaradi. Buning natijasida teri va yuqori nafas yo'llari zararlanadi. Jumladan, o'pka rentgenogrammasida ko'rinadigan qora dog'lar paydo bo'ladi, milkning qorayish holatlari kuzatiladi. Qalay miqdorining ortishi organizmdagi Ca^{2+} ionlarining ko'plab yig'ilishi va Mg^{2+} ning miqdoriy kamayishi bilan boradi (sinergistik va antagonistik ta'sirlashuv). Bundan tashqari, ushbu element bilan zaharlanish ruhiy kasalliklar kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Qalay bilan zaharlangan bemorlarning (6 oydan 10 oygacha bo'lgan davrlarda) 59 % da ensefalopatiya, 38 % esa ongiy zaiflik holatlari kuzatiladi. Kasallikni davolash maqsadida bemor qalay saqlovchi moddalardan uzoq tutiladi.

Biogen elementlarning organizmdagi miqdor o'zgarish oqibatlari. Biogen elementlarning tirik organizmdagi faoliyati,

o'zlashtiriladigan va saqlanadigan miqdorlari qator omillarga bog'liq. Bularga elementlar orasidagi ta'sirlashuvlar misol bo'ladi. Bunday ta'sirlashuvlar ikki turga bo'linadi.

Sinergistik ta'sirlashuv – element boshqa bir elementning biologik ta'sir qiymatini oshiradi. Bunday elementlar *sinergistlar* deb ataladi.

Antagonistik ta'sirlashuv – element boshqa bir elementning biologik ta'sir qiymatini kamaytiradi. Bunday elementlar *antagonistlar* deb ataladi.

Elementlarning o'zaro sinergistik va antagonistik ta'sirlashuvi murakkab bo'lib, organizmda sodir bo'ladigan jarayonlarga katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, odam organizmidagi Cu^{2+} miqdorining kamayishi iste'mol qilinayotgan ozuqa moddalarining tarkibida temir miqdori yetarli bo'lganda ham kamqonlik kasalligi kelib chiqishiga olib keladi. Buning asosiy sababi organizmdagi temir ionlarining o'zlashtirilishi mis ta'sirida tezlashadi. Bu elementning taqchilligi temir ionlarining kam o'zlashtirilishiga olib keladi. O'z navbatida temir kamchiligi natijasida kelib chiqadigan kamqonlikda bemorga temir preparatlari bilan birga misli tuzlar qo'shib berilishi bu xastalikni tezda yo'qolishiga olib keladi. Bu elementlarning biologik xossalari bunday bog'liqligi ularning o'zaro sinergist biogen elementlar ekanligini ko'rsatadi.

Natriy va kaliy ko'pincha antagonistik ta'sirlashuvda bo'ladi. Masalan, organizmdagi natriy ionlari miqdorining ortishi kaliyning kamayishiga olib keladi. Qonda ortiqcha miqdorda kaliy ionlari bo'lganda aldosteron gormonining sekretsiyasi kuchayadi, natriy ionlari esa bu jarayonni susaytiradi. O'zaro antagonistik ta'sirlashuvga Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari ham egadir. Jumladan, Mg^{2+} ionlari ta'sirida faollashadigan qator fermentlar (adenozinuchfosfataza, argeninsuksinatsintetaza va h. k.) Ca^{2+} ionlari tomonidan ingibirlashadi. O'z navbatida miozindagi adenozinuchfosfataza fermenti Ca^{2+} ta'sirida faollashadi, Mg^{2+} ta'sirida esa ingibirlanadi.

Odam organizmida margimush miqdorining ortishi unga sinergist bo'lib hisoblangan Sb^{3+} miqdorining ko'payishiga olib keladi. Bu ikki element qalqonsimon bezda yig'ilib, uning faolligini kamaytiradi va yodga antagonist bo'lib, endemik bu'qoq kasalligini keltirib chiqaradi.

Biror-bir elementning miqdori bir vaqtning o'zida bir necha elementlarning organizm tomonidan o'zlashtirilishiga ta'sir etishi mumkin. Misol tariqasida quyidagilarni keltirish mumkin:

Rux ionlari miqdorining ortishi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ va K^+ ionlarining organizmda o'zlashtirilishini kamayishiga olib keladi;

Aluminiyning miqdoriy ortishi Ca^{2+} , Mg^{2+} va K^+ ning kamayishiga sabab bo'ladi;

Tashqi muhitdan ko'plab Ni^{2+} va Co^{2+} tushishi shu organizmda azot, fosfor, Ca^{2+} va K^+ kam o'zlashtirilishini keltirib chiqaradi;

Elementlarning o'zaro antagonistik va sinergistik ta'sirlashuvi hamda tashqi muhitdan organizmga biogen elementlarning o'ta ko'p yoki o'ta kam kirishi (ozuqa, suv va havo orqali) qator patologik holatlarga olib keladi. Bundan tashqari, biogen elementlarning organizmdagi miqdoriy o'zgarishlari qator kasalliklar oqibatida ham shakllanishi mumkin. Masalan, buyraklarning ajratish qobiliyati buzilganda hujayralardagi kaliy ionlari qon zardobiga ko'plab ajralib chiqadi. Bu esa organizm tomonidan kaliy o'zlashtirilishining ortishiga sabab bo'lishi mumkin. Natijada bu element miqdori ortib ketadi hamda gipoglikemiya kelib chiqishi kuzatiladi.

Jigar kasalliklarida biogen elementlarni o'zlashtirishda ishtirok etuvchi oqsil tabiatli moddalar sintezlanishining buzilishi hisobiga organizmdagi elementlar miqdori kamayib ketadi. Jumladan, transferinlarning kamayishi Fe^{3+} o'zlashtirilishiga, seruloplazminning kamayishi esa Cu^{2+} o'zlashtirilishiga salbiy ta'sir etadi. Qoqshol (stolbnyak) zahari organizmdagi Ca^{2+} ionlari transportining buzilishiga olib keladi. Natijada MNS va mushak-nerv sistemalari orasida nerv impulsining o'tishi buziladi.

Odam organizmiga elementlar ko'rsatayotgan ta'sir ularning xususiyati bilan bir qatorda miqdoriga ham bog'liq bo'ladi. Jumladan, elementlarning ta'sir effekti ularning 24 soat da organizmga kirayotgan miqdoriga qarab *kamchil (defitsit)*, *biotik*, *zaharlovchi (toksik)* va *nobud qiluvchi (letal)* turlarga bo'linishi mumkin. Shu sababli har qanday element ma'lum bir biotik miqdorda turli biologik jarayonlarga ijobiy ta'sir etishi, katta miqdorlarda esa xuddi shu jarayonlarning buzilishiga olib kelishi mumkin.

Biogen elementlarning organizm tomonidan o'zlashirilishi buzilishi ba'zi irsiy kasalliklarda ham kuzatiladi. Jumladan, Menkes sindromi X xromosomalar bilan bog'liq bo'lib, Cu^{2+} almashinuvining buzilishini keltirib chiqaradi. Natijada buyraklardagi Cu^{2+} miqdori keskin ortadi, jigar va bosh miyadagi miqdori esa kamayadi. Bu biogen elementning organizmdagi miqdoriy

o'zgarishlari shu a'zo hujayralaridagi Cu^{2+} ionlarini bog'lay oladigan oqsil molekulari sintezlanishining genetik (irsiy) buzilishi natijasida kelib chiqadi.

Irsiy kasalliklardan yana biri Konovalov-Vilson xastaligi bo'lib, bunda qon zardobidagi mis miqdori normaga qaraganda qariyb ikki barobar kamayadi; jigardagi miqdori esa keskin ortib ketadi. O'z navbatida Cu^{2+} ning jigardagi ortiqcha miqdori asta-sekin yoki nihoyatda tezlik bilan qonga ajralib chiqishi mumkin. Natijada quyidagi ikki holat kuzatilishi ehtimoli bor.

1. Misning asta-sekin ajralib chiqishi natijasida elementning qon zardobidagi miqdori normaga qaraganda 5–10 barobar ortib ketadi. Bu esa jigar hujayralarining yog' moddalariga aylanishiga, jigar, bosh miya va boshqa a'zolarida qaytmas darajadagi patologik holatlar kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

2. Misning jigar hujayralaridan qonga nihoyatda tez ajralib chiqishi katta miqdordagi qizil qon tanachalarining gemolizlanishiga olib keladi. Bu esa organizmni o'linga duchor qilishi mumkin.

Yuqorida aytib o'tilganlar asosida organizmdagi yoki ba'zi to'qimalardagi biogen elementlarning miqdor o'zgarishlari kelib chiqishiga olib keladigan quyidagi asosiy omillarni ko'rsatib o'tish mumkin:

– ozuqa moddalar tarkibida saqlanadigan biogen elementlarning miqdoriy o'zgarishlari organizmdagi elementlar disbalansini keltirib chiqaradi;

– elementlarning o'zaro sinergistik va antagonistik ta'sirlashuvi natijasida biror elementning miqdoriy o'zgarishi boshqa elementlarning ortishiga (sinergistlar) yoki kamayishiga (antagonistlar) olib keladi;

– organizmdagi ayrim biokimyoviy jarayonlar o'zgargach biogen elementlarning o'zlashtirilishida ishtirok etuvchi moddalarning (asosan oqsillarning) sintezi buzilishi hisobiga elementlarning o'zlashtirilish miqdorida nomutanosiblik kelib chiqadi;

– irsiy kasalliklarda organizm yoki uning ma'lum a'zolari tomonidan biogen elementlarning o'zlashtirilishida o'zgarishlar kuzatiladi. Natijada ba'zi a'zolaridagi elementlarning miqdori keskin ortadi yoki kamayib ketadi.

6.3. Ekologiyaning buzilishi va uning odam organizmiga ta'siri

Odam organizmi ochiq termodinamik sistema bo'lganligi sabab unda borayotgan jarayonlar atrof-muhitga bevosita bog'liq bo'ladi. Demak,

atrof-muhitdagi har qanday o'zgarish odam organizmiga to'g'ridan-to'g'ri ta'sir etishiga olib keladi. O'z navbatida inson ham o'z hayoti davomida ekologiyaga ta'sir etib, unda o'zgarishlar hosil qiladi. Natijada atrof-muhit geokimyoviy tarkibining o'zgarishi kuzatiladi. Bu esa kimyoviy elementlarning geokimyoviy sikllardagi ishtirokiga ta'sir ko'rsatadi: elementlarning atmosfera, tuproq va suvdagi migratsiyasi, biologik davriy aylanishi buziladi. Bularning hammasi atrof-muhit ekologiyasining o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Sanoat ishlab chiqarish jarayonlari atrof-muhit ekologiyasiga katta va surunkali xavf tug'diradi. Jumladan, sanoatda po'lat va cho'yan ishlab chiqarish natijasida ajraladigan gazlar tarkibida ko'plab Fe, Ca, Mg, Pb, Hg, Cu, As, Cr va boshqa elementlar oksidlari bo'lib, ular atrof-muhitga tarqalib, undagi biogeokimyoviy jarayonlarga bevosita ta'sir etadi. Qazilmalar tarkibidan bir tonna mis ajratib olish jarayonida hosil bo'ladigan sanoat changining miqdori 2,09 tonnani tashkil etadi. Ushbu chang tarkibida ~ 15 % Cu, ~4 % As, Pb, Zn va Hg, ~60% temir bo'ladi.

Har yili yer shariga tushadigan kosmik chang miqdori 1 mln. tonna atrofida bo'ladi. Shu davr ichida sun'iy ravishda hosil bo'lgan sanoat changi esa bir necha yuz mln. tonnani tashkil etadi. Bir yil davomida yer qaridan ajralib chiqqan gazlar 10 mln. tonnaga yetadi. Xuddi shuncha vaqt ichida hosil bo'lgan sanoat gazlari esa (SO_2 miqdori hisoblanmagan holda) –100 mln. tonna atrofida bo'ladi.

Ekologiyaning buzilishi omillaridan yana biri avtomobillar hisoblanadi. Ularning dvigatellari ishlashi hisobiga atrof-muhitga zaharli gazlar va qo'rg'oshin ajralib chiqadi. Hisoblarga ko'ra, 450 mln. avtomobil yil davomida atrof-muhitga 360 mln. tonnadan ortiq is gazi, 72 mln. tonnaga yaqin turli azot oksidlari ajratar ekan.

Atrof-muhitdagi elementlar va ular birikmalari nisbatlarining har qanday o'zgarishi biogeokimyoviy provinsiyalardagi elementlarning nomutanosibliklariga va demak, ularning anomal nisbatlarining shakllanishiga olib keladi. Bundan tashqari elementlarning o'zaro sinergistik va antagonistik ta'sirlashuvini hisobga olgan holda klarklardagi miqdori o'zgaray qolgan elementlarning odam organizmiga tushishi va o'zlashtirilishida ham nomutanosibliklar kelib chiqishi mumkin. Shunga ko'ra atrof-muhitni muhofaza qilish insonni muhofaza qilish bilan barobar bo'lib, tibbiyot xodimlarining asosiy e'tiborini jalb qilishi kerak bo'lgan muammolardan biri bo'lib hisoblanadi.

Ekologiyaning buzilishi hisobiga atrof-muhit tomonidan odam organizmiga ko'rsatiladigan salbiy ta'sirlar quyidagi turlarga bo'linadi:

1) kimyoviy ta'sir; 2) fizikaviy ta'sir; 3) biologik ta'sir.

Bu ta'sirlarning har biri ularni keltirib chiqaradigan omillar bo'yicha tabiiy va antropogen turlarga bo'linadi.

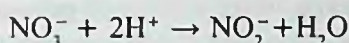
Kelib chiqishi evolutsiya davomida shakllanadigan atrof-muhitning o'ziga xos tomonlari yuqorida keltirilgan ta'sirlarning tabiiy turini shakllantiradi. Sun'iy tabiatga ega bo'lib, insonning atrof-muhitga ta'siri oqibatida shakllangan ta'sir turi antropogen deb ataladi.

Birinchi ta'sirlar majmuasiga kimyoviy moddalar kirib, ularning odam organizmiga ko'rsatadigan salbiy ta'siri ikki turga bo'linadi:

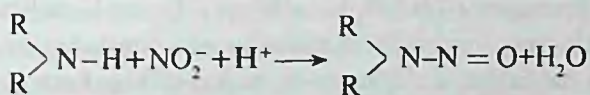
– Umum zaharlovchi ta'sir;

– O'ziga xos (spetsifik) zaharlovchi ta'sir.

Bulardan ikkinchi tur zaharlanish oqibatlari, ayniqsa, xavfli bo'lib, ularning ta'sirida qaytmas patologik jarayonlar (kanserojen ta'sir, irsiyatga ta'sir va h. k.) sodir bo'ladi. Masalan, organizmga ko'p miqdorda NO_3^- va NO_2^- ionlarining tushishi saraton kasalligi kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Jumladan, nitrat ionlari oksidlanish-qaytarilish jarayonlari hisobiga NO_2^- ionlarigacha qaytariladi:



Hosil bo'lgan nitrit ionlari ikkilamchi aminlar bilan ta'sirlashit kuchli kanserojen (saraton chaqiruvchi) nitrozoaminlarni hosil qiladi:



Bu jarayon faqat to'qimalarda emas, balki oshqozon-ichak sistemasida ham borishi mumkin. Hosil bo'lgan kanserojen modda esa qonga so'rilib organizmning turli a'zolarida saraton o'simtalari paydo bo'lishiga sabab bo'ladi.

Fizikaviy ta'sirlarning tabiiy turlariga havo namligining, quyosh radiatsiyasining, yer magnit maydoni qiymatining o'zgarishini misol qilib keltirish mumkin. Uning antropogen turiga esa ishlab chiqarish bilan bog'liq bo'lgan kichik tebranishlarni (vibratsiya), nurlanish (ultrabinafsha, infraqizil, rentgen) miqdorlarining ortishini misol tariqasida keltirish mumkin.

Biologik ta'sirning kelib chiqishi ko'p hollarda mikroorganizmlarga bog'liq. Bunda antropogen ta'sir turi insonning atrof-muhitga ta'siri natijasida suv havzalaridagi, havo va tuproqdagi mikroorganizmlarning miqdori va turlarining o'zgarishidan iborat bo'ladi. Natijada biosferadagi patogen (kasallik chaqiruvchi) mikroorganizmlarning miqdori ortadi va epidemik (yuqumli) kasalliklar kelib chiqish holatlari kuzatiladi.

6.4. Endemik provinsiyalar (endemiylar) va endemik kasalliklar

Biogeokimyoviy provinsiyalar o'zaro kimyoviy tarkibi va biosfera tabiati bo'yicha yaqin bo'lishi yoki o'zaro keskin farq qilishi mumkin. Biogeokimyoviy tarkibi jihatidan keskin farqlanadigan biosferaning har qanday bo'lagi *endemik provinsiya* yoki *endemiya* deb ataladi.

Endemiylar kelib chiqishi bo'yicha quyidagi turlarga ajraladi:

- *tabiiy endemiylar*;
- *texnogen endemiylar*.

Tabiiy endemiylarga evolutsiya davomida shakllangan, farqli tarkib hamda tabiatga ega bo'lgan biogeokimyoviy provinsiyalar kiradi.

Texnogen endemiylar biogeokimyoviy provinsiyalarga turli ishlab chiqarish orqali texnik (texnologik) ta'sir ko'rsatish tufayli shakllanadi. Texnogen endemiya natijasida shakllanadigan endemik *nobopliklar* quyidagi kasalliklar kelib chiqishiga sabab bo'ladi:

1. Sanoat texnogen endemik kasalliklari. Bu tur kasalliklar sanoat ishlab chiqarish jarayonining atrof-muhitga, shu jumladan odam organizmiga ta'siri natijasida shakllanadi va bu kasalliklar *kasb kasalliklari* deb ataladi. Bunday kasalliklarga kremniy yoki berilliy ishlab chiqarishda bevosita band bo'lgan odamlar organizmidagi kremniy (SiO_2) miqdorining ortib ketishi hisobiga kelib chiqadigan silikozni va Be^{2+} ortib ketishi natijasida shakllanadigan berilliozni misol tariqasida keltirish mumkin.

2. Qo'shni texnogen endemik kasalliklar. Bunday kasalliklar aynan biror-bir ishlab chiqarish bilan bevosita bog'liq bo'lmagan, ammo shu ishlab chiqarish natijasida kelib chiqqan ekologik tabiati nobob endemik provinsiyalarda yoki unga qo'shni biogeokimyoviy provinsiyalarda yashaydigan odamlarda kuzatiladi. Masalan, ba'zi yer osti boyliklari ochiq holda qazib olinadi. Natijada ularning bir qismi

atrof-muhitga tarqaladi va suv, o'simliklar hamda hayvon mahsulotlari orqali odam organizmiga o'tadi. Bu esa turli endemik holatlarga olib keladi.

3. Transagressiv endemik holatlar va kasalliklar. Bular endemiyalardan uzoqda bo'lgan biogeokimyoviy provinsiyalarda kuzatiladi va ularning shakllanishiga ekologik nobopliklarni keltirib chiqaradigan moddalarning havo va suv orqali uzoq masofalarga transportlanishi sabab bo'ladi. Masalan: Orol dengizining qurib borishi hisobiga havoga chang sifatida ko'tariladigan tuz miqdori nafaqat O'rta Osiyo va Qozog'istonning qator hududlarida ekologik nobopliklar keltirib chiqaribgina qolmasdan, balki Yevropagacha ham yetib bormoqda. Bundan bir necha yillar avval hasharotlarga qarshi kurashish uchun DDT moddasi ishlatilar edi. Bu modda o'ta zaharli bo'lib, uzoq vaqt atrof-muhit, organizmlarda parchalanmasdan saqlanib qoladi va saraton kasalliklari kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Bu moddaning atrof-muhitga tarqalishini (migratsiyasini) o'rganish shuni ko'rsatdiki, uning ma'lum miqdori Antarktidadagi pingvinlar qonida ham topilgan. Hozirgi vaqtda bu moddaning ishlab chiqarilishi to'xtatilgan.

Endemik provinsiyalardagi elementlar miqdorining nomutanosibligi hisobiga kelib chiqadigan kasalliklar ikki turga bo'linadi.

1. Monomikroelementozlar – ko'p hollarda faqat bitta elementning organizmdagi miqdorining ortib yoki kamayib ketishi natijasida kelib chiqadigan kasalliklar. Bunga, flor miqdori o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan va yuqorida aytib o'tilgan tish kasalliklarini keltirish mumkin.

2. Polimikroelementozlar – kasallik kelib chiqishi bir necha elementlarning miqdoriy o'zgarishlari bilan bog'liq bo'ladi. Bunga misol tariqasida ham Cning o'zida ham Ja, Cu ham Mn miqdoriga bog'liq bo'lgan endemik buqoq kasalligini keltirish mumkin.

Mikroelementozlar kelib chiqishi bo'yicha birlamchi va ikkilamchi tabiatga ega bo'lishi mumkin.

Ko'p hollarda birlamchi elementozlar oqibatida kelib chiqadigan kasalliklar tashqi muhit omillari ta'sirida shakllanadi. Bunga misol tariqasida yuqorida qayd etilgan buqoq kasalligini keltirish mumkin.

Mikroelementozlarning ikkilamchi tabiati endogen (organizmning ichki muhit tabiati) omillarning o'zgarishi natijasida kelib chiqadi va ko'p hollarda tashqi muhit omillari ta'sir etmagan hollarda shakllanadi. Bunga jigar xastaliklari bilan bog'liq bo'lgan kasallikni misol qilib keltirish mumkin.

VII b o b

ELEKTROKIMYO

Elektrkimyo – fizikaviy kimyoning bir qismi bo‘lib, kimyoviy va elektr energiya turlarini bir biriga o‘tishi qonun-qoidalarini o‘rganadi. Elektr toki ta’sirida boradigan kimyoviy reaksiyalar – elektroliz deyiladi va unda elektr energiya kimyoviy reaksiya energiyasiga o‘tadi. Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyaga o‘tishiga misol qilib galvanik elementlarda boradigan jarayonni ko‘rish mumkin. Bu jarayonlar elektrolit eritmalari va suyuqlanmalarida borib, ionlar holati bilan bog‘liq bo‘ladi. Shuning uchun elektrkimyoda elektrolitlar eritmalarining xossalari, ionli muvozanatlar va elektrodlardagi jarayonlar o‘rganiladi. Elektr tokini o‘tkazuvchi jism o‘tkazgich deb nomlanadi. O‘tkazgichlar 2 turga bo‘linadi: 1-chi tur o‘tkazgichlar deb elektr toki faqat erkin elektronlar harakati tufayli vujudga keladigan o‘tkazgichlarga aytiladi. Ularga misol qilib metallar, metall qotishmalari, ko‘mir, grafit kabilarni olish mumkin. Bunday moddalardan elektr tokining o‘tishi hech qanday kimyoviy o‘zgarishsiz, tegishli jismni qizishiga olib keladi.

Elektr tokining o‘tishi moddalarda kimyoviy o‘zgarishlar sodir qilsa, bunday moddalar 2-chi tur o‘tkazgichlar yoki elektrolitlar deyiladi. Elektrolitlarga tuz, kislota, asoslarning suvli eritmalari, metallarning eruvchan oksidlari misol bo‘la oladi. Eritmalarda elektr tokini musbat va manfiy zaryadlangan ionlar tashiydi.

Odam organizmida sodir bo‘ladigan elektrokimyoviy hodisalar juda qiziqarli va hali yetarlicha tekshirilmagan soha hisoblanadi. Ma’lumki, skelet mushaklarining harakatlari, yurak qisqarishlari, markaziy nerv sistemasi hujayralarining qo‘zg‘alishi va tormozlanishi, impulslarning nervlar bo‘ylab tarqalishida elektr hodisalari yuz beradi. Elektr potensiallari, «tok ta’siri» paydo bo‘ladi, ularni maxsus asboblardan orqali aniqlash va o‘lchash mumkin. Yurak, bosh miya va skelet mushaklarining ba’zi kasalliklarini tashxis qilish maqsadida ushbu toklarni o‘lchab,

yozib oladigan asboblari – elektrokardiograflar, elektroensefalograflar va elektromiograflar tibbiyotda keng qoʻllaniladi.

Biologik toʻqimalar va suyuqliklarda koʻp miqdorda elektrolitlar boʻlib, ular elektr tokini ancha yaxshi oʻtkazadi. Demak, ular 2-tur oʻtkazgich boʻlib, elektr tokini zaryadlangan zarrachalar hisobiga oʻtkazar ekan. Shunga asoslangan holda fizioterapiyada ionoforez, yaʼni dorilarni ionlar holida, teri va shilliq pardalar ustiga tegishli elektrodlar qoʻyib berish muvaffaqiyat bilan qoʻllaniladi.

7.1. Elektr oʻtkazuvchanlik

Oʻtkazgichning elektr tokini oʻtkazish qobiliyati elektr oʻtkazuvchanlik kattaligi bilan baholanadi. Elektr oʻtkazuvchanlik deb, moddalarning elektr tokini oʻtkazish qobiliyatiga aytiladi. Elektr oʻtkazuvchanlik L - tok oʻtkazgich qarshiligining teskari ifodasidir:

$$L = \frac{1}{R}; \text{ om}^{-1} \text{ (yoki Sm – simens)}$$

Ikkinchi tur oʻtkazgichlar (elektrolitlarning eritmaları va qotishmalari) da elektr toki ionlar orqali uzatiladi.

Eritmalardagi ionlarning harakat tezligi metallardagi elektronlarning harakat tezligiga qaraganda kam, shu sababli mis va kumushning elektr oʻtkazuvchanligi eritmalarining elektr oʻtkazuvchanligidan taxminan 1000 000 marta koʻp boʻlishi ajablanarli hol emas.

Eritmalarda solishtirma va molar elektr oʻtkazuvchanlik tafovut qilinadi.

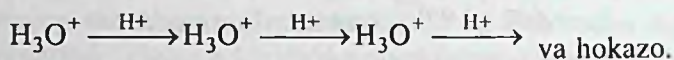
Ionlarning harakat tezligi. Eritma cheksiz suyultirilganda gazda va doimiy temperaturada ionlarning absolut harakat tezligi har bir ionning oʻziga xos xususiyatidir. U ion zaryadining katta-kichikligiga, gidratlanish darajasiga, erituvchi xossalariga va hokazolarga qarab aniqlanadi. Shu bilan bir vaqtda eritma cheksiz suyultirilganda ionlar harakatini susaytiruvchi oʻzaro taʼsir boʻlmaydi.

Ionlarning gidratlanishi muhim ahamiyatga ega: masalan, Li^+ ioni K^+ ioniga qaraganda kichik, shuning uchun suvsiz muhitda Li^+ ioni tezroq harakat qiladi. Suvda Li^+ ioni K^+ ioniga qaraganda koʻproq gidratlangani uchun sekinroq harakat qiladi. Buning sababi shuki, bir xil valentlikka (va demak, bir xil zaryadga) ega boʻlgan ionlarda at-

omlar radiusi kattalashgan sari zaryadlar zichligi kamayib, gidratlanish darajasini pasaytiradi va harakatchanligi ortadi. Temperatura oshib borgan sari ionlarning gidratlanishi kamayadi va ularning harakat tezligi oshadi.

Ko'p zaryadli ionlarda bir zaryadlilarga qaraganda elektr zaryadi ko'p bo'ladi. Lekin ularning gidrat pardasi katta bo'lgani uchun sekin harakat qiladi. Shuning uchun, masalan, Ba^{2+} va Mg^{2+} ionlari kuchli gidratlangan Na^+ ionidan tezroq harakat qilsa ham K^+ ionidan sekin harakat qiladi. Bir xil zaryadli ionlarning katta kichikligi va gidratlanishi turlicha bo'lgani uchun harakat tezligi bilan farq qiladi.

H^+ va OH^- ionlarining harakat tezligi juda katta bo'ladi. Ba'zi olimlarning e'tirof etishlaricha, bu proton va gidroksillarning eritmada maxsus estafeta usulida harakat qilishidir. Bunda proton va gidroksillar tegishli elektrodga butun eritma bo'ylab uzluksiz harakat qilmasdan, balki suvning bir molekulasidan ikkinchisiga (aniqrog'i gidroksoniy-ionidan), sakrab o'tadi:



K^+ va Cl^- ionlari ancha yuqori tezlik bilan va eng muhimi, deyarli bir xil tezlik bilan harakat qiladi. Qizig'i shundaki, to'qima suyuqliklari yuqori elektr o'tkazuvchanlik xususiyatiga ega, masalan, elektrolitlar hujayra suyuqligining elektr o'tkazuvchanligi 0,1–0,4% li KCl eritmasining elektr o'tkazuvchanligiga mos keladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Ma'lumki, o'tkazgichning qarshiligi uning uzunligi l ga to'g'ri proporsional va ko'ndalang kesimining yuzasi S ga teskari proporsionaldir:

$$R = \rho \frac{l}{S}; \text{ Om}$$

Bu yerda ρ - o'tkazgich moddasining tabiatiga bog'liq bo'lgan solishtirma qarshilik.

R ning bu qiymatini yuqoridagi tenglamaga qo'ysak, quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}; \text{ Om}^{-1}$$

Solishtirma qarshilikka teskari proporsional bo'lgan $\frac{1}{\rho}$ qiymati solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi va α bilan belgilanadi. Shunday qilib,

$$L = \alpha \cdot \frac{S}{l}; \text{Om}^{-1}$$

Ikkinchi turdagi o'tkazgichlar uchun qo'llaniladigan tenglamalarda S elektrodlar sathini, l esa elektrodlar orasidagi masofani ifodalaydi.

Elektrolit eritmasi uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb 1 sm^2 yuzali, oralaridagi masofa 1 sm bo'lgan, ikki parallel elektrod o'rtasiga joylashtirilgan 1 sm^3 elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi.

Elektrolit eritmasidagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymati ionlarning harakat tezligi va hajm birligi eritmadagi ionlar miqdori bilan bog'liq. Ionlarning harakat tezligi gidratlangan ionlarning kattakichikligiga, eritmaning yopishqoqligi va zarrachalarning gidratlanishini o'zgartiradigan temperaturaga, ionlar zaryadining katta kichikligiga va elektrolitning konsentratsiyasiga bog'liq. Ionlar soni esa elektrolitning konsentratsiyasi, dissotsiatsiya darajasiga bog'liq bo'ladi. Elektrolit dissotsiatsiyaning o'zi ham temperatura va konsentratsiyaga bog'liq.

Temperaturaning ta'siri juda muhim. Uning bir gradusga oshishi ionlar harakatini taxminan 1,5-2,7 marotaba tezlashtiradi. Masalan, 0,1 M li KCl eritmasining 30°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0°C dagiga qaraganda ikki barobar ortiq. Eritma konsentratsiyasining o'zgarishi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka ham ta'sir etadi. Konsentrlangan eritmalarini suyultirish ionlarning o'zaro ta'sirini kamayishi (kuchli elektrolitlarda) hisobiga yoki dissotsilanish darajasining birdaniga ko'payishi hisobiga (kuchsiz elektrolitlarda) solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni avval oshirishga keyin esa uni asta-sekin kamaytirishga olib keladi.

Molar elektr o'tkazuvchanlik. Elektrolitlar eritmalarida elektr o'tkazuvchanlik eritma konsentratsiyasiga bog'liq ekan, elektr o'tkazuvchanlikni ifodalashning yana bir turini – *molar (ekvivalent) elektr o'tkazuvchanlik* tushunchasini kiritish lozim. **Molar elektr o'tkazuvchanlik deb bir-biridan 1 sm masofada o'rnatilgan, ikki parallel platina elektrod orasiga joylashtirilgan, bir mol-ekvivalent elektrolit tutgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi va λ (lyamb-**

da) bilan belgilanadi. Molar elektr o'tkazuvchanlik solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni, hajmi sm^3 ifodalangan eritma suyultirilganligining ko'paytmasiga teng

$$\lambda = \alpha \cdot \frac{1000}{C}; \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qanday omillarga bog'liq bo'lsa, molar elektr o'tkazuvchanlik ham xuddi shunday omillarga bog'liqdir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik uchun tekshirilayotgan eritmaning hajmi doimiy (1sm^3) bo'lsa, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik uchun esa har qanday hajmda bo'lishi mumkin.

Elektr o'tkazuvchanlik elektrolit eritmasidagi hamma ionlar hissasining yig'indisidir. Eritmadagi elektr toki ionlarning elektrod-larga tomon harakatlanish tezligiga bog'liq bo'ladi. Ionlarning harakatchanligi ularning erituvchining tabiatiga, harorat va erigan modda konsentratsiyasiga bog'liq. Shu bilan birga ionlarning harakatlanish tezligi elektrod-lardagi kuchlanishlar farqiga bog'liq ravishda ham o'zgaradi. *Oralaridagi masofa 1 m, kuchlanishlar farqi 1 V bo'lgan 2 ta elektrod-lar orasida harakatlanayotgan ionlarning metr/soniyalar hisobidagi tezligi ionlarning absolut tezligi deyiladi.* Vodorod va gidroksid ionlari katta tezlikda harakatlanuvchi ionlar hisoblanadi. Bu esa kuchli kislota va asos eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi tuz eritmalarining elektr o'tkazuvchanligidan yuqori ekanligini tushuntiradi. Kationlar absolut tezligini V_k va anionlar absolut tezligini V_a bilan belgilasak, solishtirma tezlik quyidagiga teng bo'ladi:

$$n_a = \frac{V_a}{V_k + V_a}; \quad n_k = \frac{V_k}{V_k + V_a}$$

n_k va n_a lar **tashish soni** deyiladi. Absolut tezliklar V_k va V_a o'rniga ularga mutanosib kattalik bo'lgan ionlar harakatchanligidan foydalanish qulay:

$$I_k = F \cdot V_k; \quad I_a = F \cdot V_a$$

bu yerda: F – Faradey soni

Kuchsiz va kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirilgan sari oshib boradi; cheksiz suyultirilganda kuchli elektrolitlar eritmasida ionlarning o'rtasida o'zaro ta'sir bo'lmaydi, kuchsiz

elektrolitlar eritmasida esa ionlanish darajasi birga teng bo'ladi, molar elektr o'tkazuvchanlik maksimal qiymatga yetadi. Bunday suyultirishda molar elektr o'tkazuvchanlik ionlarning harakat tezligiga bog'liq bo'ladi xolos.

Kolraushning aniqlab berishicha, cheksiz suyultirilganda kation va anionlar bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda elektr o'tkazadi, chunki bu sharoitda ionlar o'rtasidagi o'zaro ta'sir deyarli bo'lmaydi. Bu holda eritmaning molar elektr o'tkazuvchanligi kation va anionlarning elektr o'tkazuvchanliklarining yig'indisiga teng bo'ladi (Kolraush qonuni).

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a$$

l_k va l_a qiymatlar kation bilan anionning harakatchanligi deyiladi.

Molar elektr o'tkazuvchanlik qiymatidan foydalanib kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish darajasini hisoblab chiqish mumkin.

Kuchsiz elektrolitlar suyultirilganda ularning dissotsiya darajasi α ortib, ionlar soni ko'payib boradi; shunga proporsional ravishda molar elektr o'tkazuvchanlik ham oshib borib, elektrolit molekularining barchasi dissotsilanganda (ya'ni cheksiz suyultirilganda) maksimal qiymatga (λ_{∞}) yetadi. Shunday qilib, molar elektr o'tkazuvchanlik λ elektrolitning dissotsiatsiya darajasiga proporsionaldir

$$\lambda = k \cdot \alpha$$

To'liq dissotsilanishda $\alpha = 1$, bir tarafdin, elektr o'tkazuvchanlik maksimal qiymatiga yetadi, ya'ni $\lambda = \lambda_{\infty}$, ikkinchi tarafdin $\alpha = 1$ bo'lganda $\lambda = k$ bo'ladi, u holda $k = \lambda_{\infty}$ ekan. Bu qiymatni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak: $\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha$ bo'ladi, bundan elektrolitning dissotsilanish darajasi ana shu suyultirishda quyidagiga teng:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Bu yerda: λ - ana shu suyultirilgandagi molar elektr o'tkazuvchanlik;
 λ_{∞} - cheksiz suyultirilgandagi molar elektr o'tkazuvchanlik.

Amalda λ_{∞} ma'lumot beradigan jadvallardan olingan ionlar harakatchanligidan Kolraush qonuni asosida hisoblanadi, λ esa tajribada topiladi. Dissotsilanish darajasi α ning qiymatini suyultirish qonuni tenglamasiga

$$K = \frac{a^2}{1-a} \cdot c$$

qo'yib, kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish doimiysini ham hisoblab chiqish mumkin:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad \text{bo'lgani uchun} \quad K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \cdot c$$

Bu tenglama elektr o'tkazuvchanliklarning topilgan qiymatidan bevosita K ni aniqlashga imkon beradi.

Kuchsiz elektrolitlar suyultirilganda dissotsilanish darajasi α oshadi, dissotsilanish konstantasi K esa o'zgarmaydi.

Eritmalarning ion kuchlari ko'paygan sari ionlar orasidagi o'zaro ta'sir ionlar harakatini yana ham sekinlashtiradi.

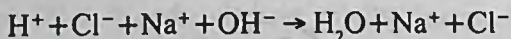
Kuchli elektrolitlarning berilgan va cheksiz suyultirilgandagi elektr o'tkazuvchanliklarining nisbati T_{λ} – *elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti* bilan ifodalanadi. Bu molar elektr o'tkazuvchanlik λ_v ning haqiqiy qiymati nazariy hisoblangandan necha marta kam ekanligini ko'rsatadi.

$$T_{\lambda} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\text{Nazariy}}}$$

7.2. Konduktometriya

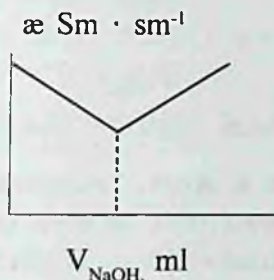
Eritmalarning elektro'tkazuvchanligini o'lchab biron-bir fizik-kimyoviy kattalikni aniqlash konduktometriya usuli deb ataladi. Konduktometriyadan dissotsialanish darajasi va konstantasini aniqlash uchungina emas, balki eritmalaridagi elektrolitlarning konsentratsiyasini, ularning o'tkazuvchanligini; kislotalarning asosligini aniqlash uchun ham foydalaniladi. Konduktometrik titrlash usuli katta amaliy ahamiyatga ega.

Konduktometrik titrlash usuli indikatorlarni qo'llanib bo'lmaydigan loyqa yoki rangli eritmalarini tekshirishda katta ahamiyatga ega. Bu usul kislota (yoki asos) lar eritmalarida yaxshi elektr o'tkazuvchanlikka sabab bo'ladigan juda harakatchan H^+ (yoki OH^-) ionlarining ishtirok etishiga asoslangan. Titrlashda neytrallanish reaksiyasi ro'y beradi va bu ionlar o'rniga eritmada bir qadar kam harakatchanlikka ega bo'lgan tuz ionlari to'planadi.



kislota asos tuz

Kislota (yoki asos) ekvivalent miqdordagi asos (yoki kislota) bilan to'liq neytrallangan paytda eritmaning elektr o'tkazuvchanligi minimal bo'ladi. Ortiqcha qo'shilgan asos (yoki kislota) yana harakatchanligi yuqori bo'lgan OH^- (yoki H^+) ionlarini hosil qiladi va elektr o'tkazuvchanlik qaytadan keskin ortib boradi. 7.1-rasmda kuchli kislota bilan kuchli asos bilan konduktometrik titrlash egri chizig'i keltirilgan.

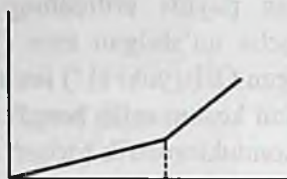


7.1. Kuchli kislota bilan kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.

Titrlash egri chizig'ini chizish uchun absissa o'qiga ishchi eritma hajmining o'zgarishi va ordinatalar o'qiga eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini ishchi eritma hajmi ortib borishiga mos ravishda o'zgarish qiymati qo'yiladi. Toza bir xil elektrolit tutgan eritmalarning titrlash egri chizig'ida 1 marta sinish kuzatiladi. Eritmada bir necha xil elektrolit bo'lsa yoki bosqichli reaksiyaga kirishuvchi moddalar bo'lsa, titrlash egri chizig'ida mos ravishda ikki va undan ortiq sinish kuzatiladi. Bu usulda ekvivalent nuqta grafik usulda yoki nazariy hisoblab aniqlanadi. Titrlash paytida eritmaning elektr o'tkazuvchanligi turli sabablarga ko'ra o'zgaradi. Masalan, kuchli kislota bilan kuchli asos bilan titrlashda juda harakatchan vodorod ioni o'rniga kamroq harakatchan metall ioni keladi, shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik minimal qiymatgacha kamayadi (bu ekvivalent nuqtaga to'g'ri keladi), titrlash davom ettirilishi bilan metall ionlarining soni ortadi, ayniqsa, ortiqcha OH^- ionlar paydo bo'lishi bilan elektr o'tkazuvchanlik keskin ortadi (Rasm 7.1.).

Kuchsiz kislota bilan kuchli asos bilan titrlashda eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlar konsentratsiyasi ortishi hisobiga ko'payadi, chunki kuchsiz ionlanuvchi kislota o'rniga yaxshi ionlanuvchi tuz hosil bo'ladi. Sekin ortib kelayotgan elektr o'tkazuvchanlik ekvivalent nuqtadan keyin ortiqcha OH^- ionlari hisobiga keskin ortib ketadi (Rasm 7.2.).

$$\kappa \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$$

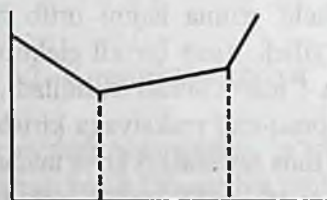


$$V_{\text{NaOH}}, \text{ ml}$$

7.2. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.

Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlashda esa avval kuchli kislota neytrallanib, so'ngra kuchsiz kislota neytrallanadi. Shuning uchun ham elektr o'tkazuvchanlik kuchli kislotaning ekvivalent nuqtasigacha kamayadi, so'ngra sekin-asta ortib borib, kuchsiz kislota ekvivalent nuqtasidan keyin keskin ko'tarilib ketadi (Rasm 7.3.).

$$\kappa \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$$



$$V_{\text{NaOH}}, \text{ ml}$$

7.3. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.

Elektr o'tkazuvchanlikni biologik ahamiyati. Konduktometrik ahlil usullari organizmning klinik holatini tezkor usul bilan baholashda yaxshi samara beradi. Turli to'qima va biologik suyuqliklarning elektro'tkazuvchanligi ham turlicha.

Orqa miya suyuqligi, limfa, o't (safro), qonning elektro'tkazuvchanligi juda yuqori; mushak, teri osti kletchatkasi, bosh miyaning kulrang moddasi ham elektr tokini yaxshi o'tkazadi. O'pka, yurak, jigar elektr tokini birmuncha kam o'tkazadi. Yog', nerv, suyak, asab to'qimalaridan tok juda kam o'tadi. Teri (shox qavati) elektr to-

kini hammadan kam o'tkazadi. Quruq epidermis elektr tokini deyarli o'tkazmaydi. Hujayralar o'rtasidagi bo'shliqlarda bo'ladigan suyuqlik hujayra suyuqliklariga qaraganda tokni yaxshiroq o'tkazadi, chunki hujayra qobig'i ko'pgina ionlarning harakatiga to'sinlik qiladi. Qobiqlar oldida bir xil ionlar yig'ilib, ularning qutblanishi yuz beradi. Bularning hammasi to'qimalar orqali o'tayotgan o'zgaras tok kuchini tutashtirilganidan 0,0001 sek dan keyinok keskin (10– 100 marta) kamayishiga olib keladi. Shu sababli terining elektr o'tkazuvchanligiga asosan bez yo'llari, ayniqsa teri bezlari borligi sabab bo'ladi.

Qonda gematokrit ko'rsatkichlari ortishi bilan undagi qarshilik qiymati ortadi. Qonning ivishi jarayonida, ya'ni uning agregat holati o'zgarishida elektr o'tkazuvchanlik ham o'zgaradi. Qonda fibrin (qon iviganida hosil bo'ladigan erimaydigan ferment) va qon quyqasi hosil bo'lsa, elektr o'tkazuvchanlik kamaya boshlaydi. Elektr o'tkazuvchanlik kamayishi retraksiya (qisqarish, ichga tortish, g'ujlashish) va fibrinoliz (ferment ta'sirida fibrinning parchalanishi), ya'ni quyqada zardob ajralib, quyqa erishi boshlanguncha davom etadi. Erish boshlanishi bilan elektr o'tkazuvchanlik orta boshlaydi.

Normal holatda inson siydigining solishtirma elektro'tkazuvchanligi (165-229) · 10⁻² Om⁻¹ sm⁻¹ orasida bo'ladi. Buyrak kasalliklariga uchragan odamlarda siydikning solishtirma elektro'tkazuvchanligi (86,5-138,0) · 10⁻² Om⁻¹ sm⁻¹ gacha kamayib ketadi. Siydikning elektro'tkazuvchanligi kamayishiga sabab NaCl konsentratsiyasining kamayishi va oqsil miqdorining ortishidir. Qand kasalligida ham siydikning elektro'tkazuvchanligi noelektrolit bo'lgan qand miqdorining ortishi hisobiga kamayib ketadi.

Tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, me'da suyuqligida uning elektro'tkazuvchanligi va umumiy kislotaliligi erkin HCl bilan uzviy bog'liq. 18°C da solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymati (80–100) · 10⁻² Om⁻¹ sm⁻¹ oralig'idagisi kam kislotalikni, (100–125) · 10⁻² Om⁻¹ · sm⁻¹ mo'tadil kislotalilikni va 125 · 10⁻² Om⁻¹ sm⁻¹ dan ko'pi yuqori kislotalilikni belgilaydi.

Elektrodiagnostika hamda elektroterapiyada elektr toki keng qo'llaniladi. Elektrdiagnostika orqali turli asab va mushak kasalliklarida mushakning ta'sirlanishi aniqlaniladi. Ba'zi bir kasalliklarda mushak va asab tolalarining elektro'tkazuvchanligi o'zgaradi. Shunday qilib, elektrodinamika orqali organizmning zararlangan bo'laklari va kasallanish darajasi aniqlanadi.

Orqa miya kasalliklari rivojlanishida qon tarkibini tashkil qiluvchi moddalar ba'zi birlarining konsentratsiya ko'rsatkichlari ko'tariladi. Bunday holatda ivigan qonning elektro'tkazuvchanligi o'pka yallig'lanishi, diabet, ketonuriya, uremiya (azot chiqindilarining organizmda to'planib qolib, uning zaharlanishi) va jigar yallig'lanishlarida ham kamayadi.

Demak, tibbiy izlanishlarda konduktometrik usullardan foydalanish, olingan natijalar aniqligini oshirib, tashxis qo'yish va davolash uchun zarur bo'lgan ma'lumotlar olish jarayonini osonlashtiradi.

Fizioterapiyada davolash usullarini qo'llaganda tanaga doimiy tokning ikki elektrodi qo'yilsa, manfiy zaryadlangan ionlar va kolloid zarrachalar (shu bilan birga ko'pchilik oqsillar ham) anodga tomon harakat qiladi. Katodga esa gidratlangan musbat zaryadli ionlar keladi.

Fiziologik holatga qarab hujayralar oralig'idagi bo'shliq va bez yo'llari bo'shlig'i, ekskretning ion tarkibi va hokazolar o'zgaradi, natijada to'qimaning elektro'tkazuvchanligi ham o'zgaradi.

Shunday qilib, past chastotali o'zgarmas va o'zgaruvchan tok faqat hujayralararo oraliqlar bo'ylab o'tadi. Aksincha, yuqori chastotali o'zgaruvchan toklar uchun hujayralar qobig'i kam qarshilik ko'rsatadi, chunki tok harakatining yo'nalishi tez o'zgarganda qobiqlar qutblanishga ulgurolmaydi. Hujayra membranalari buzilganda to'qimalarning elektro'tkazuvchanligi o'zgarmas va o'zgaruvchan tok uchun bir xil bo'lib qoladi.

O'zgarmas tok elektrodlari qo'yilganda to'qimalardagi harakatchan bir valentli H^+ , Na^+ va K^+ ionlari katod ustida to'planib konsentratsiyasi oshadi. Shuning natijasida ikki valentli kationlar anod ustida ko'payadi. Na^+ va K^+ ionlari katod atrofidagi hujayra qobiqlarini yo'shashtirib, ularning o'tkazuvchanligini kuchaytiradi. Natijada hujayra va to'qimalarga odatdagi sharoitlarda o'ta olmaydigan moddalar o'tadigan bo'lib qoladi. Bundan tashqari katodga elektroosmos tufayli keladigan suv atrofdagi to'qimalarning bo'kishiga sabab bo'ladi. Hujayraga kiradigan barcha moddalar dastlab ularning qo'zg'aluvchanligini oshiradi, keyinchalik ta'sir ettirilganda uni susaytirib, hujayralarni parabioz holatiga olib boradi. Anod oldidagi ikki valentli Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari esa aksincha, hujayra membranalarini zichlashtiradi, bu ulardagi qo'zg'aluvchanlikning pasayishi bilan davom etadi. O'zgarmas tok qutblarini almashtirish ionlarning qayta taqsimlanishiga va hujayralar normal holatining tiklanishiga olib keladi.

Fizioterapiyada to'qimalardagi funksiyalarni, jumladan shikastlanish va hokazolar natijasida parabiotik holatda bo'ladigan nerv funksiyasini tiklash uchun katod qo'yish qo'llaniladi. Ta'sirlangan to'qimalarning zo'r qo'zg'aluvchanligini kamaytirish uchun anoddan foydalaniladi. Ionlarning elektr toki ta'sirida qayta taqsimlanishi muhit pH ni tubdan o'zgartiradi, modda almashinuvini oshiradi, bu yallig'lanish jarayonlarining yo'qolishiga, regeneratsiyaning tezlashuviga, chandiqlarning so'rilib ketishiga yaxshi ta'sir ko'rsatadi.

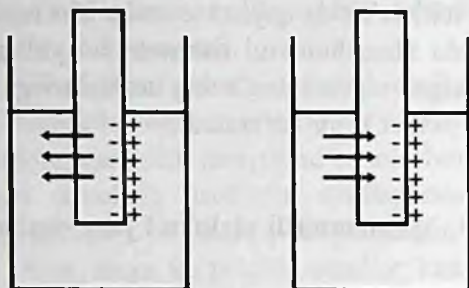
7.3. Muvozanatli elektrod jarayonlari

Elektrod – bu kamida ikki fazadan iborat elektrkimyoviy sistema-dir. Elektrodlar qaytar va qaytmas turlarga bo'linadi. Elektr tokining yo'nalishi o'zgartirilganda qaytar elektrodlarda teskari tarafga boradigan reaksiyalar vujudga keladi. Bunday elektrodga misol qilib o'z tuzining eritmasiga tushirilgan metallni olishimiz mumkin, masalan Cu/Cu^{2+} . Qaytmas elektrodlarda teskari jarayon bormaydi va unga mis-ni kislotadagi eritmasini misol qilamiz. Qaytar elektrodlardan qaytar elektrkimyoviy zanjirlar (juftliklar, galvanik elementlar) tuzish mumkin. Potensial aniqlovchi jarayonlarda ishtirok etuvchi moddalarning xossalari ko'ra elektrodlar quyidagicha turlanadi: birinchi va ikkinchi turdagi elektrodlar, gazli, oksidlanish-qaytarilish va ionalmashuvchi elektrodarga. Elektrodning elektrik xususiyatining o'lchami – potensial, elektrkimyoviy zanjirniki esa – elektr yurituvchi kuchdir.

Metall bilan suv (yoki elektrolit eritmasi) ning ajralish chegarasida elektr potenciallar ayirmasi vujudga keladi. Hozirgi zamon tushunchalariga ko'ra, metall suvga botirilganda erituvchining qutbli molekullari ta'siri ostida metallning kristall panjarasidan ionlar ajralib chiqishi yuz beradi. Kationlar eritmaga o'tishi natijasida metall o'zida qolgan elektronlar hisobiga birmuncha manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi, bunga yondoshib turgan suv qavati esa metallning manfiy zaryadi ushlab turuvchi kationlar hisobiga musbat zaryadlanadi. Metall bilan suv ajralish chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi (Rasm 7.4.).

Paydo bo'lgan potensial metall ionlarining keyinchalik suvga o'tishiga to'sqinlik qiladi. Agar metall shu metalldan hosil bo'lgan tuz eritmasiga tushirilsa, metall ionlarining eritmaga o'tishiga metallning eritmadagi ionlari qarshilik qiladi. Bu qarshilik eritmadagi metall ionla-

rini metallning kristall panjarasi tarkibiga kirishiga intilishida namoyon bo'ladi; bu qarshilik eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga proporsionaldir.



7.4-rasm. Metall suvga tushirilganda qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi

Agar metall va uning tuzi eritmasidan iborat sistemada metall ionlarining eritmaga o'tishi jarayoni ustunlik qilsa, metall manfiy zaryadlanadi. Agar metall ustiga kationlar «o'tirishi» jarayoni ustunlik qilsa, u musbat zaryadga ega bo'ladi. Ikkala holda metall sathi bilan suyuqlikning yondoshgan qavati orasida potentsiallar ayirmasi yuzaga keladi.

Bu potentsiallar ionlarning metall dan yoki metallga ko'chishini davom etishi jarayonini chegaralab qo'yadi. Shu munosabat bilan har bir metall va uning ma'lum tuz konsentratsiyasiga qanday bo'lmasin biror potentsial to'g'ri keladi. Bunda vodoroddan yuqori turgan metallar manfiy zaryadlanadi, vodoroddan pastda joylashgan metallar esa musbat zaryadga ega bo'ladi. O'z tuzining eritmasiga botirilgan metall yuzasida hosil bo'ladigan potentsial *elektrod potentsiali* deb ataladi.

Elektrod potentsialning qiymati E Nernst tenglamasi bilan hisoblab topiladi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

Bu yerda: E - standart elektrod potentsial (298 K da), R - universal gaz doimiysi; z - metall valentligi; F - Faradey soni (96500 kl); $\ln a$ eritmadagi metall ionlari aktiv konsentratsiyasining natural logarifmi.

Berilgan qiymatlar hisobga olinib, natural logarifm o'nli logarifmga o'tkazilganda formula quyidagi ko'rinishga kiradi:

Elektrodlarda sodir bo'ladigan jarayonlarga bir qator omillar, jumladan ionlarning gidratlanishi, erituvchi molekulari va eritmadagi boshqa ionlar (ularning ion kuchi) va hokazolar ta'sir etadi.

7.4. O'lchovchi va solishtirish elektrodlari

Potensial eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan elektrodlar o'lchovchi yoki indikator elektrodlari deyiladi. Ma'lum metall va uning tuzining ma'lum konsentratsiyadagi eritmasidan elektrod yasalsa (yarim element), uning potentsiali aniq va doimiy qiymatga ega bo'ladi. Bunday yarim element potentsiali noma'lum bo'lgan boshqa elektrodlarni taqqoslash uchun standart bo'lib xizmat qilishi mumkin. Bunday elektrodlar standart yoki solishtirish elektrodlari deyiladi. Ko'pchilik hollarda standart elektrod potentsiali shartli ravishda nol deb qabul qilingan, normal vodorod elektrodi ishlatiladi. Unga boshqa elektrodlarning potentsiallari solishtiriladi. Shuningdek, har qanday elektrod, potentsialining qiymati aniqlangandan so'ng, standart elektrod sifatida ishlatilishi mumkin.

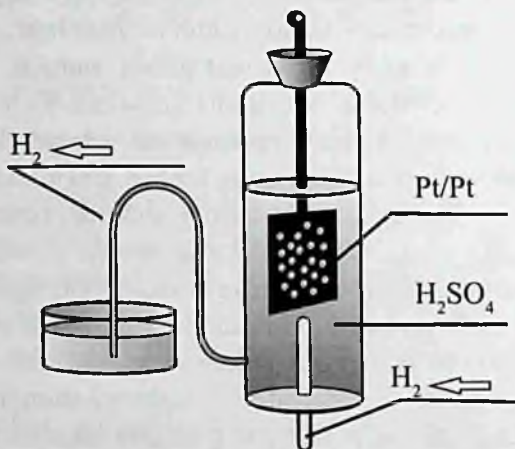
Elektrodlar hamma vaqt ham tuz eritmasiga botirilgan metall plastinkadan iborat bo'lavermaydi. Ba'zan tuz eritmasi o'rniga tarkibida lozim miqdorda tuz bo'lgan pasta (kalomel elektrod) dan foydalaniladi; metall plastinka vazifasini vodorod yoki kislorod shimdirilgan indifferent metall (oltin, platina)dan yasalgan plastinka bajaradi (bunday elektrod – gazli elektrod deyiladi) va hokazo.

Bu elektrodlarning hammasi ham plastinka bilan eritma o'rtasida ionlar almashinuviga asoslangan bo'lib, kation yoki anionga nisbatan (nima almashinishiga qarab) olinganda qaytar elektrodlar deb yuritiladi. Yuqorida ta'kidlanganidek, birinchi tur va ikkinchi tur elektrodlar tafovut qilinadi: birinchisi ionlarning bittasiga nisbatan qaytar (masalan, Yakobi–Daniel elementida elektrodlar mis yoki rux kationlariga nisbatan qaytar) elektrodlar, ikkinchisi eritmadagi ikki xil ionlarga nisbatan qaytar elektrodlardir. Masalan, Hg^+ va Cl^- ionlariga nisbatan qaytar kalomel elektrod shular jumlasidandir.

Solishtirish elektrodlari sifatida ko'pincha normal elektrodlar qo'llaniladi. Bu tuz eritmasidagi metallga mos keladigan ionlarning aktivligi 1 mol/l ga teng keladigan elektrodlardir.

Normal vodorod elektrodi eritmadagi faqat bir ion – vodorod ioniga nisbatan qaytar bo'lgani uchun birinchi tur qaytar elektrodlar qatoriga kiradi. Bu elektrodning (7.5-rasm) bir qismi platinalangan plastinkani

(ya'ni metallning vodorod bilan to'qnashish sathini oshirish maqsadida platina elektrolitik usulda g'ovak platina pardasi bilan qoplangan) platina sim bilan ulab kavsharlangan bo'ladi. Idish vodorod ionlarining aktivligi birga teng bo'lgan kislota eritmasi bilan to'ldiriladi. Keyin idishning bir tarafidan 1 atm bosim ostida toza vodorod yuboriladi. Gaz yuqoriga ko'tarilib gaz pufakchasini hosil qiladi va platinaga adsorbilanadi. Platinada H_2 molekulari qisman vodorod ionlariga dissotsilanadi:

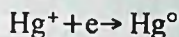


7.5-rasm. Normal vodorod elektrod

Shuning uchun ham vodorod bilan to'yingan platina suvdagi eritmaga tushirilganda platinali elektrod emas, balki vodorodli elektrod bo'ladi. Uning potentsiali eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga, gazsimon vodorodning bosimiga va temperaturaga bog'liq bo'ladi. $a_{H^+} = 1 \text{ mol/l}$ va H_2 ning bosimi 1 atm bo'lganda vodorod elektrodining potentsiali shartli ravishda nolga teng deb qabul qilinadi. Vodorod elektrodi ko'pchilik hollarda solishtirish elektrodi sifatida ishlatiladi, ammo uni eritmalar pH ini aniqlashda indikator elektrod sifatida ham qo'llash mumkin. Vodorod elektrodi juda aniq, lekin ish sharoitida juda sezgir bo'lganligi uchun ko'pincha boshqa gaz elektrodlardan ham foydalaniladi. Ular qatoriga kislorod va boshqa gaz elektrodleri kiradi, ularning tuzilishi ham vodorod elektrodining tuzilishiga o'xshash.

Kalomel elektrodi ishlash uchun ancha qulay. U metall (simob) ni shu metallning eriydigan tuzi (kalomel) bilan qoplanib, shu anion tutgan biror yaxshi eriydigan tuz eritmasiga tushirilgan elektrodlar guruhi-ga kiradi (7.6-rasm).

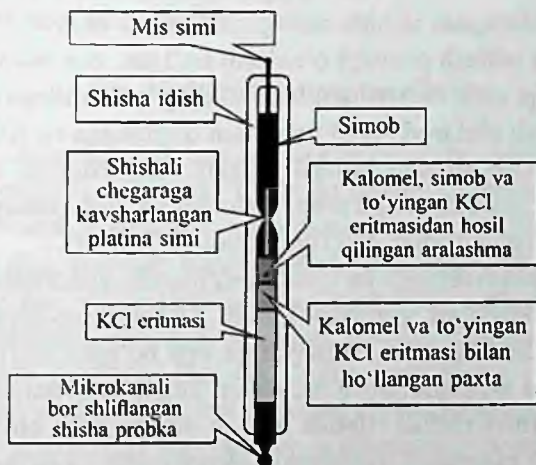
Elektrod ishlaganda metall qaytariladi:



ayni vaqtda Hg^+ ioni kalomelning dissotsilanishidan hosil bo'ladi:



Muhimi shuki, elektrodning potentsiali bog'liq bo'lgan simob ionla-rining konsentratsiyasi Cl^- ionining konsentratsiyasi bilan belgilanadi, chunki xloridlar ko'p miqdorda bo'lsa, yomon eriydigan tuz Hg_2Cl_2 ho-sil bo'lib, cho'kmaga tushadi.



7.6-rasm. Kalomel elektrodi

Cl^- ionlarining asosiy massasi esa KClning dissotsilanishidan hosil bo'ladi. Shuning uchun kalomel elektrodining potentsiali

$$E = E_{(kal)} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

tenglamasi bilan aniqlanadi, ya'ni eritmadagi xlor ionlarining aktivli-giga bog'liq bo'ladi. Shu munosabat bilan kalomel elektrodi bir qa-raganda simob elektrodi emas, balki xlor simob elektrodidir. Bu elek-



7.7-rasm. Xlor-kumush elektrodi.

trod ham kation va anionga nisbatan qaytar bo'lgani uchun ikkinchi tur elektrodlar guruhiga kiradi. KCl eritmasining konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, kalomel shunchalik yomon dissotsilanadi va potensial kam bo'ladi: KCl ning 0,1 N eritmasida potensial 337 *mv*, 1N KCl eritmasida -282 *mv*, KCl ning to'yingan eritmasida esa 246 *mv*. Bu potentsiallar 25°Cda hosil bo'ladi. Temperatura pasaytirilganda ular birmuncha yuqori bo'ladi, KCl ning to'yingan eritmasidan elektrod tayyorlash oson bo'lgani va uzoq saqlangani uchun odatda shundan foydalaniladi.

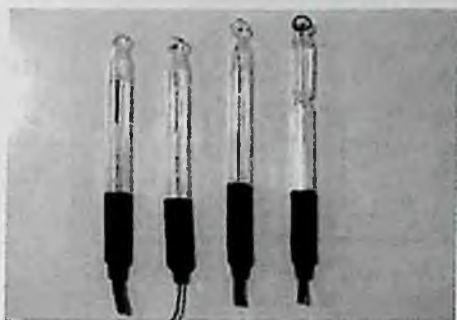
So'nggi vaqtlarda kalomel elektrodida zararli simob ishlatilgani uchun, uning qo'llanishi chegaralangan bo'lib, o'quv ishlarida ishlash prinsipi o'xshash bo'lgan xlor-kumush, yod-kumush va boshqa elektrodlar ham tobora keng qo'llanilmoqda.

Xlor-kumush elektrod AgCl tuzi bilan qoplangan va KCl eritmasiga botirilgan kumush simdan tashkil topgan. Xlor-kumush elektrodining potentsiali 25°C da 222 *mv* ga teng. Kalomel va xlor-kumushli elektrodlar ikkinchi tur elektrodlar qatoriga kiradi (7.7-rasm).

Oksidlanish-qaytarilish va ionalmashtiruvchi elektrodlar o'lovchi (indikator) elektrodleri qatoriga kiradi. *Oksidlanish-qaytarilish elektrodleri* elektron o'tkazish xususiyatiga ega bo'lgan inert metallni bir moddani ikki xil oksidlanish darajasini tutgan eritmasiga botirilganda hosil bo'ladi. Inert metall sifatida asosan platina yoki oltin olinadi. Bu elektrodning potentsiali moddani oksidlangan va qaytarilgan shakllarining konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Oksidlanish-qaytarilish jarayonida vodorod ionlari ham ishtirok etsa, masalan hingidron elektrodida, bu elektrodni pH ni potentsiometrik usul bilan o'lchashda ishlatiladi.

Ionalmashuvchi elektrodlar ionit va eritmadan iborat bo'ladi. Fazalar chegarasida ionit va eritma o'rtasida ion almashinish jarayoni hisobiga potentsial hosil bo'ladi. Bu elektrodlar qatorida shisha elektrod eng asosiydir. Uning potentsiali qalinligi juda yupqa (0,06-0,1 mm) maxsus shisha membrana va konsentratsiyasi doimiy bo'lgan xlorid kislotasi eritmasining chegarasida hosil bo'ladi. Shisha membrana ikki tarafdin

H^+ ionlarini tutgan eritmalar bilan to'qnashib, ion almashinuvida ishtirok etadi. Potensial qiymati eritmadagi vodorod va shisha tarkibidagi natriy ionlarining aktiv konsentratsiyasiga bog'liqdir (7.8-rasm).



7.8-rasm. Shisha elektrodlar

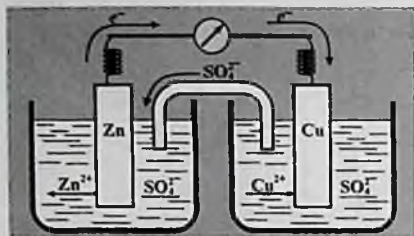
Shisha elektrod eritmalarining pH ini va ishqoriy metallarning aktiv konsentratsiyasini aniqlashda ishlatiladi. Shisha elektrodining ishlash nazariyasi

shundan iboratki, shisha yuzasidagi natriy ionlari kristall panjaradagi silikat ionlaridan ajrab eritmaga o'tadi va ularning o'rni eritmadagi vodorod ionlari egallaydi. Shishaning yuzasi vodorod elektrodining xossalari ega bo'lib qoladi.

7.5. Elektrkimyoviy zanjirlar

Qaytar elektrodlardan qaytar elektrkimyoviy zanjirlar (galvanik elementlar) tuziladi. Ular ikki turga bo'linadi – kimyoviy va konsentratsion. Galvanik elementlar nazariyasiga muvofiq potensiallari turli xil zaryadga ega, masalan musbat zaryadlanadigan mis va manfiy zaryadlanadigan rux yoki potensiallar qiymati bilan farq qiladigan ikkita bir xil zaryadlangan elektrod, masalan, mis va oltindan ham galvanik element yasash mumkin. Har ikki holda ham elektr yurituvchi kuch (E . Yu. K) yuzaga kelishi uchun elektrod zaryadlarining belgilari emas, balki ikkita elektroddagi potensiallar ayirmasining absolut qiymatigina ahamiyatga ega. Bunday elektrkimyoviy zanjirlar *kimyoviy galvanik elementlar* deyiladi. Bu ikki elementning elektrodleri turli metallardir.

Ammo galvanik elementda ikkala elektrod bir xil metallardan yasalgan bo'lib, tuz eritmalarining konsentratsiyalari turlicha bo'lishi mumkin. Bunday galvanik element *konsentratsion element* deyiladi. Katta konsentratsiyali tuz eritmasiga botirilgan elektrod, kichik konsentratsiyadagi eritmaga tushirilgan elektrodga nisbatan musbat bo'ladi. Elektrodning zaryadleri belgi jihatidan bir xil bo'lishi mumkin, lekin tuzlarning konsentratsiyasi tufayli ularning qiymati bir xil bo'lmaydi va E . Yu. K . yuzaga kelishi uchun shuning o'zi kifoya bo'ladi.

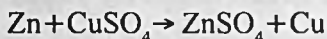


7.9- rasm. Yakobi-Daniel alvanik element sxemasi

Tegishli tuz eritmalariga botirilgan rux va misdan yasalgan element **Yakobi-Daniel galvanik elementi** deyiladi. Rux aktiv metall bo'lgan uchun manfiy, mis esa passiv metall – musbat zaryadlanadi. Tashqi zanjir tutashtirilganda elektr toki yuzaga keladi, ayni vaqtda elektronlar ruxdan mis elektrodda

o'tadi va unga o'tayotgan mis ionlariga qo'shiladi. Rux asta-sekin eriy boshlaydi, mis esa aksincha, eritmadan ajralib chiqib, elektrodda cho'kadi. Elementning chap qismida hosil bo'ladigan ortiqcha Zn^{2+} ionlari KCl ni tutgan agar-agar bilan to'ldirilgan naycha orqali o'ng tomonga diffuziyalanadi, SO_4^{2-} ionlari esa chap tomonga o'tib, o'zaro muvozanatlanadi.

Misni rux bilan siqib chiqarish reaksiyasi elementdagi elektr energiya manbai bo'lib xizmat qiladi.



Ikkala metallning tabiati va konsentratsiyasi, aniqrog'i ulardagi ionlarning aktivligi bilan elementda paydo bo'ladigan elektr yurituvchi kuch (*E.Yu.K.*) ning bog'lanishi quyidagicha ifodalanadi:

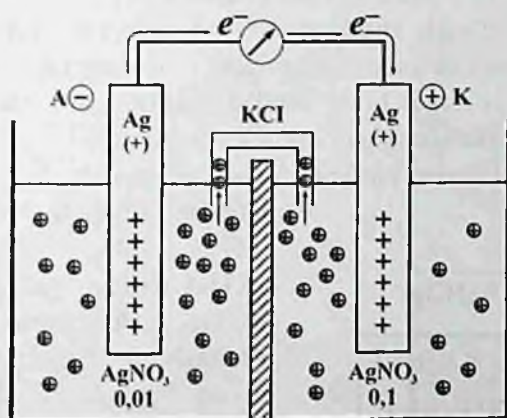
$$E. Yu. K. = E_1 - E_2$$

Bu yerda: E_x – *E.Yu.K.*, E_1 va E_2 – qiymatlari Nernst formulasi bo'yicha topilgan, alohida olingan elektrodlarning potentsiallari.

Agar zanjirdagi elementning *E.Yu.K.* dan katta *E.Yu.K.* toki teskari tomonga yo'naltirilsa, elektrodlarda teskari kimyoviy jarayonlar yuz beradi. Rux elektroddan ajraladi, mis esa eriydi, sistema dastlabki holatga qaytadi. Tok teskari tomondan yo'naltirilganda teskari jarayonlar yuzaga keladigan bunday elementlar qaytar elementlar deyiladi. Sulfat kislotaga botirilgan mis va rux elektrodli element qaytmas elementga misol bo'la oladi. Uning ishi davomida rux eriydi, vodorod esa mis elektroddan ajralib chiqadi (7.8-rasm).

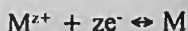
Tokni teskari yo'naltirilganda mis erib, rux elektroddan vodorod ajralib chiqadi. Shunday qilib, tok teskari tomonga o'tishi dastlabki holatining qaytishiga olib bormaydi.

Konsentratsion element. Bu elementda elektrodlar bir xil metallardan tayyorlangan, shu sababli tuz eritmasida ular bir xil zaryadga ega bo'ladi. Sxemasi 10.8-rasmda keltirilgan elementning o'ng tomonidagi elektrodning potentsiali kuchli konsentratsiyali tuz eritmasida bo'lgani uchun yuqori bo'ladi. Modomiki shunday ekan, galvanikoqimi tashqi zanjir tutashtirilganda chapdan o'ngga qarab yo'naladi; natijada o'ng elektrodda kumush ajralib chiqadi, chap elektrod esa asta-sekin eriy boshlaydi. Ayni vaqtda elementning o'ng qismida NO_3^- anionlari, chap qismida esa Ag^+ kationlari to'plana boshlaydi. Ular KCl ni agar-agar sifoni orqali qarama-qarshi tomonga diffuziyalanadi, bunda NO_3^- ionlari tezroq harakat qiladi (7.10-rasm). Konsentratsion elementda energiya manbai bo'lib elementning ikki tomonidagi tuz konsentratsiyalarini tenglashtirish ishi xizmat qiladi.



7.10-rasm. Konsentratsion galvanik element.

Ikkala elektrodda borayotgan elektrkimyoviy jarayon bir xil:



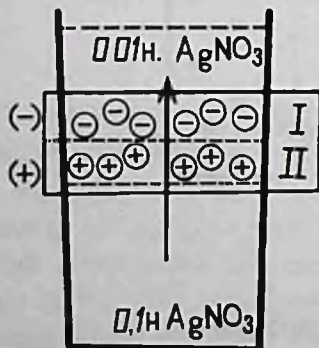
Eritmalar konsentratsiyasi farqlanganligi uchun potentsiallari har xil-dir. Konsentratsiyasi kichikroq bo'lgan eritmadagi elektrod potentsialining manfiyligi kattaroq bo'ladi va unda metall erishi, o'ng tomonda

esa metall ajralishi kuzatiladi. Shunga yarasha eritmalar konsentratsiyasi ham chapda ortadi, o'ngda esa kamayadi. Konsentratsion zanjirlarning E.Yu.Ksini o'lchash ba'zi bir fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarni aniqlash uchun ishlatiladi.

7.6. Diffuziya potentsiali

Turli konsentratsiyadagi eritmalar bir-biriga tutashganda erigan modda kichik konsentratsiyali eritma tomoniga diffuziyalanadi. Elektrolitlar ionlarining diffuziyalanish tezligi turlicha bo'lsa tezroq harakat qiladigan ionlar sekin-asta harakat qiladigan ionlardan oldinda bo'lib qoladi. Turlicha zaryadlangan ionlarning go'yo ikki oqimi hosil bo'ladi. Buning natijasida birmuncha kam konsentrlangan eritma «tez harakatlanuvchi» ionlar zaryadining belgisi bo'lgan potentsialga, bir qadar kuchli konsentrlangan eritma esa «sekin harakatlanadigan» ionlar zaryadining belgisi bo'lgan potentsialga ega bo'ladi (7.11-rasm) Eritmalarning ajralish chegarasida *diffuziya potentsiali* deb ataladigan potentsial yuzaga keladi, bu potentsial ionlarning harakat tezligini o'rtacha holga keltiradi («tez harakatlanadigan ionlarni» sekinlashtiradi, «sekin harakatlanadiganlarni» tezlashtiradi).

Sekin-asta diffuziya jarayoni tugashi bilan (odatda 1-2 soat ichida) potentsial qiymati nolgacha kamayadi.



7.11-rasm. Ionlar tezligining farqi hisobiga diffuziya potentsialining hosil bo'lishi: I – «tez harakatlanuvchi» ionlar, manfiy zaryadlangan; II – «sekin harakatlanuvchi» ionlar, musbat zaryadlangan.

Har qanday galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchini o'lchashda diffuziya potentsiali paydo bo'ladi. U bilan bog'liq bo'lgan xatoni kamaytirish uchun elektrodlar KCl bilan to'yintirilgan agar-agar ko'prigi bilan tutash-tiriladi. Kaliy va xlor ionlarining harakatchanligi deyarli bir xil, shuning uchun ular qo'llanilganda turlicha zaryadlangan ionlarning harakat tezligi tenglashadi. Ayni vaqtda diffuziya potentsialining element elektr yurituvchi kuchiga zararli ta'siri ancha kamayadi.

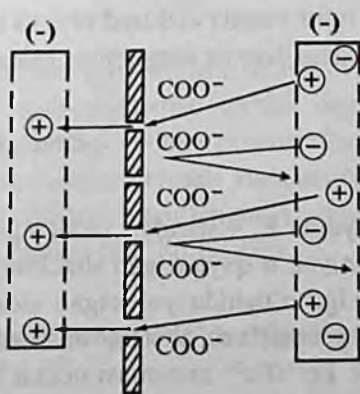
7.7. Membrana potentsiali

Agar turli konsentratsiyadagi elektrolit eritmaları faqat bir turdagi ionlar o'ta oladigan membrana bilan ajratib qo'yilsa, membrana potentsiali vujudga keladi. Ba'zi membranalarning bunday xossasi sababi shuki, membrana tarkibida faqat qarama-qarshi zaryadli ionlarni o'ziga tortib oladigan guruhlar mavjud bo'ladi. Masalan, erkin karboksil guruhlar bo'lgan yarim o'tkazgich membrana manfiy zaryadlangan bo'lib, faqat kationlarni o'ziga tortadi va o'tkazadi, anionlarni esa o'zidan itaradi (7.11-rasm). Lekin shunday membranalar ham borki, ulardan faqat anionlar o'tadi (masalan, eritrotsitlar qobig'i). Bular da membrananing tanlab o'tkazuvchanligi ma'lum darajada musbat zaryadlangan aminoguruh bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Membrana potentsialining paydo bo'lishi membrananing kimyoviy strukturasi va tuzilishigagina emas, balki ionlar kattaligi membrananing g'ovaklariga to'g'ri kelmasligiga ham bog'liq bo'lishi mumkin.

Sxema 10.10-rasmda keltirilgan membrana orqali kationlar harakat qiladi, shuning uchun bir qadar kam konsentrlangan eritma musbat zaryadlanadi. Paydo bo'ladigan potentsialning qiymati membrananing ikki tomonidagi elektrolit konsentratsiyalarining farqiga bog'liq bo'ladi. Masalan, bir tomonida 0,01 M KCl va ikkinchi tomonida 0,1M KCl eritmasini ajratib turgan kollodiydan yasalgan membranada vujudga keladigan potentsial 45–50 mv ni tashkil qiladi.

Membrana potentsiallari ancha turg'un bo'ladi va bir necha oy mobaynida saqlanib turishi mumkin.

Fazalar orasidagi potentsiallar membrana potentsialiga ma'lum darajada o'xshaydi. Agar membrana potentsiali membranalarni tanlab o'tkazishiga bog'liq bo'lgan ionlarning teng tarqalmasligi natijasida paydo bo'lsa, fazalar orasidagi potentsial paydo bo'lishiga fazalar (masalan, ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqliklar yaqinlashganda) orasidagi ionlarning turli fazada eruvchanligi turlicha bo'lishi tufayli, ionlar tarqalishining turlicha bo'lishiga sabab bo'ladi.



7.12-rasm. Membrananing manfiy zaryadi sabab bo'lgan membrana potentsiali.

7.8. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali

Ko'pincha eritmalarda bir vaqtning o'zida bitta moddaning ham oksidlangan, ham qaytarilgan shakllarining aralashmasi, masalan, Fe^{3+} bilan Fe^{2+} , Cu^{2+} bilan Cu^{+} va hokazolar bo'ladi. Ikkala shakl biridan ikkinchisiga o'tishi mumkin:



Moddaning bir vaqtning o'zida oksidlangan va qaytarilgan shakllarini tutadigan eritma oksidlanish-qaytarilish sistema (redoks sistema) sini hosil qiladi.

Har qanday redoks sistemaga indifferent elektrod – platina yoki oltin plastinka tushirilsa elektrod yuzasida *oksidlanish-qaytarilish* potentsiali vujudga keladi. Potensial paydo bo'lishining sababi shundaki,



tenglamasiga binoan, bu sistemaga elektron qo'shilsa muvozanat o'ng tomonga, elektron olinsa chap tomonga siljiydi. Metall elektrod redoks sistemaga o'zining erkin elektronlarini berishi yoki aksincha, undan elektron qabul qilishi mumkin. Agar oksidlangan shakl, masalan, Fe^{3+} ko'p bo'lsa, u temir Fe^{2+} gacha qaytariladi, elektrod esa elektron yo'qotib, musbat zaryadga ega bo'ladi. Aksincha qaytarilgan shakl (Fe^{2+}) ko'p bo'lsa, uning oksidlanishi yuz berib, elektrod manfiy zaryadlanadi. Bu jarayon muvozanat qaror topguncha davom etadi.

Ayni vaqtda elektrod redoks potentsialga ega bo'ladi. Uning qiymati quyidagi Nernst tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oksid}]}{[\text{qayt}]}$$

Bu yerda E_0 – standart redoks potentsial (298 K da); R – universal gaz doimiysi; n-qaytarilgan shaklning bir molekulasini yoki ioni oksidlangan shaklga o'tishida yo'qotgan elektronlar soni; F - Faradey soni (96500 kl); [oksid] va [qayt] – eritmadagi tegishli shakllarning konsentratsiyasi. Fe^{3+}/Fe^{2+} sistemasi uchun bu tenglama Peters tenglamasi deb ataladi.

Berilgan qiymatlar hisobga olinib, natural logarifm o'nli logarifimga o'tkazilganda formula quyidagi ko'rinishga kiradi:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{oksid}]}{[\text{qayt}]}$$

Redoks sistemadagi potensial eritmadagi moddaning ikki shakli o'rtasida yuz beradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida paydo bo'ladi. Redoks sistemaga tushirilgan indifferent elektrodlar reaksiyada qatnashmasdan, elektron tashuvchisi vazifasini o'taydi, xolos.

Turli xil redoks sistemalarni solishtirish uchun standart redoks potensial E_0 tushunchasi kiritilgan. Bu potensial moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakllarini teng konsentratsiyada tutadigan sistemaga joylashtirilgan elektrodda paydo bo'ladi (7.1-jadval).

7.1-jadval

25°C da ba'zi sistemalarning suvli eritmalardagi standart redoks potentsiallari E_0

Redoks-sistemalar	E_0, v
$\text{Cr}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$2\text{H}^+ + e \leftrightarrow \text{H}_2$	-0
$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,167
Xinon + 2e ↔ gidroxinon.	+0,6994
$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Hg}^+$	+0,901
$\text{Te}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Te}^+$	+1,211
$\text{Co}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,84

Turli xil redoks sistemalarga joylashtirilgan ikkita indifferent elektrodan tarkib topgan zanjir oksidlanish-qaytarilish zanjiri deyiladi. Uning elektr yurituvchi kuchi elektrodlardagi redoks potentsiallarining ayirmasiga teng bo'ladi. Redoks potensialning qiymati standart redoks potentsiallarga hamda har bir elektrod oldidagi oksidlangan va qaytarilgan shakllarning konsentratsiyalari nisbatiga bog'liq bo'ladi.

7.9. Potentsiallarning tibbiyot va biologiyadagi ahamiyati

Biologik obyektlarda ham *diffuziya potentsiali* paydo bo'ladi: hujayralarning qobig'i zararlenganda ularning tanlab o'tkazuvchanligi buziladi va elektrolitlar hujayraga yoki undan tashqariga konsentratsi-

yalarning farqiga qarab diffuziyalana boshlaydi. Ayni vaqtda shikastlanish potentsiali, aslida esa diffuziya potentsiali yuzaga keladi. Uning miqdori 30–40 *mv* ga yetishi mumkin. Diffuziya jarayoni tugashi bilan potentsial asta-sekin nolgacha pasayadi (odatda 1-2 soat mobaynida). Odatda zararlangan to'qima zararlanmagan to'qimaga nisbatan manfiy zaryadlanadi.

Organizm to'qimalarida, hatto bitta hujayra ichida ham *membrana va fazalar orasidagi potentsiallar* mavjud. Bunga hujayra ichining morfologik va kimyoviy bir turda bo'lmashligi sabab bo'ladi. Yurakning ishlashida, mushaklarning qisqarishida va hokazolarda ta'sir toklari paydo bo'ladi. Ta'sir toklarining paydo bo'lishini hujayra membranalarining o'tkazuvchanligi turli ionlar turlicha ekanligi natijasi deb qaraydigan nazariya bor. Shuning natijasida membrananing ikkala tomonida ionlar konsentratsiyasi bir xil bo'lmaydi. Qo'zg'alish vaqtida (mushaklarning qisqarishi va boshqalar) membranalarining tanlab o'tkazuvchanligi yo'qoladi va ular orqali ionlar oqimi o'tib, elektr toki yuzaga keladi.

1944-yilda rus olimlari D.N. Nasonov bilan V.Ya. Aleksandrov bioelektrik potentsiallar paydo bo'lish nazariyasini yaratdilar. Ular tinchlikda hujayra ichidagi elektrolitlar oqsillar bilan tanlanib birikadi, natijada protoplazma bilan elektrolitning suvdagi eritmasi o'rtasida potentsiallar farqi (tinchlik potentsiali) paydo bo'ladi deb hisoblaydilar. Hujayra qo'zg'alganda yoki zararlanganda protoplazma oqsillarining fazali xossalari o'zgaradi, ionlarning taqsimlanishi boshqacha bo'ladi va shunga yarasha potentsial ham o'zgaradi (ta'sir yoki zararlanish potentsiali paydo bo'ladi). Biroq bu nazariyaning ko'p kamchiliklari bor, jumladan bu nazariya hujayra sathidagi membrana potentsialini hisobga olmay, qo'zg'alish va zararlanish ta'siri mexanizmini bir xil deb qaraydi va hokazo.

Biopotentsial va biotoklar paydo bo'lishining boshqa nazariyalari ham bor. Bu nazariyalarga binoan tinchlik potentsiali tirik organizmdagina emas, balki qizdirish va formalin bilan o'ldirilgan hujayrada ham kuzatiladi. Bunga hujayralarning tashqi va ichki muhiti o'rtasida (ya'ni membrana potentsiallari) yoki bir hujayraning turli qismlari orasida (masalan, ustki va yadroga yaqin turgan protoplazma qavatlari o'rtasida) kaliy, natriy va xlor ionlarining baravar taqsimlanmasligi sabab bo'ladi. Bu potentsial fazalar o'rtasidagi potentsiallarga aloqador bo'lib, hujayra protoplazmasi turli ionlarni bir xilda adsorbilanmasligi yoki hujayralarda ma'lum ionlarni tanlab o'tkazish qobiliyatiga ega

bo'lgan membranalarning ishtirok etishi tufayli paydo bo'ladi va hujayra ichidagi moddalar almashinuvi xususiyatining natijasidir. Tinchlik potentsiali amfibiyalarda nerv tolalari uchun 70 *mv*, issiqqonli hayvonlar yuragining mushak tolalari uchun 95 *mv* va hokazo. Hujayraning mikrostruktura xossalarini o'zgartiruvchi sabablar har xil bo'lib, ionlarning ozod bo'lishiga va diffuziyalanishiga, ya'ni ba'zi hollarda ta'sir biopotensiallari, ba'zan esa shikastlanish potentsiallarining paydo bo'lishiga olib keladi.

Tinchlikda hujayra sathi ichidagilarga nisbatan musbat zaryadlanganda qo'zg'alishda hujayra sathining tegishli qismi manfiy potentsialga ega bo'lishi aniqlangan. Hujayra sathida potentsiallar farqining reversiyasi («buzilishi») yuz beradi, ayni vaqtda ta'sir potentsialining qiymati tinchlik potentsialining qiymatiga qaraganda ikki marta ko'payib ketishi mumkin. Amfibiya nervlari uchun ta'sir potentsialining qiymati 108 *mv*, issiqqonli hayvonlarning yurak mushaklari tolalari uchun 135 *mv* ekanligi aniqlangan.

Biologik muhit – kichik molekulari birikmalar (ionlar, molekularlar), yuqori molekular birikmalar (oqsillar, nuklein kislotalar) hamda hujayrani tashkil qiluvchi moddalarni o'z ichiga oluvchi ko'p jinsli sistemadir. Bunday muhitga qon zardobi, qon plazmasi, siydik, me'da suyuqligi, teri hamda to'qimalar sitoplazmasi va boshqalar misol bo'la oladi.

Inson organizmida ozuqa moddalardan olingan kimyoviy energiya elektr energiyaga, mexanik energiyaga aylanadi. Bu hodisalar asosida turli xil oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yotadi. Tirik organizmda asosiy elektron donori deb, organik moddalardagi vodorod atomi hisoblansa, elektron akseptori deb esa kislorod hisoblanadi. Ammo tirik organizmda vodorod bilan kislorodning to'g'ridan to'g'ri birikishi yuz bermaydi. Organizmdagi murakkab hodisalar elektronlar tashuvchisi vazifasini o'tovchi redoks sistemalar orqali amalga oshiriladi.

Bu sistemalarning oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga moyilligini redoks-potensial qiymatidan aniqlash mumkin. Sistemaning redoks potentsial qiymati shu sistemani boshqa sistemaga elektron berishi yoki qabul qilishi xossasini baholovchi kattalikdir. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali qiymatidan foydalanib, u yoki bu biologik hodisaning yo'nalishini aniqlash mumkin.

Redoks sistemalar qatoriga qon va to'qimalardagi ikki va uch valentli temir tutgan gem-gematin va sitoxromlar; oksidlangan va qaytarilgan shakllarda bo'ladigan askorbin kislota (vitamin C); glutation sistemasi, sistin-sistein, qahrabo, fumar kislotalar va boshqalar kiradi.

To'qimalardagi biologik oksidlanish jarayonida oksidlanayotgan substratdan elektron va protonlar kislorodga tashib o'tiladi. Bu oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan iborat zanjirning har bir bosqichiga redoks potensialning ma'lum qiymati to'g'ri keladi.

Shunday qilib, tibbiy kimyoda elektrkimyoning asoslarini o'rganish organizmning faoliyatini chuqurroq tushunishga imkon beradi; elektrodiagnostika va elektroterapiya usullarni elektrkimyo asoslarini tushungan holda qo'llash davolash samarasini yuqoriroq darajaga ko'taradi.

VIII bob

SIRT HODISALARI. ADSORBSIYA

Kimyoviy va biologik sistemalar tarkibiy qismlarining o'zaro ta'sirlashuvi aksariyat hollarda ularning sirt yuzalarida sodir bo'ladi. Bunday ta'sirlashuvning o'ziga xosligi geterogen sistemalarda yaqqol kuzatiladi va sirt yuzalarida joylashgan molekularning xususiyati bilan belgilanadi.

Sirt yuzasida joylashgan zarrachalar fazaning ichki hajmlaridagi zarrachalardan o'zining sirtga nisbatan joylashganligi, energetik holati (solishtirma energiyasi) hamda zichligi, qovushqoqligi va boshqa xossalari bilan farqlanadi. Bularning hammasi sirt energiyasining nisbatan katta qiymatga ega ekanligini ko'rsatadi hamda sirt tarangligi paydo bo'lishiga sabab bo'ladi.

8.1. Sirt energiyasi va sirt tarangligi

Sirt yuzasida joylashgan molekularining qo'shni (ichki va tashqi muhit) molekular bilan ta'sirlashuvi sistemaning ichki hajmida joylashgan aynan shu turdagi molekulaning ta'sirlashuvidan farqli bo'ladi. Fazaning ichki muhitida joylashgan molekula va qo'shni zarrachalarning o'zaro ta'sirlashuvlari esa bir xil bo'ladi. Natijada bu ta'sirlashuvlar o'zaro mutanosiblashadi. Bundan farqli ravishda fazaning sirtqi yuzasida joylashgan molekularga bo'lgan ta'siri turlicha bo'ladi: ichki muhit (suyuq faza) molekularining ta'sir kuchi tashqi muhit (gaz) molekularining ta'siridan ancha yuqori bo'ladi. Natijada bu molekulaga suyuq fazaning bosimiga teng bo'lgan kuchlar ta'sir etadi va ular molekulaning faza ichki muhitga qarab intilishiga (tortilishiga) sabab bo'ladi.

Sirt yuzasida sodir bo'ladigan hodisalarga *sirt hodisalari* deb aytiladi. Sirt hodisalariga fazalar chegarasida sodir bo'ladigan hodisalar va fazalarning o'zaro ta'siri tufayli yuzaga keladigan hodisalar kiradi.

Sirt hodisalari biologiya va tibbiyotda katta ahamiyatga ega. Bunga sabab ko'pgina biologik jarayonlar, ya'ni fermentativ reaksiyalar, oqsillar sintezi va boshqa reaksiyalar fazalar sirtida borishidir. Har qanday tirik organizm ko'pgina sirt farqlaridan iborat. Masalan, hujayralar sirti, hujayra yadrolari sirti, kolloid zarrachalar sirti, protoplazmalar sirti va qolaversa, organizm bilan tashqi muhit orasidagi sirt farqi.

Sirt hodisalarining organizm faoliyatida ahamiyati juda katta. Masalan, sirt hodisalari tufayli organizmdagi yog'larning harakati va hazm bo'lishi holat kislotalari yordamida boradi. Sirt hodisalari qatorida sorbsiya jarayonlari alohida o'rin egallaydi.

Sorbsiya (lotincha «sorbeo») – so'zidan olingan bo'lib, yutaman, so'raman ma'nosini bildiradi. Mexanizmidan qat'iy nazar bir moddaning (*sorbtiiv*) ikkinchi modda (*sorbent*) bilan so'rilishi sorbsiya deyiladi. Sorbsiyani mexanizmi bo'yicha adsorsiya, absorsiya, xemosorsiya va kapillyar kondensatsiyaga bo'lishadi.

Sirt energiyasining qiymati sirt yuzasiga to'g'ri proporsionaldir. 1 kg modda sirtiga solishtirma sirt deb aytiladi. Agar 1 kg temir bo'lagining solishtirma sirti qiymati $\approx 0,015\text{m}^2$ bo'lsa, ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorining solishtirma sirti $\approx 10000\text{ m}^2/\text{kg}$ ga to'g'ri keladi. Mana shu ikkala holatda sirt hodisalarining bir biridan farqi yaqqol ko'rinadi. Solishtirma sirtini yana hamma zarrachalar umumiy sirtining maydalashga uchragan modda hajmiga nisbati bilan ham topiladi.

$$S_0 = \frac{S}{V}$$

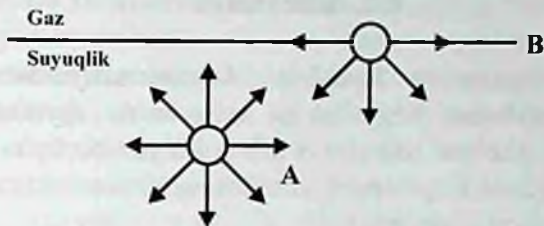
Solishtirma sirt S_0 moddaning maydalanish, ya'ni disperslanish darajasiga to'g'ri proporsionaldir. Disperslanish darajasi 1 kg moddadagi zarrachalar soni bilan aniqlanadi.

$$N = \frac{n}{m}$$

m – massa, kg

n – zarrachalar soni

Sirt chegarasidagi molekularlar ichkarida joylashgan molekularlardan arqli o'laroq bir tomonlama ta'sir ostida bo'ladi. Masalan, suyuqlik gaz sistemasini olib ko'raylik (8.1-rasm).



8.1-rasm. Fazaning ichki (A) va sirtqi (B) yuzalarida joylashgan molekulalarga ta'sir etayotgan kuchlar.

Suyuqlik sirtida joylashgan B molekulalarga suyuqlik ichida joylashgan A molekulalar tomonidan bo'ladigan ta'sir kuchi katta bo'ladi. A molekulalarga ta'sir kuchlari to'rtala tomondan ham bir xil, suyuqlik sirtida joylashgan molekulalar suyuqlik ichida joylashgan molekulalar tomonidan bo'ladigan ta'sir kuchining kattaligi (gaz tomonidanga nisbatan) tufayligi suyuqlik ichiga qarab tortiladi. Buning natijasida suyuqlik sirti kichik qiymatga intiladi. Bundan ko'rinib turibdiki suyuqlik sirtining o'rtasi ichkariga tortilgan. Suyuqliklar hamma vaqt erkin energiya qiymatini kamaytirishga harakat qiladi. Bunga esa sirt yuzasini kamaytirish hisobiga erishish mumkin.



Suyuqlik tomchisida suyuqlik sirt yuzasini kamaytirishga intilishi uchun shar shaklini olishga intiladi.

Sirt yuzasini 1 sm^2 ga oshirish uchun zarur bo'lgan energiyaning (yoki ana shu yuzani hosil qilish uchun zarur bo'lgan energiya) J/sm^2 larda ifodalangan qiymati 1 sm^2 yuzaga to'g'ri keladigan erkin energiya qiymatini ifodalaydi. Bu qiymat sirt tarangligi ham deyiladi. Bundan xulosa qilib shuni aytish mumkinki, sirt tarangligi σ 1 sm^2 yuzaga to'g'ri keladigan erkin energiya qiymatini bildiradi. Geterogen sistemaning erkin sirt energiyasi G sirt taranglik qiymati (σ) bilan fazalarni ajratib turuvchi sirt yuzasi ko'paytmasiga teng bo'ladi.



$$G = \sigma S$$

G – erkin energiya, σ – sirt tarangligi, J/sm^2 . S – sirt yuzasi, sm^2

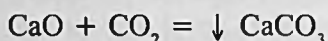
8.2. Adsorbsiya

Fazalar chegarasida moddalar konsentratsiyasining ichkari hajmidagiga nisbatan o'zgarishiga adsorbsiya deyiladi. Birinchi marta ko'mirda gazlarni adsorbsiyalash qobiliyati borligini 1777-yilda D. Fontana topgandi. Keyinchalik ko'mirning bu xossasidan eritmalarni tozalashda T.E. Lovits foydalandi.

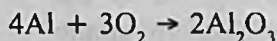
Adsorbsiya kuzatilishi mumkin bo'lgan fazalar chegarasi quyidagilar bo'lishi mumkin.

Qattiq	Suyuq	Qattiq	Suyuq
suyuq	suyuq	gaz	gaz

Boshqa moddalarni o'ziga yutish (adsorbsiyalash) qobiliyatiga ega bo'lgan moddalar *adsorbentlar* deyiladi. Yutilgan, ya'ni adsorbsiyalangan modda *adsorbktiv* deb yuritiladi. Agarda sirtida boshlangan yutilish adsorbent ichiga tomon davom etsa, bunday jarayonga *absorbsiya* deyiladi. Gazlarning suyuqliklarda erishi adsorbsiyaga misol bo'ladi. Bundan shuni xulosa qilishimiz mumkinki, adsorbsiya – sirt, absorbsiya esa hajm hodisasidir. Agarda yutilish natijasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lsa, bunday jarayonga *xemosorbsiya* deyiladi. Xemosorbsiya sirtida ham, hajm bo'ylab ham borishi mumkin. Xemosorbsiyaga misol qilib CO₂ ni CaO ga yutilishini keltirishimiz mumkin:



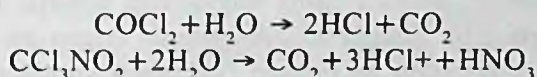
Xemosorbsiyada yangidan hosil bo'ladigan molekular adsorbent moddaning ichiga diffuziyalanadigan bo'lsa, sorbsion muvozanat bir-muncha sekin sodir bo'ladi, chunki u diffuziya tezligiga bog'liqdir. Xemosorbsiyada sorbent sathida diffuziyalanmaydigan molekularlar paydo bo'lsa (parda hosil bo'lsa), xemosorbsiya jarayoni sekinlashadi va to'xtab qoladi. Masalan, aluminiy plastinkasi kislorodni sorbsiyalab, aluminiy oksidi pardasi bilan qoplanadi. Bu - xemosorbsiya jarayonini tez to'xtatadi:



Xemosorbsiya, har qanday kimyoviy reaksiya singari, ekzo yoki endotermik bo'lishi mumkin. Demak, temperatura ko'tarilishi ba'zi xemosorbsion jarayonlarni kuchaytiradi, ba'zilarini esa zaiflashtiradi.

Adsorbsiyani xemosorbsiyadan batamom ajratib bo'lmaydi. Odatda bu ikki jarayon birga bo'lib o'tadi. Adsorbsiya qaytar jarayondir. Adsorbilangan zarrachalar harakatsiz qolmaydi, ular adsorbentda hammasi bo'lib sekundning yuz va ming ulushida ushlanib turadi va desorbi-lanib, yangi zarrachalarga almashtiriladi. Shu bilan birga ular adsor-bentda mahkam o'rinish olmasdan uning sathi bo'ylab ko'chib yurishi mumkin. Natijada erkin va adsorbilangan zarrachalar o'rtasida dinamik adsorbsion muvozanat qaror topadi.

Turli xil moddalarning adsorbsion muvozanatga yetish tezligi turlicha: masalan, CO_2 ko'mirda adsorbilanganda muvozanat 20 sek o'tgandan keyin, O_2 adsorbilanganda – 2,5 soat, N_2 adsorbilanga-da 20 soat o'tgach qaror topadi. Adsorbsiya tezligi turli adsorbent-lardan amalda foydalanish uchun katta ahamiyatga ega. Masalan, protivogazdan o'tayotgan havo zaharli moddalar aralashmalaridan juda tez tozalanishi kerak, bu – adsorbsion jarayonlar juda katta tezliklarda o'tayotgandagina bo'lishi mumkin. Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, protivogazdagi aktivlangan ko'mir bir qator zahar-li moddalarning adsorbenti bo'libgina qolmasdan, balki ularning ba'zilarida parchalanish reaksiyalarida katalizator vazifasini ham bajaradi. Jumladan, aktivlangan ko'mir fosgen va xlorpikrin gidro-lizida katalizatorlik qiladi:



Temperaturaning ko'tarilishi fizik adsorbsiyani pasaytiradi, chunki bunda adsorbsion qavatda molekulalarning harakati kuchayadi, adsor-bilangan molekulalarning oriyentatsiyasi buziladi, ya'ni desorbsiya ko'payadi. Ikkinchidan, temperaturaning ko'tarilishi adsorbilanadigan zarrachalarning energiyasini oshiradi, bu – aktivatsiya nazariyasiga muvofiq, kimyoviy adsorbsiyani kuchaytiradi. Demak, temperatura-ning ko'tarilishi ba'zi hollarda adsorbsiyaga teskari jarayon – *desorb-siyani* kuchaytirsa, boshqa hollarda adsorbsiyani ko'paytaradi. Masa-lan, ko'pchilik gazlar uchun temperaturaning ko'tarilishi adsorbsiyani kamaytiradi shu bilan bir vaqtda temperatura –185 dan +20° gacha ko'tarilganda platinaga kislorodning adsorbilinishi 10 marta ko'payadi, chunki bunda kimyoviy adsorbsiya kuchayadi.

Gaz va bug'lar bosimining oshishi bilan adsorbsiya kuchayadi. Bug'lar adsorbilanganda ko'mir va boshqa g'ovaksimon adsorbentlar-

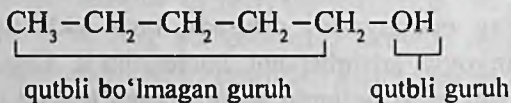
da bo'lib o'tadigan *kapillyar kondensatsiya* ko'tariladi. Kapillyarlarda kondensirlangan suyuqlik menisk (botiq) hosil qiladi, uning usti tekis sathga nisbatan ancha past bosimda bug'ga to'yinadi. Bu – adsorbent kapillyarlarida bug' kondensatsiyasini oshiradi. Kapillyar kondensatsiya ayniqsa, oson suyuqlanadigan gazlarda yaqqol ko'rinadi.

Adsorbsiya adsorbent va adsorbktivning kimyoviy va fizikaviy tabiatiga bog'liqdir. Masalan, aktivlangan ko'mirda alifatik moddalarga qaraganda aromatik moddalar bir qadar yaxshi adsorbilanadi. Bir - gomologik qatorga taalluqli moddalar adsorbsiyasi ko'pincha uglerod zanjiri ortib borishi bilan oshib boradi. Ko'pincha adsorbktivda qo'sh bog'lar soni ortib borishi bilan adsorbsiya oshadi.

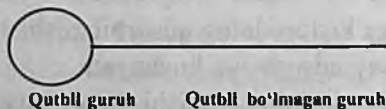
Har xil moddalarning eritmada erishi natijasida suyuqlikning sirt tarangligi ortadi, yoki kamayadi. Ayrim moddalar eritmada adsorbsiyalanib yuza qavatida yig'iladi va sirt tarangligi qiymatini kamaytiradi. Adsorbent sirtida yig'ilib adsorbsiyalanganda sirt taranglikni kamaytiradigan moddalar *sirt faol moddalar* deyiladi. Bunga misol qilib yog' kislotalarini, spirtlarni, ketonlarni, sovunlarni va har xil oqsillarni olishimiz mumkin. Berilgan yuzada adsorbsiyalanmaydigan va suyuqlik sirt taranglik qiymatini oshiruvchi moddalarga *sirt nofaol moddalar* deyiladi.

Suvga nisbatan sirt faol bo'lmagan modda sifatida anorganik kislotalar, tuzlar, asoslar, ayrim organik moddalarni keltirishimiz mumkin. Suvli eritmalaridan bo'ladigan adsorbsiyalarda erigan modda tarkibida qutbli (gidrofil) va qutbli bo'lmagan (gidrofob) guruhlarining bo'lishi katta ahamiyatga ega. Bir vaqtning o'zida ham qutbli ham qutbsiz guruhlar tutgan moddalar *difil moddalar* deyiladi.

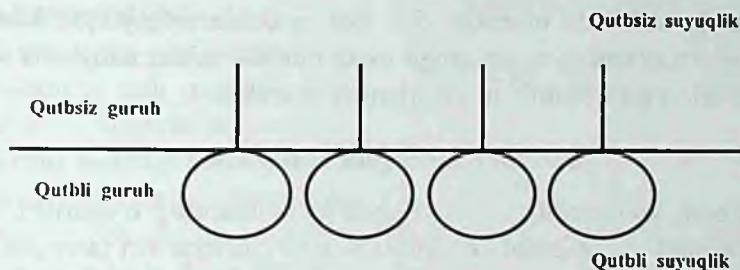
Difil moddalarga misol qilib amil spirtini keltirishimiz mumkin



Difil moddalarning tuzilishi shartli ravishda quyidagi belgi bilan ko'rsatiladi:



Sirt faol moddalar qutbli yoki qutbsiz erituvchilarda eritilganda erigan moddaga hajmdan sirtga o'tish energetik jihatdan qulaydir. Ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan qutbli va qutbsiz suyuqlikda erigan moddaning joylanishini quyidagicha ifodalashimiz mumkin.



Adsorbsiya musbat (+) va manfiy (-) bo'lishi mumkin. *Agarda yutilayotgan modda konsentratsiyasi sirtida ortishi kuzatilsa, bunday adsorbsiya musbat adsorbsiya deyiladi. Agarda modda miqdori sirtida hajmdagiga nisbatan kichik bo'lsa, bunday adsorbsiya manfiy deyiladi.* Dyuklo 1878-yilda va Traube 1884–1886-yilda organik moddalarning suvli eritmalarini sirt taranglikka ta'sirini o'rganib bitta gomologik qator organik moddalar zanjirida $-\text{CH}_2-$ guruhlar soni ortishi bilan sirt taranglik kamayishini aniqlashdi. Ularning aniqlashlaricha moddalarning adsorbsiyalanishi, sirt faolligi quyidagilarga bog'liq bo'ladi:

- qutbli guruh tabiatiga
- molekulaning tuzilishiga
- uglevodorod radikalining uzunligiga.

Dyuklo-Traube qoidasiga binoan uglevodorod radikalining bitta metilen guruhiga ortishi modda sirt tarangligini kamaytirish qobiliyatini 3–3,5 marotaba orttiradi. Masalan: moy kislotaga $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ valerian kislotaga $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ nisbatan 1 ta metilen guruhga kamligi bilan farqlanadi. Ana shu ikkala kislotani sirt faolligini solishtiradigan bo'lsak, valerian kislotasiniki moy kislotaga nisbatan 3,2 marta ortiqdir. Sirt aktiv moddalar fazalar orasidagi sirt taranglikni kamaytirganligi sababli tirik organizmlarda boradigan fiziologik jarayonlarda katta ahamiyatga ega. Biologik suyuqliklar suvga nisbatan ancha kam sirt taranglikka ega. Shuning uchun ham sirt faol moddalar (SFM) (yog' kislotalar) hujayra membranalarida devorida yig'illishi natijasida ularning va boshqa moddalarning shu membranalaridan o'tishi osonlashadi.

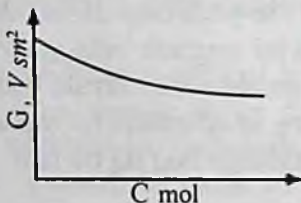
O't kislotalarning tuzlari yuqori sirt faollikga ega bo'lganligi sababli yog'larning emulsiyaga uchrashiga va ularning o'z-o'zidan organizmda sarflanishiga yordam beradi. Sirt faol moddalarning foydali tomoni borligi bilan birga zararli tomoni ham bordir. Masalan, ular teri orqali so'rilganda atrof-muhitdagi bor bo'lgan zararli moddalar ham organizmga so'rilishi mumkin. Sirt faol moddalarning yuqori konsentratsiyasi va ularning organizmga uzoq muddat ta'siri natijasida organizmda allergiya kasalliklari rivojlanishi mumkin.

8.3. Sirt taranglik izotermasi

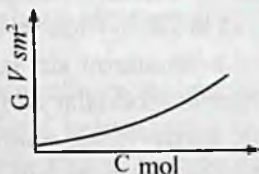
Harorat, konsentratsiya va boshqa kattaliklarning o'zgarishi bilan sirt tarangligi o'zgarishini ko'rsatuvchi egri chiziqqa sirt taranglik izotermasi deb aytiladi.

Sirt taranglik izotermasini chizish uchun ordinata o'qiga sirt taranglik qiymatini, absissaga konsentratsiyani qo'yamiz.

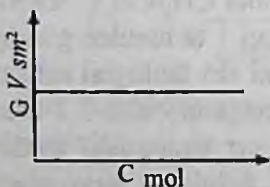
8.2–8.4-rasmlarda sirt faollikga ta'sir qiluvchi moddalarning eritmada-gi konsentratsiyasi ortishi bilan sirt taranglikni o'zgarishi ko'rsatilgan.



8.2-rasm. Sirt faol moddalarning sirt taranglik izotermasi.



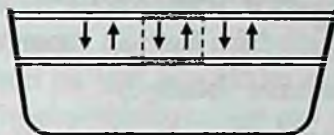
8.3-rasm. Sirt nofaol moddalarning sirt taranglik izotermasi.



8.4-rasm. Sirt faollikka ta'sir qilmaydigan moddalarning sirt taranglik izotermasi.

Suyuqliklarning harakatli sath yuzasidagi adsorbsiyasi. Suyuqliklar sathida suyuqliklarda erigan modda zarachalari adsorbilanishi mumkin. Suyuqliklarning sirt yuzasidagi adsorbsiya harakatli sath adsorbsiyasi ham deyiladi. Adsorbsiya erish jarayoni bilan davom etib, erituvchi sathidagi qavat bilan uning ichki hajmi o'rtasidagi erigan modda zarachalarining taqsimlanishiga ta'sir qiladi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq suyuqliklarning sirt energiyasi minimumga intiladi. Toza erituvchilarda bu energiya sathni qisqartirish yo'li bilan kamaytiriladi.



8.5-rasm. Suyuqlikdagi musbat adsorbtsiya.

Eritmalarda sirt energiyasi suyuqlikning sath qavatida zarachalar konsentratsiyasining o'zgarishi hisobiga kamayishi yoki ko'payishi mumkin. Sath qavatida modda to'planishi bilan birga davom etadigan adsorbtsiya musbat adsorbtsiya deb ataladi (8.5.-rasm). Sath qavatining adsorbilanadigan modda bilan to'la to'yinishi uning chegarasi bo'lib xizmat qiladi. Sirt faol moddalar (yog'lar, ko'pchilik alifatik kislotalar, ketonlar, spirtlar, xolesterin va boshqalar) musbat adsorbilanadi.

Agar erigan modda suyuqlikning sirt tarangligini oshirsa, bunda u sath qavatidan adsorbent ichkarisiga haydaladi. Bunday adsorbtsiya manfiy adsorbtsiya deyiladi. Bu holda $\Delta\sigma > 0$ va G manfiy qiymatga ega bo'ladi.

Adsorbktivning sath qavatidan adsorbent (erituvchi) ichkarisiga to'liq siqib chiqarilishi manfiy adsorbtsiyaning chegarasidir. Konsentratsiyalar har xil bo'lishi natijasida bu yerda ham diffuziya sodir bo'ladi. Adsorbktiv molekullari sath qavati tomon yo'naladi. Shuning uchun sath qavatida oz miqdor bo'lsa ham adsorbktiv bo'ladi. Sirt tarangligini keskin oshiradigan moddalar suyultirilgan eritmalarining sath qavatida deyarli bo'lmaydi. Sirt-nofaol moddalar – anorganik tuzlar, uglevodlar va boshqa moddalar manfiy adsorbilanadigan moddalardir.

Gibbs suyuqlikda eriydigan moddaning taqsimlanishi, uning sirt tarangligi maksimal darajada kamayishiga olib kelishini aniqlab beradi. U adsorbtsiya qiymati G ni, ya'ni taxminan bir molekula qalinlikdagi 1 sm^2 qavatida suyuqlikning ichidagi xuddi shu hajmidagiga nisbatan yig'iladigan ortiqcha moddaning miqdorini aniqlaydigan tenglamani taklif etdi:

$$G = -\frac{A}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = -\frac{A}{RT} \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}$$

Bu yerda: G – sirt adsorbtsiyasi miqdori mol/sm^2
 C – molar konsentratsiya, mol/l

R – universal gaz doimiysi $8,3146 \text{ J} \cdot (\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

T – temperatura Kelvinda

$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ – sirt faolligi, konsentratsiya o'zgarishi bilan sirt taranglik o'zgarishini ifodalaydi

Sirt faolligi $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ adsorbsiya qiymatini va uning ishorasini aniqlab beradi.

Agarda: 1) $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0$ bo'lsa, $G > 0$ adsorbsiya musbat (+), ya'ni erigan modda konsentratsiyasi ortishi bilan sirt taranglik qiymati kamayadi.

2) $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0$ bo'lsa, $G < 0$ manfiy (-) adsorbsiya kuzatiladi.

3) $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = 0$ bo'lsa, $G = 0$ adsorbsiya hodisasi kuzatilmaydi.

Demak, adsorbsiya G sirt faolligining qiymati $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$, ya'ni c modda konsentratsiyasi va sirt tarangligiga bog'liqdir. Agar bunda sirt tarangligi kamaysa, ya'ni $\Delta\sigma < 0$ bo'lsa, G musbat qiymatga ega bo'ladi. Erigan moddaning konsentratsiyasi sirt qavatida suyuqlikning qolgan hajmidagiga nisbatan ancha yuqori bo'lib qoladi. Hosil bo'ladigan konsentratsiyalar ayirmasi albatta suyuqlikning sath qavatidan uning ichki tomon yo'nalgan diffuziyaga olib keladi va erigan modda zarrachalarining hammasini tamomila sath qavatiga o'tishiga to'sqinlik qiladi. Suyuqlikning sath qavatidagi erigan modda bilan uning qolgan hajmi o'rtasida harakatchan adsorbsion muvozanat qaror topadi.

Musbat va manfiy adsorbsiyani moy kislotaning suvdagi adsorbsiyasi misolida izohlab berish mumkin. Moy kislotaning sirt tarangligi suyuqliknikidagiga qaraganda kam bo'ladi. Moy kislotaning suvga qo'shilgan dastlabki qismi deyarli sath qavatidagina taqsimlanib, sirt tarangligini keskin pasaytirib yuboradi. Moy kislotaning keyin qo'shilgan qismi uning sath qavatidagi konsentratsiyasini tezda oshiradi, shuningdek suvning pastki qavatlaridagi diffuziyalanishi ham oshadi. Suvning sirt tarangligi o'zgarib boradi, moy kislotaning sirt tarangligiga, ya'ni $0,0725 \text{ J/m}^2$ ga tenglashguncha asta-sekin davom etadi. Bu eritmaning sath qavati faqat moy kislot molekullaridan iborat ekanligini, ya'ni musbat adsorbsiya oxirgi chegaraga yetganligini bildiradi. Agar moy kislotaga suv quyilsa, adsorbsiya jarayoni teskari tartibda

o'zgarib boradi. Suvning dastlabki quyilgan qismi manfiy adsorbilanib, kislotaning sirt tarangligiga amalda ta'sir ko'rsatmaydi. Keyinchalik suv qo'shilganda sirt tarangligining progressiv ravishda oshib borishiga olib keladi. Demak, sirt tarangligi yuqori bo'lgan suyuqliklar sirt no-faol, sirt tarangligi bir qadar kichik bo'lgan moddalar esa sirt faol moddalar hisoblanadi.

Qon va hujayralarning protoplazmasidagi turli xil moddalarning manfiy va musbat adsorbsiyasi tirik organizmlarda modda almashinuvi uchun katta ahamiyatga ega. Biologik suyuqliklarning sirt tarangligi suvnikidagiga nisbatan ancha kam bo'ladi (8.1-jadval). Shuning uchun gidrofob moddalar, masalan, alifatik kislotalar qatori, aminokislotalar, steroidlar tomir devorlarining hujayra membranalaridan o'tishini osonlashtiradi.

8.1-jadval

Havo bilan ajralish chegarasidagi ba'zi suyuqliklar sirt tarangligining qiymatlari

Suyuqlik	Sath tarangligi, J/m ² hisobida
Simob	0,430
Suv	0,0725
Glitserin	0,0650
Odam qoni zardobi (38 °C da)	0,046–0,047
Etil spirt	0,022
Efir	0,016
Amyobalar sitoplazmasi (yor chegarasida)	0,005–0,015

Gidrofob zanjiri kalta bo'lgan difil molekulalarning gidrofil xossasi ustun turadi, shuning uchun, bunday molekulalar manfiy adsorbilanib, suvda yaxshi eriydi. Uglevodorod zanjiri uzayishi bilan molekulalarning gidrofob xossalari kuchayib boradi va ularning suvdagi eruvchanligi pasayadi.

Molekulalarning gidrofob xossalari ko'payishi bilan bir vaqtda ularning sirt faolligi ham ortib boradi.

Sath pardalari. Gidrofob xossalari ko'proq bo'lgan moddalar (molekulalari og'irligi katta bo'lgan alifatik kislotalar va boshqalar) molekulalari asosan suvning yuzida joylashgan bo'lib, sath pardalarini hosil qiladi. Bunday molekulalar kam bo'lganda sath pardasi hosil bo'lmaydi. Molekulalar ko'p bo'lganda ular ma'lum bir tartibda bir-biriga yondoshgan holda joylashadi, ayni vaqtda ularning gidrofob

qismlari suvning ust tomoniga chiqqan bo'lib, Lengmyur qoziqlari deb ataladigan zich devor hosil qiladi (8.6-rasm).



8.6-rasm. Havo pufakchasi atrofidagi sirt pardasi.

Molekulalarning monomolekular qavati sath pardasini hosil qiladi. Ularning har biri suv ustida ma'lum maydonni egallaydi. Har bir molekulaning joy olgan qavat qalinligi bilan maydonini hisoblab chiqish mumkin. Masalan, bitta qutbli guruhga ega bo'lgan alifatik kislotalar (moy, valerian, kapron kislotalar va hokazo) uglerod zanjirining uzunligi qanday bo'lishidan qat'iy nazar, suv ustida $21 \cdot 10^{-16} \text{ sm}^2$ maydonni egallaydi. Ikkita qutbli guruhga ega bo'lgan alifatik kislotalar (masalan, olein kislota) ikki marta ko'p maydonni, uchta qutbli guruhga ega bo'lgan molekulalar (jumladan, tristearin) esa uch marta ko'p maydonni egallaydi va hokazo. Gidrofob xossalari ko'proq bo'lgan modda ortiqroq bo'lganda uning molekulalari monomolekular pardaning ustidan joy oladi (8.6-rasmga qarang). Sath pardalarining hosil bo'lishi ko'pincha filtratsiya jarayonini qiyinlashtiradi. Havo bilan suvning ajralish chegarasida eritmadagi havo pufakchalarida sirt faol modda adsorbilanishi mumkin. Bu moddaning pardasi pufakcha atrofida go'yo qo'biq hosil qiladi (8.6-rasm). Bunday pufakcha filtrning tor teshiklaridan bosilib o'tkazilganda keskin o'zgarmaydi, shu sababdan filtrdagi pardasiz pufakchalaridan ko'ra bir qadar yirik teshiklarini berkitib qo'yishi mumkin. Katta chuqurliklarda ishlaydigan g'avvoslarda ba'zan Kesson kasalligi avj oladi. Ularning skafandrlariga gaz bosim ostida yuboriladi va demak, g'avvoslarning qonida ortiqcha miqdor gazlar eriydi. Yuqoriga juda tez ko'tarilib chiqqanda skafandrdagi bosim keskin pasayib ketadi va qondagi gazlarning ko'pgina qismi pufakchalar holida ajralib, ularda qonda mavjud bo'ladigan sirt faol moddalardan sath parda hosil bo'ladi. Gaz pufakchalari turli xil to'qima va a'zoldagi mayda tomirlarni berkitib qo'yadi, bu – odamni og'ir kasallikka yoki hatto o'limga olib boradi. Xuddi shunga o'xshash patologiya uchuvchilarda yuqori jarvozdan so'ng skafandrni va samolyot kabinasini ochganda atmos-

fera bosimining keskin pasayib ketishi natijasida ham yuzaga kelishi mumkin.

Kesson kasalligini davolash uchun bemorni barokameraga joylashtirib, katta bosim yaratiladi. Bunda gaz pufakchalari yana qonda eriydi; barokameradagi bosimni keyinchalik asta-sekin (bir necha sutka davomida) pasaytirib borilganda ortiqcha gazlar qondan o'pka orqali chiqib ketadi.

Qattiq jismlar yuzasidagi harakatsiz sath adsorbsiyasi. Qattiq jismlarda gazlar, bug', shuningdek erigan moddalarning molekula va ionlari adsorbilanishi mumkin. Bunday adsorbsiya harakatsiz sath adsorbsiyasi deb ham nomlanadi. Qattiq jismlardagi adsorbsiyani kristall panjaradagi bog'lanishlarning uzunligi teng bo'lmasligi hisobiga paydo bo'ladigan tortilish kuchlari maydonlarining borligi bilan tushuntirsa bo'ladi. Qattiq adsorbentning faol markazlarida (bo'rtib turgan qismlarida) adsorbsiya ayniqsa kuchli bo'ladi. Masalan, ko'mir zarrachasining yuzadan bo'rtib chiqib turgan uchlarida kislorodning adsorbilanishi chuqur joylaridagiga qaraganda 4,5 marta tezroq o'tadi. Qattiq yuzadagi adsorbsiyaning natijasi adsorbentning disperslik darajasiga ham bog'liqdir. Disperslik darajasi qanchalik yuqori bo'lsa, sath yuzasi shuncha katta bo'ladi va adsorbsiya miqdori shunchalik yuqori bo'ladi.

Eritmadan adsorbsiyalanishda erigan modda bilan birga erituvchining molekullari adsorbilanadi. Ergan modda bilan erituvchidagi adsorbilangan zarrachalarning soni ularning o'z adsorbsion qobiliyati va eritma konsentratsiyasiga bog'liqdir. Kichik konsentratsiyalarda erigan moddaning adsorbsiyasi, katta konsentratsiyalarda esa erituvchining adsorbsiyasi ustun keladi.

Adsorbsiyalangan gaz yoki erigan modda miqdori adsorbentning tabiatiga, gaz yoki erigan modda tabiatiga, bosimga yoki konsentratsiyaga, temperaturaga bog'liq bo'ladi. 1sm^2 sirtida yutilgan va mollarda ifodalangan modda miqdori solishtirma adsorbsiya deyiladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$G = \frac{X}{S}, \text{ mol/sm}^2$$

G- solishtirma adsorbsiya mol/sm², X-adsorbentning mollar soni, S-adsorbent sirti, sm²

11.7-rasmda solishtirma adsorbsiya $\left(\frac{c_0-c}{m}\right)$ ning eritmadagi adsorbentiv konsentratsiyaga bog'liqligi keltirilgan, bu yerda C_0 -erigan modda-

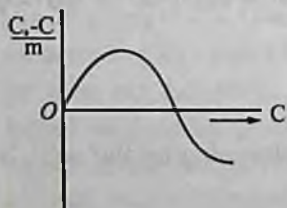
ning adsorbsiyagacha bo'lgan konsentratsiyasi C – moddaning adsorbsiyadan keyingi konsentratsiyasi; m – adsorbent massasi. Avvalo eritmada erigan moddaning konsentratsiyasi oshishi bilan adsorbilangan modda miqdori ko'payadi, lekin keyin erituvchining adsorbsiyasi ustun kela boshlaydi va eritmadagi moddaning konsentratsiyasi ko'payadi, shu sababli $c_0 - c < 0$ va $\frac{c_0 - c}{m}$ kasri manfiy bo'lib qoladi (egri chiziq abssissa o'qidan pastroq tushadi). Bundan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

a) kichik konsentratsiyali eritmalarda adsorbsiya bir qadar to'la bo'lib o'tadi;

b) eritmalaridan moddalar adsorbilanishida yaxshi adsorbilanadigan erituvchilar xalaqit beradi. Masalan, suv ko'mirga kam adsorbilanadi, shu sababli ko'mir suv eritmalaridagi moddalarni yaxshi adsorbilaydi. Lekin xuddi o'sha ko'mir benzolda erigan moddalarni yomon adsorbilaydi, chunki benzolning o'zi ko'mirga yaxshi adsorbilanadi. Bu holat erituvchining sirt tarangligi bilan ham bog'liq. Erituvchining sirt tarangligi past bo'lsa (bu odatda organik erituvchilardir), u adsorbent yuzasini «ho'llaydi», ya'ni o'zi adsorbilanib erigan modda so'rilishiga to'sqinlik qiladi. Erituvchining sirt tarangligi yuqori bo'lsa (bu odatda suv), u adsorbent yuzasini «ho'llamaydi», ya'ni adsorbentning yuzasi ochiq qolib erigan modda yaxshi adsorbilanadi.

Bir nechta moddalar aralashmasini tutgan eritmalaridagi adsorbsiyaga ko'pchilik hollarda moddalar har birining o'z adsorbsion qobiliyatiga proporsional miqdorda adsorbilanadi, boshqa hollarda esa bir modda ikkinchisining adsorbilanishiga to'sqinlik qiladi (antagonizm); nihoyat, moddalar adsorbsiyani o'zaro kuchaytiradigan hollar (sinergizm) ham bo'lishi mumkin.

Freyndlix izotermasi. Eritmalardagi adsorbsiyani o'rganish Freyndlixga empirik yo'l bilan topilgan tenglamani taklif etishga imkon berdi



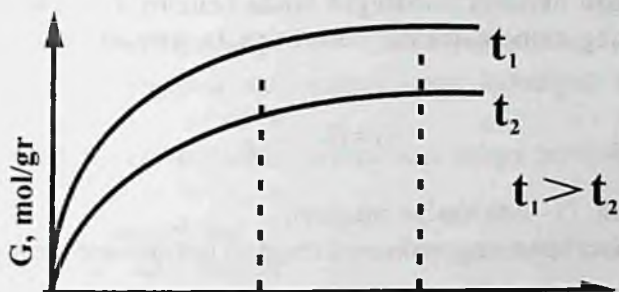
8.7-rasm. Eritmadagi adsorbsiya izotermasi.

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

Bu yerda: x – adsorbilangan modda miqdori; m – adsorbent massasi; $\frac{x}{m}$ – massa birligidagi adsorbentga adsorbilangan modda miqdori; C – adsorbentning muvozanat konsentratsiyasi; K va $1/n$ – empirik konstantalar.

Bu tenglama Freyndlixning adsorbsiya izotermasiga to'g'ri keladi (8.7-rasm). Freyndlixning adsorbsiya izotermasi kichik va katta konsentratsiyalardagi adsorbktivlar uchun uncha aniq bo'lmadi. Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi va unga to'g'ri keladigan parabola adsorbktivning konsentratsiya oshganda adsorbsiyaning to'g'ri chiziq bo'ylab o'sishi (uning kichik konsentratsiyalarida) va adsorbktiv konsentratsiyasining keyinchalik oshishi bu jarayonga ta'sir etmasdan adsorbsiya eng yuqori qiymatga ega bo'lishini ifodalaydi.

Adsorbsiya qiymatini c , t , p ga bog'liqligini ko'rsatuvchi egri chiziq adsorbsiya izotermasi deb aytiladi (8.8-rasm).

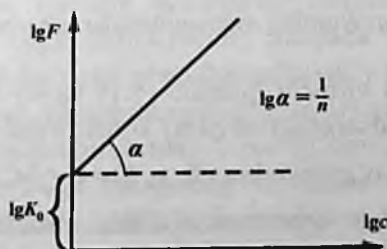


8.8-rasm. Adsorbsiya izotermasi.

Freyndlix tenglamasidagi doimiylarni topish uchun tenglama logarifmlanadi:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg C$$

va grafika yo'li bilan (8.9-rasm), logarifimli koordinatalarda tuzilgan izotermada topiladi:



8.9-rasm. Freyndlix izotermasining logarifmlangan shakli.

Lengmyur izotermasi. Hozirgi vaqtda adsorbsiyaning hamma turlarini birday izohlab beruvchi yagona nazariyaning o'zi mavjud emas. Lengmyur XX asrning boshlarida adsorbsiyaning barcha turlari uchun atroflicha to'g'ri keladigan nazariyani quyidagicha ta'riflab berdi:

1. Adsorbsiya adsorbentning faqat faol markazlaridagina yuz beradi;
2. Har bir faol markaz faqat bitta molekula adsorbktivni adsorbsiyalaydi. Buning natijasida adsorbent yuzasida adsorbktivning monomolekular qavati hosil bo'ladi;
3. Adsorbilangan molekularlar bir-biri bilan ta'sirlashmaydi;
4. Adsorbsiya dinamik jarayondir: adsorbktiv molekulari adsorbent yuzasida bir muncha vaqt saqlanib turib, keyin desorbsiyaga uchraydi.

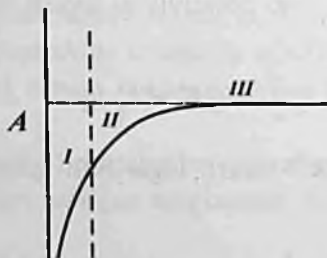
Keltirilgan fikrlarga asoslangan holda Lengmyur eritmadan adsorbsiyalanishning monomolekular adsorbsiya izotermasining tenglamasini taklif etdi:

$$G = G_0 \frac{bC}{1 + bC}$$

Bu yerda: G - adsorbsiya miqdori;

G_0 - adsorbsiyaning maksimal miqdori (adsorbsion monoqavatning sig'imi)

b - modda tabiatiga bog'liq bo'lgan emperik konstanta



8.10-rasm. Lengmyurning monomolekular adsorbsiya izotermasi.

Izotermaning (I) birinchi qismida (8.10-rasm) kichik konsentratsiyalarda ($bC \ll 1$) adsorbsiya miqdori konsentratsiya bilan to'g'ri proporsional ravishda o'zgarib boradi - $G = G_0 \cdot bC$. Izotermaning (II) ikkinchi qismida o'rta konsentratsiyalarda hisoblashlar $G = G_0 \frac{bC}{1 + bC}$ formula yordamida olib boriladi. Izotermaning (III) uchinchi qismida

katta konsentratsiyalarda adsorbsiya maksimal qiymatiga yetadi, yuza to'yinadi, $G=G_{\infty}$.

8.4. Molekular va ion almashuvchi adsorbsiya. Tanlab adsorbsiyalash

Dissotsiatsiyaga uchramagan molekularlar, ya'ni noelektrolitlar adsorbsiyasiga *molekular adsorbsiya* deb aytiladi. Kuchli elektrolitlar adsorbsiyasiga ion almashuvchi adsorbsiya deyiladi.

Kuchli elektrolit ionlarining adsorbsiyasi ikki xil kuchlar ta'sirida bo'ladi:

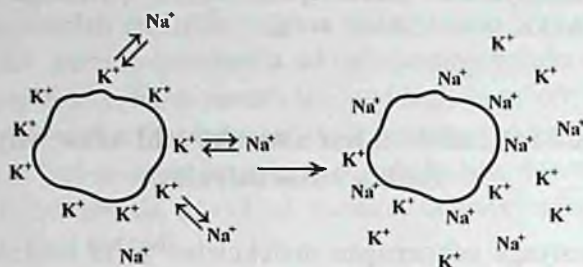
1. Molekular sirt kuchlari;
2. Ionlar adsorbsiyasi natijasida yuzaga keladigan elektorstatik kuchlar.

Ion almashuvchi adsorbsiyani asosan uchga bo'lishimiz mumkin.

1. *Ekvivalent adsorbsiya*
2. *Almashinish adsorbsiyasi*
3. *Maxsus (ya'ni tanlangan) adsorbsiya*

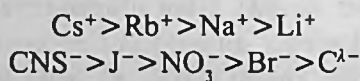
Ekvivalent adsorbsiyada kationlar va anionlarning ekvivalent holda, ya'ni butunlay yutilishi kuzatiladi. Ekvivalent adsorbsiya mexanizmini quyidagicha ifodalashimiz mumkin. Elektrolitning yaxshi adsorbsiyalanuvchi ioni o'zining jufti – yomon adsorbsiyalanuvchi ionni tortadi. Buning natijasida yaxshi adsorbsiya kamayadi, yomon adsorbsiyalanuvchi ionning adsorbsiyasi ortadi. Natijada ikkala ion ham bir xilda adsorbsiyalanadi.

Almashinish adsorbsiyasi deb adsorbentdagi bir moddani tashqi muhitdagi boshqa bir modda bilan almashtirish hodisasiga aytiladi. Odatda esa bu kuchsiz adsorbktivni birmuncha kuchli bo'lgan adsorbktiv orqali siqib chiqarishdir; natijada adsorbentning aktiv markazlari uchun bo'lgan «raqobatlashuvda» adsorbent ustida ikkala adsorbktiv ham adsorbilanishiga proporsional miqdorda bo'lib qoladi. Masalan, adsorbktivlardan birining berilgan adsorbentda adsorbilanishi boshqasiga qaraganda 10 marta yuqori bo'lsa, u 10 marta ko'p adsorbilanadi (8.11-rasm). Biroq konkret modda ularning adsorbilanishi proporsionalligiga ta'sir etadi, ya'ni sinergizm va antogonizm hodisalari kuzatiladi.



8.11-rasm. Ion almashinish adsorbsiyasining sxemasi.

Adsorbsiyaning tanlanishi. Birorta moddaning adsorbsiyasi boshqa moddalar adsorbsiyasidan ancha yaxshi bo'lsa, berilgan adsorbentda uning tanlanuvchanligi haqida fikr yuritish mumkin. Bu hol katta amaliy ahamiyatga ega – kerakli adsorbentlarni tanlab olib, murakkab, aralashmalardan qat'iy belgilangan moddalarni ajratib olish mumkin. Tanlangan adsorbsiyaning misollaridan biri ionli adsorbsiyadir. Panet-Fayans qoidasiga binoan qattiq adsorbent ko'pincha adsorbent tarkibiga kiradigan yoki adsorbent bilan umumiy guruhga ega bo'lgan ionlarni adsorbilaydi. Masalan, $H_2SO_4 + BaCl_2$ reaksiyada hosil bo'ladigan $BaSO_4$ zarrachalarida birinchi navbatda H^+ , Cl^- , K^+ yoki NO_3^- ionlari emas, balki SO_4^{2-} yoki Ba^{2+} ionlari adsorbilanadi. Ko'p valentli ionlar bir valentli ionlarga qaraganda kuchliroq adsorbilanadi. Bir xil valentlikka ega bo'lgan ionlar ham o'lchamlari va gidratatsiya darajasi o'rtasida farq bo'lishi munosabati bilan turlicha adsorbilanadi. Ular adsorbsiya qobiliyatiga qarab liotrop qatorlardan joy oladi.



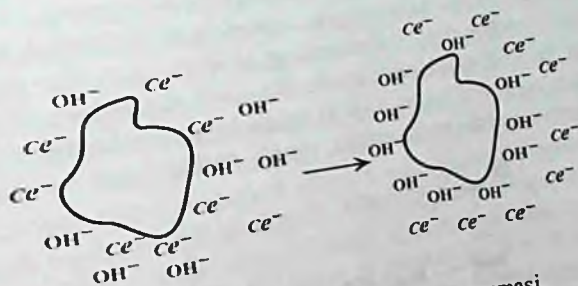
Ionli adsorbsiyaning bayon qilingan xususiyatlari kolloidlardagi stabilizatsiya va koagulyatsiya jarayonlarida katta ahamiyatga ega. Texnik suvning qattiqligini kamaytirish uchun, ya'ni uning tarkibidagi Ca^{2+} hamda Mg^{2+} ionlarini konsentratsiyasini kamaytirish uchun, tabiiy silikatlar, seolit yoki ishqoriy metallar ishlatilishi mumkin.

Inson organizmida ko'pincha tanlab adsorbsiyalash jarayoni boradi. Toksinlar va boshqa har xil moddalar organizmdagi hujayra va

boshqa qismlar tomonidan tanlab adsorbsiyalanadi. Masalan: stolbnyak va botulizm toksinlari birinchi navbatda markaziy nerv sistemani zaharlaydi.

Ion almashinish adsorbsiyasi almashinish adsorbsiyasining bir turidir. Uning mohiyati shundan iboratki, ba'zi adsorbentlarda dissotsilanzaryadlangan ionlarga almashtiradi (8.12-rasm). Eritmadagi H^+ yoki OH^- ionlari almashinsa, almashinish natijasida eritmada ularning nisbatlari almashinib, pH o'zgaradi (8.12-rasm). Masalan, $BaSO_4$ kolloid zarrachalari adsorbilangan Cl^- ionlarini OH^- ionlariga almashtirishi mumkin, bu – eritmada Na^+ ionlarining ko'p bo'lishiga olib keladi va demak, eritmada pH kislotali muhit tomoniga ko'chadi. Ion almashinish adsorbsiyasining bunday xususiy holi *gidrolitik adsorbsiya* deb ataladi.

Sanoatda va ilmiy tekshirish ishlarida yuqori molekular sintetik moddalardan iborat bo'lmish ion almashtiradigan smolalar (ion almashtirgichlar) tobora keng qo'llanilyapti. Ular almashinadigan ionlar xillariga – anionlar va kationlarga qarab kationit va anionitlarga bo'linadi. Sulfofenol, polisulfostiroil yoki karboksifenol turidagi sintetik smolalardan iborat bo'lgan amberlit IR-100, Daueks-50, vatanimizda ishlab chiqariladigan



8.12-rasm. Gidrolitik adsorbsiya sxemasi.

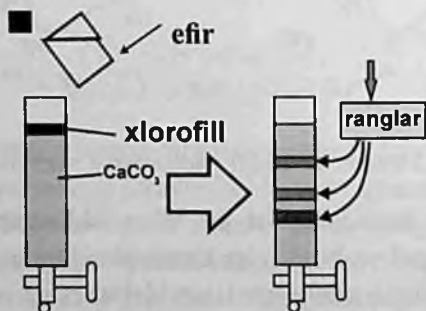
KB-4, SBS va boshqalar, ishqor bilan ishlangan aluminiiy oksid; alumosilikatlar, trepel va boshqalar kationitlar jumlasiga kiradi. Fenolformaldegid va boshqa turdagi smolalar, kislotalar bilan ishlangan aluminiiy oksid va boshqalar anionitlar qatoriga kiradi. Kationlarning funksional guruhlari karboksil, gidroksil va sulfo guruhlari bo'lib, ularda kation

(masalan, vodorod metall bilan) almashinishi mumkin. Anionitlarning funksional guruhleri (amino guruhlar) anionlarni almashtiradi, masalan, OH^- gruppasi Cl^- , SO_4^{2-} – guruhlariga almashtiriladi va hokazo.

Ion almashinish adsorbsiyasi ham ma’lum tanlanish xususiyatiga ega. Ion almashinish adsorbsiyasidan sanoatda eritmalarni tuz aralashmasidan tozalashda, ba’zi moddalarni, masalan, noyob metallarni ajratib olishda, distillangan suv bilan teng bo’lgan tuzsizlantirilgan suv olishda foydalaniladi va hokazo. Ion almashtirgichlardan laboratoriya amaliyotida ham keng foydalaniladi. Sanoatda katta assortimentlarda chiqarilayotgan ushbu moddalar tibbiyotda ham qo’llaniladi. Ion almashtirgichlarni, masalan, me’da-ichak yo’lida zaharli moddalar, toksinlarni tozalash uchun qo’llash mumkin va hokazo.

Xromatografiya. 1903-yilda rus botanigi M.S. Svet adsorbilanish qobiliyati turlicha bo’lgan moddalar aralashmasini adsorbent qavatidan o’tkazganda ular qavat-qavat bo’lib joylashganligini payqadi. Bu moddalar bo’yalgan bo’lsa, adsorbentda adsorbilangan moddalar qavatleri ko’rinadi. Moddalar aralashmasini ajratishning bu usuli xromatografiya usuli deb atalishiga sabab ham shu (grekcha xromos – rang demakdir). Bu nom rangsiz moddalarni xuddi shunday tarzda ajratish uchun ham qoldirilgan. Xromatografiyaning bir necha xillari tafovut qilinadi.

Adsorbsion xromatografiya. Xromatografiyaning bu xili birorta adsorbentning moddani tanlab adsorbilashiga asoslangandir (8.13-rasm). Kalsiy karbonat bilan to’ldirilgan adsorbsion kolonkadan xlorofill bo’lgan eritma o’tkazilsa, kolonkaning yuqori qismida avval yaxshi so’riladigan moddalar adsorbilanadi. So’ngra kolonkadan erituvchi – efir o’tkazilsa, u xlorofill tarkibidagi aralashgan moddalarni asta-sekin, adsorbsiyalanish qobiliyatiga qarab, rangli qatlamlarga ajratib beradi.



8.13-rasm. Ustunli rangli xromatografiya.

Ion almashinish xromatografiyasi. Bu usul eritma bilan adsorbent o'rtasida ion almashinishiga asoslangan. Bu holda ham adsorbent xromatografiyada ko'rilganidek, eritma adsorbentdan o'tkaziladi, ayni vaqtda birorta ion almashtirgich adsorbent sifatida xizmat qiladi. Yuqorida bir qadar intensiv adsorbilanadigan ionlar keyin birmuncha kam adsorbilanadigan ionlarga almashinadi va hokazo, natijada ionlar eritmadan qavatma-qavat bo'lib birin-ketin ajraladi. Shunday qilib, ionlar almashinuvi adsorbentning tanlanuvchanligi bilan birgalikda natija beradi.

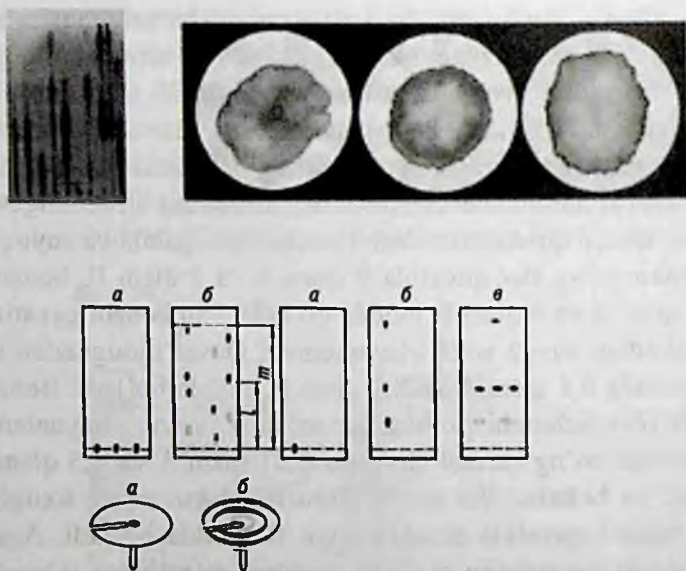
Taqsimlovchi xromatografiya. Bu usulda bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklarda moddalarning turlicha taqsimlanishidan foydalaniladi. Moddalarning turlicha taqsimlanishi Nernst qonuni bilan aniqlanadi; doimiy temperaturada ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar (fazalar) o'rtasida taqsimlangan modda konsentratsiyalarining nisbati doimiy qiymatga ega bo'ladi:

$$\frac{c_1}{c_2} = k$$

Bu qonunni dissotsilanmaydigan va assotsilanmaydigan moddalar uchun qo'llash mumkin. Turli miqdorda aralashgan A va B moddalar eritmasida aralashmaydigan ikki suyuqlik – suv va benzol bor deb faraz qilaylik. Bu sistemada A va B moddalarning taqsimlanish koefitsiyenti 10 ga teng deylik, ya'ni ular o'z eruvchanligiga muvofiq holda, A modda suvda benzolga qaraganda 10 marta ko'p, B modda esa aksincha, 10 marta kam taqsimlanadi. Bir necha probirkaga suv solamiz (xromatografiya sistemasining harakatsiz fazasi), ulardan biriga baravar hajmda benzol quyamiz, keyin esa ajratiladigan moddalar aralashmasini qo'shamiz. Probirka chayqatilganda va suyuqliklar ajratilgandan so'ng suv qavatida 9 qism A va 1 qism B, benzol qavatida esa 1 qism A va 9 qism B modda bo'ladi. Shu benzol qavatini ikkinchi probirkadagi suvga solib chayqatamiz. Qavat ajralgandan so'ng benzol qavatda 0,1 qism A va 8,1 qism B modda bo'ladi. Benzol qavatni ajratib olib uchinchi probirkaga solamiz, keyin chayqatamiz. Qavat ajragandan so'ng benzol qavatida 0,01 qism A va 7,3 qism B modda bo'ladi va hokazo. Bir necha takrorlanishdan so'ng oxirgi probirkaning benzol qavatida amalda faqat B modda bo'ladi. Agar birinchi probirkaga benzolning birinchi qismini, so'ng yana ikkinchi qismini solib chayqatilsa, unga suvdan 0,9 qism B modda o'tadi, ikkinchidan so'ng benzolning uchinchi qismini solib chayqatilsa, suvda qol-

gan B moddadan yana 0,9 qism benzolga o'tadi va hokazo. Shunday qilib ketma-ket bir necha marta benzol solib chayqatib (xromatografik sistemasining harakatchan erituvchisi) birinchi probirkalarning suv qavatiga sof A moddani to'plash mumkin.

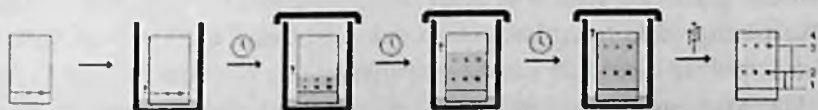
Moddalarning taqsimlanish koeffitsiyentlari qanchalik kam farq qilsa yoki aralashmada tarkibiy qismlarning miqdori qancha ko'p bo'lsa, shuncha ko'p probirka kerak bo'ladi va harakatchan erituvchini quyish ham shuncha ko'p takrorlanadi. *Qog'ozdagi xromatografiya.* Harakatsiz fazani (odatda qutbli erituvchilar – suv, spirt) qutbli moddalarda, masalan, xromatografik qog'ozda (filtr qog'ozning maxsus navi) o'tkazish juda qulay. Xromatografiya usulining ushbu turi qog'oz xromatografiyasi deyiladi. Bunda asosan pastga tushadigan qog'oz xromatografiyasi qo'llaniladi, bunda idishning yuqori qismiga o'rnatilgan erituvchilar aralashmasi solingan maxsus «qayiqcha»ga xromatografik qog'oz varag'i osiladi. Yuqori qismiga tomizilgan ajratilishi kerak bo'lgan moddalar aralashma oqimi bilan turli masofaga suriladi. Erituvchining harakat tezligini biror modda harakat tezligiga nisbati taqsimlanish koeffitsiyenti (R_f) deyiladi va standart sharoitlarda doimiy qiymatga ega bo'ladi. 8.14-rasmda qog'oz xromatografiyasining bir nechta turi keltirilgan:



8.14-rasm. Qog'ozdagi xromatografiya turlari.

Yuqoriga ko'tarilgan xromotografiyaning pastga siljiydigan xromotografiyadan farqi shundaki, erituvchi solingan qayiqcha idishning tubida bo'lib, erituvchi vertikal holda osilgan qog'oz varag'ida pastdan yuqoriga siljiydi. Ko'pincha takror qog'oz xromotografiyadan foydalaniladi. Bunda, masalan, pastga siljiydigan usulda ajratilgandan so'ng shu qog'oz varag'i 90° ga aylantirilib, yana ajratish takrorlanadi, lekin erituvchi boshqa bo'ladi (bu holda ajratilayotgan moddalar boshqa (R_f) qiymati bilan harakatlanadi). Natijada mustahkamlash (fiksatsiya) va spetsifik bo'yoqlar bilan bo'yalgandan keyin xromatogramma olinadi. Bularda har bir dog' ajratiladigan har bir moddaga mos keladi. Dog'larni identifikatsiya qilish (bir xil ekanligini bilish) uchun ajratilayotgan moddalar aralashmasi yoniga aralashmaning toza komponentlarining tomchilari («guvoh») tomiziladi. Ularning xromatogrammada turgan joylarini ajratilayotgan moddalar joylariga solishtirib bir xil ekanligi to'g'risida xulosa chiqariladi.

Yupqa qavatli xromatografiya. Moddalarni ajratishning bu usuli adsorbsion, taqsimlovchi yoki almashinish xromotografiyasiga asoslangandir. Odatda bu jarayonlar bir vaqtda bo'lib o'tadi. Yupqa qavatli xromatografiya qog'oz xromotografiyasini esga soladi, lekin bunda qog'oz varag'i o'rniga kukunsimon adsorbentning yupqa qavatidan foydalaniladi. Buning uchun to'g'ri burchakli shisha plastinka ustiga yupqa qavat (odatda 2–3 mm) aluminiy oksidi yoki shu kabi biror boshqa adsorbent surtiladi (8.15-rasm). Start chizig'iga tekshirilayotgan aralashma va «guvoh» lar tomiziladi. So'ng shisha plastinka start chizig'iga yaqin joyigacha erituvchiga botirilib, qiya qilib joylashtiriladi. Bir muddatdan so'ng erituvchi surilib plastinkaning yuqori qismigacha ko'tariladi, ajralgan moddalarning dog'lari maxsus bo'yoqlar bilan chiqariladi yoki ularning radiaktivligi ultrabinafsha nur sochishiga qarab topiladi.



8.15-rasm. Yupqa qavatli xromatografiya.

Qog'oz xromotografiyasidagi kabi o'zgarish sharoitlarda (ish usuli, adsorbent bilan erituvchining sifati va faolligi, surtilgan modda qavatining qalinligi, miqdori va tozalik darajasi, erituvchilarning surilish masofasi, start chizig'ining holati) R_f qiymati berilgan modda uchun

doimiy bo'лади va uning fizik-kimyoviy xarakteristikalaridan biri deb olish mumkin. Yupqa qavatli xromatografiyada ham erituvchini bir necha marta o'tkazishdan foydalanish, takror ajratishni qo'llash mumkin va hakoza.

Gaz xromatografiyasi. Bu xromatografiya, taqsimlovchi turlaridan biridir. Uning xillaridan biri gaz-suyuqlik xromatografiyasidir. Uchmaydigan suyuqlik harakatsiz faza bo'lib xizmat qiladi (glitserin, polietilenglikol, lanolin va boshqalar) u bilan qattiq kukunsimon adsorbent (aktivlangan ko'mir, selit, maxsus o'tga chidamli g'isht va hokazo) shimdiriladiki, ushlab ko'rganda quruq va gaz bilan puflanganda oson uchadigan bo'lsin. Harakatsiz fazaga ega bo'lgan shunday adsorbent bilan diametri taxminan 0,5 sm va uzunligi 20 sm gacha bo'lgan kolonka (shisha yoki mis naycha) bir tekisda to'ldiriladi. Harakatchan faza vazifasini birorta gaz (vodorod, geliy, argon, azot) bo'lib, unda ajratiladigan modda ham gaz holida aralashtiriladi. Hosil bo'lgan gazlar aralashmasi past temperaturada ma'lum bosim ostida kolonkaga yuboriladi. Aralashmalarning tarkibiy qismlarga ajralishi kolonkada erigan modda bilan olib boriladigan adsorbsion xromatografiyaga o'xshashdir.

Tahlil qilinayotgan moddalar ajratilgandan keyin ketma-ket kolonkaning oxiridan chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan tashuvchi gazlar oqimida bu moddalarning bor yo'qligi fizik-kimyoviy xossalari o'zgarishiga qarab avtomat detektor bilan aniqlanadi va maxsus qurilma yordamida diagrammalar ko'rinishida qayd qilinadi. Gaz-adsorbsion xromatografiyaning gaz-suyuqlik xromatografiyasidan farqi shundaki qattiq adsorbent harakatsiz faza bo'lib xizmat qiladi.

Kapillyar xromatografiya uzunligi 30-90 sm bo'lgan kapillyarlarda ajralish yuz berishiga asoslangan (naylondan tayyorlangan kapillyarlar 1600 sm gacha bo'lishi mumkin). Suyuq harakatsiz faza bevosita kapillyarining ichki devorlariga surtiladi (tashuvchi qattiq adsorbentsiz), ya'ni kapillyar devorlari kerakli suyuqlik bilan namlanadi.

Gaz xromatografiya usullari ko'pgina to'qima komponentlari va biologik suyuqliklar (lipidlar, aminokislotalar, uglevodlar), efir moylari, halqali birikmalar, atmosfera gazlari va hokazolarni ajratish uchun juda qulaydir.

Xromatografiya analizining boshqa xillari ham mavjud, masalan kimyoviy reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan cho'kmalarning eruvchanligi turlicha bo'lishiga asoslangan cho'kmalar xromatografiyasi;

bunda moddalar aralashmasini cho'ktiruvchi, ya'ni ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari bilan reaksiyaga kirishuvchi modda bilan shimdirilgan tashuvchi orqali o'tkaziladi.

Analitik kimyoning butun bir sohasi – xromatografiya analizi tibbiy izlanishlarda keng qo'llanadi. Xromatografiyaning xilma-xil usullari moddalarning juda murakkab aralashmalarini: aminokislotalarni, purin va pirimidin asoslarini, qandlarni va hokazolarni ajratishga imkon beradi. Xromatografiya analizi radioaktiv indikatorlar, luminessensiya va boshqa usullar bilan birga hozirgi zamon ilm-fanida eng muhim usullardan biri bo'lib, biologiya va tibbiyotda turli xil ilmiy tekshirishlar olib borishda juda keng va muvaffaqiyat bilan qo'llaniladi. Adsorbsion va ion almashinish xromatografiyasi texnologik jarayonlarda turli xil moddalarni ajratish uchun ham qo'llaniladi. Masalan, ion almashinish xromatografiyasidan kam uchraydigan yer elementlarini va hokazolarni ajratishda foydalaniladi.

8.5. Sirt hodisalarining tibbiy va biologik ahamiyati

Bitta adsorbentning o'zida tanlanuvchanligi turlicha bo'lgan aktiv markazlar bo'lishi mumkin, shu sababli bir modda bir aktiv markazda, boshqalari esa boshqa aktiv markazlarda yaxshiroq adsorbilanadi. Nikel katalizatorining tiofen bilan zaharlanishini misol tariqasida keltirish mumkin. Bu – nikelning faollashtiruvchi ta'siri to'yinmagan uglevodlarning gidrogenlashda oldingidek saqlanib qolgan aromatik yadroni gidrogenlash jarayonida yo'qoladi. Ikki xil kataliz nikelning har xil aktiv markazlari orqali amalga oshiriladi, ularning birida tiofen tanlab adsorbilanadi.

Odam organizmida ko'pincha toksinlar va boshqa moddalarning turli to'qimalar va hujayralar orqali tanlab adsorbilanishi kuzatiladi. Masalan, qoqshol, botulizm va boshqalarning qo'zg'atuvchi toksinlari-avvalo markaziy nerv sistemasi hujayralarini shikastlaydi, dizenteriyani qo'zg'atuvchi toksinlari esa vegetativ nerv sistemasini zararlantiradi; toshmalni tiftida ko'pincha teri, miya va qisman yurak tomirlari shikastlanadi. Har bir antitelo uchun aniq bir begona oqsil (antigenlar) lar bilanlangina birikadigan immunli oqsillar (antitelolar) juda katta tanlanish qobiliyatiga egadir. Elektron mikroskop yordamida tekshirish shuni ko'rsatdiki, antitelolar, masalan ich terlama bakteriyalari ustida bir xil adsorbilanmasdan, ma'lum bir qismlari bilanlangina, go'yo «aktiv markaz-

lar» bo'yicha adsorbilanadi. Ba'zi fermentlar va boshqa biologik aktiv birikmalarning aktiv markazlarida juda yaxshi adsorbilanadigan zahar va toksinlarni hatto oz miqdorda organizmga yuborishi ham ko'pincha ularning blokadalanishiga olib boradi. Masalan, organizmga sian birikmalarini yuborish tarkibida temir saqlaydigan nafas fermentlarining blokadalanishi natijasida bir necha sekund o'tgach o'limga olib keladi. Tanlanib adsorbilanishga adsorbent bilan adsorbentning elektr zaryadlari shak-shubhasiz ahamiyatga ega, chunki har xil zaryadlangan zarrachalar osonroq birikadi. Neytral muhitda musbat zaryadlangan hujayra yadrosining ishqoriy oqsillari kislotali (manfiy zaryadlangan) bo'yoqlar bilan protoplazmaning kislotali oqsillari asosli (musbat zaryadlangan) bo'yoqlar bilan yaxshi bo'yalishi xuddi shu bilan izohlanadi.

Adsorbsion terapiyada bemor organizmdagi zararli moddalarning yutilishi uchun adsorbentlardan foydalaniladi. Masalan, me'da-ichak yo'liga kirgan zahar, toksinlarni tozalash esa, shuningdek ba'zan ichakda yig'iladigan gazlar (meteorizm) adsorbsiyasi uchun ko'pincha karbolen (aktivlangan ko'mir) qo'llaniladi. Odam organizmida sodir bo'ladigan qator jarayonlar asosida ham tanlangan adsorbsiya yotadi. Masalan, qoqshol kasalligini qo'zg'atuvchi bakteriyalarning zaharlari – MNS hujayralariga, ichburug' qo'zg'atuvchi bakteriyalarning zaharlari esa vegetativ nerv sistema hujayralari bilan tanlangan adsorbsiyaga uchrab, og'ir oqibatlar kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Immun oqsillari (antitelolar) yuqori darajada tanlab adsorbsiyalash xususiyatiga ega. Ular organizm uchun yot bo'lgan ma'lum tur oqsillarga (antigenlarga) adsorbsiyalanib, ularni eritib yuboradi. Odam organizmiga sianidlarning (CN⁻ ioni saqlovchi tuzlarning) o'ta zaharli ta'siri CN⁻ ionlarining nafas zanjirlarida nafas fermentining (sitoxroma, a₁) faol markazlariga tanlab adsorbsiyalanib birikishi va ularni ingibirlashi bilan tushuntiriladi. Buyrak va siydik yo'llarida tosh hosil bo'lishi jarayoni ham tanlab adsorbsiyalanishga asoslangan, jumladan bu a'zolar biosuyuqliklari tarkibida Mg²⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻ va C₂O₄²⁻ ionlari konsentratsiyasining ortishi ularni eruvchanlik ko'paymalarining kritik konsentratsiyasiga yetishiga va fosfat yoki (hamda) oksalat tuzlari holida cho'kmaga tushishiga olib keladi. Shundan so'ng tanlangan adsorbsiya mexanizmi borishi natijasida bu cho'kmaga moyilligi katta bo'lgan ionlar adsorbsiyalanadi. Oqibatda adsorbent vazifasini bajaruvchi qattiq faza yiriklashib bu a'zolarida qum va tosh hosil bo'lishiga olib

keladi. Tibbiyotda ishlatiladigan ba'zi davolash usullari adsorbsiyaga asoslangan bo'lib, ular *adsorbsiya terapiyasi* deb ataladi. Bu usulga misol tariqasida oshqozon-ichak sistemasiga tashqi muhitdan tushgan zaharli moddalarni yoki ichaklarga turli a'zoldan ajralib chiqqan zaharlarni karbolenga adsorbsiyalashtirish orqali chiqarib yuborishni keltirish mumkin. Bundan tashqari karbolen meteorizm (ichaklarda gazlar yig'ilishi) vaqtida ham keng qo'llaniladi. Ionitlar tibbiy maqsadlar uchun keng qo'llaniladi. Masalan, chaqaloqlarni sun'iy boqishda qo'llaniladigan ozuqalardan biri qayta ishlangan sigir suti hisoblanadi. Sigir sutidan to'g'ridan to'g'ri foydalanish maqsadga muvofiq emasdir. Bunga asosiy sabab bu sutning ona sutidan farqli ravishda minerallarning yuqori qiymatga ega bo'lganligi oqibatida quyidagi holatlar kelib chiqishidir:

1. Chaqaloqning buyrak ekskretor faoliyati past bo'lganligi sababli bola organizmida ko'plab osmotik faol ionlar yig'ilib qoladi va natijada biologik suyuqliklarda osmotik bosim qiymati buziladi.

2. Organizmning Na^+ ionlari bilan boyitilishi bolaning nisbatan katta yoshga yetganda gipertoniya kasalligi bilan og'rishiga sabab bo'ladi.

3. Ona va sigir sutidagi Ca^{2+} va PO_4^{3-} ionlarining nisbati tegishli 2:1 va 1:1 bo'ladi. Shu sababli ona suti tarkibidagi Ca^{2+} ionlarining o'zlashtirilish qiymati 60%, sigir sutidagilarniki esa 20 % ni tashkil etadi. Buning natijasida bu sut turlari bola suyaklarining qotishiga turlicha ta'sir etadi.

4. Sigir sutining tarkibida oqsillar, ishqoriy metall fosfatlari hamda limon kislotasi miqdorining ko'p bo'lishi uning bufer sig'imi katta bo'lishiga olib keladi. Natijada sigir sutidan foydalanilganda ajralib chiqadigan oshqozon shirasining miqdori ona sutidagiga qaraganda 3 barobar ko'p bo'ladi.

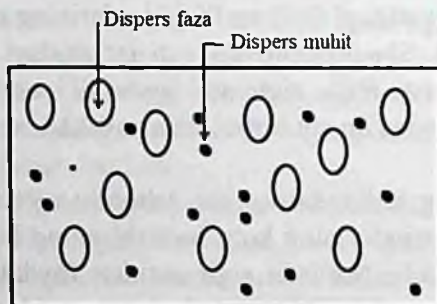
Yuqorida keltirilgan sabablarga ko'ra sun'iy oziqlantirish maqsadida foydalaniladigan sigir suti turli ionitlar orqali qayta ishlanadi. Jumladan, sigir suti bufer sig'imini kamaytirish uchun AN – 2F anionitlardan, Ca^{2+} va Mg^{2+} miqdorini kamaytirish uchun esa turli kationitlardan o'tkaziladi. Ionitlar qon va limfalarini konservatsiya qilish jarayonlarida, yuqori tozalik darajasiga ega bo'lgan antibiotiklar olishda ham qo'llaniladi.

IX b o b

DISPERS SISTEMALARNING FIZIK VA KIMYOVIY ASOSLARI

Gazsimon, suyuq va qattiq muhitda taqsimlangan kichik o'lcham qiymatiga ega bo'lgan zarrachalardan iborat sistemalar dispers sistemalar deb ataladi. Ularga yuqori darajali disperslik (maydalanganlik) va geterogenlik xosdir.

Dispers sistemalarning geterogenligi ularning ikki fazadan iboratligini bildiradi. Bu fazalardan biri dispers faza deyiladi va u ma'lum o'lcham qiymatga ega bo'lgan zarrachalardan tashkil topadi. Dispers faza taqsimlangan muhit esa dispers muhit deb ataladi.



DISPERS SISTEMA

Har qanday dispers sistemaning xossasi ularning disperslik darajasi bilan belgilanadigan umum sirt yuzalarining qiymatiga bog'liq bo'ladi. Dispers faza sirt yuzasi qancha katta bo'lsa, sirt yuzasining Gibbs energiyasi shunchalik yuqori bo'ladi.

Oqibatda bunday sistema (Gibbs energiyasi qiymatini kamaytirish sari intilishi hisobiga) termodinamik jihatidan beqaror va reaksiyon qobiliyati yuqori bo'ladi. Natijada bunday sistemalarda koagulyatsiya (dispers zarrachalar o'zaro birikishi) jarayoni mahsuloti bo'lgan makrostrukturalarning hosil bo'lishi va boshqa qator jarayonlar amalga oshadi.

9.1. Dispers sistemalarning turlanishi

Bu sistemalarning sinflanishi dispers faza o'lcham qiymati, agregat holati, dispers faza tarkibiy qismlarining o'zaro va dispers muhit bilan ta'sirlashuvlarining o'ziga xosligi bo'yicha amalga oshiriladi.

Zarrachalar o'lchami (dispersligi) bo'yicha sinflanishining asosini zarracha o'lchamiga (a) teskari bo'lgan qiymat disperslik (D)

$$D = \frac{1}{a}; m^{-1}$$

hamda ular sirt yuzasining (S) zarrachalar egallagan hajm (V) yoki massaga (m) bo'lgan nisbati bilan o'lchanadigan solishtirma yuza (S_r) qiymat tashkil etadi.

$$S_r = \frac{S}{V}; m^{-1} \text{ va } S_r = \frac{S}{m}; m^2/kg$$

O'z navbatida solishtirma (nisbiy) yuza deganda umumiy hajmi $1m^3$, umumiy massasi $1kg$ bo'lgan zarrachalar sirt yuzalari qiymatlarining yig'indisi tushiniladi.

Sistema, zarrachalarning dispersligi bo'yicha, quyidagi turlarga bo'linadi:

Zarrachalar kattaligi	nm	m
1. Molekulalar – ion dispers sistemalar	1 gacha	10^{-9} gacha
2. Kolloid dispers sistemalar	1 dan 100 gacha	$10^{-9} - 10^{-7}$
3. Dag'al dispers sistemalar	100 dan ortiq	$10^{-7} - 10^{-4}$

Dispers faza va dispers muhitning agregat holati bo'yicha dispers sistemalar quyidagi guruhlariga bo'linadi (9.1-jadval).

9.1-jadval

Dispers sistemalarni faza va muhitning agregat holatiga qarab turlanishi

№	Dispers faza	Dispers muhit	Shartli belgisi	Misollar
1	Suyuqlik	Gaz	s/g	Aerozol (tuman, sprey)
2	Qattiq jism	Gaz	q/g	Aerozol (tutun, chang)
3	Gaz	Suyuqlik	g/s	Ko'pik
4	Suyuqlik	Suyuqlik	s/s	Emulsiyalar (sut)
5	Qattiq jism	Suyuqlik	q/s	Kolloid eritmalar, suspenziyalar
6	Gaz	Qattiq jism	g/q	Qattiq ko'pik (pemza, penoplast)
7	Suyuqlik	Qattiq jism	s/q	Qattiq emulsiyalar, gellar
8	Qattiq jism	Qattiq jism	q/q	Qattiq zollar, qotishmalar

Dispers muhiti suyuq bo'lgan kolloid eritma zol deb ataladi. Agar ulardagi dispers muhit suv bo'lsa — gidrozollar, organik erituvchi bo'lsa — organozollar (benzol-benzozol, spirt-alkozol, efir-eterozol) deb ataladi.

Dispers sistema muhitlarining agregat holatiga ko'ra quyidagilar o'zaro farqlanadi:

1. Liozollar — dispers muhiti suyuq agregat holatida bo'lgan zollar.
2. Aerozollar — dispers muhiti gaz agregat holatida bo'lgan zollar.
3. Qattiq zollar — dispers muhiti va fazasi qattiq agregat holatida bo'lgan zollar.

Dispers faza zarrachalari ta'sirlashuvi bo'yicha sinflanish turi.

Barcha dispers sistemalar o'zidagi dispers fazalarning kinetik xususiyati bo'yicha quyidagilarga bo'linadi:

1) Erkin (bog'lanmagan) dispers sistemalar — dispers faza zarrachalari o'zaro bog'lanmaydi va erkin harakatlanish xususiyatiga ega bo'ladi (lio-zollar, aereo-zollar, suspenziya va emulsiyalar).

2) Bog'langan dispers sistemalar — sistema fazalaridan biron-biri erkin harakatlanish imkoniyatiga ega bo'lmaydi (gellar, ko'piklar va h. k.).

Dispers muhit va dispers fazalar ta'sirlashuv tabiati bo'yicha sinflanish turi. Dispers sistema tarkibiy qismlarining o'zaro ta'sirlashuvi asosan dispers fazasining solvatlanish (gidratlanish) qobiliyati bilan belgilanadi.

Dispers faza va muhit orasida kuchli ta'sirlashuv sodir bo'ladigan sistemalar *liofil* (dispers muhit suv bo'lsa — gidrofil) sistemalar deb ataladi. Dispers faza zarrachalari dispers muhit bilan kuchsiz ta'sirlashish xususiyatiga ega bo'lgan sistemalar — *liofob* (gidrofob) sistemalar deyiladi.

Ba'zi gidrofob zollar va yuqori molekular moddalardan iborat sistemalar ma'lum bir sharoitda o'z xossalarini o'zgartirib, oquvchanlikga ega bo'lmagan holatga o'tishi mumkin. Natijada sistemada ma'lum tuzilishga ega bo'lgan modda hosil bo'ladi. Ular gellar deb ataladi.

Kolloid eritmalar tabiatda, shu jumladan biologik sistemalarda keng tarqalgandir. Odam organizmi biologik suyuqliklari bo'lgan plazma, limfa, orqa miya suyuqligi va boshqalar biokolloid eritmalariga misol o'ladi.

9.2. Kolloid eritmalarini olish usullari

Kolloid eritma zarrachalarining kattaligi jihatdan oraliq holatda bo'lganligi sababli ularni olish usullari 2 ga bo'linadi:

1. Disperslash
2. Kondensatsiyalash

Disperslash usuli yirik zarrachalarni maydalashga asoslangan bo'lsa, kondensatsiyalash usuli kichik zarrachalarni kolloid zarrachalar kattaligigacha kattalashtirishga asoslangan usuldir.

Disperslashni amalga oshirish uchun maydalashning quyidagi usullarini qo'llash mumkin:

- Mexanik usul
- Ultratovush yordamida
- Kimyoviy usul
- Elektr toki yordamida

1. Mexanik maydalash maxsus mashinalar yordamida bajariladi. Bu mashinalarning ish usuli zarba va ishqalashga asoslangan. Masalan, sharli va kolloid tegirmonlar yordamida dorilar, kakao, bo'yoqlar olinadi.

2. Elektr toki yordamida maydalashda maydalanishi zarur bo'lgan metallardan tayyorlangan elektrod stabilizator tutgan suyuq muhitga tushiriladi va 5-10 A tok bergan holda elektr uchquni (yoyi) hosil bo'lguncha yaqinlashtiriladi. Elektrodning kuchlanishi $\approx 100V$. Buning natijasida elektrod tayyorlangan metall bug'lanadi va suyuqlikda kondensatsiyalanishi natijasida kolloid eritma hosil bo'ladi.

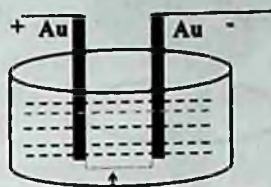
Shunday usul bilan Ag, Pt, Au va boshqa metall zollari olinadi.

3. Ultratovush tebranishlar ham yirik zarrachalarni maydalashga yordam beradi. Bunda maydalanishi lozim bo'lgan modda dispersion muhitga tushirib ultratovush maydonida ma'lum vaqt saqlanadi.

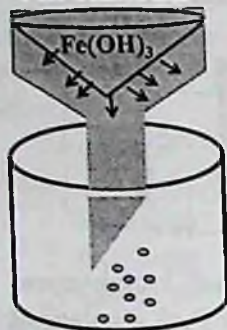
4. Peptizatsiya (kimyoviy usul). Peptizatsiya ikki turga farqlanadi.

- Bevosita peptizatsiya
- Bilvosita peptizatsiya

Bevosita peptizatsiyada cho'kmaga qo'shilayotgan elektrolitning o'zi peptizator vazifasini bajaradi. Bilvosita peptizatsiyada esa peptizator vazifasini bevosita qo'shilayotgan modda emas, balki

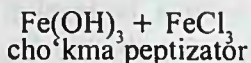


PEPTIZATOR

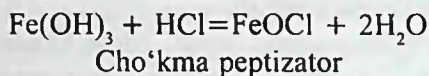


qo'shilayotgan modda bilan cho'kma orasidagi reaksiya mahsuloti bajaradi.

Bevosita peptizatsiya:

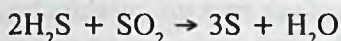


Bevosita peptizatsiya:



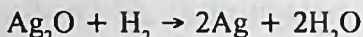
Kondensatsiya usuli. Yuqoridagilardan farqli ravishda ushbu usul yordamida kolloid eritmalar molekular yoki ion tabiatli zarrachalarni yiriklashtirish (agregatlashtirish) orqali olinadi. Bu usul oksidlanish, qaytarilish, qo'sh almashinuv, gidroliz jarayonlari va erituvchi tabiatini o'zgartirish hamda bug'simon moddalarni kondensatsiya qilish orqali amalga oshirilishi mumkin.

Oksidlanish uslubiga misol qilib quyidagi jarayonni ko'ramiz:



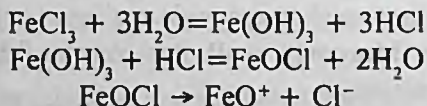
Hosil bo'lgan oltingugurt zarrachalari o'zaro kondensatsiyalanib kolloid sistemani hosil qiladi.

Qaytarilish uslubini nisbatan keng tarqalgan bo'lib, bunda kuchli bo'lmagan qaytaruvchilardan (H_2 , formalin va h.k.) foydalaniladi. Masalan:



Hosil bo'lgan kumush o'z dispersligi bo'yicha kolloid zarrachalar talabiga javob beradi va uning asosida zarrachalarning o'zaro kondensatsiyalashuvi yotadi.

Gidroliz uslubidan foydalanib kolloid eritma olishga misol qilib temir zolining gidroliz natijasida olinishini ko'ramiz:



$\{m[\text{Fe(OH)}_3] \cdot n\text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ – temir gidroksid zoli

9.3. Kolloid eritmalarni tozalash usullari

Kolloid eritma olishda qaysi usuldan foydalanishdan qat'iy nazar, zollar bilan bir qatorda sistemada ortiqcha miqdordagi elektrolitlar va boshqa moddalar saqlanib qoladi. Natijada sistema barqarorligi kamayadi.

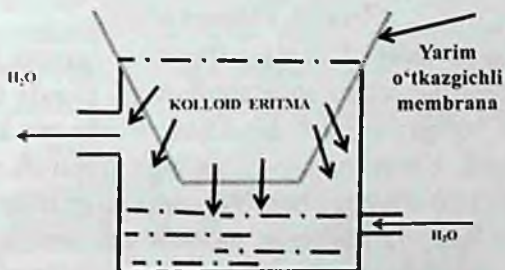
Barqarorligi nisbatan yuqori bo'lgan zollarni olish maqsadida sistema elektrolitlar va quyi molekular moddalardan tozalanadi. O'z navbatida kolloid eritmalarni tozalashda quyidagi usullardan foydalaniladi:

- Dializ
- Elektrodializ
- Ultrafiltratsiya

Dializ yarim o'tkazgichli membranadan o'tadigan aralashmalardan kolloid eritmalarni tozalash usulidir. Yarim o'tkazgichli membranaga kolloidiy sellofanini misol keltirish mumkin.

Dializ o'tkaziladigan asbobga dializator deb atiladi.

Eng oddiy dializatorni quyidagi ko'rinishda ifodalashimiz mumkin. (9.1-rasm.)

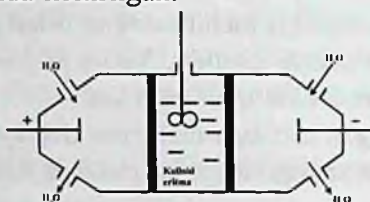


9.1-rasm. Dializator.

Kolloid eritma devori yarim o'tkazgich tabiatiga ega bo'lgan maxsus moslama ichiga joylashtiriladi. Bu moslama distillangan suv oqib turadigan idishga solinadi. Natijada kolloid eritmadagi o'lcham qiymati kichik bo'lgan zarrachalar (elektrolit ionlari, quyi molekular moddalar) yarim o'tkazgichli membrana devoridan suv hajmiga o'ta boshlaydi. Bu esa kolloid eritmaning tozalanilishiga olib keladi.

Dializ usulining noqulay tomonlaridan biri uning uzoq davom etishidir. Ba'zan bu usulda kolloid eritmalarni tozalash bir necha haftani talab etadi.

Elektrodializ. Elektr toki yordamida o'tkaziladigan dializga elektrodializ deb aytiladi. Elektrodializ o'tkaziladigan asbobga elektrodializator deb aytiladi. Elektrodializning dializdan farqi – kolloid eritmalarini elektr maydoni ta'sirida juda tez (minutlar va soatlar davomida) tozalanishidir. Buning uchun elektrodializator uchta kameraga ajratiladi. O'rtada joylashgan va devorlari yarim o'tkazgich membranadan iborat kameraga kolloid eritma, uning ikki tomonidan kameralarga esa distillangan suv quyiladi. Suvli kameralarga elektrodlar tushirilib, ularga doimiy tok manbai ulanadi. Natijada o'rta kameradagi kationlar katod joylashgan kameraga, anionlar esa anod joylashgan kameraga o'ta boshlaydi. Bu kolloid eritmani tozalanishga olib keladi. Elektrodializator sxemasi 9.2-rasmda keltirilgan.



9.2-rasm. Elektrodializator.

Ultrafiltratsiya uslubi kolloid eritmaning maxsus yarimo'tkazgich membranadan filtrlab o'tkazishga asoslangan. Bunda filtratga o'lcham qiymati kichik bo'lgan zarrachalar o'tadi, filtrda esa kolloid zarrachalar tutib qolinadi. Ultrafiltratsiya jarayonini tezlatish maqsadida tozalanilayotgan kolloid eritmaga bosim bilan ta'sir etiladi. Bundan tashqari bu jarayonni filtrat yig'ilayotgan hajmda vakuum hosil qilish orqali ham tezlashtirish mumkin. Ultrafiltratsiya jarayoni tez borishi hisobiga kolloid eritmani toza suv bilan bir necha marotaba yuvish orqali yuqori darajada toza zollar imkoniyati tug'iladi.

Kompensatsion dializ va vividializ. Bu uslublar tabiati jihatdan kolloid sistemalarga tegishli bo'lgan biologik suyuqliklarni o'rganish va tozalash jarayonlarini amalga oshirishda ko'p ishlatiladi.

Kompensatsion uslubning mohiyati quyidagidan iborat. Dializatorga toza suv o'rniga turli konsentratsiyadagi quyi molekular modda eritmaları solinadi. Buning oqibatida diffuziya jarayoni va konsentratsiya gradienti hisobiga quyidagi ikki holat kelib chiqishi kuzatiladi.

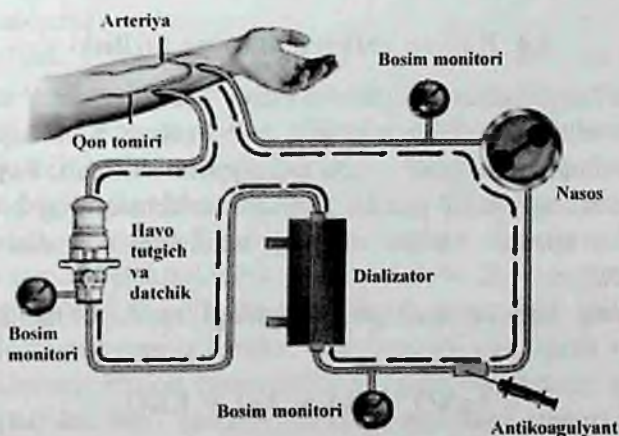
1. Agar kolloid sistemadagi quyi molekular modda konsentratsiyasi eritmadagidan yuqori bo'lsa, bu holda ular kolloid eritmadan yarim o'tkazgich membrana orqali faqat shu modda saqlangan eritma hajmi-

ga o'tadi. Oqibatda ularning eritmadagi konsentratsiyasi ortib, kolloid sistemadagi miqdori kamayadi.

2. Agar kolloid sistemadagi modda miqdori eritmadagidan kam bo'lsa, bu moddalar kolloid sistemaga o'ta boshlaydi va yuqorida keltirilganga teskari bo'lgan holat qaror topadi.

Shuni ham qayd qilish zarurki, kompensatsion dializda tarkibida quyi molekular modda saqlangan eritma osmotik bosimi jihatidan kolloid eritmaga teng bo'lishi zarur. Ular orasida bu farq qiymati quyi molekular modda saqlagan eritmaga NaCl qo'shish orqali yo'qotiladi. Bundan tashqari bu uslubda kolloid sistema va eritmada saqlangan va tabiati bir xil bo'lgan moddalarninggina konsentratsiya qiymati o'zgarishidan foydalaniladi. Bu uslubdan foydalangan holda qon tarkibida glukoza hamda siydikchilning erkin holda bo'lishi va ularning shu holdagi miqdori ham aniqlangan.

Amalga oshirilishi jihatidan vividualiz (vividiffuziya) kompensatsion dializga o'xshash bo'lib, uning yordamida qon tarkibidagi quyi molekular moddalar aniqlanadi. Bu uslubni amalga oshirish uchun qon tomiriga shisha kanyula joylashtirib, undan chiqqan qon devorlari yarim o'tkazgich membrana tabiatiga ega bo'lgan va fiziologik eritma yoki suvga tushirilgan naychalar sistemasidan o'tkaziladi. Buning natijasida qon tarkibidagi quyi molekular moddalar eritmaga o'tadi. Bu uslub yordamida birinchi marotaba qon tarkibida erkin aminokislotalar bo'lishi aniqlangan.



9.3-rasm. Dializ jarayoni.

Kompensatsion vividualizda kuzatiladigan jarayonlar asosida «sun'iy buyrak» apparati yaratilgan 9.3-rasm. Bu apparat yordamida qon tarkibida yig'ilib qolgan va organizmni zaharlanishiga olib keladi-

gan chiqindi moddalar chiqarib yuboriladi. «Sun'iy buyrak» moslamasi buyraklarning fiziologik faoliyati yo'qolganda, organizm zaharlanganda, katta miqdordagi teri sathlari kuyganda va boshqalarda qo'llaniladi. Bunda apparat bevosita qon aylanishi katta doirasiga ulanib, qon «sun'iy buyrakcha»ga o'qtin-o'qtin ishlaydigan nasos («sun'iy yurak») orqali haydab beriladi.



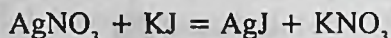
9.4-rasm. «Sun'iy buyrak» apparati.

Bu sistemadagi membrana sathlari katta qiymatga (15000–20000 sm²) ega bo'lganligi sababli unga tushgan qon qisqa vaqt ichida (3–4 soat) ortiqcha miqdordagi siydikchil, ammiak, turli tuzlar va boshqalardan tozalanib, qaytadan qon aylanish doirasiga uzatiladi 9.4-rasm.

9.4. Kolloid zarrachalarning tuzilishi

Kolloid zarrachalar tuzilishi haqidagi hozirgi zamon tasavvurlari asosida rus olimlari A.V. Dumanskiy, N.P. Peskov, S.M. Lipatov, A.N. Frumkinlarning, shuningdek g'arb tadqiqotchilari Pauli, Fayans, Kroit va boshqalarning ishlari yotadi. Kolloid zarrachalarning hosil bo'lish jarayonlarini kuzatib borilsa, ularning tuzilishini o'rganish bir qadar osonlashadi.

AgJ ning kolloid zarrachasi quyidagi reaksiya natijasida hosil bo'ladi:



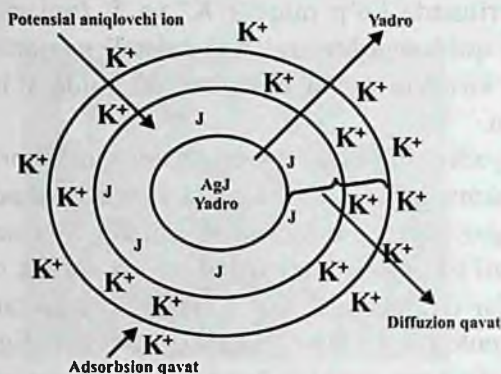
AgJ molekullari amalda erimaydigan zarrachalar bo'lib birlashadi, Ag⁺ va J⁻ ionlari ana shu zarrachalarda kristall panjara hosil qiladi. Z.Ya. Berestneva va V.A. Karginning elektron mikroskop yordamida o'tkazgan tadqiqotlari yangidan hosil bo'lgan zarrachalar dastlab amorf tuzilishga ega bo'lishini, keyin ularda asta-sekin kristallanish

yuz berishini ko'rsatib berdi. AgNO_3 va KJ ekvivalent miqdorlarda olinsa, zarrachalar - kristallar kolloid zarrachalar kattaligidan ancha katta bo'lib o'sadi va cho'kmaga tushadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biri biroz ortiqroq olinsa, u AgJ kolloid zarrachalarini barqaror qiladigan stabilizator bo'lib xizmat qiladi. Masalan, KJ ortiqroq bo'lsa, eritmada ko'p miqdor K^+ va J^- ionlari bo'ladi. Lekin Panet - Fayans qoidasiga binoan, AgJ kristall panjarasining tuzilishi uning tarkibiga kiruvchi ionlar hisobiga; bu holda J^+ ionlari hisobiga bo'lishi mumkin.

Ag^+ ionlari yadroning kristall panjarasini qurib borib uning strukturasiga mustahkam o'rinishadi va unda elektrotermodynamik potensial deb ataladigan elektr zaryad paydo qiladi. Shu munosabat bilan yadroning kristall panjarasini oxirigacha tuzib bergan ionlar potensial belgilovchi ionlar deb ataladi. Ko'pgina kolloid zarrachalarda elektr termodinamika potentsiali yoki E-potensialning kattaligi $1V$ ga yetadi. Zaryadi birmuncha katta bo'lgan bunday zarrachalar eritmada qolgan qarama-qarshi zaryadlangan K^+ ionlarini (shu sababdan qarama-qarshi ionlar deb ataladigan) o'ziga tortadi.

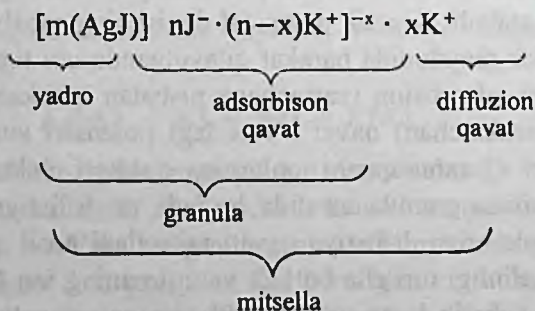
Qarama-qarshi ionlarning adsorbilanish jarayoni boshlanadi, buning natijasida adsorbilangan ionlar bilan erkin ionlar o'rtasida dinamik muvazanat qaror topadi. Kolloid zarrachalar yadrosiga adsorbilangan barcha qarama-qarshi ionlarning asosiy qismi potensial belgilovchi ionlar bilan birgalikda adsorbsion qavatni hosil qiladi. Yadro bilan adsorbsion qavat granula (donacha)ni tashkil qiladi. Granulada ham elektr potensial bo'ladi, uning belgisi E-potensialga o'xshash, lekin uning qiymati bir qadar kichik bo'lib, adsorbsion qavatdagi qarama-qarshi ionlarning miqdoriga bog'liqdir. Masalan, ionlarning 90% chasi adsorbilangan bo'lsa, granula potensial E-potensialga nisbatan 10% ni tashkil qiladi. Granula potentsiali elektrokinetik potensial yoki dzeta-potensial (ζ -potensial) deb ataladi. Kinetik potensial deyishning sababi shundaki, zarrachalar elektr maydonida harakat qilayotganda uni topish va o'lchash mumkin. Uni adsorbsion (zarrachaga nisbatan harakatsiz) qavat bilan diffuzion (harakatchan) qavat o'rtasidagi potensial singari ham aniqlash mumkin. Qarama-qarshi ionlarning qoldig'i elektrostatik tortilish kuchlari ta'sirida granula atrofida bo'ladi va diffuziya qavatini hosil qiladi. Granula bilan diffuziya qavati mitsellani hosil qiladi. Diffuziya qavatining qalinligi turlicha bo'ladi va eritmaning ion kuchiga bog'liq: ion kuchi qanchalik katta bo'lsa, diffuziya qavati qalinligi shunchalik

kam bo'ladi. Diffuziya qavatidan uzoqlashgan sari qarama-qarshi ionlarning konsentratsiyasi kamayib boradi, shunga yarasha zarrachaning potentsiali ham kamayib diffuziya qavati chegarasida nolgacha tushadi (9.5-rasm). Shunday qilib, mitsella hamma vaqt elektr-neytral bo'ladi.



9.5-rasm. Mitsella.

Agar adsorbsion qavatga ko'p miqdorda qarama-qarshi ionlar ko'chirilsa, masalan, 95% granular sathida o'lganadigan potentsial E-potentsial qiymatidan 5% gacha kamayadi. Potentsial belgilovchi ionlarga bog'liq bo'lgan E-potentsial qiymati o'zgarmaydi. Kolloid eritmalarining turg'un bo'lishiga stabilizatorlar, ya'ni elektrolitlar sabab bo'ladi va granular zaryadining (ζ -potentsialning) qiymatiga bog'liq. Bu potentsial qancha yuqori bo'lsa, zarrachalarning Broun harakati natijasida to'qnashganda ularning birikishiga to'sqinlik qiluvchi o'zaro itarilish kuchi shunchalik ko'p bo'ladi. KJ ortiq bo'lganda, AgJ mitsellasining tuzilishini sxemasi quyidagicha tasvirlanadi:

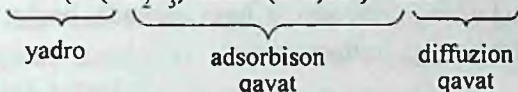
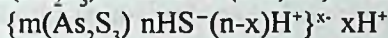
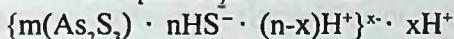
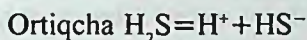
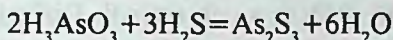


Potensial belgilovchi ionlar J^- qarama-qarshi ionlar esa K^+ bo'ladi. Barcha qarama-qarshi K^+ ionlari diffuziya qavatidan adsorbtsion qavatga o'tsa, δ -potensial nolgacha pasayadi va granula elektroneytral (yoki izoelektrik) bo'lib qoladi.

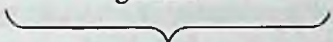


As_2S_3 mitsellasining tuzlishi.

As_2S_3 mitsellasi quyidagi reaksiya yordamida olinadi.

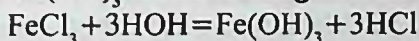


granula

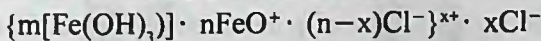
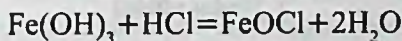


mitsella

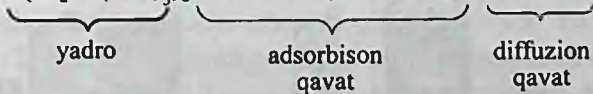
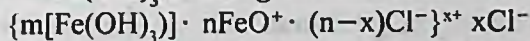
$Fe(OH)_3$ mitsellasining tuzlishi



Stabilizator $FeOCl$



$Fe(OH)_3$ zolining mitsella tuzlishi



granula

mitsella



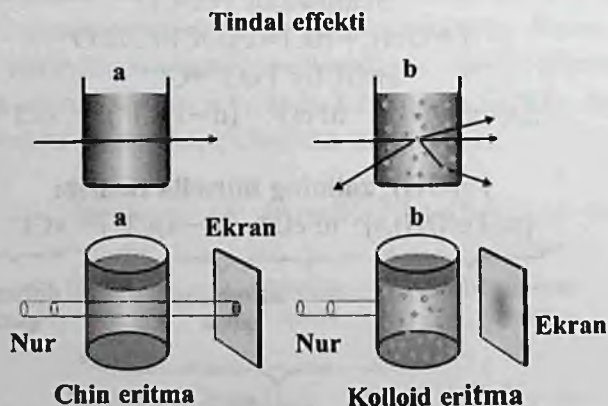
9.5. Kolloid sistemalarning molekular-kinetik xossalari

Zollarning dispers faza zarrachalari erituvchi molekularlari ta'siri ostida uzluksiz va betartib harakatda bo'ladi. Birinchi bor bu hodisa ingliz botanigi R. Broun tomonidan 1827-yilda kuzatilgan bo'lib, uning nomi bilan Broun harakati deb nomlanadi. Broun harakatining tabiati molekular-kinetik bo'lib, u issiqlik harakati natijasida vujudga keladi, degan mulohazalar haqlidir.

Broun harakati ta'siri ostida eritmada zarrachalarning barobar taqsimlanish jarayoni diffuziya deb ataladi. Diffuziya faqat molekular eritmalaridagina emas, balki kolloid-dispers eritmalarda ham bo'ladi. Kolloid zarrachalar bir qadar osmotik bosimga ham sabab bo'ladi. Zarrachalar katta bo'lganligi sababli konsentratsiyaning kichik bo'lishi ularning osmotik bosimi juda kam bo'lishiga olib keladi. Chin eritmalariga o'xshab, kolloid eritmalarda ham osmotik bosim erigan moddaning konsentratsiyasiga mutanosibdir.

9.6. Kolloid eritmalarining optik xossalari

Kolloid eritmada chin eritmalarda kuzatilmaydigan nur tarqatish xususiyati mavjud. Qorong'i xonada kolloid eritma quyilgan stakan orqali o'tayotgan nurni yon tomonidan kuzatsa, shu nurning yo'li, kolloid zarrachalar nurini tarqatishi tufayli, konus shaklida ko'rinadi. Bu Faradey-Tindal hodisasi deb yuritiladi.



Zarrachalarning konsentratsiyasi va hajmi, dispers faza bilan dispers ihitning nur sindirish ko'rsatkichlari orasidagi farq qanchalik katta

bo'lsa, shuningdek qanchalik nurning to'liq uzunligi kichik bo'lsa, shunchalik tarqalgan nur ravshanligi katta bo'ladi. Kolloid zarrachalar nur tarqatish qobiliyatiga ega bo'lganligi sababli ko'pgina zollar tarqalgan yorug'lik ta'sirida havo rangiga (loyqalikka) kiradi. Dispers faza zarrachalarining o'zi rangli bo'lsa, kolloid eritma rangi yana ham ravshanroq bo'ladi.

Mitsella hosil bo'lishining kritik konsentratsiyasi va solubilizatsiyalash.

Ko'pgina sirt faol moddalar eritmadagi konsentratsiyasiga qarab chin va mitsellyar kolloid eritmalar hosil qilish xususiyatiga ega bo'ladi.

Eritmadagi SFM ning mitsella hosil qilish xususiyati uning difilligi bilan bog'liq bo'lib, uglevodorod zanjiridagi CH_2 – guruhlar soni 4–5 tadan kam bo'lmagan hollardagina kuzatiladi.

Mitsella hosil bo'lish o'z-o'zidan amalga oshadigan va qaytar jarayondir. Sistema temperaturasi va SFM konsentratsiyasining o'zgarilishiga qarab kimyoviy jarayon muvozanatini agregatsiya va dezagregatsiyalash holatlari tomon siljitish mumkin:

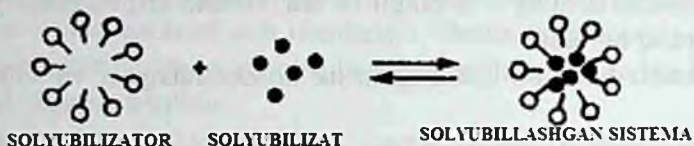
molekular eritma ↔ mitsellyar eritma ↔ gel.

SFM larining mitsellyar eritmaları termodinamik jihatdan barqaror sistemalaridir. Bu eritmalaridagi zarrachalarning kattaliklari kolloid disperslik darajalari kabi bo'lganligi sababli ular liofil dispers sistemalar yoki assotsiatsiyalashgan kolloidlar deb ataladi. Suvli eritmalarda SFM dan mitsella tabiatli zarrachalarning hosil bo'lishi asosida ularning gidrofob va gidrofil tabiatli guruhlarining o'ziga xos tabiati yotadi: ular suv muhitiga gidrofil guruhlari bilan ma'lum bir tarafga yo'nalgan va yadrolari uglevodorod radikallaridan tashkil topgan sferik mitsellalar hosil qiladi. Eritmadagi SFM ning konsentratsiya qiymati ortishi ularning zanjiri silindrsimon tuzilishiga va nihoyat plastinkasimon shaklga ega bo'lishiga olib keladi.

Mitsellyar eritma hosil bo'lishi va ularning bir turdan ikkinchi turga o'tishi SFM ning ma'lum konsentratsiya qiymatida sodir bo'ladi: mitsella hosil bo'lishiga olib keladigan SFM larning eng kichik konsentratsiyasi mitsella hosil bo'lishining kritik konsentratsiyasi deb ataladi (MKK).

Mitsellyar eritmalarining o'ziga xos va ahamiyatli xususiyatlaridan biri ularning, suvda erimaydigan moddalarni, o'zida eritishidir. Toza erituvchida erimaydigan moddalarning mitsellyar sistemalarda

erishiga solyubilizatsiyalash deb ataladi. Bunda mitsella tomonidan yutilayotgan modda solyubilizat, sirt-faol modda esa – solyubilizator (solyubillovchi) deb ataladi. Solyubilizatsiyalash natijasida hosil bo‘ladigan sistema solyubillashgan sistema deb ataladi:



Solyubilizatsiyalash jarayoni o‘z-o‘zidan boradi ($\Delta G < 0$). U termodinamik qaytar va muvozanat holatida turgan sistema tabiatiga ega bo‘ladi va to‘yingan solyubillashgan sistema hosil bo‘lguncha davom etadi.

9.7. Kolloid sistemalarning koagullanishi

Kolloid zarrachalar sathida joylashgan ionlar vujudga keltiradigan elektrostatik maydonlar ta’siri ostida ularga yaqin turgan suv molekullari kuchliroq qutblanadi va bir qadar ma’lum bir tartibda joylashadi, bu – nafaqat shu suv molekullari orasidagi bog‘larnigina balki, ular bilan kolloid zarrachalar o‘rtasidagi bog‘lanishni ham kuchaytiradi. Natijada zarracha yondoshgan suv qavati alohida xossalar (o‘ta yopishqoqlik bilan taranglik) ga ega bo‘lib qoladi, bu esa zarrachalarning birikishiga to‘sqinlik qiladi.

Zarrachalar itarilish bosimiga yetarlicha bardosh bera oladigan energiyaga ega bo‘lsa, zarrachalar diametriga teng, ya’ni taxminan 10^{-7} – 10^{-8} SM masofada molekullar orasidagi tortilish kuchlari ustun kelib, zarrachalar birikadi. Hamma to‘qnashishlar juda kamdan kam hollardagina zarrachalarning birlashishiga olib keladi, shu sababdan ko‘pgina zollar barqaror bo‘ladi. Kolloid zarrachalar zaryadlarining qiymatlari kamaytirilsa, bunday zarrachalar osongina va tezroq koagullanadi. Granularining zaryadi nolga teng bo‘lgan kolloid zarrachalar, ya’ni izoelektrik holatda bo‘ladigan zarrachalar juda katta tezlik bilan koagullanadi. Granulalarda zaryad bo‘lmasligi zarrachada diffuziya qavati qarama-qarshi ionlar bo‘lmasligini va binobarin, ularda suv pardasi yo‘qligini ko‘rsatadi. Shuningdek, polidispers zollar monodispers zollarga qaraganda tezroq koagullanishi ma’lum bo‘ldi va zarrachalarning

shakli bu jarayon uchun ahgamiyatga ega: tayoqchasimon zarrachalar eng katta tezlik bilan koagullanadi.

Koagullanish zolning birinchi tartibdagi ikkita zarrachasidan bir qadar yirikroq ikkinchi tartibdagi zarracha hosil bo'ladi. U yana bitta birinchi tartibdagi zarracha bilan birikib, uchinchi tartibdagi zarrachani, bu ham yana bitta birinchi tartibdagi zarrachani biriktirib, to'rtinchi tartibdagi zarrachani hosil qiladi va hokazo. Yuqori tartibdagi zarrachalarga qaraganda birinchi tartibdagi zarrachalarning birikishi osonroq bo'ladi.

Yirik agregatlar og'irlik kuchi ta'siri ostida idish tubiga tusha boshlaydi. Sedimentatsiya jarayoni ro'y beradi.

Sedimentatsiya tezligi zarrachalarning kattaligi va zichligi, ularning zaryadi, eritmaning yopishqoqligiga va boshqalarga bog'liq. Izoelektrik holatdagi zarrachalar tezroq cho'kadi, chunki zaryad ularning koagullanishi va sedimentatsiyasiga to'sqinlik qilmaydi.

Jarayonni tezlashtirish uchun sentrifugalardan keng foydalaniladi. Ularda yuzaga keladigan markazdan qochiruvchi kuch zarrachalarning tezroq cho'kishiga majbur qiladi. Aylanishlar soni yetarli darajada bo'lganda hatto koagullanmagan zarrachalarni ham cho'ktirish mumkin.

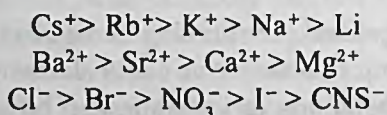
Temperatura, erituvchilarning yopishqoqligi, zarrachalar zaryadining katta-kichikligi va hokazolar doimiy bo'lsa, zarrachalarning cho'kish tezligi, ularning massasi va o'lchamlarining farqiga bog'liq bo'ladi. Shundan foydalanib, zarrachalarning molekular massasini hisoblab chiqish mumkin. Minutiga o'n minglab aylanish tezligiga ega bo'lgan ultratsentrifugalarda yordamida ko'pgina oqsillar va boshqa organik birikmalarning molekular massasini aniqlast mumkin.

Shulse-Gardi qoidasi. Zollarning koagullanishiga elektrolitlar ta'sirini o'rganish natijasida Shulse va Gardi elektrolitlarning koagullash ta'siri kolloid zarrachalarning zaryadiga teskari bo'lgan ion zaryadining kattaligiga bog'liqligini aniqlab berdilar.

Elektroneytral zarrachalar eng katta tezlik bilan koagullanadi. Masalan, koagullanish boshlanishidan oldin musbat zaryadlangan zarracha diffuziya qavatidagi manfiy zaryadlangan qarama-qarshi ionlarning barchasi adsorbsion qavatga ko'chirilgandagina ana shunday holda bo'lishi mumkin. Qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi qanchalik ko'p bo'lsa, diffuzion qavat shunchalik qattiq siqiladi, ζ -potensial shuncha-

lik kichik bo'ldi va koagullanish shunchalik tez boradi. Elektrolitning konsentratsiyasi yetarlicha bo'lganda qarama-qarshi ionlarning hammasi amalda adsorbsion qavatda bo'ldi, zarrachaning zaryadi nol darajagacha pasayadi; diffuziya qavatining bo'lmashligi itaruvchi bosimning juda kamayib ketishiga sabab bo'ldi va koagullanish maksimal tezlik bilan o'tadi.

Ionlarning koagullash ta'siri ularning zaryadi kattalashishi bilan progressiya ravishda oshib boradi. Bu progressiya taxmin qilib olinganda ionlar zaryadlari sonining oltinchi darajasida olinadi: $1 : 2^6 : 3^6$ va hokazo. Bu nisbatlar haqiqatda kamroq bo'ldi, chunki koagullash bir qator omillarning ta'sir ko'rsatishi bilan bog'langandir. Masalan, koagullovchi zarrachalardagi ζ -potensiallarning nisbatan kichik qiymatlarida nisbat $1 : 2^2 : 3^2$ va hokazogacha pasayishi mumkin (9.2-jadval). Bir zaryadli ionlarning koagullash qobiliyatiga qaraganda ikki zaryadli ionlarning koagullash qobiliyati o'n marta, uch zaryadli ionlarniki yuz marta ortiq bo'lishi 9.2-jadvaldan ko'rinib turibdi. 9.2-jadvalda keltirilgan ionlarning koagullash qobiliyati ko'rsatib o'tilgan ionlar va zollargagina tegishlidir. Xuddi shu ionlarning boshqa zolga nisbatan koagullash qobiliyati boshqa qiymatlarga ega bo'ldi. Xuddi shunga o'xshash bitta zol uchun bir xil zaryadga ega bo'lgan ionlar, masalan K^+ , Na^+ , Mg^{2+} va Ca^{2+} ionlarining koagullash qobiliyati ancha farq qiladi. Ionlar ta'sirida bunday farq bo'lishining sababi shundaki, ularning solvatlanish darajasi bir xil bo'lmaydi. Biroq, har bir ionning birorta zolni koagullash qobiliyatidagi farq uncha katta emas; bir xil zaryadlangan ionlarni, xususan qarama-qarshi zaryadlangan zollarning koagullash qobiliyati qaysi tartibda kamayishini ko'rsatuvchi liotrop qatorlar imkon beradi, masalan:



Bu ionlarning koagullash qobiliyati bir-biriga o'xshamasligi ularning kolloid zarrachalarda bir xilda adsorbilanmasligi bilan tushuntiriladi. Bir, ikki va uch zaryadli ionlarning koagullash qobiliyati bir-biridan keskin farq qiladi va quyidagi nisbatlar bilan ifoda qilinadi: $1 : 71 : 554$, $1 : 73 : 610$; $1 : 20 : 350$ va hokazo.

Turli elektrolitlarning zollar koagullanishiga ta'siri

As₂S₃(1,85 g/l) va Fe(OH)₃(0,823g/l)

Elektrolit	Koagullovchi ion	Koagullashning bo'sag'a konsentratsiyasi mmol/l	Na'ga nisbatan koagullash qobiliyati	Elektrolit	Koagullovchi ion	Koagullashning bo'sag'a konsentratsiyasi mmol/l	Br'ga nisbatan koagullash qobiliyati
NaCl	Na ⁺	51,0	1,0	KBr	Br ⁻	12,5	1,0
KCl	K ⁺	49,5	1,08	KNO ₂	NO ₂ ⁻	12,0	1,04
MgCl ₂	Mg ²⁺	0,72	70,9	KCl	Cl ⁻	9,0	1,73
CaCl ₂	Ca ²⁺	0,65	78,5	K ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	0,215	60,1
AlCl ₃	Al ³⁺	0,092	554,0	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,195	64,1

9.8. Elektrolitlarning koagullovchi ta'sir mexanizmi

Koagullovchi ionlar zaryadi qanchalik katta bo'lsa, ular qarama-qarshi ionlarning diffuziya qavatini shunchalik kuchli siqadi. Biroq, elektrolitlarning koagullovchi ta'siri faqat diffuziya qavatini siqishdan iborat bo'lmay, balki shu bilan bir vaqtda kolloid zarrachaga qo'shilgan elektrolitning granularlarga qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan ionlarining tanlangan adsorbsiyasi sodir bo'ladi. Ionlar zaryadi qancha yuqori bo'lsa, ular shunchalik intensiv adsorbsiyalanadi. Adsorbsion qavatda zarrachaga qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning to'planishi ζ -potensialining va demak, diffuziya qavatining tegishlicha kamayishi bilan davom etadi (9.6-rasm).

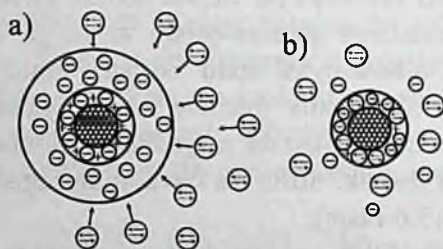
Zollarning elektrolitlar yordamida koagullashida diffuziya qavatining siqilishi va ionlar adsorbsiyasidan tashqari ion almashinish jarayoni sodir bo'ladi, bunda adsorbsion qavatning qarama-qarshi ionlari qo'shilgan elektrolitning bir xil ishorali ionlariga almashinadi. Qo'shilgan elektrolit ionlarining zaryadi qarama-qarshi ionlardagiga qaraganda katta bo'lsa, bunday almashinish potensialning anchagina kamayib ketishiga olib boradi.

Shunday qilib, granula zaryadi va koagullanishini kamaytiradigan uchala jarayon koagullovchi ionning zaryadi qancha katta bo'lsa, shuncha effektiv sodir bo'ladi. Bu turli zaryadli ionlarning koagullovchi

ta'sirining turlicha bo'lishini tushuntirib berishga qisman imkoniyat tug'diradi.

Zarrachalar koagulyatsiyasining asosiy sababi hamma hollarda biror doimiy kritik ζ -potensialga erishishdan iborat emas, balki itaruvchi bosimning zarrachalar birikishiga xalaqit bermaydigan darajada kamaytirishdan iborat. Bu bosimni kerakli darajada pasaytirish diffuziya qavatini kamaytirish bilan erishiladi, bu o'z navbatida ζ -potensial qiymatining tegishlicha kamayishiga olib keladi. Bu koagullanish jarayonida diffuziya qavatining siqilishini, ionlarning tanlab adsorbilanishini tasdiqlagan A.I. Robinovichning ishlariga, shuningdek ζ -potensialni ko'pchilik kolloid zarrachalar barqarorligining eng muhim ko'rsatkichi sifatida baholashga muvofiq keladi.

Koagullanish tezligining o'zgarishi. Ko'pgina zollarning o'z-o'zidan koagullanishi ko'pincha sekin o'tadi. Uni zarrachalar harakati tezligini oshirib tezlashtirish mumkin, bu ularga itaruvchi kuchga bardosh berishda yordam beradi. Zarrachalarning harakat tezligini, masalan, temperaturani ko'tarish yo'li bilan oshirish mumkin. Zol konsentratsiyasini oshirish yo'li bilan ham uning koagullanishini tezlashtirsa bo'ladi, chunki konsentratsiyaning ko'payishi bilan mitsellalar o'rtasidagi to'qnashuvlar soni ko'payadi.



9.6-rasm. Ikki zaryadli anionlar bo'lgan elektrolit qo'shilganda kolloid zarrachalar zaryadining yo'qolishi; *a* – koagullanish boshlanguncha granula musbat zaryadlangan; *b* – granula elektroneytral bo'ldi, koagullanish maksimal tezlikda boradi.

Koagullanish jarayoni elektrolitlar qo'shilishiga juda ham sezuvchan bo'ladi. Elektrolit kam miqdorlarda qo'shilganda ham koagullanish jarayoni keskin tezlashishi mumkin. Demak, elektrolitlar birinchidan, zollarni turg'unlashtirish uchun zarur bo'lsa, ikkinchidan elektrolitlar

ortiqcha miqdorda qo'shilishi zollarning koagullanishiga olib boradi. Turli elektrolitlarning bu jarayonga ta'siri turlicha (9.6-rasm).

Koagullanish nuqtalarining almashinishi. Qo'shilgan ko'p zaryadli ionlar konsentratsiyasi oshirib yuborilsa, ular kolloid zarrachalarda ko'p miqdorda adsorbilanib granular elektroneytrallanibgina qolmasdan, balki qaytadan zaryadlanib qolishi ham mumkin. Ayni vaqtda granular qo'shilgan elektrolitning ortiqcha adsorbilangan ionlari zaryadiga ega bo'ladi va yana barqaror kolloid zarrachalar bo'lib qoladi. Masalan, platina zoliga kam miqdorlarda temir (III) xlorid $FeCl_3$ qo'shilsa, platina kolloid zarrachalaridagi manfiy zaryad pasayishi va koagullanish kuzatiladi; bu elektrolitning miqdori ko'paytirilsa, platina zarrachalari qaytadan zaryadlanib, endi musbat zaryadga ega bo'lib qoladi. Undan ko'p miqdor $FeCl_3$ qaytadan koagullovchi ta'sir ko'rsatadi, keyinchalik zarrachalar yana qaytadan zaryadlanadi (manfiy zaryadga) va hokazo. Zarrachalarning elektroneytrallik va zaryadlanishining shu tariqa almashinishi koagullanish nuqtalarining almashinishi yoki noto'g'ri qatorlar hodisasi deb ataladi (9.3-jadval). Bu hodisa hamma zollarda va hamma elektrolitlarda kuzatilmaydi.

9.3 jadval

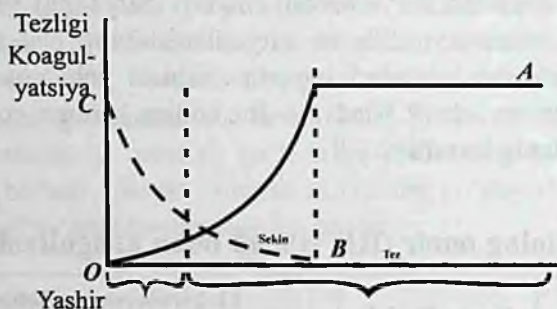
Platina zolining temir (III) -xlorid bilan koagullanishi

$C_{(FeCl_3)}$, mmol/l	Koagullanish	Elektroforezda platina zarrachalarining harakati
0,0208	–	Anodga
0,0577	–	Shuning o'zi
0,0833	To'la	Bo'lmaydi
0,2222	To'la	Bo'lmaydi
0,3333	–	Katodga
6,667	–	Katodga
16,33	To'la	Bo'lmaydi

Elektrolitning dastlabki qo'shilgan miqdorlari zolga ta'sir ko'rsatmaydi. Elektrolit konsentratsiyasi oshirilganda quyi (II, III va hokazo) tartibdagi zarrachalar hosil bo'la boshlaydi, bu ko'zga ko'rinmaydigan darajada bo'ladi va shuning uchun ham yashirin koagullanish deb ataladi (9.7-rasm).

Elektrolit konsentratsiyasi keyinchalik oshirilganda koagullanish progressiv ravishda rivojlanadi, uning tezligi oshadi va bir qadar yuqori tartibdagi zarrachalar paydo bo'lishi bilan davom etadi. Zollar ko'zga

ko'rinarli darajada o'zgaradi: loyqalanadi yoki rangi o'zgaradi. Ayni vaqtda zarrachalarning ζ -potensial qiymati kamayadi. Jarayonning bu bosqichi aniq koagullanish deyiladi. Yashirin koagullanishning aniq koagullanishga o'tishi koagullanish bo'sag'asi deb ataladi; unga bo'sag'a konsentratsiyasi, ya'ni aniq koagullanishni vujudga keltiradigan elektrolitning minimal konsentratsiyasi (litr zolga millimollar hisobida) to'g'ri keladi. Ayni vaqtda ζ -potensial hanuz saqlanib turadi, lekin odatda 30 mv dan oshmaydi va kritik ζ -potensial deb ataladi. Biroq ζ -potensial qiymatining o'zgarishi zarrachaning koagullanish jarayoni hamma vaqt to'g'ri kelavermaydi. Ko'pincha koagullanish ζ -potensialning katta qiymatlarida avj oladi, ba'zan esa bu potensial pasayishi bilan ba'zi zollar o'z barqarorligini oshiradi. Bu kolloid zarrachalarning barqaror bo'lishiga ζ -potensial muhim, lekin hal qiluvchi omil emasligini isbotlaydi.



9.7-rasm. Koagulyatsiya tezligi (OA) va ζ -potensial (SV)ning elektrolit konsentratsiyasiga bog'liqligi.

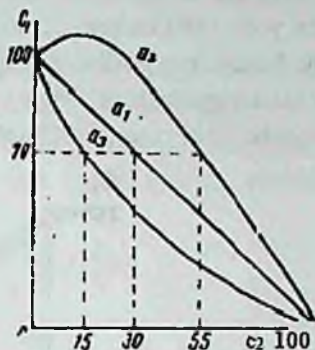
Aniq koagullanish o'z navbatida ikki davrga bo'linadi (9.7-rasm): sekin koagullanish, bunda elektrolit konsentratsiyasining ko'paytirilishi koagullanish jarayonini tezlashtiradi va tez koagullanish, bunda elektrolit konsentratsiyasining keyinchalik ko'payishi endi uning tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi, ya'ni koagullanish maksimal tezlik bilan o'tadi.

Sekin koagullanishda zollardagi kolloid zarrachalarning hamma to'qnashishi ham effektiv bo'lib chiqmaydi, ya'ni to'qnashishlar zarrachalarning yopishishi bilan tugallanmaydi. Tez koagullanishda esa to'qnashishlarning hammasi ularning birlashuviga olib keladi.

Elektrolitning tez koagullanishini keltirib chiqaradigan eng kichik konsentratsiyasi (litrda millimollar hisobida) koagullanish konsentratsiyasi yoki tez koagullanish bo'sag'asi deyiladi.

9.8-rasm. Elektrolitlar aralashmasi bilan koagullanish.

- a_1 – additivlik;
- a_2 – antagonizm;
- a_3 – sinergizm;
- c_1, c_2 – ikkala elektrolitning konsentratsiyasi



Koagullanishda zarrachalar sonining kamayishi va yiriklashishi bilan birga eritmaning bir qator xossalari ham o'zgaradi: diffuziya tezligi va zarrachalar filtratsiyasi pasayadi, sedimentatsiya tezligi oshadi, nur sochilishi, shu bilan birga eritmalarning rangi ham o'zgaradi va hokazo.

Elektrolit aralashmalari bilan koagullash. Ikki yoki undan ortiq elektrolitlar aralashmasi bilan kolloid eritmaga birga ta'sir ettirishning uch xili bo'lishi mumkin (9.8-rasm):

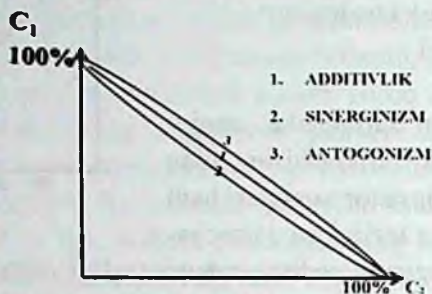
- 1) elektrolitlarning jami koagullovluchi ta'siri (additivlik);
- 2) bir elektrolit ikkinchisining ta'sirini susaytiradi (antagonizm);
- 3) bir elektrolit ikkinchisining ta'sirini kuchaytiradi (sinergizm).

Grafikning har bir o'qida elektrolitlardan birining koagullash konsentratsiyasi qo'yilgan, ya'ni ikkinchi elektrolit bo'lmaganda zolning tez koagullanishini yuzaga keltiradigan miqdori 100% deb qabul qilingan. Additivlik holda konsentratsiya 100% dan kam bo'lgan elektrolit bilan koagullashga harakat qilinsa, ma'lum miqdor ikkinchi elektrolitdan qo'shishga to'g'ri keladi, masalan, biridan koagullovluchi konsentratsiyasi 70% olinsa, ikkinchisidan 30% qo'shishga (jami 100%) to'g'ri keladi va hokazo. Elektrolitlarning bunday additiv ta'siri a_1 to'g'ri chiziq tarzida tasvirlanadi (9.9-rasm).

Antagonizmدا elektrolitlar ta'sirida bir elektrolitning 70% konsentratsiyasiga ikkinchisining koagullash konsentratsiyasi 30% emas, balki ko'proq, masalan 55% kerak bo'lib chiqadi. Shunday qilib, ular jami konsentratsiyalari 100% dan ortiq bo'ladi. Bunday o'zaro bog'lanishni a_2 egri chiziq ko'rsatadi.

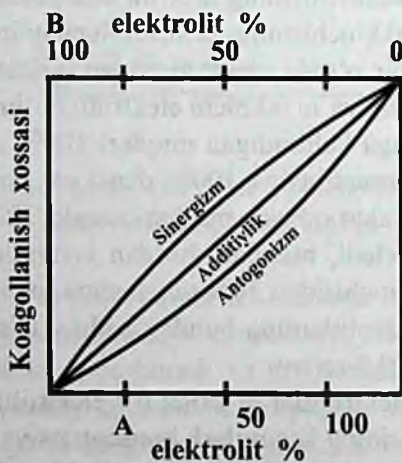
Nihoyat, sinergizmда zolning tez koagulyatsiyasi uchun bir elektrolitning koagullovluchi konsentratsiyasining 70%i, ikkinchi elektrolitning koagullovluchi konsentratsiyasidan 15% ini qo'shish kifoya qiladi (jami 100% dan kam). Bunday bog'lanishga a_3 egri chiziq to'g'ri keladi.

Zollarni elektrolitlar aralashmasi bilan koagullashda odatda sinergizm yoki antagonizm kuzatiladi: additivlik esa kam uchraydigan hodisaadir. Sinergizm hodisasiga qoʻshilgan elektrolitlardan hosil boʻladigan kuchli koagullash taʼsiriga ega boʻlgan koʻp zaryadli kompleks ionlar sabab boʻlishi mumkin (Shulse-Gardi qoidasi).



9.9-rasm. Elektrolitlar aralashmasi bilan koagullanishning grafikdagi ifodasi.

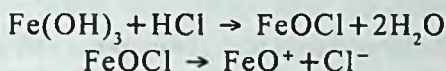
Agar ordinata oʻqiga elektrolitning koagullash xossasini, absissa oʻqiga elektrolit miqdorini qoʻysak, grafik quyidagi koʻrinishda boʻladi:



Antagonizm, jumladan shu elektrolitlardan yoki kompleks birikmalar-peptizatorlar, yoki kolloidga taʼsir etmaydigan kuchsiz dissotsilangan zarrachalar hosil boʻlishi bilan tushuntiriladi. Peptizatorlar hosil boʻladigan holda elektrolitlarning reaksiyaga kirishmay qolgan ionlari zollarga koagullovchi taʼsir etadi, reaksiyaga kirishgan ionlardan ho-

sil bo'lgan peptizator esa koagullangan zarrachalarni qaytadan zollarga o'tkazadi.

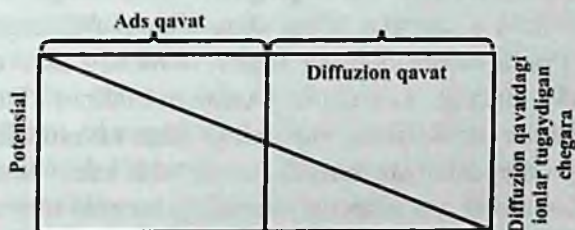
Ba'zan kolloid zarrachalar qo'shilgan elektrolit bilan reaksiyaga kirishib peptizatorlar hosil qiladi. Masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zoliga HCl tez qo'shilganda, u koagullanadi. HCl sekin qo'shilganda esa koagullanish bo'lmaydi. Ma'lum bo'lishicha, xlorid kislota asta-sekin qo'shilganda peptizator hosil bo'lishga ulguradi.



Bunday hodisa *zollarning ko'nikishi* deyiladi.

9.9. Kolloid zarrachalardagi elektrokinetik potensial. Elektrolitlarning elektrokinetik potensial qiymatiga ta'siri

Qo'zg'almas va qo'zg'aluvchan ionlar qavatini o'rtasida yuzaga keladigan potensialga elektrokinetik yoki ζ -potensial (dzeta-potensial) deb aytiladi. Bu potensial qiymati kamayish grafikinini quyidagicha ifodalashimiz mumkin. Ya'ni qattiq faza sirtidan uzoqlashgan sari ζ qiymati kamayib boradi. Qarama-qarshi ionlarning diffuzion qavatda tugaydigan chegarasida $\zeta = 0$ bo'ladi.



elektrokinetik potensial ζ ning qiymati Gelmogols – Smoluxovskiy tenglamasi yordamida aniqlanadi.

$$\xi = \frac{\kappa \pi \eta v}{D \varepsilon}$$

K – kolloid zarrachalarning shakliga bog'liq bo'lgan doimiy son. Masalan, shar shaklidagi zarrachalar uchun $K=6$, silindrik zarrachalar uchun $K=4$, $\pi=3,14$; η = dispers muhitning qovushqoqligi; v = elektr kuchlanish maydoni ostidagi zarrachalar harakatining o'rtacha tezligi; D = dielektrik doimiysi; ε = potensial gradienti.

Ushbu formula orqali

$$v = \frac{\xi D \varepsilon}{\kappa \pi \eta}$$

va har ikkala tomonini potentsiali gradienti qiymatiga bo'lamiz, unda

$$\frac{v}{\varepsilon} = \frac{D \xi}{K \pi \eta} = v_0$$

Kolloid zarrachalar o'rtacha tezligining potentsial gradientiga nisbati kolloid zarrachalarning elektroforetik harakatchanligi deb aytiladi va v_0 bilan belgilanadi.

Elektrkinetik potentsial ζ qiymati:

1. *Temperaturaga*

2. *Qarama-qarshi ionlar konsentratsiyasiga*

3. *Qarama-qarshi ionlarning zaryadiga bog'liq bo'ladi.*

Harorat ortishi bilan kinetik energiyaning ortishi natijasida qarama-qarshi ionlarning adsorbsion va diffuzion qavat orasidagi muvozanati desorbsiya tomonga siljiydi, buning natijasida ζ qiymati ortadi.

Qarama-qarshi ionlarning eritmadagi konsentratsiyasi ortishi bilan adsorbsion muvozanat adsorbsiya tomonga siljiydi. Natijada ζ kamayadi.

Liozollarning kinetik va agregativ turg'unligi. N.P. Peskov 1922-yilda kolloid sistemalar bilan shug'ullanuvchi fanga kinetik va agregativ turg'unlik degan iborani kiritdi. *Kinetik turg'unlik* dispers sistemaning og'irlik kuchiga nisbatan turg'unligini bildiradi. Turg'unlikning bunday turi Broun harakatining mavjudligi bilan tushuntiriladi. Ana shu harakat tufayli maydalangan zarrachalar og'irlik kuchi ta'siriga qarshilik qiladi. Kolloidlar va suspenziyalarining kinetik turg'unliklarining faktorlari Broun harakatidan tashqari, maydalanganlik darajasi va dispers muhitning qovushqoqligidir. Kinetik turg'unlik maydalanganlik darajasi ortishi va qovushqoqlik ortishi bilan ko'tariladi.

Harorat ortishi bilan kinetik energiyaning ortishi natijasida qarama-qarshi ionlarning adsorbsion va diffuzion qavat orasidagi muvozanati desorbsiya tomonga siljiydi, buning natijasida ζ qiymati ortadi. Qarama-qarshi ionlarning eritmadagi konsentratsiyasi ortishi bilan adsorbsion muvozanat adsorbsiya tomonga siljiydi. Natijada ζ kamayadi. Qarama-qarshi ionlar zaryadi ortishi bilan ham ζ kamayadi. Demak, temperaturani, qarama-qarshi ionlarning zaryadi va konsentratsiyasini o'zgartirish bilan ζ qiymatini o'zgartirish mumkin.

Masalan: AgJ kolloid eritmasida KJ ortiqcha bo'ladi. K^+ ionlarini yana orttirsak muvozanat adsorbsiya tomonga siljiydi va $x \rightarrow 0$ $n-x \rightarrow n$ K^+ ionlarning ma'lum konsentratsiyasida mitsella granula o'lchamini oladi, ya'ni diffuziya qavatda qarama-qarshi ionlar kamayadi va $\zeta=0$ bo'ladi. Og'irlik kuchi ta'siri ostida zarrachalarining cho'kish tezligi juda kichik sistemalariga kinetik turg'un sistemalar deyiladi. Ayrim kolloidlar bir necha o'n yillab saqlanishi mumkin.

Agregativ turg'unlik deb sistemaning maydalanganlik darajasini saqlash qobiliyatiga aytiladi. Bunday turg'unlikni kolloid zarrachalarda bir xil zaryadlarning borligi va kolloid zarracha atrofida ular bilan bog'langan erituvchi molekulalaridan hosil bo'ladigan solvat qavati bilan tushuntirishimiz mumkin.

Demak, kinetik va agregativ turg'unlik faktori bir-biridan farqlanar ekan. Bu farqni quyidagi misolda ko'ramiz. Agar harakatni ortishi zarrachalarning cho'kishiga qarshilik qilsa, ularni yiriklashishiga, ya'ni agregatlashishiga olib keladi. Agarda Broun harakatining tezlanishi cho'kishga qarshilik qilsa, zarrachalarning to'qnashishi (Broun harakati tufayli) ularning yiriklashishiga olib keladi.

O'zaro koagullanish. Zarrachalari manfiy zaryadlangan zollarga zarrachalari musbat zaryadlangan zollar qo'shilsa, ularning o'zaro koagullanishi yuz beradi. Ko'pgina suv tozalovchi stansiyalarda manfiy zaryadlangan organik aralashmalari bo'lgan suvga musbat zaryadlangan aluminiy yoki temir gidroksid zollari qo'shiladi. O'zaro koagulyatsiyadan keyin hosil bo'lgan iviq cho'kma qum filtrlarda oson tozalanadi.

Kolloidlarni himoyalash. Kolloid eritmalarga elektrolit qo'shish orqali koagullanish chaqirishdan avval sistemaga SFM qo'shilishi zollarning elektrolit koagullashtiruvchi ta'siriga bo'lgan barqarorligini oshishiga olib keladi. Bunday holatning kuzatilishiga sabab SFM ning zollarga o'zining liofob (gidrofob) qismi bilan adsorbsiyalashib, liofil (gidrofil) qismlari erituvchi muhitiga yo'nalishi natijasida «himoya» pardasi hosil qilishidir. Agar sistemaga qo'shilayotgan SFM ion xususiyatiga ega bo'lsa, uning ta'sirida kolloid zarrachaning elektrokinetik potensialining qiymati ortadi va u dastlabki holatga qaraganda barqaror bo'ladi.

Kolloid zarrachalarning elektrolitlar ta'siridagi koagullanishga bo'lgan barqarorligini SFM yordamida oshirish «kolloid himoya» deb ataladi. «Kolloid himoya»ning miqdoriy belgisi sifatida zolni «himoyalash soni» tushunchasi kiritilgan bo'lib, oltin zoli uchun «oltin son»,

temir zoli uchun «temir son», kumush zoli uchun «kumush son» va h. k. deyiladi. Masalan, oltin son tushunchasi quyidagi ta'rifga ega: 10 ml oltin zolini 1 ml 10 % li NaCl eritmasining koagullovchi ta'siridan (zol rangini qizildan ko'kka o'zgartirishidan) saqlab qoladigan moddaning milligramm miqdori «oltin son» deb ataladi.

Oltin zolini koagullanishdan himoyalash maqsadida turli moddalardan foydalanish mumkin. Himoyalash qiymati moddaning xususiyatiga bog'liq. Olingan natija qiymati kichik bo'lsa, moddaning himoyalash xususiyati yuqori bo'ladi. Jumladan, quyidagi keltirilgan qatorda oltin zolini eng katta himoyalash xususiyatiga jelatin (eng kichik «oltin son» qiymatiga ega) va eng kichik himoyalash xususiyatiga esa (eng katta «oltin son» qiymatiga ega) kraxmal egadir: jelatin (0,01 mg) > gemo-globin (0,05 mg) > tuxum albumini (2,5 mg) > kraxmal (20,0 mg).

Koagullanishning **biologik ahamiyati**. Koagullanish va peptizatsiya jarayonlari organizmlarning hayot faoliyati uchun katta ahamiyatga ega, chunki hujayra va biologik suyuqliklar kolloidlari ham elektrolitlar ta'sirida koagullanadi. Shulse-Gardi qoidasiga binoan, organizmda fizik-kimyoviy sharoitlarni doimiy bir tarzda saqlash uchun va in vitro eksperimentlarida elektrolitlarning konsentratsiyalarinigina emas, balki ularning sifat tarkibining ham doimiy bo'lishiga e'tibor berish kerak. Haqiqatan ham, izotonik eritmani NaCl dan emas, balki teng konsentratsiyadagi birorta boshqa ko'p zaryadli ionlardan, masalan $MgSO_4$ dan tayyorlansa, ikki zaryadli ionlar kolloidlarga NaCl ga nisbatan ancha kuchli koagullovchi ta'sir ko'rsatadi.

Elektrolitlardagi antagonizm va sinergizm hodisalari biologik ob'yektlarga ham ta'sir ko'rsatadi. Ma'lumki, 0,12*m* NaCl va $CaCl_2$ eritmaları bug'doy ildizlarining o'sishini to'xtatib qo'yadi. Lekin bu eritmaların ma'lum nisbatlari olinganda elektrolitlar aralashmasining salbiy ta'siri bartaraf etiladi.

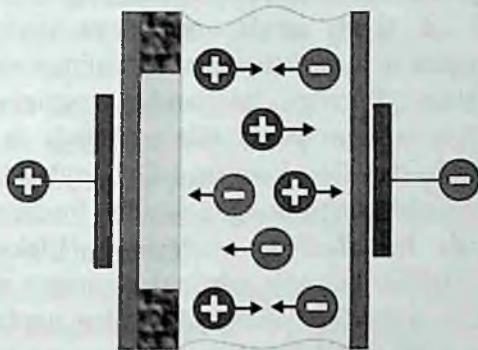
9.10. Elektroforetik usulning tibbiyotda qo'llanilishi

Hozirgi vaqtga kelib tibbiyotda davolashning fizioterapiya usullari keng qo'llanilmoqda. Ular boshqa usullarga nisbatan arzon va qo'shimcha reaksiyalar organizmda chaqirmaydi. Fizioterapiya usullari ichida asosiy o'rinni dorilar yordamida **davolash elektroforezi** egallaydi. U tibbiyot davolash muassasalarida 20–25 %ni tashkil qilib, tibbiyot va biologiyada asosan quyidagi holatlarda ishlatiladi:

- moddalarni preparativ ajratish;
- elektr maydonida hujayra va boshqa zarrachalarning harakatchanligini o'rganish;
- to'qima va ularning sirtlarini elektrokinetik o'rganish;

Dorivor-davolash elektroforezi elektrofarmakologik usul bo'lib, uning asosida doimiy tok yordamida organizmga kiritiladigan dorivor moddaning kompleks ta'siri yotadi (9.10-rasm).

Ko'pchilik to'qimalar sirti zaryadlangan bo'lib, harakatchan diffuzion qavatda kationlar yig'iladi va doimiy tok (o'tkazganda) berilganda diffuzion qavat ionlari gidratlangan suv molekulari bilan birga katodga tomon harakatlanadi. Ana shu harakat tufayli katod osti yumshalishi, anod ostida bo'lsa, hujayralarning yig'ilishi kuzatiladi.



9.10-rasm. Elektroforez sxemasi.

Hozirgi paytda ana shu hodisa xirurgiya va onkologiya tajribasida qo'llanilmoqda.

Elektroforez usullari. Dorivor moddalarni doimiy tok ta'sirida organizmga kiritishning bir qancha usullari mavjud.

Dorivor moddalarning eritmadan bo'lgan elektroforezi. Bunda maxsus matolar dorivor modda eritmasiga botirilib, elektrod bilan tana orasiga qo'yiladi. Bundan tashqari elektroforezning quyidagi usullari farqlanadi.

- 1) Nazal elektroforez
- 2) Vakuum elektroforez
- 3) Induktotermoelektroforez
- 4) Elektrofonoforez
- 5) Aeroelektroforez

Nazal elektroforezda burunning shilliq qavatida elektroforez o'tkaziladi.

Yiring tutgan holatlarda vakuum sharoitida olib boriladigan **vakuum elektroforez** ishlatiladi. Vakuum elektroforezda oddiy elektroforezga nisbatan 3-5 marta dorivor moddaning yig'ilishiga erishish mumkin.

Induktotermoelektroforez. Dorivor davolash elektroforezi bilan induktotermiyani birgalikdagi ta'siriga asoslangan. Asosiy afzalligi shundan iboratki, bu usul dorivor moddaning teridan o'tishini va uni chuqurroqqa kirishini ta'minlash bilan birga dorivor moddaning teri ostida uzoq vaqt saqlanishi va uni organizmdan chiqarishni ta'minlaydi.

Elektrofonoforez. Bu elektroforezni ultratovush maydonida o'tkazishga asoslangan usulidir.

Aeroelektroforez. Dorivor moddalarni yuqori kuchlanishga ega bo'lgan doimiy tok ta'siri ostida organizmga kiritishga asoslangan usul aroelektroforez deb aytiladi. Aeroelektroforez asosan jarohatlarni davolashda ishlatiladi. Buning uchun jarohat yuzasini oldindan tozalab, dorivor modda pulverizator yordamida purkaladi va yaraga elektrod ionlashtirgich jarohatdan 10-15 sm masofaga joylashtiriladi. Aeroelektroforezda elektroforez uchun istalgan doridan foydalanish mumkin.

Elektroforezda ishlatiladigan elektrodlar. Elektrod sifatida har qanday metallni (oltin, kumush, platina) olishimiz mumkin. Tajribada qo'rg'oshindan tayyorlanib sirti qalay bilan qoplangan elektrodlar ko'proq ishlatiladi. Metall elektrodlar organizmning kerakli joyiga gidrofil mato qo'yilgan holda dokadan yoki rezinadan tayyorlangan bintlar yordamida mahkamlanadi.



9.11-rasm. Elektroforez davolashning fizioterapevtik usuli sifatida.

Dokadan va rezinadan tayyorlangan bintlar ko'pgina kamchiliklarga ega, shu sabab 1966-yildan boshlab PVX dan tayyorlangan bintlar ishlatiladi (9.11-rasm).

PVX-bintlar elastik, tiniq, yaxshi kesiladi va yuviladi, suyuqlikni o'ziga yutmaydi va dezinfeksiyalovchi eritmalar ta'siriga chidamli.

Bundan tashqari ularni 6–12 oy davomida ishlatish mumkin. Dezinfeksiya qilingandan keyin yuvib, quruq sochiq bilan artiladi va yana ishlatilaveradi. Uning tiniqligi ish davomida bint va elektrodning qanday joylashganligini ko'rib turish imkonini beradi.

9.11. Dispers biosuyuqliklarda boradigan jarayonlar

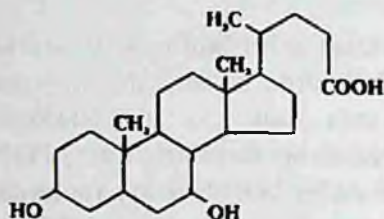
Odam organizmidagi qator biologik suyuqliklar kolloid sistemalarga tegishli bo'lib, ularda boradigan jarayonlar yuqorida ko'rib o'tilganlarga nihoyatda yaqin bo'ladi. Biologik suyuqliklar (birlamchi siydik, qon zardobi) tarkibida Ca^{2+} , PO_4^{3-} va oksalat ionlari hamda ularning tuzlari bo'ladi. Bunday ionlardan iborat sistemalar oddiy sharoitda beqarordir. Ammo biologik suyuqliklarda bu tuzlar odatda eritma holatida bo'ladi. Bunga biosistemalarda saqlangan oqsil tabiatli moddalar (proteinlar) sabab bo'lib, ular ta'sirida $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ va CaC_2O_4 ning koagullanish bo'sag'alarining bir necha marotaba ortishi va demak, koagulyatsiyaga nisbatan bo'lgan barqarorligining kuchayishidir.

O'z navbatida biologik sistemalardagi bu ionlarning miqdori ortib ketsa yoki ularni koagullanishga qarshi barqarorligini ta'minlab turuvchi proteinlarning miqdori kamaysa, ionlar biologik suyuqliklardan cho'kma holatiga o'tadi va natijada buyraklarda yoki o't pufagida tosh paydo bo'ladi.

Oshqozon-ichak sistemasidagi o'n ikki barmoqli ichakda yog'lar o't kislotasi tarkibiga kirgan komponentlar (o't va yog' kislotalar) ta'sirida emulsiyalanadi. Bu jarayonda o't kislotalari ta'sirida yog'larning sirt tarangligi keskin ($\sim 0,001\text{J}/\text{sm}^2$) kamayadi, oqibatda yog' moddalari mexanik ravishda mayda zarrachalarga parchalanadi (emulsiyalanadi) va shundan so'ng fermentlar ta'sirida o'zlashtiriladi. O'n ikki barmoqli ichakda o't kislotalaridan tashqari xolesterin va fosfolipidlar bo'lib, ularning fiziologik miqdor nisbati tegishli 14,5:1:1 bo'ladi. Qator sabablarga ko'ra kelib chiqadigan jigar xastaliklari hisobiga unda sintezlanadigan xolesterin va o't kislotalarining miqdorlari o'zgaradi. Buning natijasida ularning ichakdagi miqdoriy nisbatlari ham o'zgarib ($\text{o't kislotalari} < 14,5$ yoki $\text{xolesterin} > 1$) sistemada MKK holati qaror topadi. Oqibatda o'n ikki barmoqli ichakda koagullanish

jarayoni sodir bo'lishi hisobiga tarkibida ~95 % gacha xolesterin saqlagan toshlar paydo bo'ladi.

Yuqorida ko'rsatib o'tilgandek, mitsella hosil bo'lish jarayoni qaytar tabiatga ega bo'lganligi sababli, xolesterinli toshlarni SFM ta'sirida eritish (chin eritma holatiga o'tkazish) mumkin. Bunday maqsad uchun tibbiyotda tarkibida xenodezoksixolat kislotasi saqlagan moddalardan foydalaniladi.



Har qanday to'qimalarning barqarorligini ularning tarkibidagi hujayralarning o'zaro yopishgan holda bo'lishligi ta'minlaydi va u hujayralar adgeziyasi deb ataladi.

Hujayralarning adgeziyalanishi hujayra membranalarining tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan quyidagi jarayonlar orqali ta'minlanadi.

1) Membrana sathlarining ma'lum qismlari bo'rtib chiqqan yoki chuqurcha ko'rinishiga ega bo'ladi. Membranalarning bunday qismlari hujayralarni o'zaro mexanik tutashuvini ta'minlab beradi (mexanik adgeziya).

2) Ikki hujayra o'zaro kimyoviy tabiatga ega bo'lgan adgeziya orqali ham bog'lanishi mumkin. Bunda hujayralar (membranalarda bo'lgan organik modda qoldiqlari funksional guruhlari tabiatiga qarab) o'zaro vodorod, S-S turidagi yoki peptid bog'lari hisobiga birikadi. Peptid bog'larining hujayralar adgeziyasini ta'minlovchi vosita ekanligini isboti sifatida to'qimalarga peptid bog'larini uzuvchi (gidrolizlovchi) vositalar ta'sirini keltirish mumkin. Jumladan, to'qimalarga tripsin ta'sir ettirilganda, peptid bog'larining uzilishi hisobiga ular alohida hujayralarga ajralib ketadi.

3) To'qimalar tarkibidagi Ca^{2+} ionlari membrana oqsillarining karboksil guruhlari, fosfolipidlarning fosfat guruhlari bilan bog'lanib hujayralar adgeziyasini ta'minlab beradi. Adgeziyaning bunday tabiatining isboti sifatida odam organizmidagi Ca^{2+} ionlarining kamayishi

bilan bog'liq bo'lgan hujayralarning o'zaro yopishish qiymatlarining kuchsizlanishini keltirish mumkin.

4) To'qimalar barqarorligi ζ -potensial qiymatiga bog'liq. Hujayra yuzasidagi manfiy zaryad qiymati hisobiga shakllanadigan elekt-rokinetik potensial adgeziya jarayoniga teskari yo'nalgan bo'ladi. Shu sababli to'qima barqaror bo'lishi uchun hujayralararo elektrstatik itarilish kuchlari ularning o'zaro yopishish kuchlaridan ustun bo'lmasligi kerak.

Turli to'qima hujayralari adgeziya va ζ -potensial qiymati bilan bir-biridan farq qiladi. Masalan, saraton to'qima hujayralari normal to'qima hujayralaridan farqli ravishda kam adgeziyalanish tabiatiga va katta elektrokinetik potensial qiymatiga ega bo'ladi. Bunday nomutanosibliklar oqibatida saraton hujayralari o'z to'qimalari tarkibidan oson ajralib chiqadi va biosuyuqlik oqimi bilan boshqa a'zolar to'qimalariga kelib, u yerda metostazlar (yangi saraton to'qimalarini paydo bo'lishi) hosil qiladi.

Membranalarning ζ -potensial qiymatiga bog'liq bo'lgan hujayralararo yopishish jarayoni to'qimalardan tashqari qondagi shaklli elementlar (eritrotsit, trombositlar) orasida ham sodir bo'ladi. Qon sistemasi turli fiziologik qiymatlarining o'zgarishi shaklli elementlar, membranalarning ζ -potensial qiymati kamayishi natijasida, ularning o'zaro yopishib cho'kishiga sabab bo'ladi. Bu jarayon agglutinatsiya deb ataladi. Masalan, eritrotsit hujayralari membranalarning sirtqi yuzalari, u yerdagi modda funksional guruhlarining tabiati bilan belgilanadigan manfiy zaryad qiymatiga ega bo'ladi. Buning natijasida hujayra membrana yaqinida turgan plazma hajmida musbat zaryadlangan ionlardan iborat diffuziya qavati paydo bo'ladi. Shu sababli qon tarkibidagi katta zaryad qiymatiga ega bo'lgan kationlar (aluminiy, toriy, lantan va h. k.) miqdorining ortishi Shulze – Gardi qoidasiga ko'ra diffuziya qavatining siqilishi va ζ -potensial qiymatining kamayishiga olib keladi. Oqibatda ular tezroq agglutinatsiyalashadi. Bundan tashqari membrana tarkibidagi moddalar ionlashish xususiyatiga ega bo'lganligi sababli, ζ -potensial qiymati muhit pH iga ham bog'liq bo'ladi.

Qon shaklli elementlarning ζ -potensial qiymati ularning o'zaro itarilishi tabiatini belgilaydi. Shu bilan bir qatorda bu sistemada shaklli elementlarning o'zaro yopishishini ta'minlaydigan kuchlar bo'lib, ular **kogeziya** kuchlari deb ataladi. Shu sababli shaklli elementlarning o'zaro itarilish kuchlari **kogeziya** kuchlaridan ustun bo'lgan qon sistemalarigina barqaror bo'ladi.

Odam organizmida ishlab chiqariladigan immun xususiyatli agglutininlarning ta'sir mexanizmi tanlangan adsorbsiyalanish natijasida kuzatiladigan ζ -potensial qiymatining o'zgarishiga bog'liq. Jumladan, qon tarkibida agglutininlar ma'lum tur bakteriya membranalariga adsorbsiyalanib kogeziya kuchlarining ortishi, ζ -potensialini esa kritik qiymatdan ham kamayib ketishiga sabab bo'ladi. Natijada bakteriya hujayralari orasida itarilish kuchlari zaiflashib, yopishish kuchlari ortadi va ular cho'kmaga tushadi. Agglutinlashgan bakteriyalar esa patogen ta'sirga ega bo'lmaydi.

Agglutinatsiya holati bemorga qon guruhleri mos bo'lmagan donor qoni yoki zardob quyish hollarida ham hosil bo'ladi. Masalan, guruhi mos kelmagan zardobdan foydalanish eritrotsitlarning ζ -potensial qiymatining $\sim 25 - 26$ mV dan to $12 - 18$ mV gacha kamayishiga va agglutinatsiyasiga olib keladi. Tabiati jihatidan bunga yaqin bo'lgan holatlar qator kasalliklarda ham kuzatiladi. Jumladan, yuqumli kasalliklarda qon plazmasi tarkibidagi oqsil moddalarning (asosan *u*- globulinlarning) miqdori ortadi. Bunda oqsil tabiatli moddalar eritrotsitlarni tashqi membrana yuzasiga adsorbsiyalanib, u yerdagi elektrolit ionlarini siqib chiqaradi. Ammo ularning umum zaryad qiymatlari almashilgan elektrolitlar zaryad qiymatlaridan kichik bo'ladi va eritrotsitlarning ζ -potensial qiymati kamayishiga olib keladi. Oqibatda sistemadagi kogeziya kuchlari ortib, eritrotsitlarning cho'kishi tezlashadi. Tibbiyotda bu ECHT (eritrotsitlarning cho'kish tezligi) deb ataladi. Bu qiymatdan diagnostikada foydalaniladi.

9.12. Kolloid eritmalarining tibbiyotdagi ahamiyati

Kolloid sistemalar va kolloidlar faqat fandagina emas, balki xalq xo'jaligida ham katta ahamiyatga ega. Kolloid eritmalar biologiya va tibbiyotda ham katta qiziqish uyg'otadi, chunki ular qatorida hujayra olloidlari, qon zardobi, sut, qon limfasi va shu kabi biologik suyuqliklar mavjud. Masalan, qon tarkiban zol zarrachalari, emulsiya tomchilari, molekularlar va oddiy molekularlarning suvli muhitda taqsimlangan nurakkab dispers sistemasidir. Tirik organizm va o'simlik to'qimalari o'z tarkibida eritmaları kolloid eritmalarining ko'p xossasiga ega yuqori molekular birikmalar (oqsillar, glikogen, kraxmal, selluloza) ni tutadi. Hayvonlar va o'simliklar taraqqiyoti ham kolloid-kimyoviy jarayon-

larga asoslangan. Shulardan kolloid kimyoning umuman biologiyada va ayniqsa, biokimyo va tibbiyotdagi ahamiyati kelib chiqadi.

Dorishunoslik va attorlik sanoatida ko'p dori-darmonlar va xo'jalikka ishlatiluvchi kimyoviy dorilar kolloid holatda ishlab chiqariladi. Masalan, burunga tomiziladigan tomchi dorilar (kollargol, protargol) kolloid holatdagi kumushning zolidir. Insonning yashashi uchun zarur bo'lgan oziq-ovqatlar ham ko'proq kolloid holatida bo'ladi. Bularga go'sht va go'sht mahsulotlari, suzma, pishloq, non va boshqalar kiradi. Hatto souslar, krem va mayonezlar ham kolloid sistemalarga misol bo'ladi. Koagullanish, peptizatsiyalanish jarayonlari odam organizmida katta ahamiyatga ega, chunki hujayra kolloidlari va biologik suyuqliklar doimo elektrolitlar ta'siri ostida bo'lganligi uchun ularning koagullanish ehtimol juda katta. Shulsegardi qoidasiga muvofiq organizmdagi fizikaviy va kimyoviy sharoitlarni doimiy tutish uchun elektrolitlarning konsentratsiyasigina emas, balki sifat jihatidan tarkibini ham maromida tutish zarur. Haqiqatan ham, izotonik eritma NaCl dan emas, balki shu konsentratsiyadagi ko'p zaryadli ionlardan (masalan, $MnSO_4$) tayyorlansa, ikki zaryadli ionlarning koagullash ta'siri NaCl ga qaraganda kuchliroq bo'lgan sababli, qon koagullanib, hayot to'xtagan bo'lar edi. Koagullashga yana bir misol sifatida iste'mol uchun ishlatiladigan suvni tozalash jarayonini keltirish mumkin. Tabiiy suvlar o'z tarkibida qum filtrlardan o'tib ketadigan, yuqori disperslangan va kolloid holatdagi mineral va organik moddalarni tutadi. Barcha tabiiy kolloidlar (gidrozollar) manfiy zaryadga ega. Ular aluminiy va temirning tuzlari bilan tozalanadi. Shu tuzlar suvda gidrolizlanib, musbat zaryadlangan gidroksid zollarini hosil qiladi. O'z navbatida bu zollar suvning kolloidlari bilan o'zaro koagullanib, yaxshi filtrlanadigan cho'kma hosil qiladi. Daryo va dengiz suvlarini ifloslanishdan saqlash uchun sanoat chiqindi suvlarini koagullash yo'li bilan tozalash juda muhim ahamiyatga ega.

Uzoq muddat saqlash kerak bo'lgan zollarni olishda kolloid himoya keng qo'llaniladi. Ko'p dori-darmonlar shunday zollar qatoriga kiradi. Burunga tomiziladigan kollargol va protargollarni tayyorlashda jelatinadan himoyalovchi modda sifatida foydalaniladi. Kolloid himoya hodisasi juda katta fiziologik ahamiyatga ega. Ko'p gidrofob kolloidlar va qon zarrachalari biologik suyuqliklarda koagullanishdan oqsillar bilan himoyalangan.

O'quv nashri

**SOBIR MASHARIPOVICH MASHARIPOV,
XOSIYAT SULTONOVNA TADJIYEVA,
SHOHISTA SOBIROVNA MASHARIPOVA**

TIBBIY KIMYO

(I qism)

Tibbiyot institutlari talabalari uchun o'quv qo'llanma

Muharrir A. Fayzullayev

Rassom-dizayner Sh. Qurbonov, R. Malikov

Texnik muharrir L. Xijova

Kichik muharrirlar: G. Yeraliyeva

Musahhihlar: G. Aripova, D. Xusanova

Kompyuterda tayyorlovchi B. Dushanova

Nashriyot litsenziyasi A1 № 158. 14.08.2009

Bosishga 2018-yil 6-sentabrda ruxsat etildi.

**Bichimi 60×90¹/₁₆. Ofset qog'oz. «Times New Roman» garniturasida
ofset usulida bosildi. Shartli bosma tabog'i 18,5. Nashr tabog'i 18,67.**

Adadi 3000 nusxa. Buyurtma № 16-844.

**O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining «O'zbekiston»
nashriyot-matbaa ijodiy uyi. 100011, Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30.**

Telefon: (371) 244-87-55, 244-87-20

Faks: (371) 244-37-81, 244-38-10.

e-mail: uzbekistan@iptd-uzbekistan.uz

www.iptd-uzbekistan.uz