

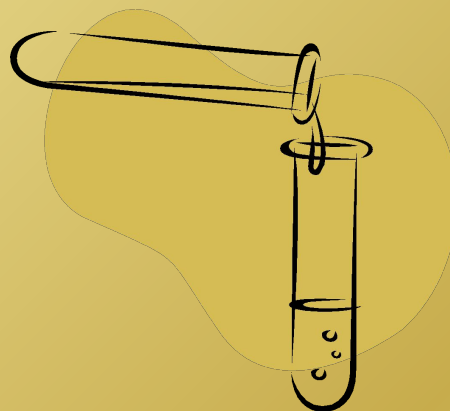
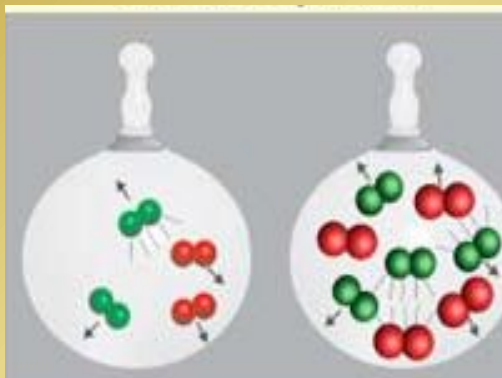
Кафедра фундаментальной и клинической биохимии

Курс химии

Литвинова Татьяна Николаевна

Кандидат мед. наук

Доктор пед. наук, профессор



- **Химия – фундаментальная наука и необходимый инструмент исследования и познания процессов в различных системах, в том числе в живых организмах.**
- *«...химия решает за нас секреты терапии, физиологии и патологии; без химии мы бы с трудом брели в потьмах»*

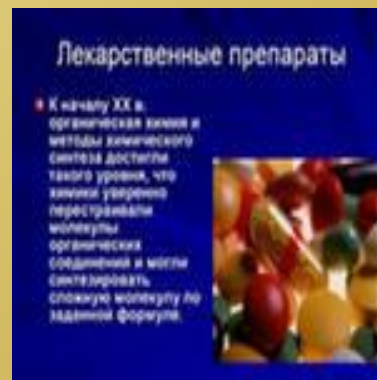
(Парацельс)

Роль химической подготовки в системе подготовки врача

Современная химия – фундаментальная наука об окружающем мире, научная составляющая которой базируется на основных понятиях «вещество» и «реакция».

Человек представляет собой сложную химическую лабораторию, в которой протекают реакции кислотно-основные, окислительно-восстановительные, гетерогенные, комплексообразования.

Такие медицинские проблемы как влияние загрязнений окружающей среды, техногенных катастроф, производства удобрений, пестицидов, отравляющих веществ, наркотиков, алкоголя на здоровье человека в своей основе имеют химическую природу.



Изучение химии включает постоянное установление причинно-следственных связей, что увеличивает развивающий потенциал этой дисциплины; решение химических задач с медико-биологической направленностью, изучение сущности химических процессов, протекающих в биосистемах, позволяет развивать логическое мышление как основу клинического.



МОДУЛИ КУРСА ХИМИИ

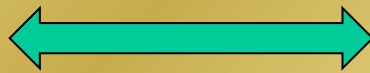
1. Введение. Энергетическая и кинетическая характеристика вещества и хим. реакций.
2. Учение о растворах. Реакции, протекающие в растворах.
3. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления. Дисперсные системы. Растворы ВМС.
4. Основы БОХ



Основные понятия химии



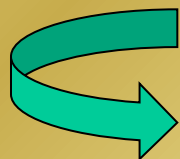
ВЕЩЕСТВО:



ПРОЦЕСС:

Состав, структура,
термодинамическая
характеристика,
свойства,
биологическая роль

Термодинамическая
характеристика,
кинетическая
характеристика,
химическое равновесие



РАСТВОРЫ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ



Кислотно-основные (протолитические)
ОВР (редокс-процессы)
Гетерогенные
Лигандообменные

Энергетическая характеристика вещества и химических процессов

Термодинамика – наука об энергетике процессов.

Термодинамической системой называется любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа молекул (структурных единиц) и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.

Системы: **гомогенные** (воздух) и **гетерогенные** (кровь)

Если система обменивается с окружающей средой массой и теплом, она называется **открытой (человек)**.

Если система обменивается с окружающей средой энергией (но не массой!), она называется **закрытой**.

При отсутствии массо- и теплообмена с внешней средой говорят об **изолированной системе** ($\Delta m = 0$, $\Delta U = 0$).

Состояние системы определяется совокупностью ее свойств и характеризуется ***термодинамическими параметрами***:

**Экстенсивные
параметры**

- Масса
- Объем
- Количество вещества

**Интенсивные
параметры**

- Температура
- Давление
- Концентрация вещества

Для характеристики **состояния системы** используют кроме **термодинамических параметров**, также **функции состояния**.

Функции состояния системы – всегда экстенсивные величины.

Функции состояния зависят от термодинамических параметров, характеризующих состояние системы, но **не зависят** от пути достижения данного состояния.

U, H, S, G

Внутренняя энергия системы U равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы $U = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}$ (кДж/моль)

$U + pV = H$ – энтальпия

Энтальпия эквивалентна внутренней энергии системы при постоянном давлении (кДж/моль)

Энтропия – функция состояния, характеризующая меру неупорядоченности системы (вещества), неоднородности расположения и движения частиц

$\Delta S = Q/T$ Дж/моль·К

Энергия Гиббса $G = H - TS$

Энергетическая характеристика вещества

Стандартные условия:

Количество вещества – 1 моль

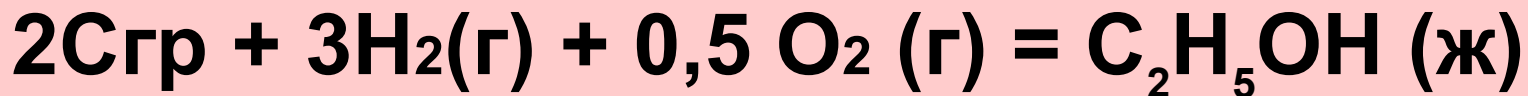
Давление – 101325 Па

Температура – 298К (25°C)

Энтальпия образования простого вещества –

$$\Delta H^{\circ}(\text{O}_2)_{\text{г}} = 0$$

Энтальпия образования сложного
вещества:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) (\text{ж}) = - 277 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпия сгорания ($\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}$) –
тепловой эффект реакции окисления
кислородом 1 моль вещества до
образования высших оксидов
 $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г}) + 2,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$
 $\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = - 1256 \text{ кДж/моль}$



Калорийность пицци

1 кал = 4,18 Дж

Жиры 37,7-39,8 кДж/г

Углеводы 16,5 – 17,2 кДж/г

Белки 16,5 – 17,2 кДж/г

Процесс – переход системы из одного состояния в другое

Δ = конечное значение (параметра, функции) — начальное значение (параметра, функции)

Классификация процессов:

Изотермический ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$)

Изобарический ($p = \text{const}$, $\Delta p = 0$)

Изохорический ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$)

Биохимические реакции

$p, T = \text{const}$

Изобарно-изотермические процессы

Работа и теплота характеризуют **процесс** обмена энергией между системой и окружающей средой. Работа и теплота **зависят от пути** процесса, поэтому **не являются свойствами системы**.

Работа (A) - это энергетическая мера **направленных** форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. $A + \rightarrow U \downarrow$.

Теплота (Q) - это энергетическая мера **хаотических** форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. $Q + \rightarrow U \uparrow$

Первый закон термодинамики

Ю.Мейер, 1842 , физик-врач !



Если отсутствует теплообмен системы с внешней средой, запас ее внутренней энергии остается постоянным $\Delta U = 0$

Сообщенная системе теплота Q расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и на совершение работы против внешних сил A

$$Q = \Delta U + A$$

При $p, T = \text{const}$

$$A = p \cdot \Delta V$$



$$\Delta Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$U + pV = H$ – энтальпия

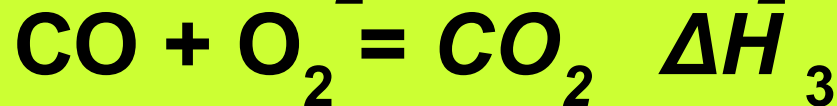
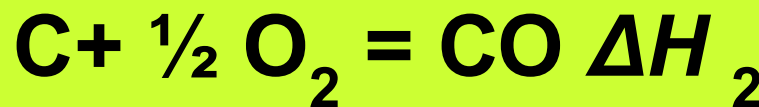
$$\underline{Q = \Delta H}$$

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), реакция называется **экзотермической**.
Если повышается ($\Delta H > 0$) – **эндотермической**.

Закон Г.И. Гесса (1840)



Энтальпия реакции, т.е. тепловой эффект реакции при $p, T = \text{const}$, зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути протекания реакции



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Следствия из закона Гесса



$$\Delta H^{\circ} p\text{-ции} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр}} (\text{кон. прод}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр}} (\text{исх. в-в})$$

$$\Delta H^{\circ} p\text{-ции} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} (\text{исх. в-в}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} (\text{кон. прод})$$

$$\Delta S^{\circ} p\text{-ции} = \sum n_i S^{\circ} \text{кон. прод} - \sum n_i S^{\circ} \text{исх. в-в}$$

$$\Delta G^{\circ} p\text{-ции} = \sum n_i G^{\circ} \text{кон. прод} - \sum n_i G^{\circ} \text{исх. в-в}$$

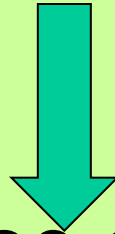
В каком направлении должна самопроизвольно протекать химическая реакция?



Самопроизвольный процесс совершается в системе без затраты энергии извне, при этом происходит уменьшение работоспособности системы

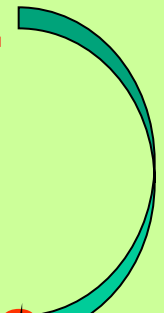
Менее устойчивое состояние

Е



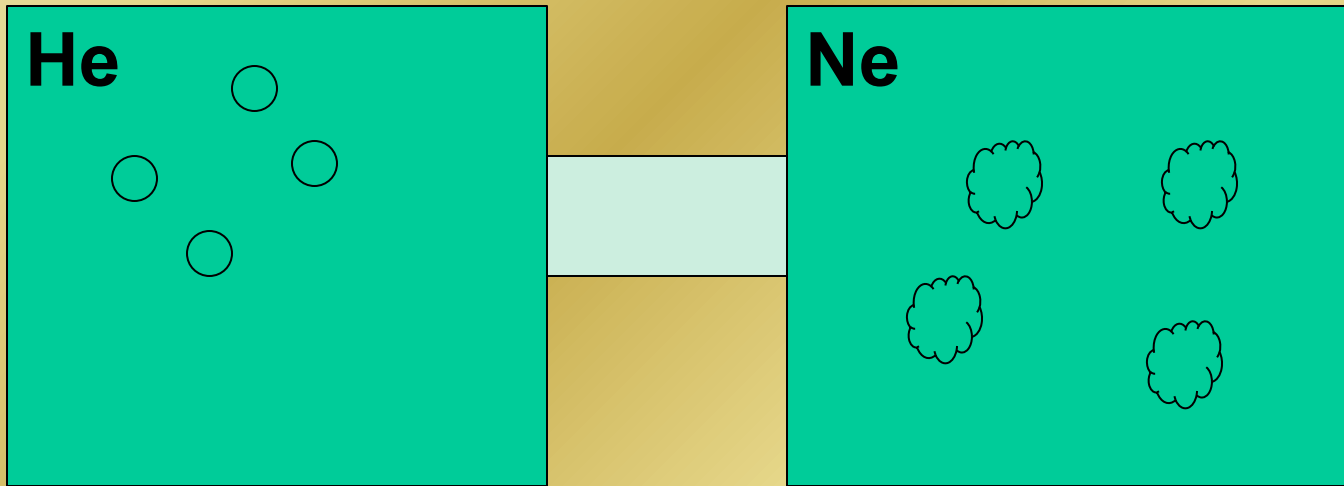
Более устойчивое состояние

ум-ся

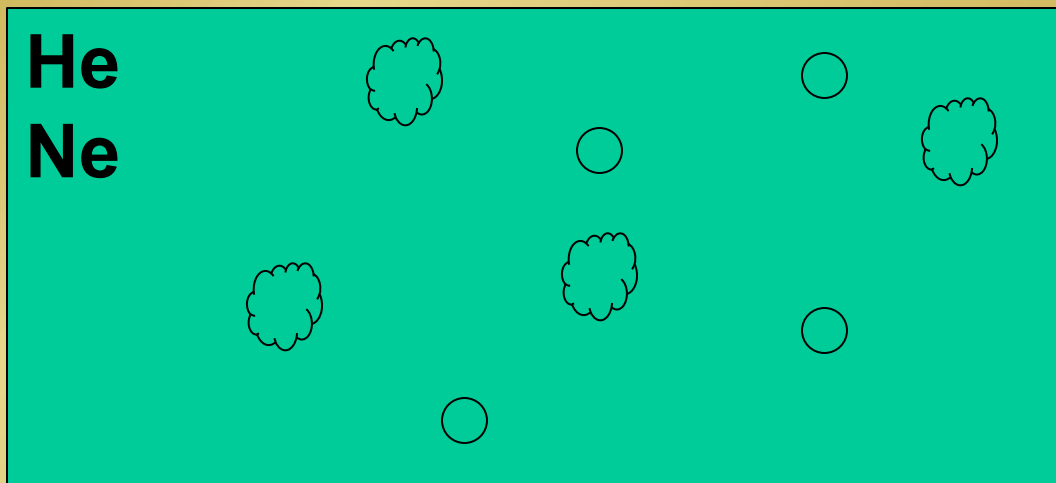


Капля воды (система) состоит из большого количества молекул

Испарение – процесс эндотермический, но самопроизвольный (Ж \longrightarrow Г, беспорядок \uparrow)



$$V_1 = V_2 \quad p_1 = p_2 \quad T_1 = T_2$$



Увеличился
беспорядок

Второй закон термодинамики



Любая система, предоставленная сама себе, в среднем будет изменяться в направлении состояния, отвечающего максимальной вероятности

В любом необратимом процессе полная энтропия всех рассматриваемых тел возрастает

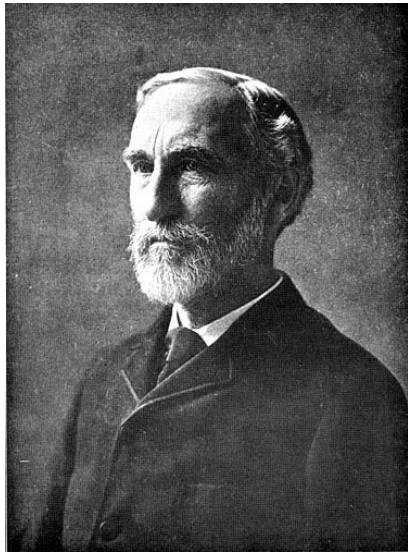
$$\Delta S > 0$$

Состояние с максимальной энтропией – наиболее устойчивое состояние для изолированной системы

Если в процессе степень беспорядка не изменяется ($\Delta S = 0$), то направление процесса определяется изменением энтальпии, и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии.

Если в процессе не происходит энергетических изменений ($\Delta H = 0$), фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в направлении, при котором степень беспорядка возрастает, т.е. в сторону увеличения энтропии.

- 1) Стремление системы к минимуму энергии
- 2) Стремление системы к максимуму энтропии



Дж. Гиббс
(1839-1903)

Свободная энергия Гиббса



В качестве критерия самопроизвольности процессов целесообразно ввести новую функцию состояния, которая учитывает влияние **обоих факторов**.

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

Свободная энергия Гиббса (G)

ВАЖНО!

Как и для других функций состояния, для свободной энергии важно не абсолютное значение функции, а ее изменение в ходе процесса.

Второе начало термодинамики (определение Гиббса)



В изотермических условиях в системе самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых свободная энергия системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

В состоянии равновесия свободная энергия системы не меняется ($G = \text{const}, \Delta G = 0$).

Биохимические процессы

Экзэргонические $\Delta G < 0$

Эндэргонические $\Delta G > 0$

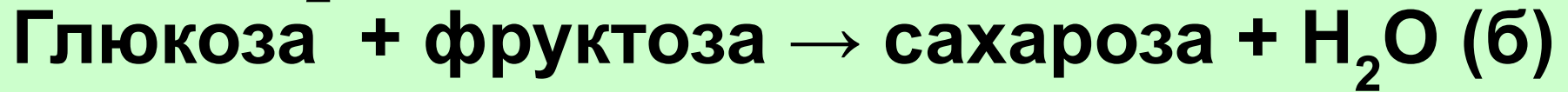
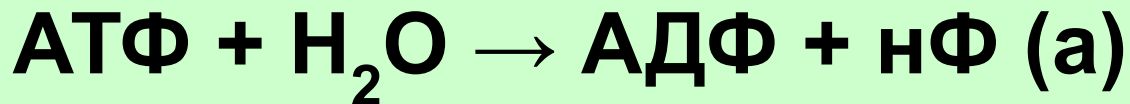
Факторы, определяющие ход процесса

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

ΔH	ΔS	Возможность самопроизвольного процесса
-	+	Возможен при любой температуре
-	-	Возможен при низких температурах
+	+	Возможен при высоких температурах
+	-	Процесс невозможен

Особенности биохимических процессов:

1. Принцип энергетического сопряжения:



$$\Delta G^\circ \text{р-ции (а)} = -30,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ \text{р-ции (б)} = +20,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Sigma \Delta G \text{ сопряж.реакций} < 0$$

Необходимое условие:

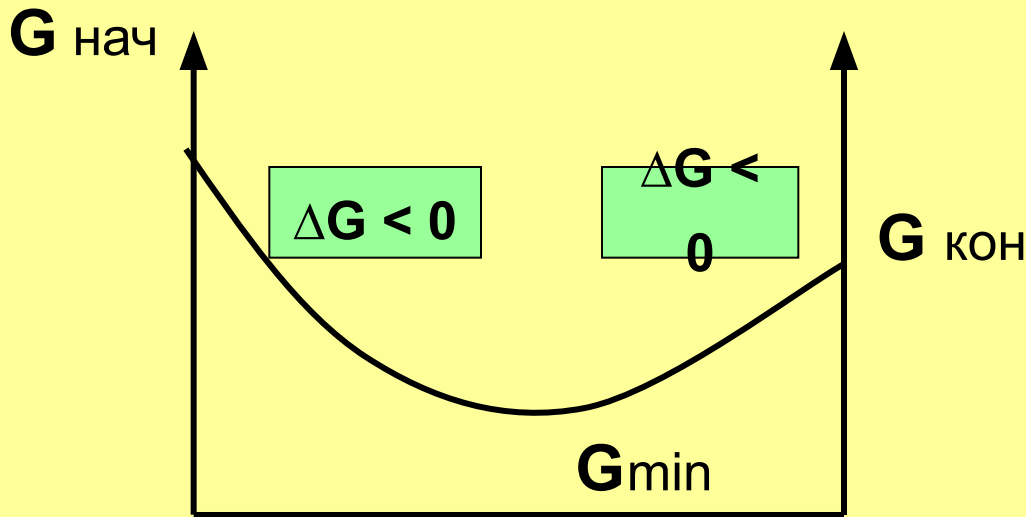
наличие общего промежуточного соединения

Глюкозо-1-фосфат

Особенности биохимических процессов:

2. Обратимость биохимических

процессов, стремление к равновесию
($G \Rightarrow \min$, энергетическая выгодность)

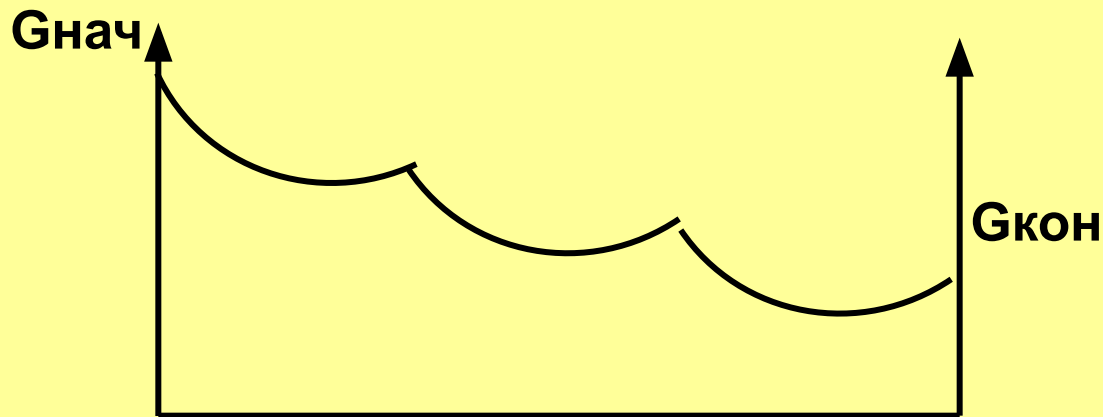


В случае !
протекания
обратимых реакций
система
самопроизвольно
приходит к
состоянию
химического
равновесия .

Особенности биохимических процессов:



3. Многостадийность (саморегуляция)



$$\Delta G < 0$$

Для каждой стадии
 $\Delta G <$
 $(=) 10 \text{ кДж/моль}$

Особенности биохимических процессов:



4. **Принцип И. Пригожина:** в открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени $\Delta S/\Delta t$ принимает минимальное положительное значение для данных условий

Энтропия – мера рассеяния энергии
При стационарном состоянии рассеяние энергии Гиббса – **минимально !**

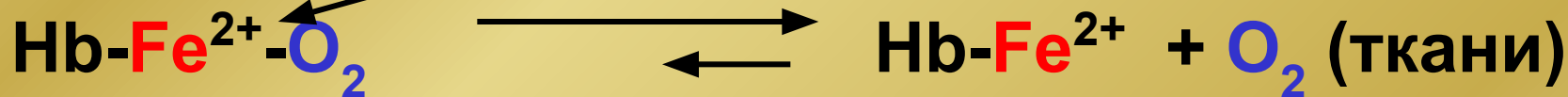
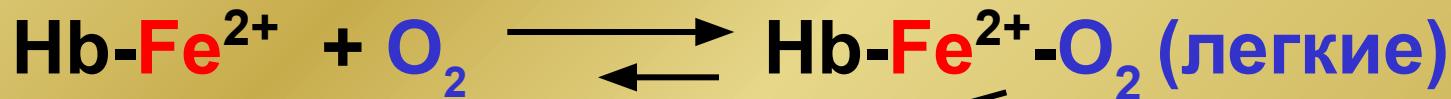
Особенности биохимических процессов



Устойчивость живых организмов
Длительная работоспособность



Гомеостаз



Остеобласты
(образование)



Остеокласты
(растворение)



Химическая кинетика

Кинетика – наука о механизмах, скоростях химических реакций и факторах, влияющих на скорость реакций

Исходные вещества



Переходное состояние



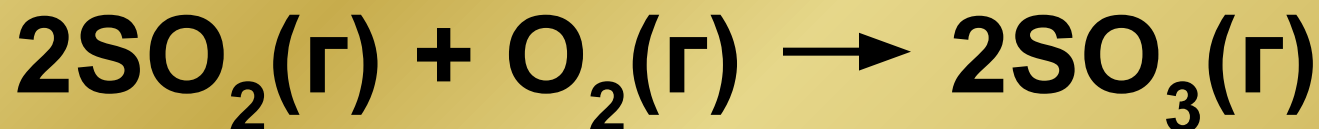
Продукты реакции

Гомогенные реакции

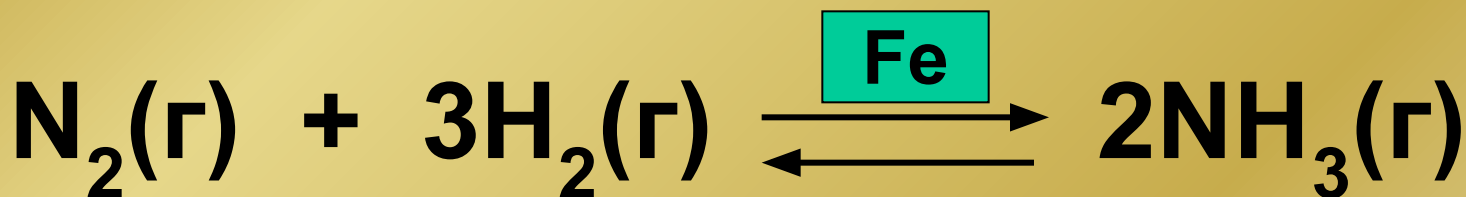
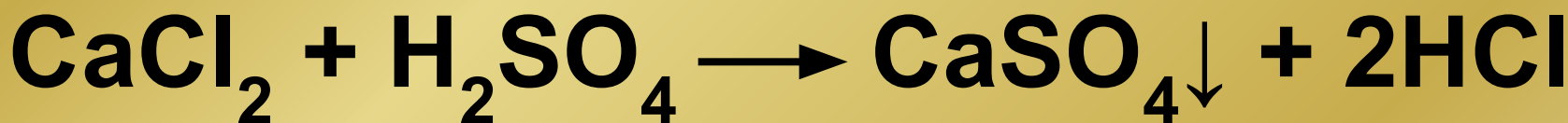
а) в растворе



б) в газовой фазе

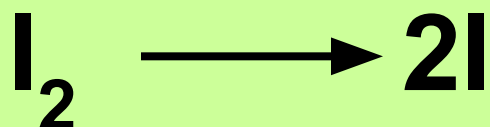


Гетерогенные реакции

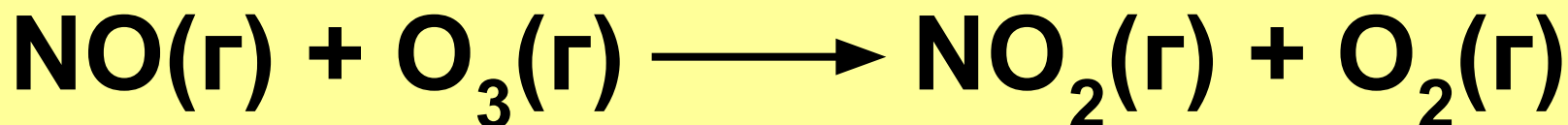
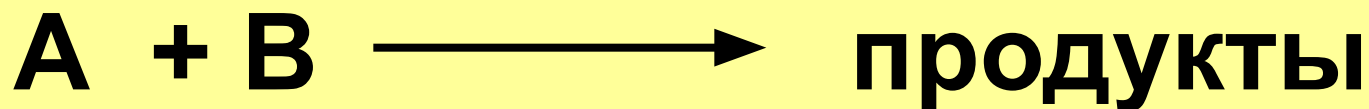


Простые(одностадийные) реакции

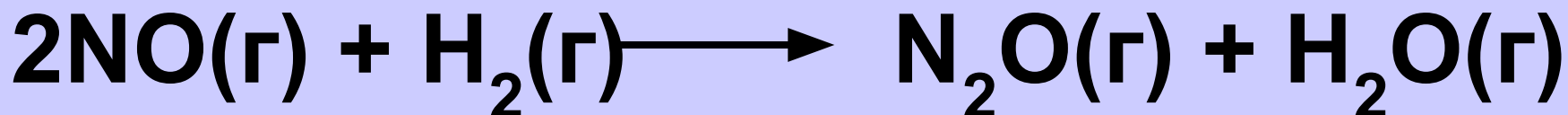
Мономолекулярные



Бимолекулярные



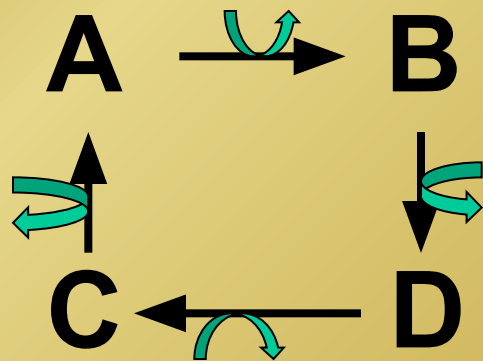
Тримолекулярные



**Сложные реакции – протекают
в несколько стадий, каждая из
которых является простой реакцией**

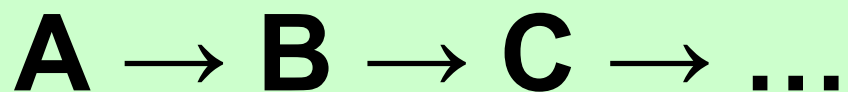
**Скорость сложных реакций определяется
самой медленной(лимитирующей) стадией**

Циклические



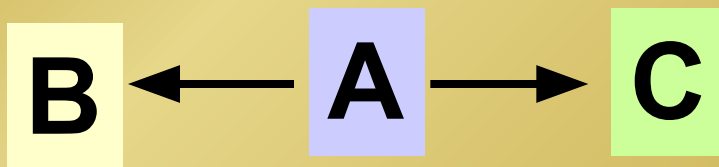
Цикл Кребса

Последовательные реакции

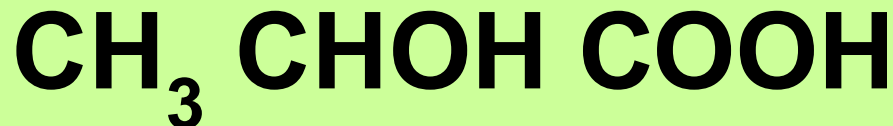
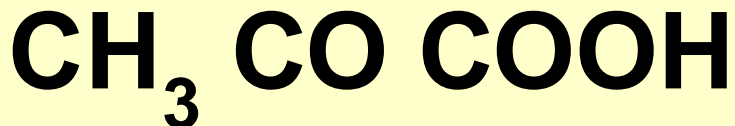


Белки \rightarrow полипептиды \rightarrow пептиды \rightarrow
аминокислоты

Параллельные реакции



Глюкоза



Сопряженные реакции



Цепные реакции (патология)

Скорость химической реакции

$$v_{\text{гомог}} = \pm \frac{n(X)}{\Delta V \Delta t}$$

$$v_{\text{гетер}} = \pm \frac{n(X)}{\Delta S \Delta t}$$

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$v_{\text{истин}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

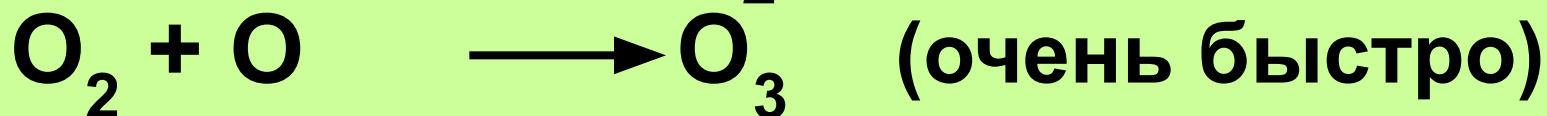
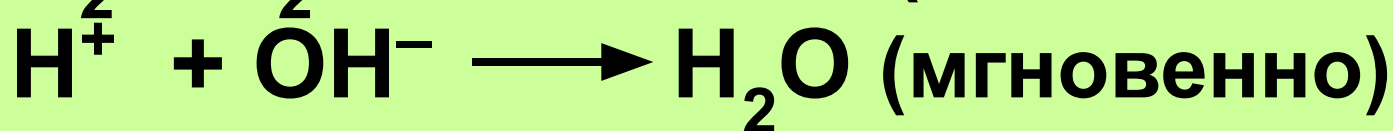
Моль/м³ · сек

Моль/м² · сек

Моль/л · сек

**Факторы,
влияющие на скорость реакции**

***Природа реагирующих
веществ
(молекулы, ионы, атомы,
радикалы)***



Закон действующих масс



$$v = k \cdot c(A)^a \cdot c(B)^b$$

Простые реакции



$$v = k \cdot c(SO_2)^2 \cdot c(O_2)$$

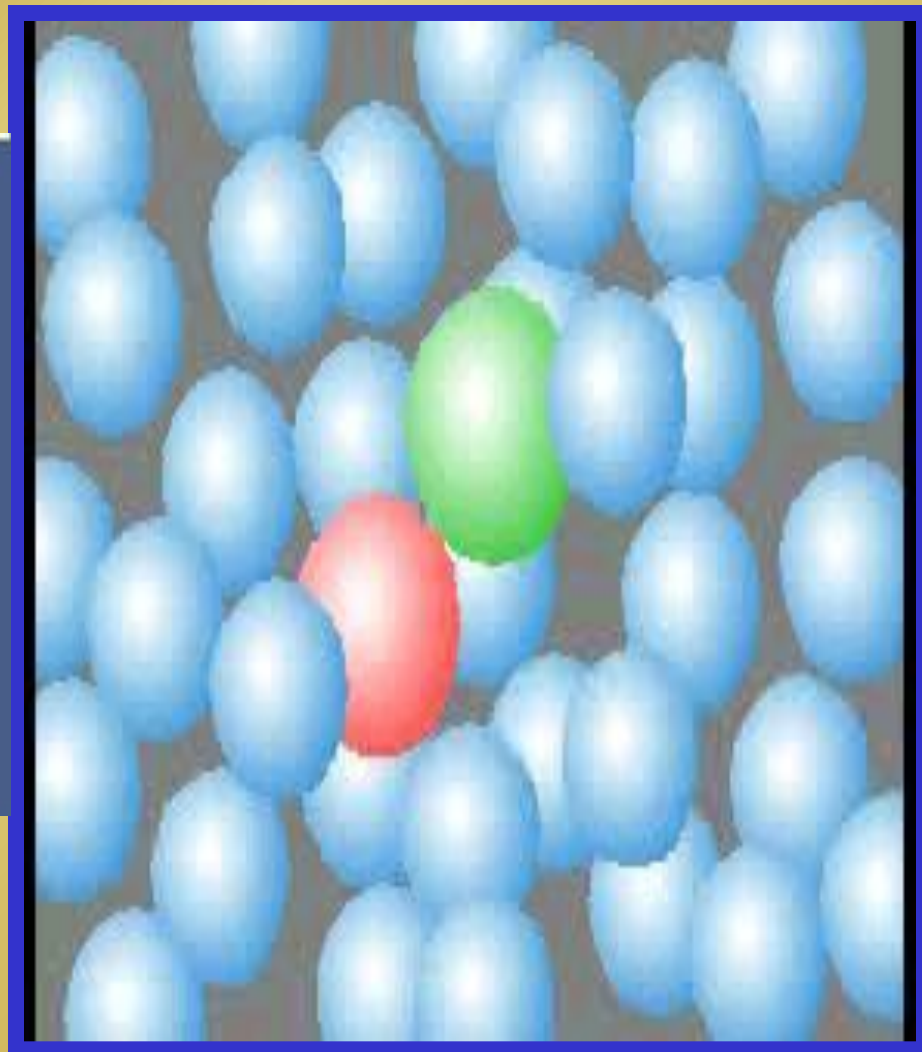
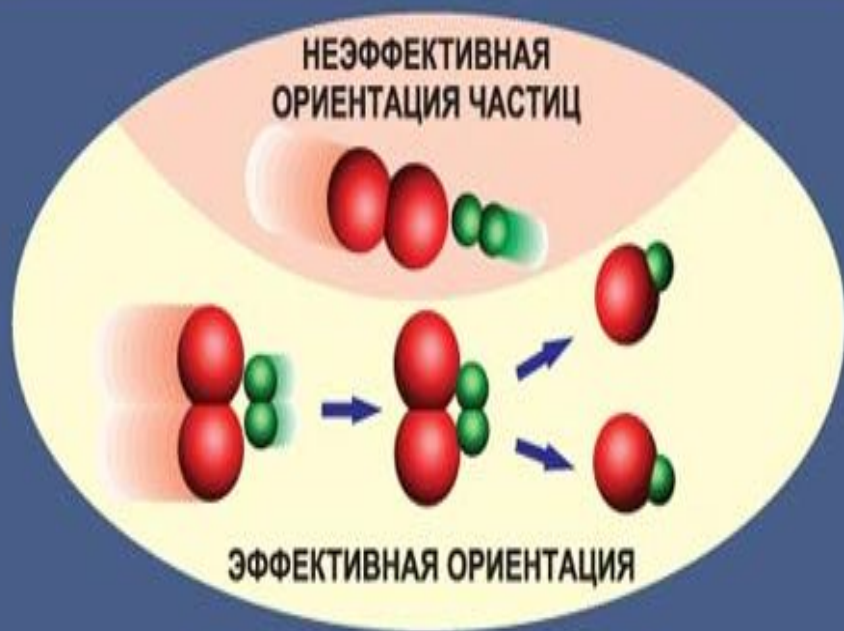
Кинетическое уравнение реакции



Константа скорости реакции (индивидуальная характеристика реакции) равна скорости реакции при концентрациях веществ, равных 1 моль/л.

K зависит от природы реагентов, температуры и наличия катализатора

Эффективные соударения



Влияние температуры

Уравнение Вант-Гоффа

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \gamma = 2 \text{ при } \Delta T = 10 \quad \rightarrow$$
$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot 2$$

γ – температурный коэффициент (2 - 4)

При увеличении температуры на 10^0 скорость реакции возрастает в 2-4 раза

!

Для биореакций

$$\gamma = 7 - 9$$

Уравнение Аррениуса

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

A – предэкспоненциальный множитель, который отражает долю эффективных соударений в их общем числе ($0 < A < 1$)

$E_a < 50$ кДж/моль $\Rightarrow v \uparrow$



$E_a > 100$ кДж/моль $\Rightarrow v \downarrow$

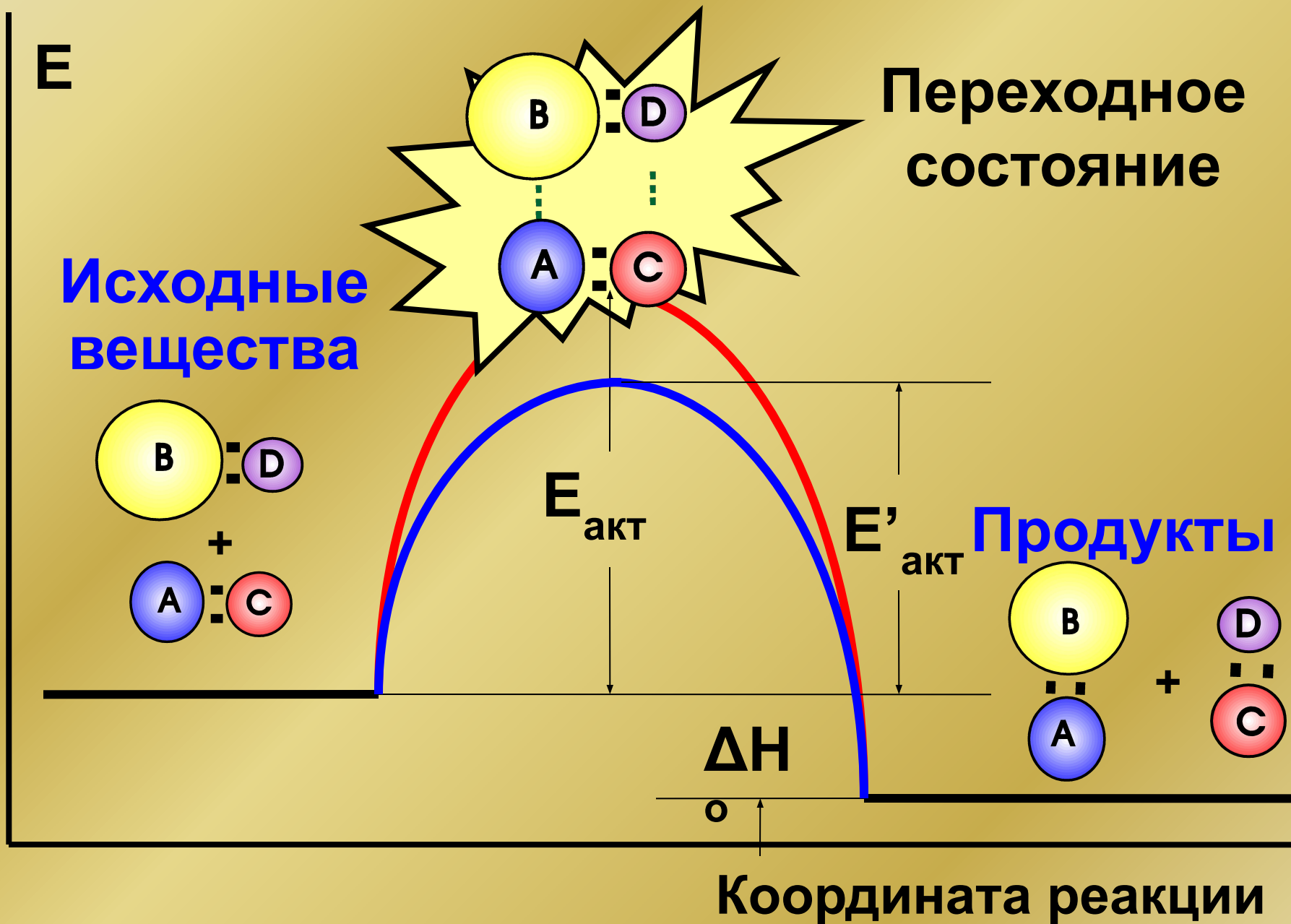
$$\lg K = \lg A - E_a/2,3RT$$

КАТАЛИЗ

Положительный Отрицательный

Основные принципы катализа

1. **Kat** ускоряет только ТД возможные реакции
2. Снижение E_a  U 
3. **Kat**, как правило, значительно меньше, чем реагентов
4. Действие **Kat** можно усилить (промоторы) или ослабить (каталитич. яды)



Катализ

Гомогенный **Гетерогенный**



Кислотно-основный катализ



Ферментативный катализ

1. Белковая природа
2. Размер 10^{-5} - 10^{-7} м
3. Высокая активность

Условия: pH, температурный оптимум



E

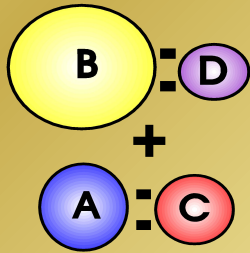


ES-комплекс

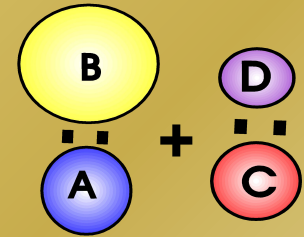


фермент

**Фермент
Энзим (E)**

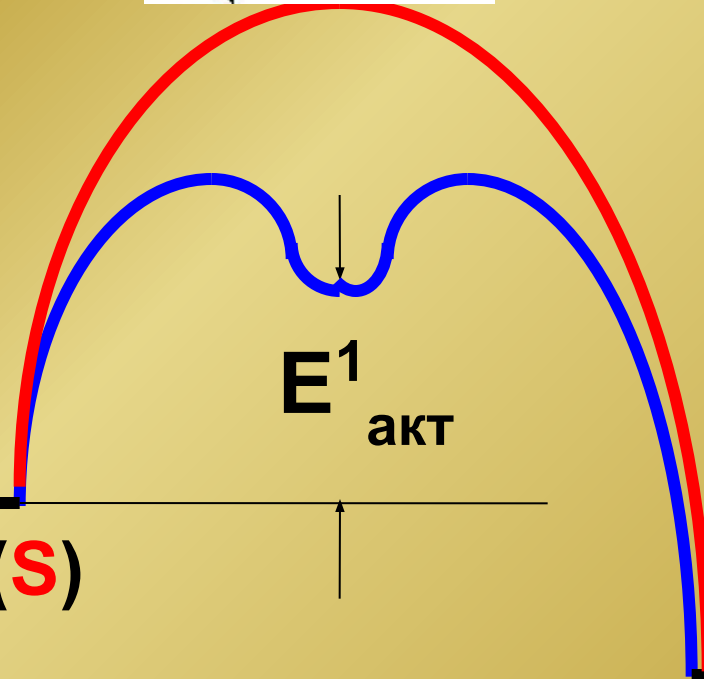


Субстрат (S)



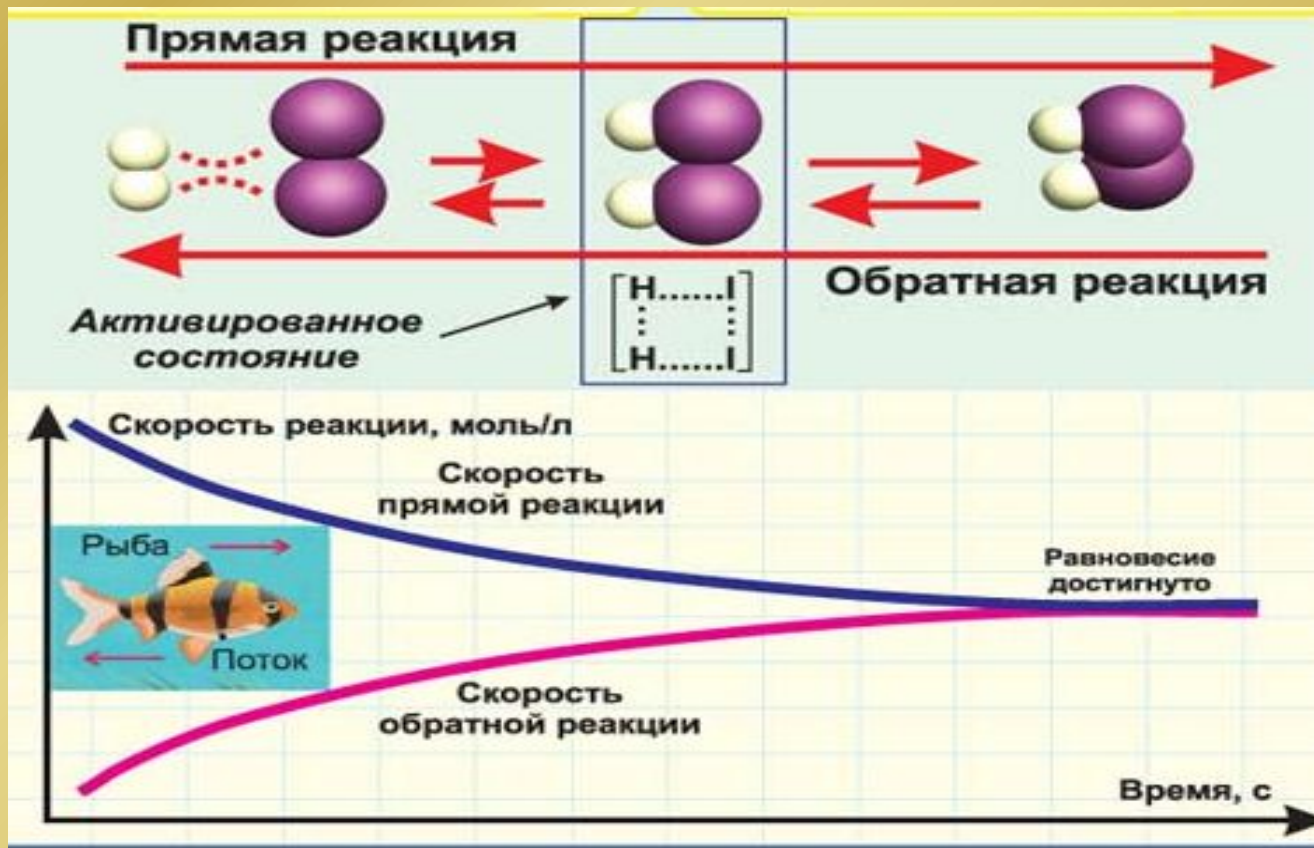
Координата реакции

**E¹
акт**



Химическое равновесие

Обратимость – способность реакции протекать в двух направлениях



Химическое равновесие

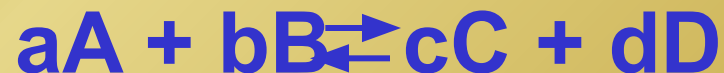
Условия химического равновесия:

$$v_{\rightarrow} =$$

$$v_{\leftarrow}$$

$$G \text{ min} \quad \Delta G = 0$$

Концентрации веществ в момент достижения равновесия называются **равновесными** [].



$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b$$

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d$$

Химическое равновесие

Так как

$$U_{\rightarrow} = U_{\leftarrow}$$

Ю

$$k_{\rightarrow} \frac{[A]^a [B]^b}{[D]^d} = k_{\leftarrow} [C]^c$$

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p$$

[A], [B]... - равновесные концентрации компонентов (моль/л)

константа химического равновесия

0 **неидущие** реакции 10^{-6} **обратимые** реакции 10^6 **необратимые** реакции ∞



Способы выражения константы равновесия

K_c K_p K_a

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

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

Характеристики константы равновесия

Зависит от природы веществ

Зависит от температуры

Не зависит от давления

Не зависит от катализатора

Не зависит от концентрации веществ

Смещение химического равновесия

Принцип Ле-Шателье

Если на равновесную систему производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону, противодействующую этому воздействию.

Факторы,
способствующие смещению равновесия

- изменение концентрации веществ
 - изменение давления
 - изменение температуры

Принцип адаптивных перестроек

Любая живая система при
воздействии на нее внешних
факторов перестраивается так,
чтобы уменьшить это
воздействие



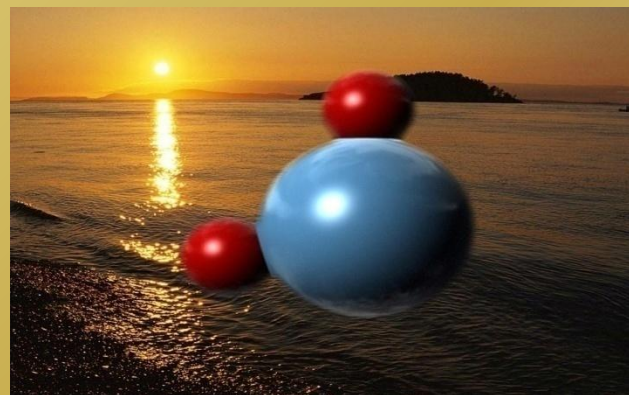
Гомеостаз



Стационарное состояние

Растворы. Реакции, протекающие в растворах

1. Кислотно-основные (протолитические)
2. ОВР (редокс-процессы)
3. Гетерогенные
4. Лигандообменные



Растворы

- Истинные растворы – гомогенные системы, в которых структурной единицей растворенного вещества являются ионы или молекулы.
- Водные растворы.

Содержание воды в организме от массы человека:
Эмбрион (97%), *Новорожденный* (77%),
Взрослый (18-55 лет): 54% - Ж, 61% - М

Внутриклеточная вода 70 %

Вода
орга-
низма

Межклеточная вода 23%

Кровь, лимфа 7%

Коллигативные свойства растворов

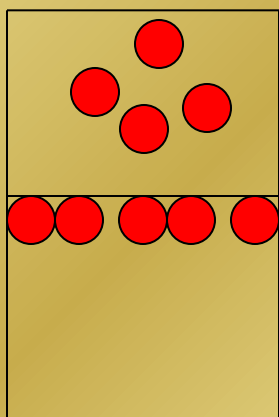
**Это свойства, НЕ зависящие от природы
частиц растворенного вещества, а зависящие
от концентрации частиц в растворе**

**Диффузия, осмос, осмотическое давление
Давление насыщенного пара растворителя
над раствором
Температура кристаллизации раствора
Температура кипения раствора**

Коллигативные (взаимосвязанные) свойства растворов

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества

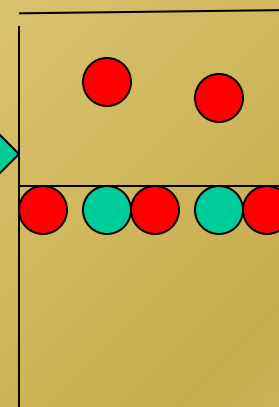
P^0 р-ля



Введение нелетучего
неэлектролита

Испарение
уменьшается
конденсация
увеличивается

p_1



$p^0 > p_1$

- - молекулы растворителя
- - молекулы растворенного вещества

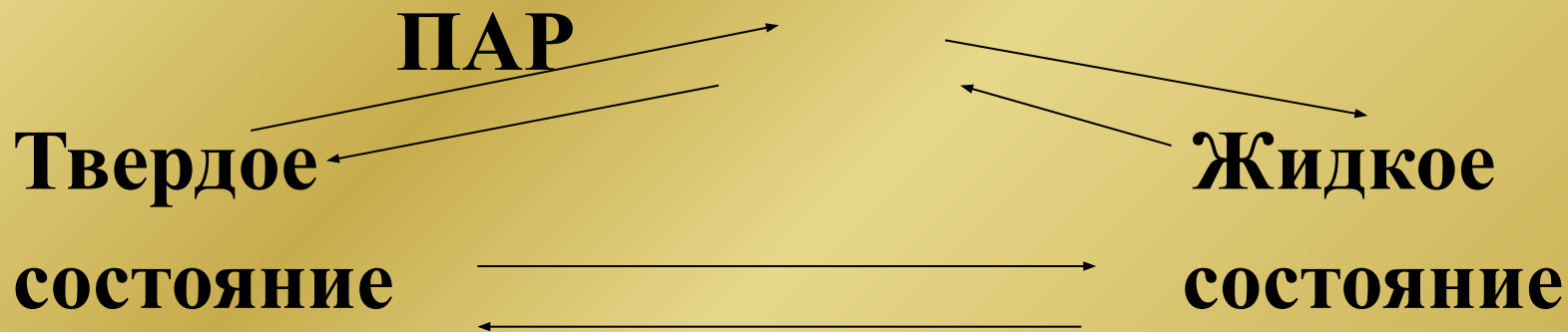
I Закон Рауля

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N(X)$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(A)}$$

Температура кипения и кристаллизации



Температура кипения жидкости —

это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению.

Температура кипения и замерзания

2 закон Рауля

Температура кристаллизации (замерзания) жидкости – это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами этой жидкости

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot c_m$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot c_m$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_{\text{м}}$$



Депрессия температуры замерзания
раствора неэлектролита
пропорциональна его моляльной концентрации

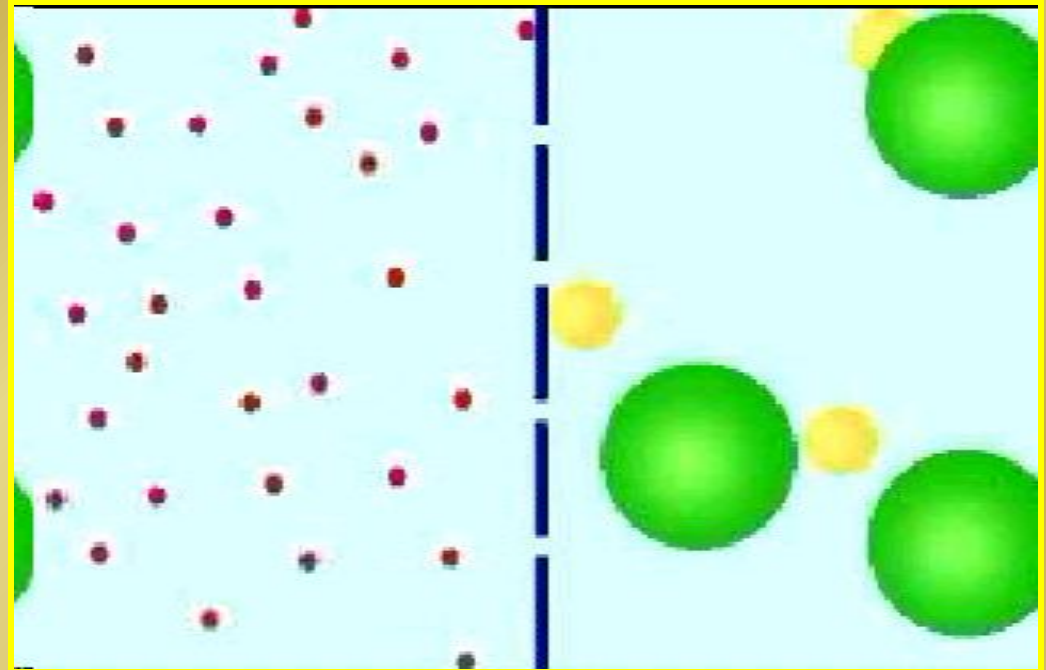
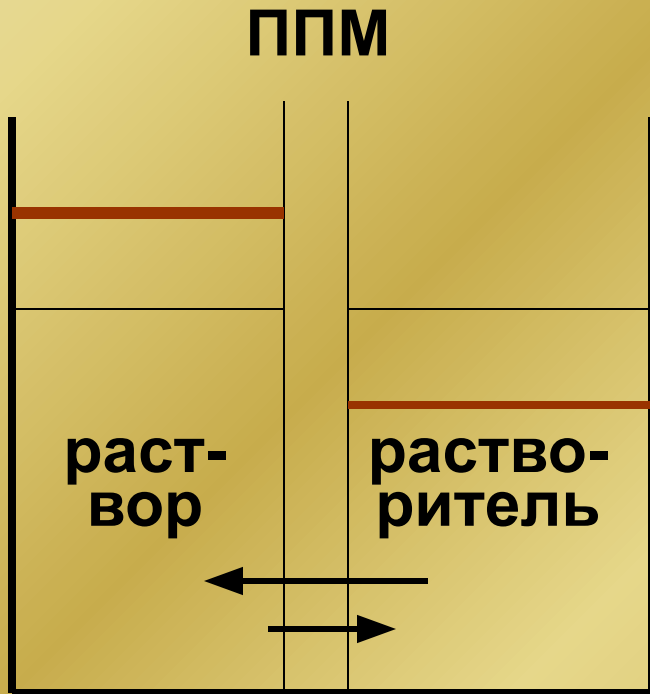
$$\Delta t_{\text{кр. плазмы крови}} = 0,56^{\circ}\text{C}$$

$$C_{\text{м}} = 0,303 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_{\text{м}}$$

Повышение температуры кипения
раствора неэлектролита
пропорционально его моляльной концентрации

Осмоз



Осмоз – самопроизвольное проникновение молекул растворителя через ППМ в раствор или из разбавленного раствора в более концентрированный

Osmosis.mpg

Osmotic.mpg

Расчет осмотического давления

Уравнение Вант-Гоффа :

$$P_{\text{осм}} = cRT$$

Условие существования человека
и ВЫСШИХ ЖИВОТНЫХ :

ИЗООСМИЯ

$P_{\text{осм}}$ жидкостей человека = 7,62 атм
740-780 кПа

Типы растворов, используемых в медицине

- **гипертонические** ($p_{\text{осм}} > p_{\text{осм}}$ крови)

Используются в тех случаях, когда необходимо обеспечить отток жидкости из тканей

При контакте с кровью наблюдается **плазмолиз** – сжатие эритроцитов

- **гипотонические** ($p_{\text{осм}} < p_{\text{осм}}$ крови)

Используются в тех случаях, когда необходимо обеспечить приток жидкости к тканям

При контакте с кровью наблюдается **гемолиз** – разрыв эритроцитов (если $P_{\text{осм}} < 3.6-4.0$ атм)

- **изотонические** ($p_{\text{осм}} = p_{\text{осм}}$ крови = 7.62 атм)

Используются для внутривенных вливаний

Растворы электролитов (сильные и слабые)

$$P_{\text{осм}} = i c R T$$

i – изотонический коэффициент

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где n – число ионов, на которое распадается данный электролит,

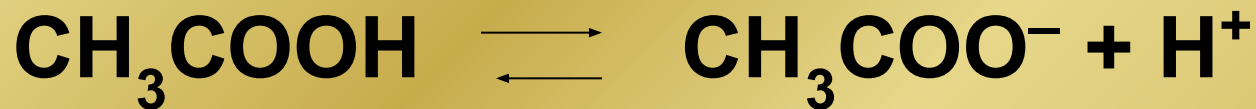
α – степень диссоциации

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_0} \cdot 100\%$$

C_0 – начальная концентрация электролита

$C_{\text{дисс}}$ – концентрация электролита после завершения процесса диссоциации (равновесная концентрация)

Слабые электролиты



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

$K_{\text{дис}}$ (константа равновесия)

зависит от

- Природы вещества
- Природы растворителя
- Температуры

Слабые электролиты

$K_{\text{дисс}} = 10^{-2} - 10^{-4}$ умеренно слабые
 $K_{\text{дисс}} = 10^{-5} - 10^{-9}$ слабые
 $K_{\text{дисс}} = 10^{-10}$ и $<$ очень слабые

$$pK_a(\text{HA}) = -\lg K_a$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$pK = -\lg K_a = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

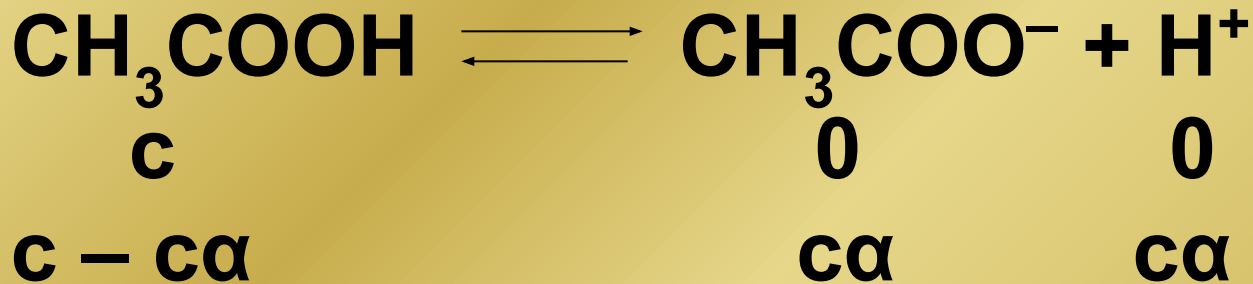
$$K_a(\text{HCOOH}) = 1,79 \cdot 10^{-4}$$

$$pK = -\lg K_a = -\lg 1,79 \cdot 10^{-4} = 3,75$$



Чем $< K_a(\text{HA})$, тем $> pK_a(\text{HA})$, тем слабее кислота

Закон разведения Оствальда



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\text{с}\alpha \cdot \text{с}\alpha}{\text{с} - \text{с}\alpha} = \frac{\text{с}\alpha^2}{1 - \alpha}$$

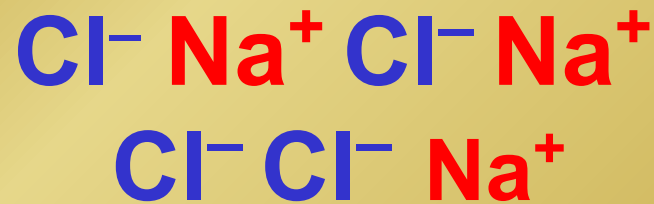
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{\text{с}_0}}$$

С увеличением концентрации слабого электролита степень его диссоциации **уменьшается**

Сильные электролиты

Дебай и Хюккель

- Диссоциация полная
- Гидратация ионов
- Межионные взаимодействия



Эффект снижения концентрации

Активность иона $a(X_i)$ – эффективная концентрация иона X_i , соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов

Кээффициент активности

a =

γ – коэффициент активности

$C_0 \gamma$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}$$

γ_{+} – коэффициент активности катиона

γ_{-} – коэффициент активности аниона

Коэффициент активности иона – показывает во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита. Значение коэффициента активности зависит от:

- 1) концентрации ($\gamma=1, \gamma < 1, \gamma > 1$);
- 2) температуры ($t^{\circ} \uparrow \Rightarrow \gamma \uparrow$);
- 3) концентрации других ионов (I).

Ионная сила раствора

**I – ионная сила раствора –
величина, характеризующая
интенсивность электростатического поля
всех ионов в растворе**

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.51 z_{+} z_{-} \sqrt{I}$$

Электролиты биосред



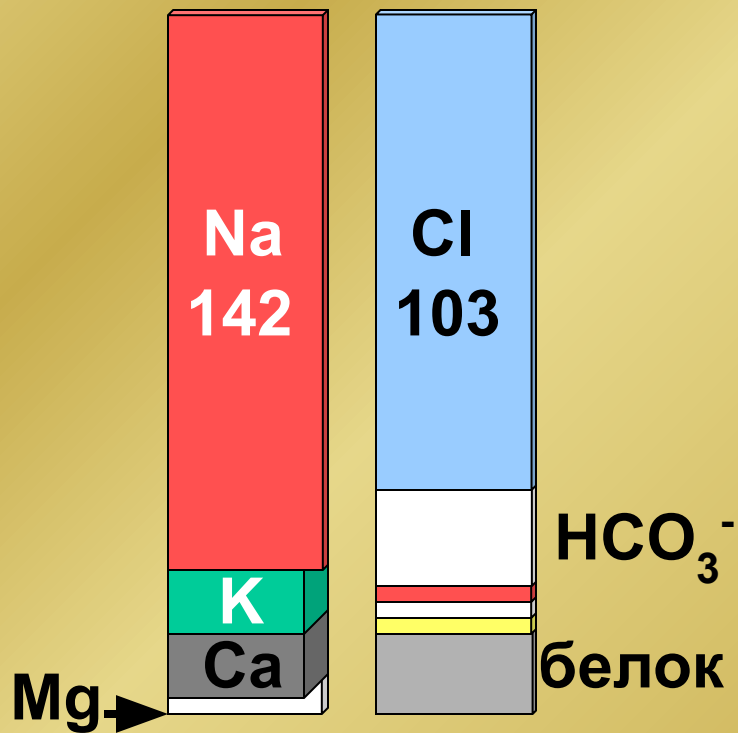
Важнейшие закономерности

- Клетка концентрированнее плазмы
- Обязательно присутствие катионов Na, K, Mg, Ca
- В плазме $Na > K$, $Ca > Mg$
- В клетке $K > Na$, $Mg > Ca$
- Плазма $\sim NaCl$
- Клетка $\sim K_2HPO_4$

Электролитный состав крови

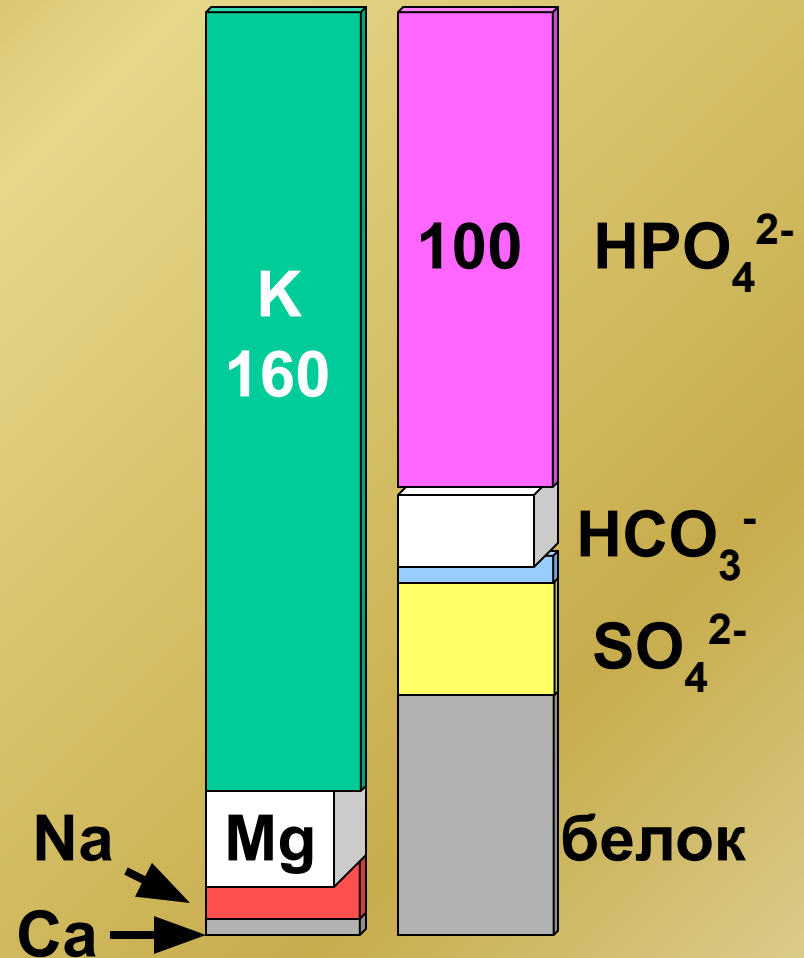
Плазма

$$\Sigma_{\text{к}} = \Sigma_{\text{а}} = 153 \text{ ммоль/л}$$



Внутриклеточная жидкость

$$\Sigma_{\text{к}} = \Sigma_{\text{а}} = 200 \text{ ммоль/л}$$



Теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури

Основание – молекула или ион, способные

присоединить протон : $\text{CN}^- + \text{HCl} = \text{HCN} + \text{Cl}^-$
 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

Кислота – молекула или ион, способные отдавать протон,

доноры протона: $\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$
 $\text{HCl} \Rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

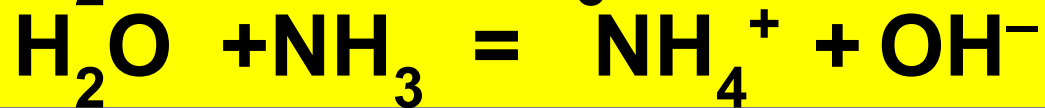
При реакции кислоты (донора протонов) с основанием (акцептором протонов) из кислоты получается сопряженное с ней основание, а из основания – сопряженная с ним кислота – две сопряженные КО-пары



Кислотно-основные реакции легко обратимы

АМФОЛИТЫ

Амфолиты – молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протоны:



Примеры амфолитов: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, HCO_3^- , HPO_4^{2-} ,
 H_2PO_4^- , аминокислоты

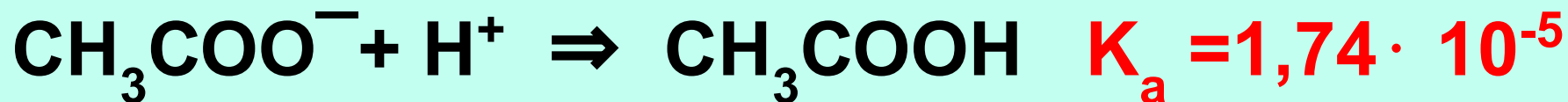
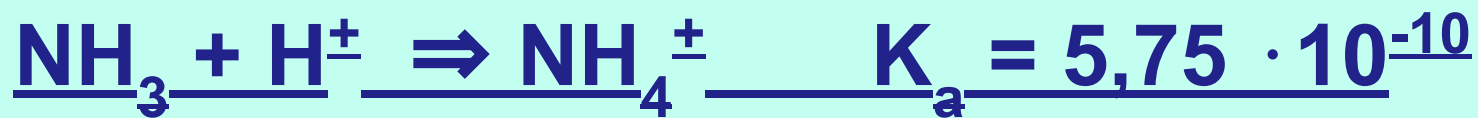
Все амфолиты – слабые электролиты

Кислоты, основания и амфолиты - **протолиты**
Переход протона - **протолиз**

Кислотно-основное равновесие
(Протолитическое равновесие)

Кисотно-основное (протолитическое) равновесие

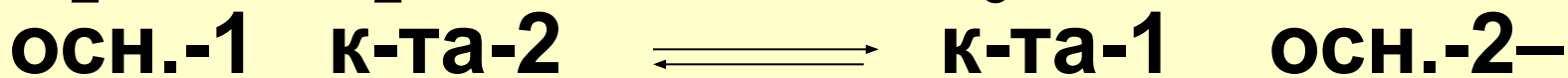
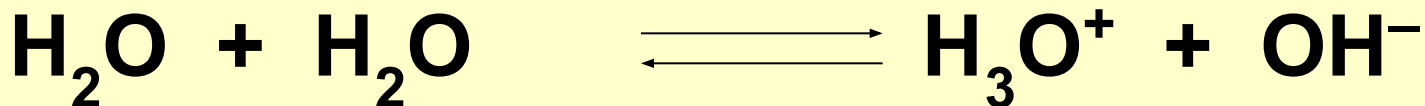
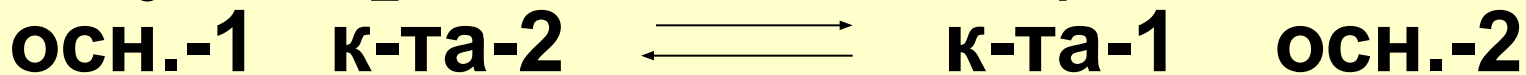
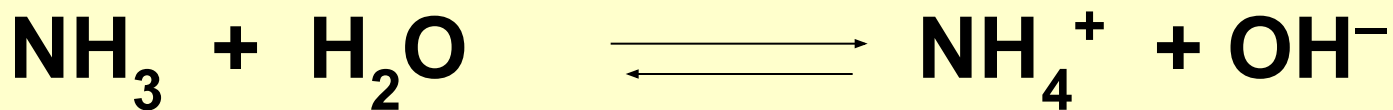
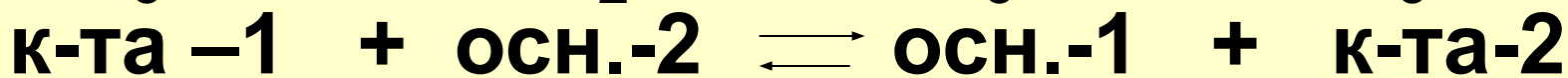
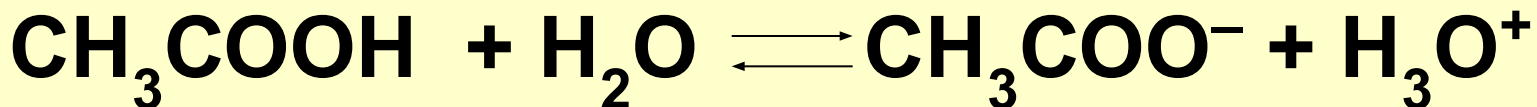
Устанавливается в результате конкуренции за протон между основаниями взаимодействующих сопряженных кислотно-основных пар:



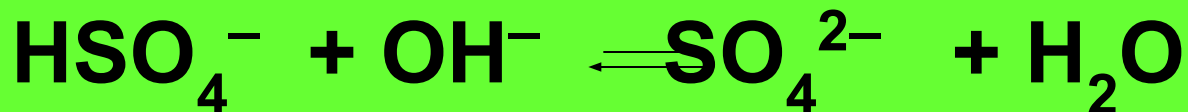
Протолитическое равновесие всегда смещается в сторону образования **более слабой кислоты**

Типы протолитических реакций

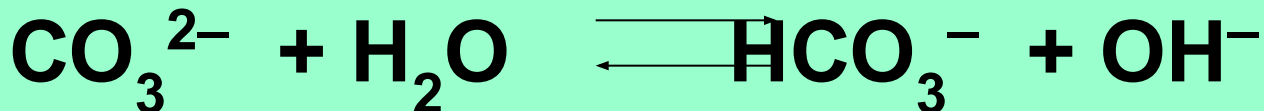
Реакции ионизации



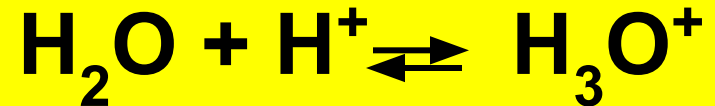
Реакции нейтрализации



Реакции гидролиза



Ионное произведение воды



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55.55 \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55.55 \cdot 1.8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

В разбавленных водных растворах произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-иона есть величина постоянная **при данной температуре**

Водородный показатель

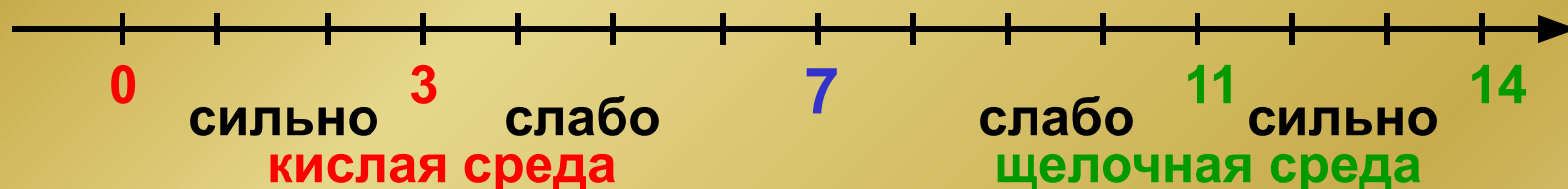
$$\text{pH} \equiv -\lg [\text{H}^+]$$

Данная процедура не несет никакого дополнительного химического смысла. Она лишь упрощает восприятие цифр, характеризующих кислотно-основное равновесие

Например:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л} \quad \text{Ю} \quad \text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7 \quad \text{Ю}$$

Шкала кислотности в единицах pH



Запомните!

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

pH можно определить:

- 1. Колориметрическим методом с помощью индикаторов**
- 2. Потенциометрическим методом**

pH биологических жидкостей:

pH плазмы крови 7,36 – 7,42

pH эритроцитов 7,25

pH желудочного сока 0,9-1,5

pH панкреатического сока 7,5 – 8,2

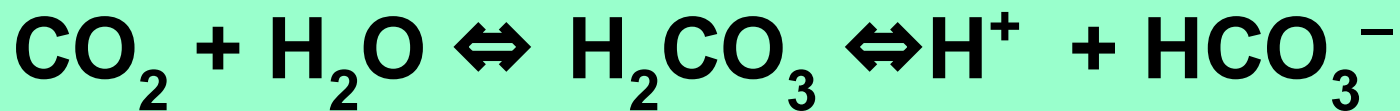
pH слюны 6,8 – 7,2

pH мочи 4,8 – 7,5

pH слезной жидкости 7,4

Протолитический баланс Буферные системы

Белки, жиры, углеводы \longrightarrow переваривание,
всасывание, метаболизм \longrightarrow CO_2 , H_2O , конечные
продукты обмена



13 моль/сутки углекислоты
30 – 80 ммоль других кислот

рНкрови 7,36 – 7,42

рНэритр 7,25

Протолитический баланс

Буферные системы

Буферная система – протолитическая (кислотно-основная) система, способная поддерживать постоянство pH при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислот или щелочей

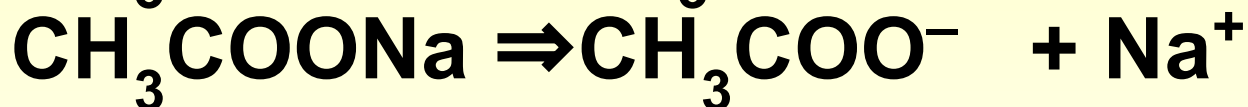
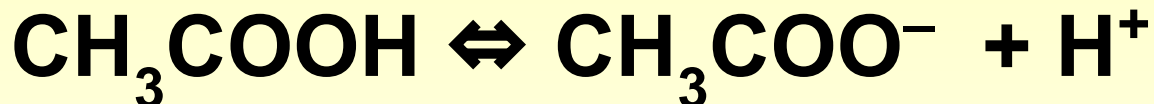
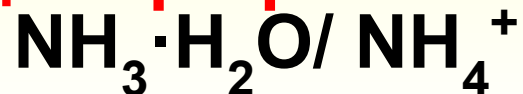
Кислотные буферные системы:
Слабая кислота – донор протонов
Соль этой кислоты (**сопряженное основание**) –
акцептор протонов
 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

Буферные системы

Основные буферные системы:

Слабое основание – акцептор протонов

Соль этого основания (сопряженная кислота) –
донор протонов



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

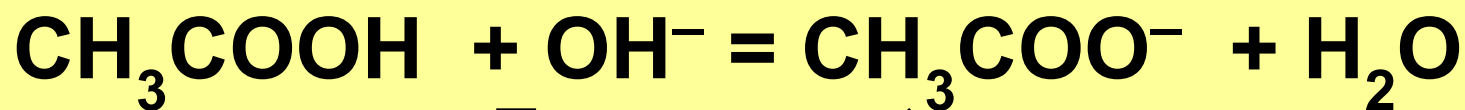
Уравнение буферных систем (Гендерсона-Хассельбаха)



$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{сопряж.основание}]}{[\text{сопряж.кислота}]}$$

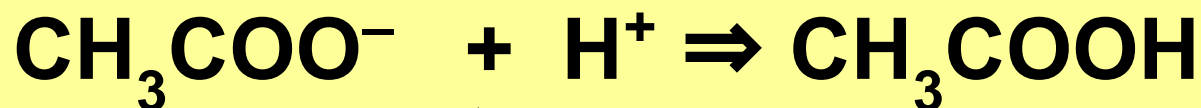
Буферные системы



Механизм действия



C(кис-ты)  \Rightarrow α  (закон

Оствальда) \Rightarrow восполнение протонов



C(кис-ты)  \Rightarrow α 

Буферная емкость

$$B = \frac{c_{\text{ЭК}} \cdot V}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{буф}}}$$

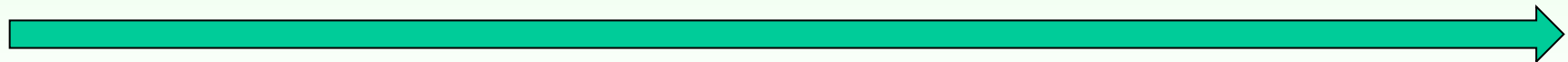
Буферная емкость зависит :

1. От соотношения компонентов (pH=pK, $B \uparrow$)
2. От концентрации компонентов

0,1/0,1M

0,01/0,01M

0,001/0,001M



Буф. емкость

уменьшается

Буферные системы организма

Гидрокарбонатная буферная система



Открытая система быстрого реагирования

Физиологические условия:

$$K_a^* = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

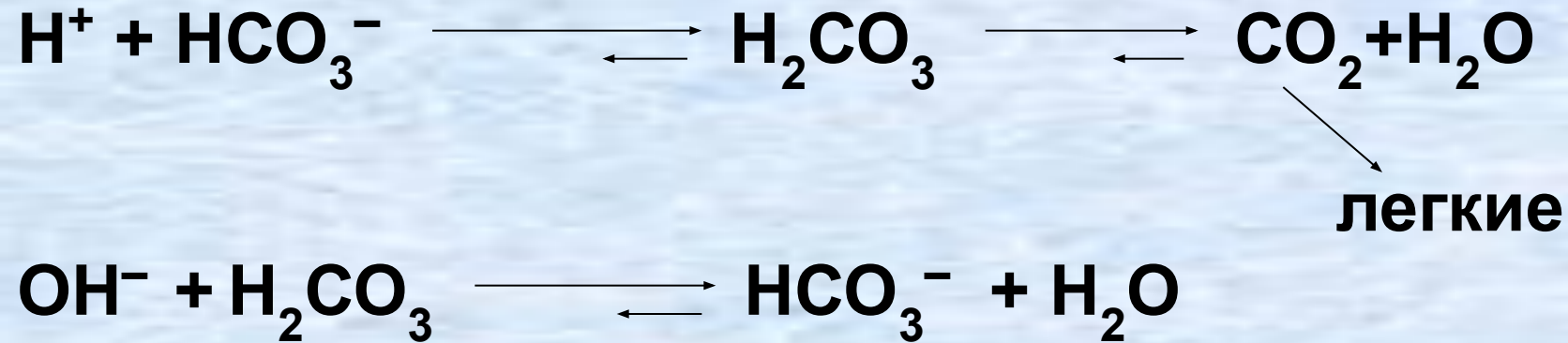
$$\text{p}K_a^* = 6,1$$

Стандартные условия:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{p}K_a = 6,36$$

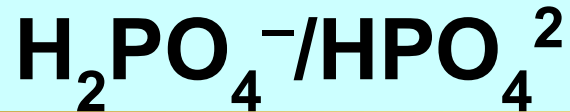
Механизм действия



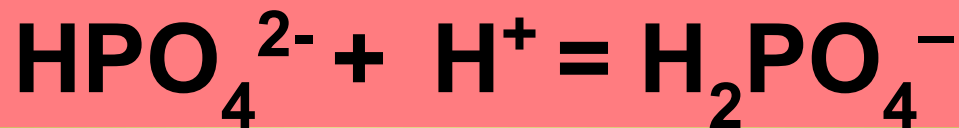
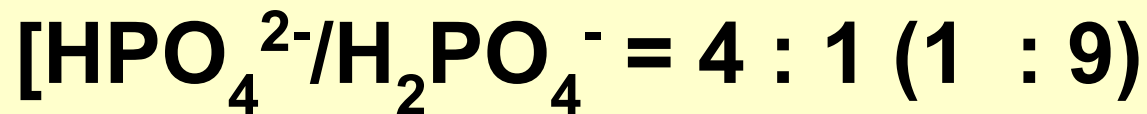
$$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3 = 20/1 \text{ (18/1)}$$

Гидрокарбонатный буфер – главный буфер **плазмы** крови
(55% от буферной емкости крови)

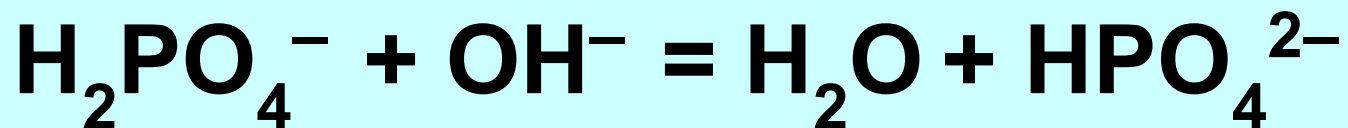
Фосфатный буфер



$$\text{pH} = 6,8 + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

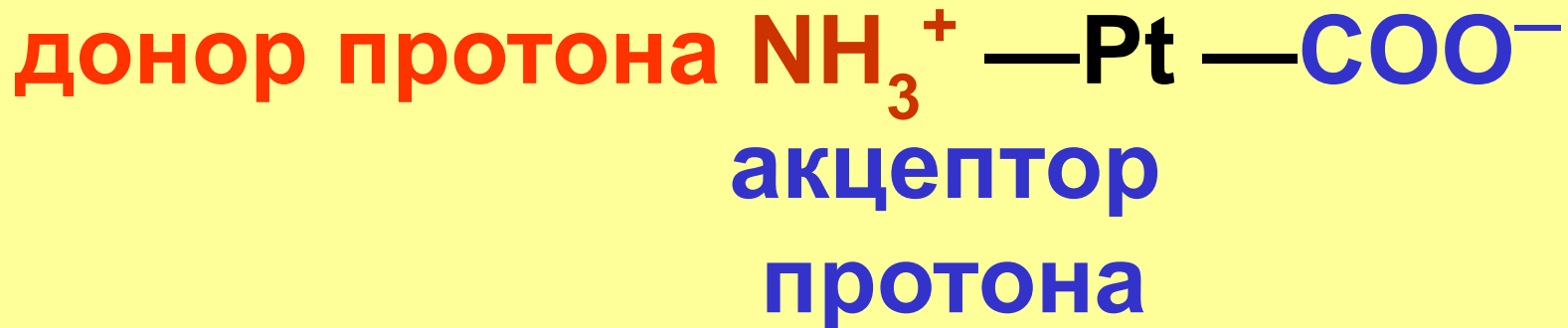
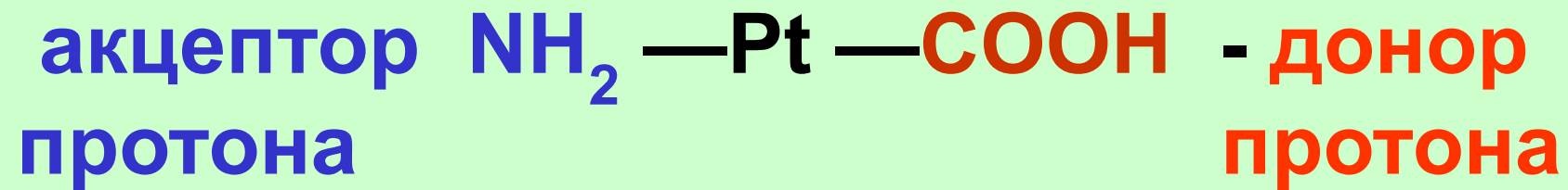


Почки
(pH мочи 4,8-7,5)



Белковый буфер

Изоэлектрическая точка (**pI**) – значение pH, при котором суммарный– заряд макромолекулы равен нулю



Белковый буфер

Анионный буфер , $pH > pI$ белка

$NH_3^+ —Pt —COO^-$ - донор протона

$NH_2 —Pt —COO^-$ - акцептор протона



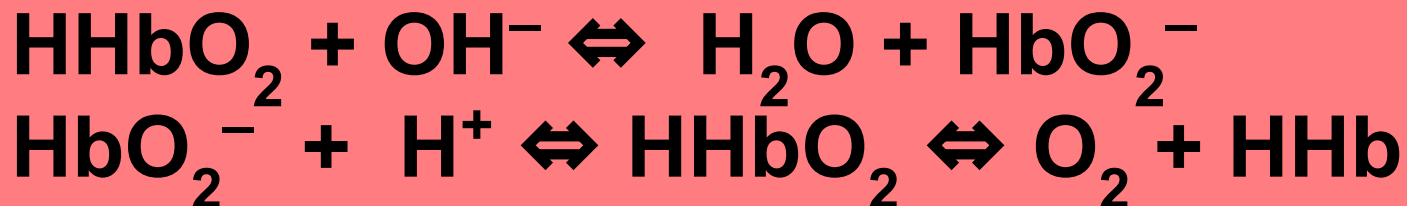
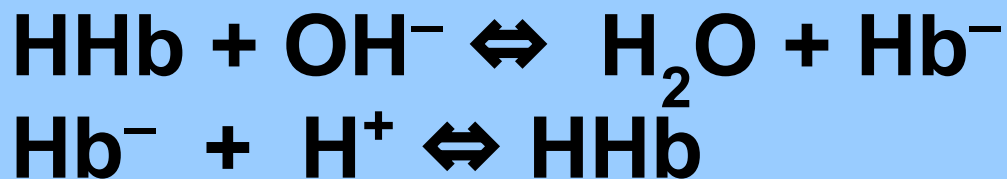
Катионный буфер, $pH < pI$ белка

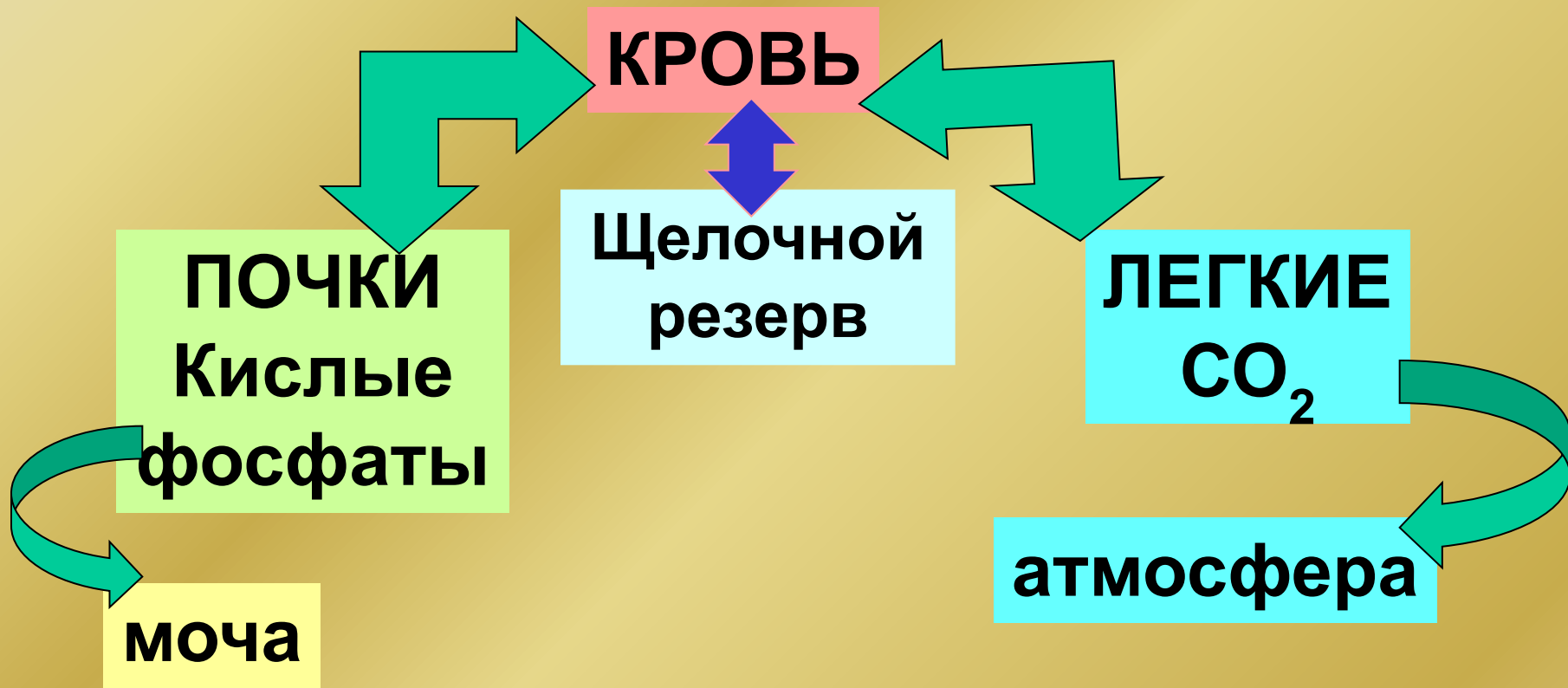
$NH_3^+ —Pt —COOH$ - донор протона

$NH_3^+ —Pt —COO^-$ - акцептор протона



Гемоглобиновый буфер





Транспортные формы СО₂

HCO_3^-	-	80%
$(\text{Hb} \cdot \text{CO}_2)^-$	-	15%
$(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	-	5%

Кислотно-щелочное равновесие

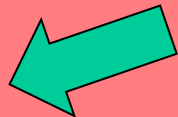
Ацидоз – уменьшение кислотной буферной емкости крови

Алкалоз - увеличение кислотной буферной емкости крови

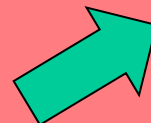
Компенсированные
 $\Delta pH = 0$

Некомпенсированные (!)

 6,8

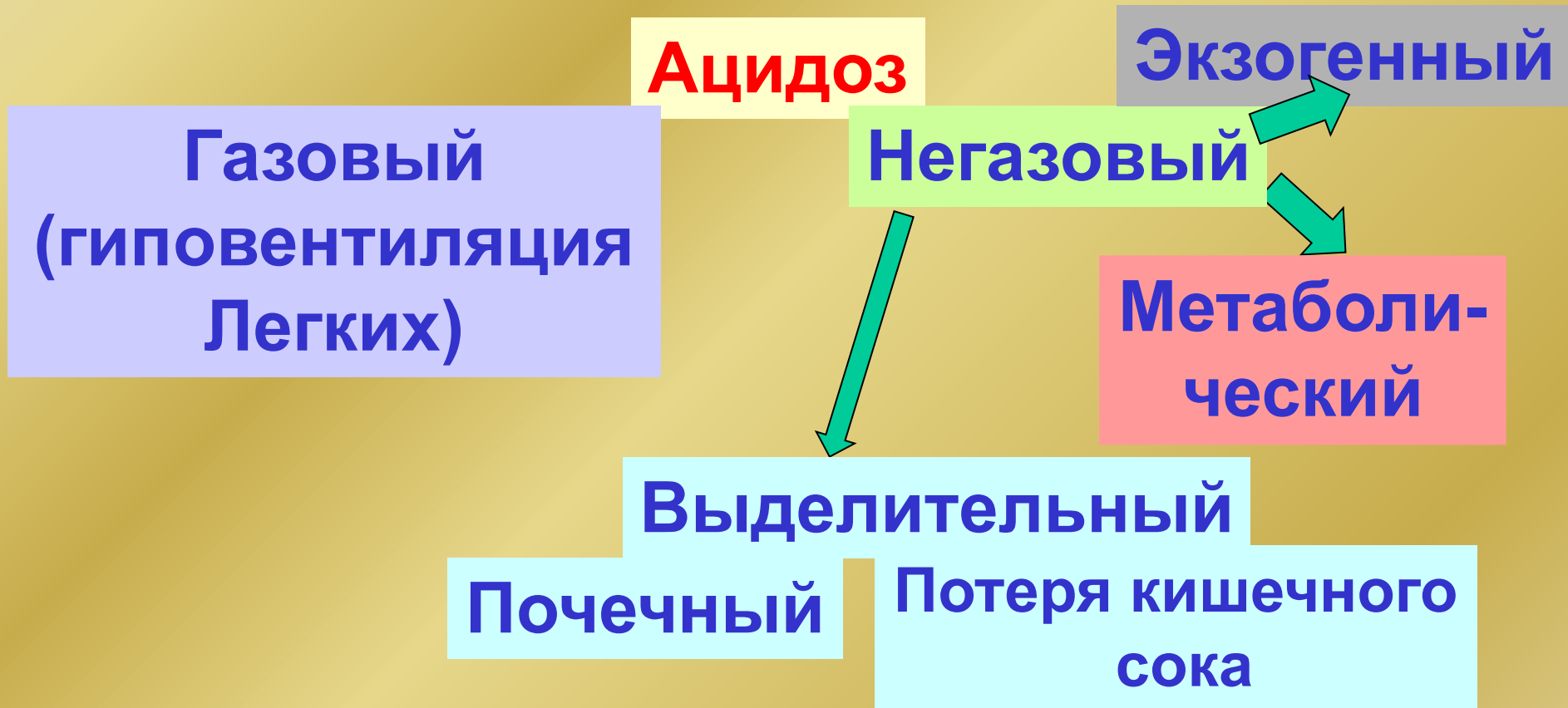


pH



7,8 

Кислотно-щелочное равновесие



Кислотно-щелочное равновесие

АЛКАЛОЗ

Экзогенный

Газовый

**(гипервентиляция
легких)**

Негазовый

Метаболический

Выделительный

Почечный

**Потеря желудочного
сока**



Кислотно-щелочное равновесие

$$pH = 7,35 - 7,45$$

$$6,8 - 7,8$$

$$pCO_2 = 40 \pm 5 \text{ мм рт ст (5,3 кПа)}$$

$$10 - 130 \text{ мм рт ст}$$

$$c(HCO_3^-) = 24,4 \pm 3 \text{ ммоль/л}$$

$$BV = 42 \pm 3 \text{ ммоль/л}$$

Гетерогенные процессы и равновесия

Вещество + растворитель \rightleftharpoons **раствор**

**Насыщенный
Раствор**

$$V_{\text{раст}} = V_{\text{крист}}$$

**Ненасыщенный
Раствор**

$$V_{\text{раст}} > V_{\text{крист}}$$

**Пересыщенный
Раствор**

$$V_{\text{раст}} < V_{\text{крист}}$$

<i>Растворимость</i>	$S = c(X)$ Насыщ.р-р	г/100 г растворителя
Хорошо	1 моль/л и >	10г/100 и >
Мало	0,1 моль/л и <	1г/ 100 и <

Гетерогенные процессы и равновесия

Осадок (ТВ) \rightleftharpoons **раствор** (ионы)



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

$$K_{\text{равн}} \cdot [\text{BaSO}_4] = K_s(\text{ПР}) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Константа растворимости, K_s (ПР)

K_s – произведение равновесных концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при **данных** условиях



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$K_s(\text{ПР}) = [\text{Кт}^{m+}]^n \cdot [\text{Ан}^{n-}]^m$$

Значение K_s

K_s зависит от:

Природы малорастворимого эл-та

Природы растворителя

Температуры

Насыщенный раствор	$[Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m$ Пс	= K_s
Ненасыщенный раствор	$c^n(Kt^{m+}) \cdot c^m(An^{n-})$ Пс	< K_s
Пересыщенный раствор	$c^n(Kt^{m+}) \cdot c^m(An^{n-})$ Пс	> K_s

K_s и s

Бинарный электролит:



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s(\text{AgCl})$$

$$K_s = s^2$$

Трехионный электролит:

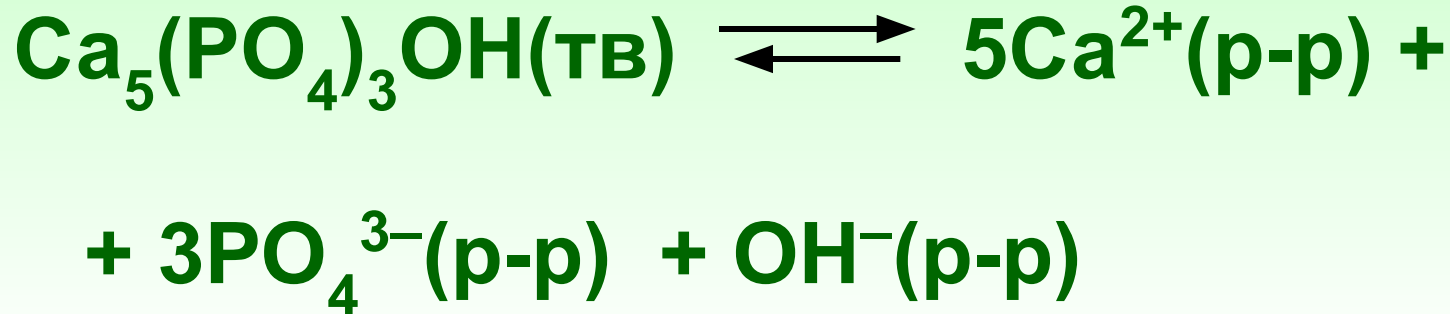


$$K_s = 4s^3$$

$$s = \sqrt{K_s}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Многоионный электролит:



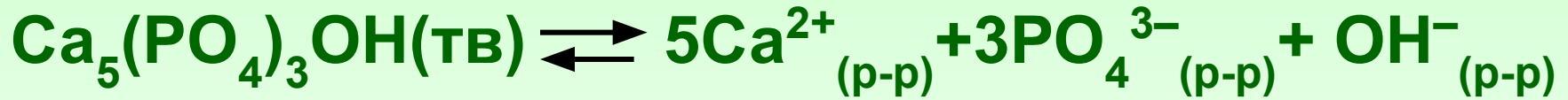
$$[\text{Ca}^{2+}] = 5s \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 3s \quad [\text{OH}^{-}] = s$$

$$Ks = [5s]^5 \cdot [3s]^3 \cdot [s] \quad Ks = 84435 s^9$$

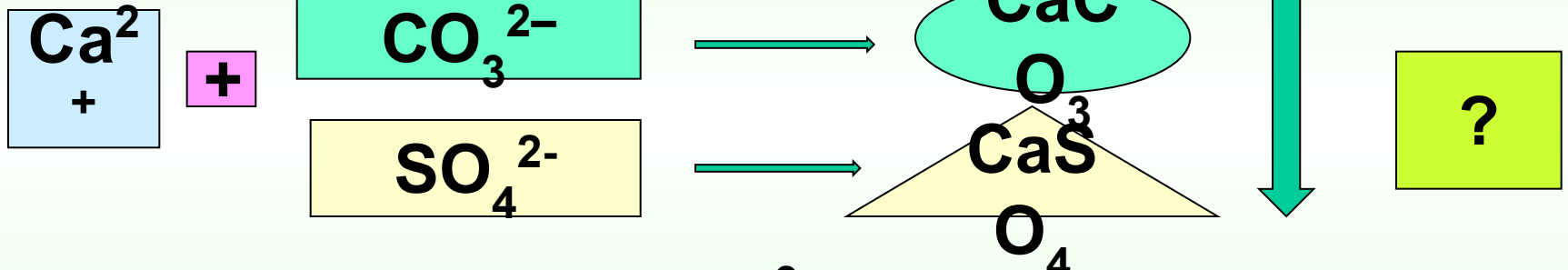
$$s = \sqrt[9]{\frac{Ks}{84435}}$$

Гетерогенные равновесия

Изолированные



Совмещенные
(конкурирующие)

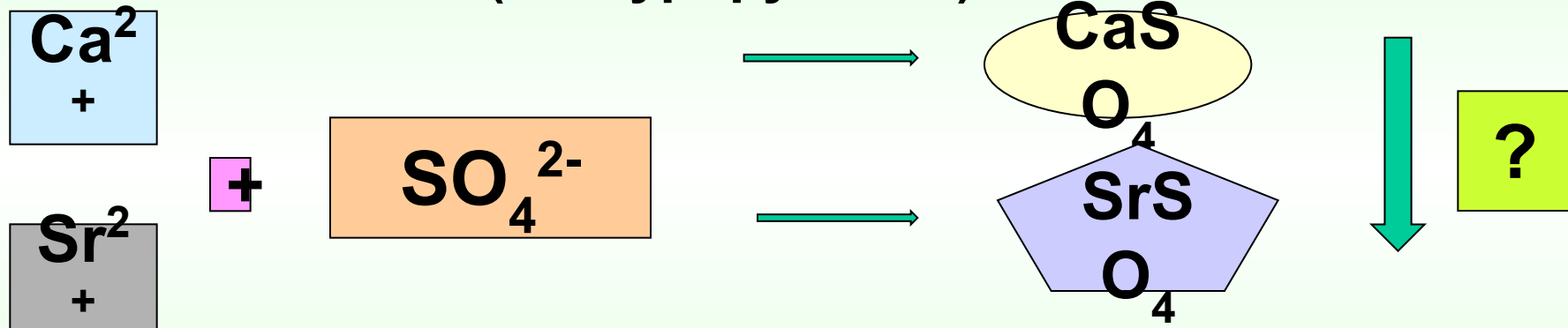


$$K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$



Гетерогенные равновесия

Совмещенные
(конкурирующие)



$$K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

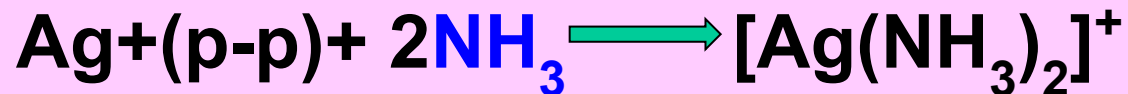
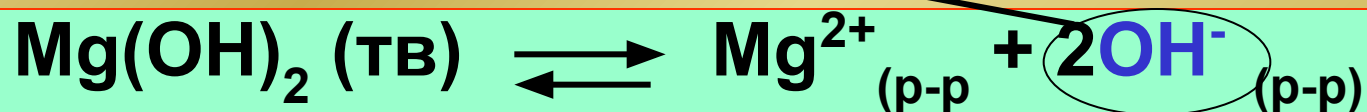
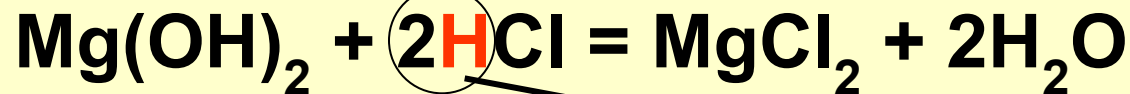


Sr-90!

Стронциевый
рахит
Саркома

Гетерогенные равновесия

Совмещенные
(конкурирующие)



Смещение гетерогенного равновесия

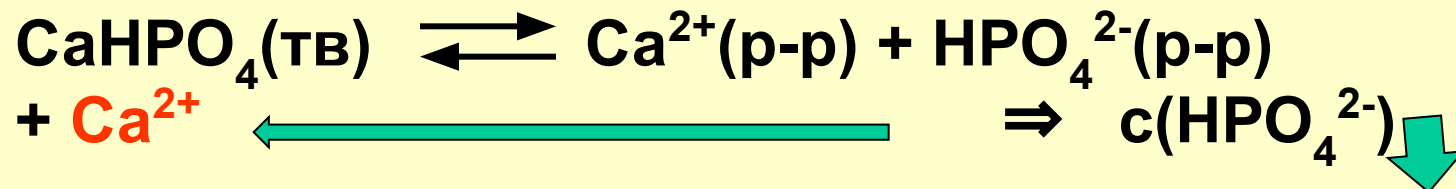
Образование осадка ↓
 $P_c > K_s$

Растворение осадка

$P_c < K_s$

Последовательность осаждения ионов
 $Ag^+(p-p) + Cl^-(p-p) + I^-(p-p) + Br^-(p-p)$
 $K_s(AgI) < K_s(AgBr) < K_s(AgCl)$

Достижение полноты осаждения ионов



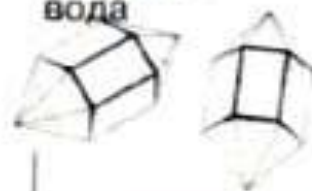
Функции:

механическая поддержка,
депонирование Ca^{2+}
и неорганического фосфата,
образование клеток
кроветворной системы,
созревание В-клеток

Состав

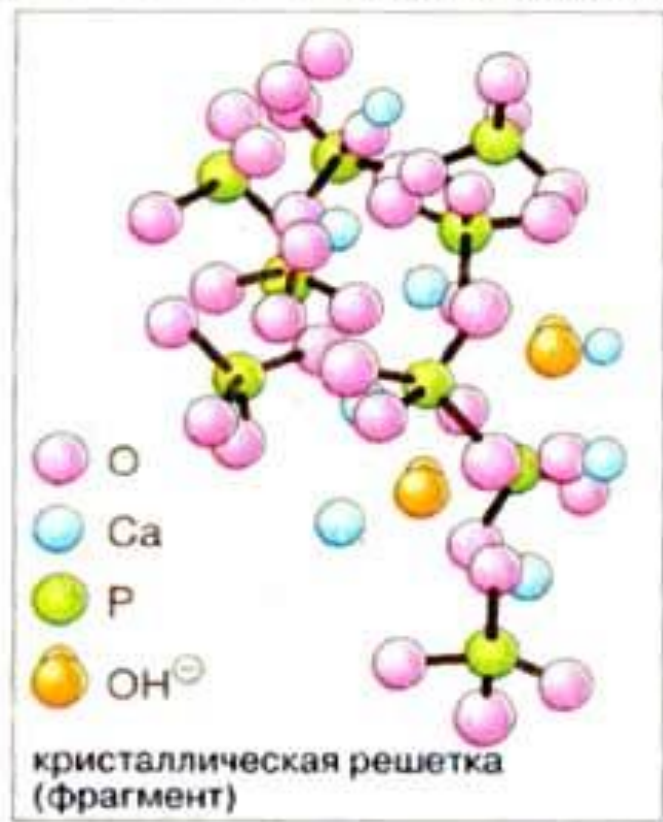
неорганические
составляющие:
апатит
карбонат
вода

органические
составляющие:
коллаген I
протеогликан
фосфатазы



гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

гормоны,
контролирующие
кальцевый обмен



Образование костной ткани

ПЛАЗМ

H_2CO_3 HCO_3^- H_2PO_4^- HPO_4^{2-} Ca^{2+} лактаты белки

	$c(\text{Ca}^{2+})$ общий	
Ca^{2+} + белок 40%	$2,5 \cdot 10^{-3}$ М	Ca^{2+} + лактаты 14% и цитраты
Ca^{2+} свободный 46% ионизированный		

pH = 7,4

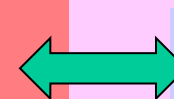
$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,1 \cdot 10^{-3}$ М

$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 2,9 \cdot 10^{-4}$ М

$P_c > K_s$



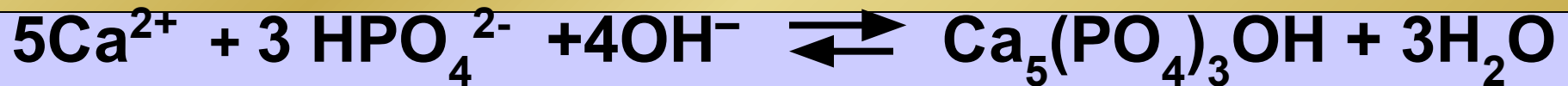
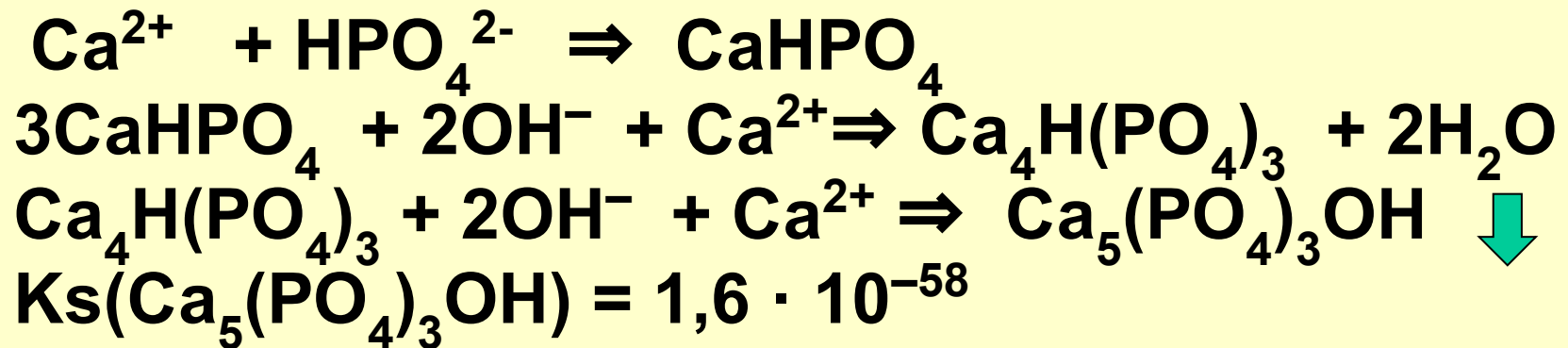
(CaHPO_4) в
коллоидном
состоянии



Ca^{2+}

Образование костной ткани

Остеобласты pH = 8,3



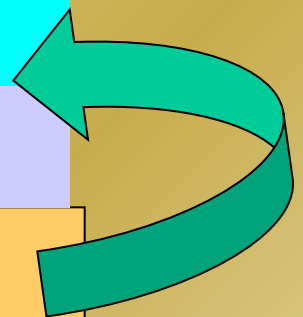
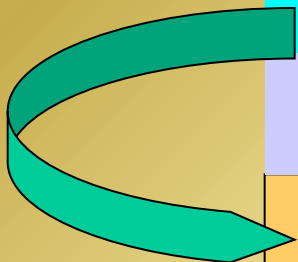
Кристаллизация

Ca²⁺ + фосфаты

Органическая матрица

Коллаген

хондроитинсульфаты



Образование костной ткани



Аморфный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$

Кристаллизация

Ca^{2+} + фосфаты

Органическая матрица

Коллаген

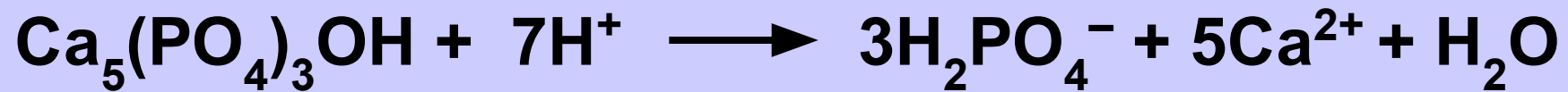
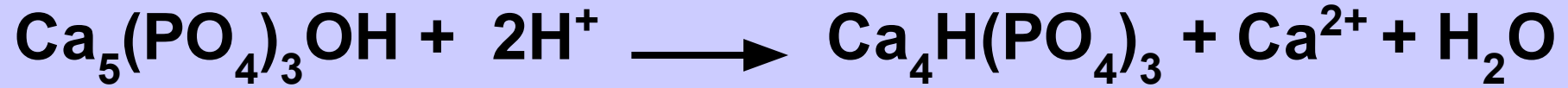
хондроитинсульфаты



Аморфный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - лабильный резерв ионов кальция и фосфатов
С возрастом его содержание в костной ткани **уменьшается**

Деминерализация костной ткани (эмали зуба)

Остеокласты



Аморфный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Изоморфизм: $\text{Ca} \Leftrightarrow \text{Mg}$ $\text{Ca} \Leftrightarrow \text{Sr}$ $\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{F}^-$



Поверхность костного скелета 2000 км²

Суточный обмен кальция 700-800 мг, 8мг/кг

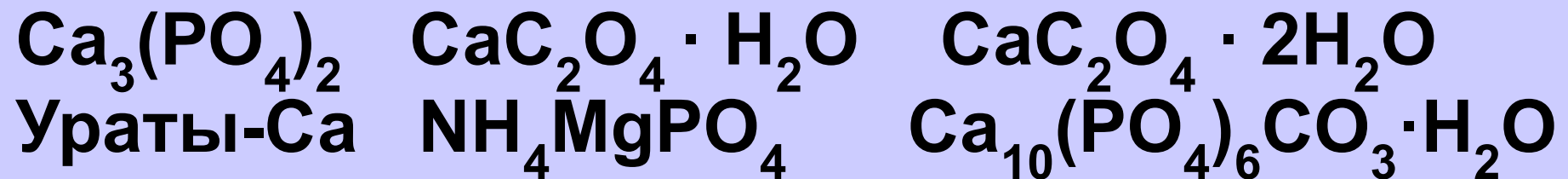
Полная перестройка каждые 10 лет



Патологические гетерогенные процессы

Атеросклеротические бляшки
Кальциноз сосудов

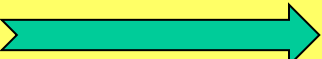
 Камнеобразование: Коагуляция

коллоидных частиц малорастворимых веществ



 Моча pH < 5  Ураты

Моча pH > 7  Фосфаты

Моча 5 > pH > 7  Оксалаты

Токсическое действие: $\text{Al}^{3+} + \text{Ф (орг-ма)} \Rightarrow \text{AlPO}_4 \blacktriangledown \Rightarrow$ рахит

Желчнокаменная болезнь:

Са-холестерин, Са-билирубин, CaCO_3

Применение в медицине

Количественный анализ (реакции осаднения)

Определение хлоридов в моче, желудочном соке, крови

Анализ питьевой воды, фармпрепаратов

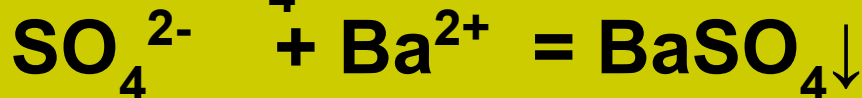
$\text{BaSO}_4 \downarrow$ (рентгенография) ~~BaCl_2~~ ~~BaCO_3~~

CaCl_2 - выводит оксалаты, фториды

CaCO_3 - антацидное средство, адсорбент

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гипс - повязки, слепки

MgSO_4 (1% раствор)



Биогенные элементы Комплексные соединения



Бионеорганическая химия – это химия ионов биометаллов и их биокомплексов



Макроэлементы ($\omega > 0,01\%$): C, H, O, N, S, P

	Na^+_{aq}	K^+_{aq}	$\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}$	$\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$
В организме:	60 г	180 г	140 г	1000 г

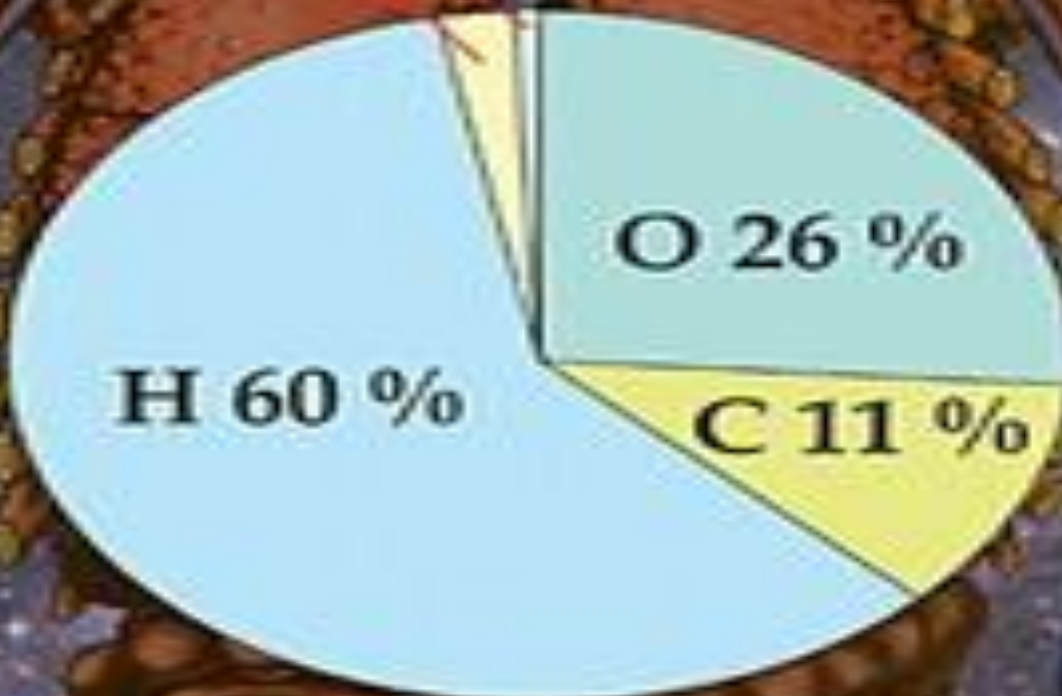
Особенности:

- широко распространены в природе;
- высокая концентрация в организме;
- постоянная степень окисления.

В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

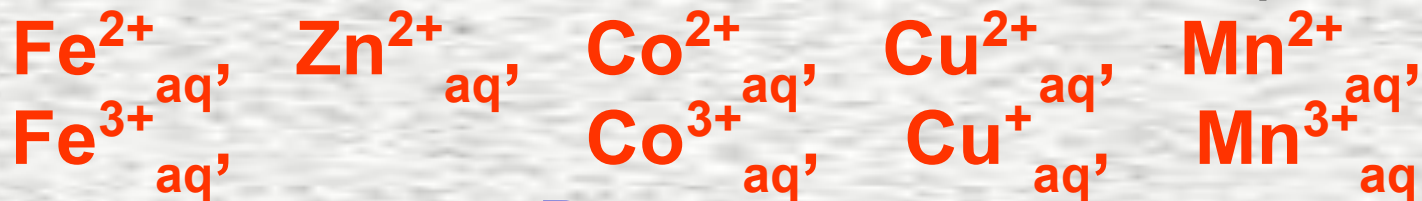
N 2 %

Остальные 1 %



**в атомных
процентах**

Микроэлементы - организаторы жизни ($>10^{-5}\%$):



В организме:

5 г

3 г

0,1 – 0,2 г

Особенности: - мало распространены в природе;
- способны к
комплексобразованию;
- переменная степень окисления.

Ультрамикроэлементы: Cr, Ni, Ag, Au, Sn...

Особенности: - склонны к ок-ред превращениям;
- склонны к
комплексобразованию;
- функции мало изучены

Биогенные элементы

Классификация по функции

1. Органогенные

C, H, O, N, S, P

2. Регуляторы

Микроэлементы

Металлы жизни: Na, K, Ca, Mg,
Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co

3. Электролиты

Ионы простые: Na^+ , Cl^-

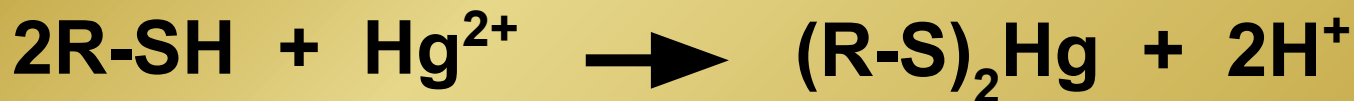
Ионы сложные: HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}

Токсичные металлы

Li, Be, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb...



Токсичность Cd, Hg, Ag, Au, Pb обусловлена в основном ингибированием тиоловых групп в белках и ферментах



Антидоты

при отравлении солями Hg^{+2}

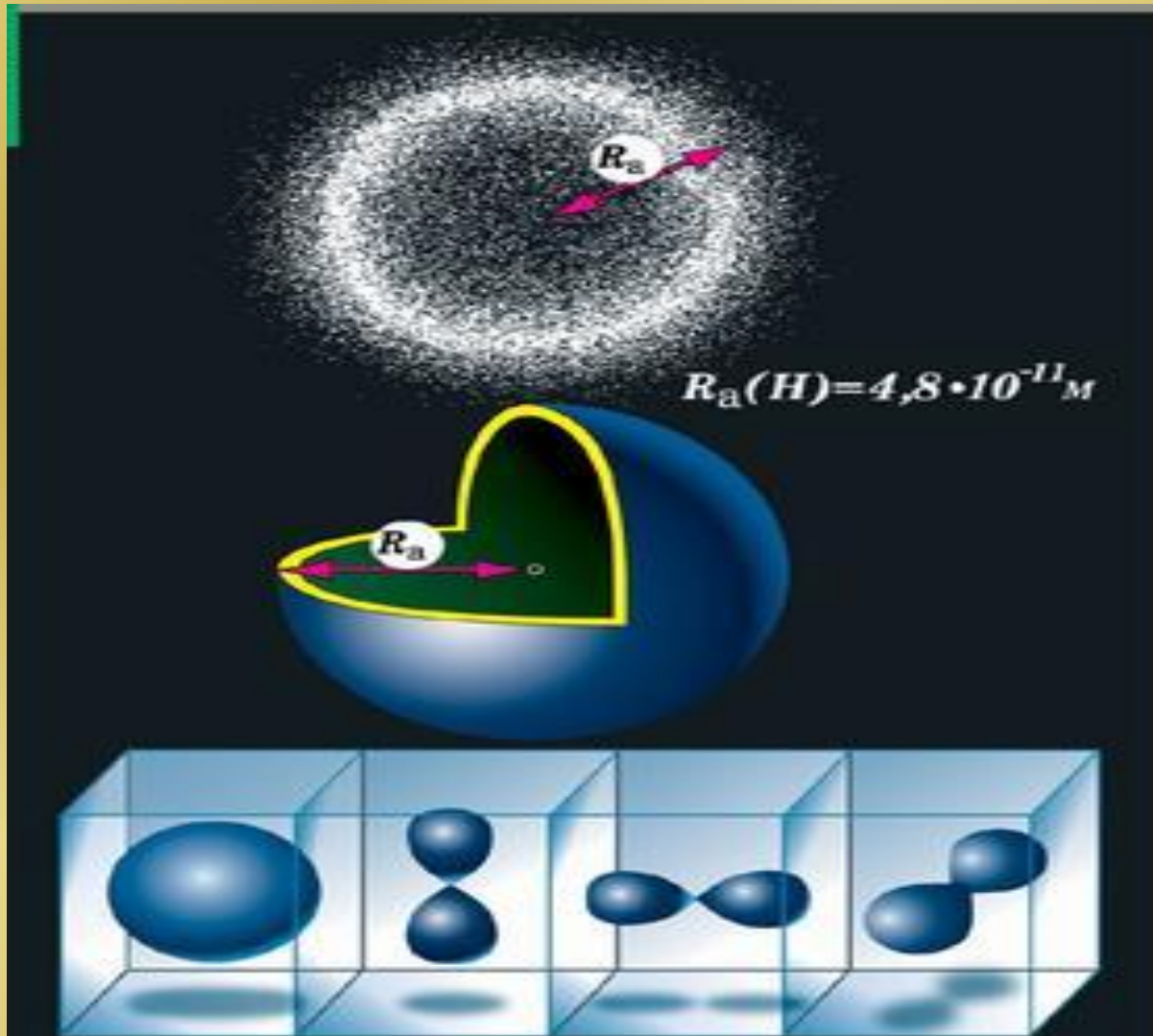
унитиол, D-пеницилламин,
2,3-димеркаптоянтарная кислота и др.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РАДЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1	¹ H Водород 1,00797											² He Гелий 4,0026		
II	2	³ Li Литий 6,941	⁴ Be Бериллий 9,0122	⁵ B Бор 10,811	⁶ C Углерод 12,01115	⁷ N Азот 14,0067	⁸ O Кислород 15,9994	⁹ F Фтор 18,9984					¹⁰ Ne Неон 20,180		
III	3	¹¹ Na Натрий 22,9898	¹² Mg Магний 24,305	¹³ Al Алюминий 26,9815	¹⁴ Si Кремний 28,086	¹⁵ P Фосфор 30,9738	¹⁶ S Сера 32,064	¹⁷ Cl Хлор 35,453					¹⁸ Ar Аргон 39,948		
IV	4	¹⁹ K Калий 39,0983	²⁰ Ca Кальций 40,08	²¹ Sc Скандий 44,956	²² Ti Титан 47,87	²³ V Ванадий 50,942	²⁴ Cr Хром 51,996	²⁵ Mn Марганец 54,938	²⁶ Fe Железо 55,847	²⁷ Co Кобальт 58,9332	²⁸ Ni Никель 58,69				
	5	²⁹ Cu Медь 63,546	³⁰ Zn Цинк 65,39	³¹ Ga Галлий 69,72	³² Ge Германий 72,59	³³ As Мышьяк 74,9216	³⁴ Se Селен 78,96	³⁵ Br Бром 79,904					³⁶ Kr Криптон 83,80		
V	6	³⁷ Rb Рубидий 85,47	³⁸ Sr Стронций 87,62	³⁹ Y Итрий 88,906	⁴⁰ Zr Церий 91,22	⁴¹ Nb Ниобий 92,906	⁴² Mo Молибден 95,94	⁴³ Tc Технеций 98	⁴⁴ Ru Рутений 101,07	⁴⁵ Rh Родий 102,906	⁴⁶ Pd Палладий 106,4				
	7	⁴⁷ Ag Серебро 107,868	⁴⁸ Cd Кадмий 112,40	⁴⁹ In Индий 114,82	⁵⁰ Sn Свинец 118,89	⁵¹ Sb Сурьма 121,75	⁵² Te Теллур 127,60	⁵³ I Йод 126,9044					⁵⁴ Xe Ксенон 131,30		
VI	8	⁵⁵ Cs Цезий 132,905	⁵⁶ Ba Барий 137,34	⁵⁷ La* Лантан 138,91	⁵⁸ Hf Гафний 178,49	⁵⁹ Ta Тантал 180,948	⁶⁰ W Вольфрам 183,85	⁶¹ Re Рений 186,2	⁶² Os Осмий 190,2	⁶³ Ir Иридий 192,2	⁶⁴ Pt Платина 195,09				
	9	⁷⁹ Au Золото 196,967	⁸⁰ Hg Ртуть 200,59	⁸¹ Tl Таллий 204,37	⁸² Pb Свинец 207,19	⁸³ Bi Висмут 208,980	⁸⁴ Po Полоний (209)	⁸⁵ At Астат (210)					⁸⁶ Rn Радон (222)		
VII	10	⁸⁷ Fr Франций (223)	⁸⁸ Ra Радий (226)	⁸⁹ Ac** Актиний (227)	¹⁰⁴ Rf Резерфордий (261)	¹⁰⁵ Db Дубний (262)	¹⁰⁶ Sg Сибирский (266)	¹⁰⁷ Bh Берий (264)	¹⁰⁸ Hs Гассий (269)	¹⁰⁹ Mt Мейтнерий (268)	¹¹⁰ Ds Дармштадтий (271)				
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄						
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR							
ЛАНТАНОИДЫ*		⁵⁸ Ce Церий 140,12	⁵⁹ Pr Прометий 140,907	⁶⁰ Nd Неодим 144,24	⁶¹ Pm Прометий (145)	⁶² Sm Самарий 150,36	⁶³ Eu Европий 151,96	⁶⁴ Gd Гадолиний 157,25	⁶⁵ Tb Тербий 158,925	⁶⁶ Dy Дибролий 162,50	⁶⁷ Ho Гольмий 164,930	⁶⁸ Er Эрбий 167,26	⁶⁹ Tm Тулий 168,934	⁷⁰ Yb Иттербий 173,04	⁷¹ Lu Лютеций 174,967
АКТИНОИДЫ**		⁹⁰ Th Торий 232,038	⁹¹ Pa Протактиний 231,04	⁹² U Уран 238,03	⁹³ Np Нептуний (237)	⁹⁴ Pu Плутоний (244)	⁹⁵ Am Америций (243)	⁹⁶ Cm Кюрий (247)	⁹⁷ Bk Берклий (247)	⁹⁸ Cf Калифорний (251)	⁹⁹ Es Эйнштейний (252)	¹⁰⁰ Fm Фермий (257)	¹⁰¹ Md Менделеевский (258)	¹⁰² No Нобелий (259)	¹⁰³ Lr Лоренций (262)



Строение атома



КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

—○— $n = 4$

—○— $n = 3$

—○— $n = 2$

—○— $n = 1$

●
ядро

Главное квантовое число (n) определяет энергию электрона и, следовательно, его среднее расстояние от ядра.

Принято считать, что главное квантовое число характеризует определенный энергетический уровень.

Число n может принимать только целые положительные значения

$n = 1, 2, 3, \dots$

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Орбитальное (побочное) квантовое число (L) характеризует «форму» орбитали – плотность вероятности нахождения электрона у ядра.

Орбитальное квантовое число принимает значения от нуля до $(n-1)$

$$L = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

L	0	1	2	3	4	5
Обозначение	s	p	d	f	g	h

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Магнитное квантовое число (m_l)
определяет ориентацию орбитали
в пространстве

Численные значения числа m_l
выражаются
следующей зависимостью:

$$m_l = -l, \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots, +l$$

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Спиновое квантовое число (m_s или S)

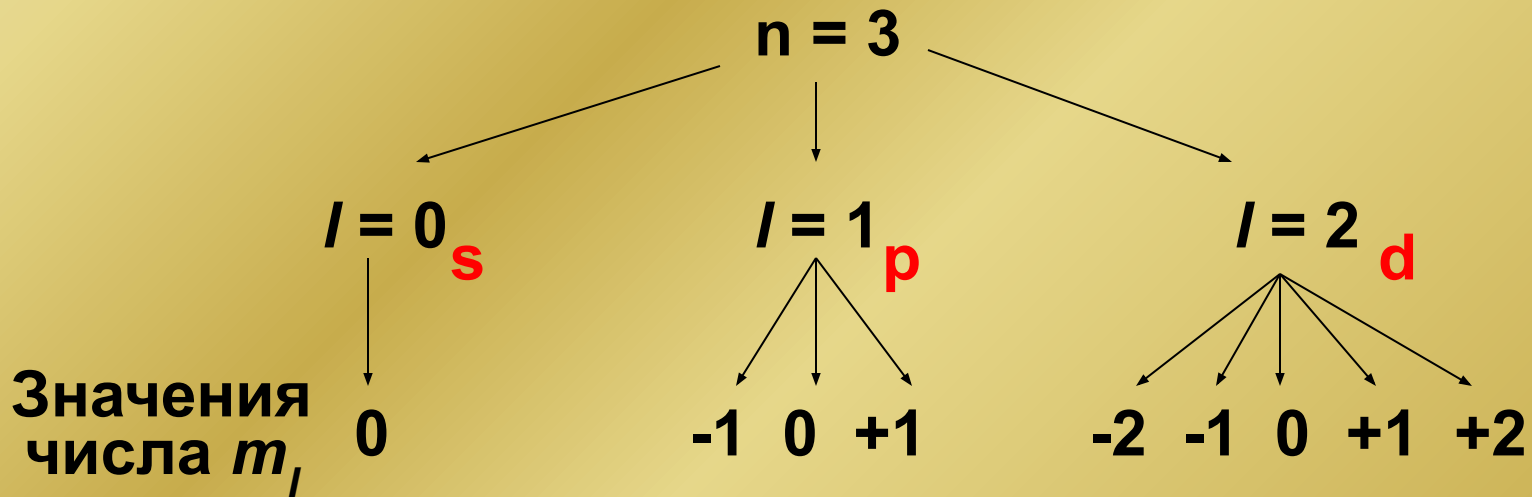
Характеризует собственное вращательное движение электрона – «СПИН»

Поскольку возможны только два направления собственного вращения электрона, то и спин имеет два значения:

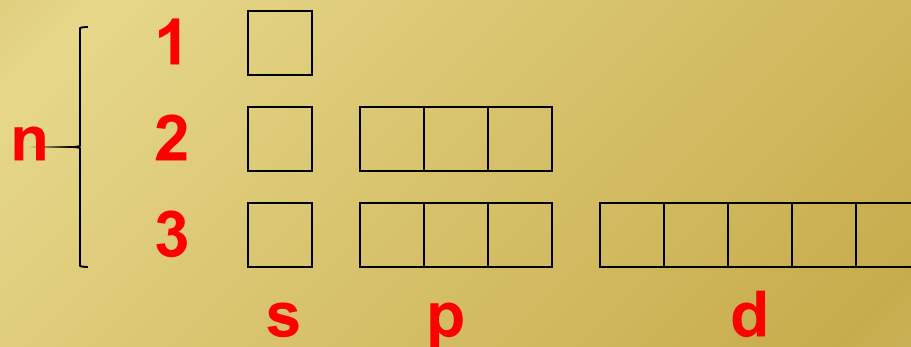
↑ и ↓.

$$m_s = -\frac{1}{2} \text{ и } +\frac{1}{2}$$

КВАНТОВЫЙ «ПАСПОРТ» ЭЛЕКТРОНА

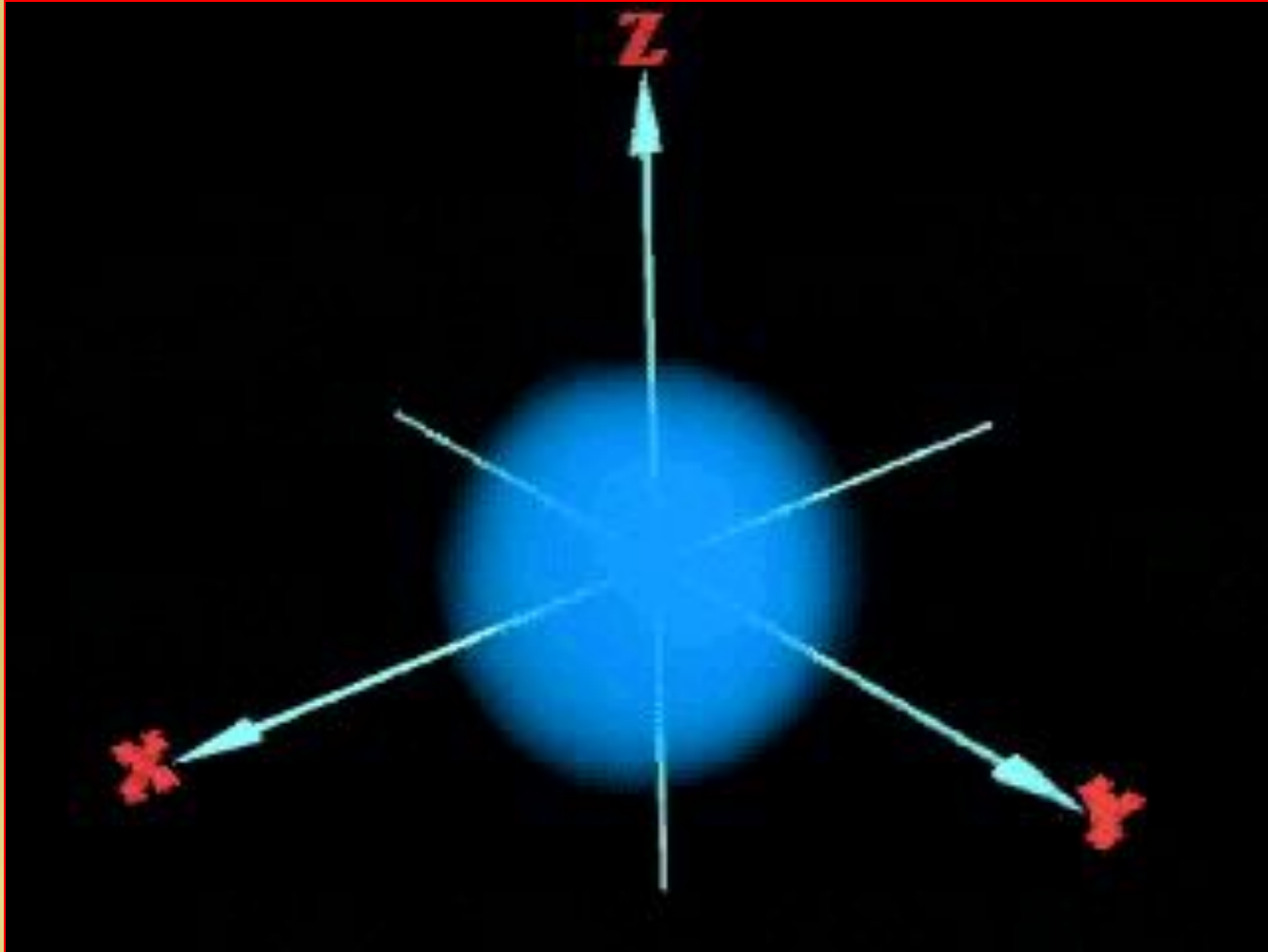


КВАНТОВАЯ «СЕТКА» АТОМА



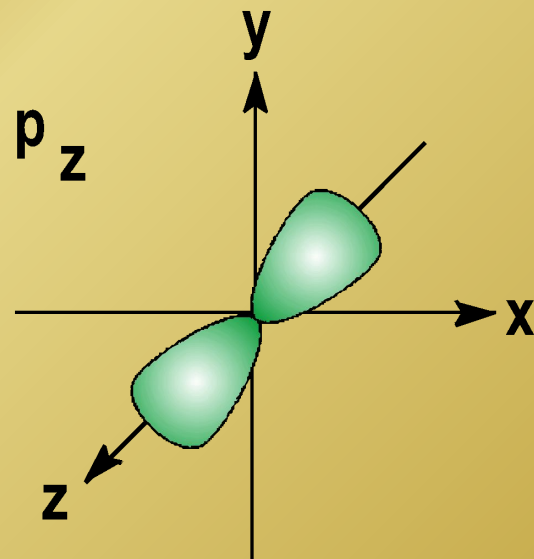
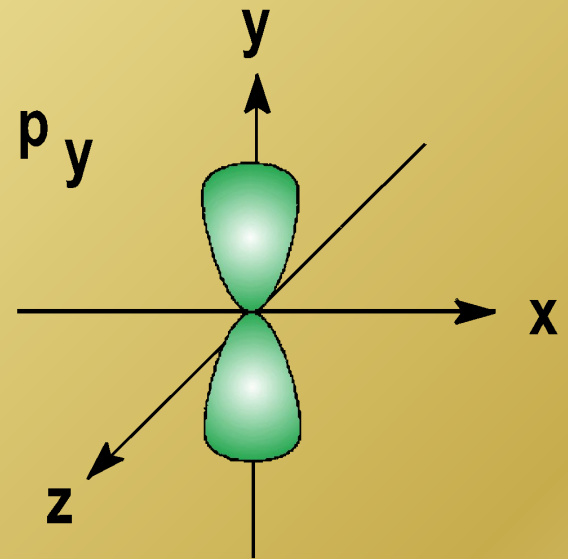
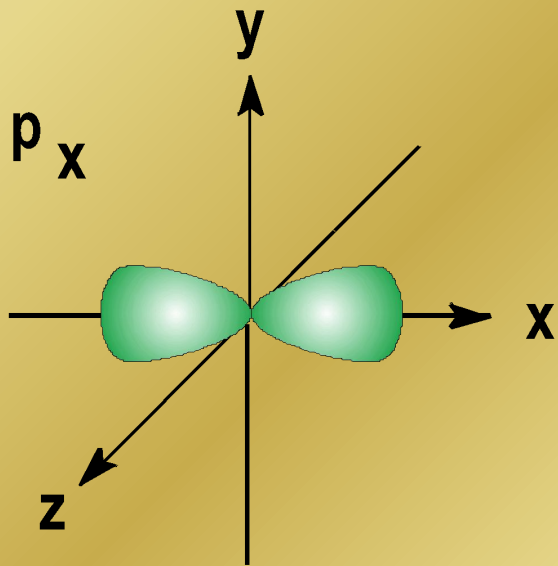
s-орбиталь

$$l = 0, m = 0$$

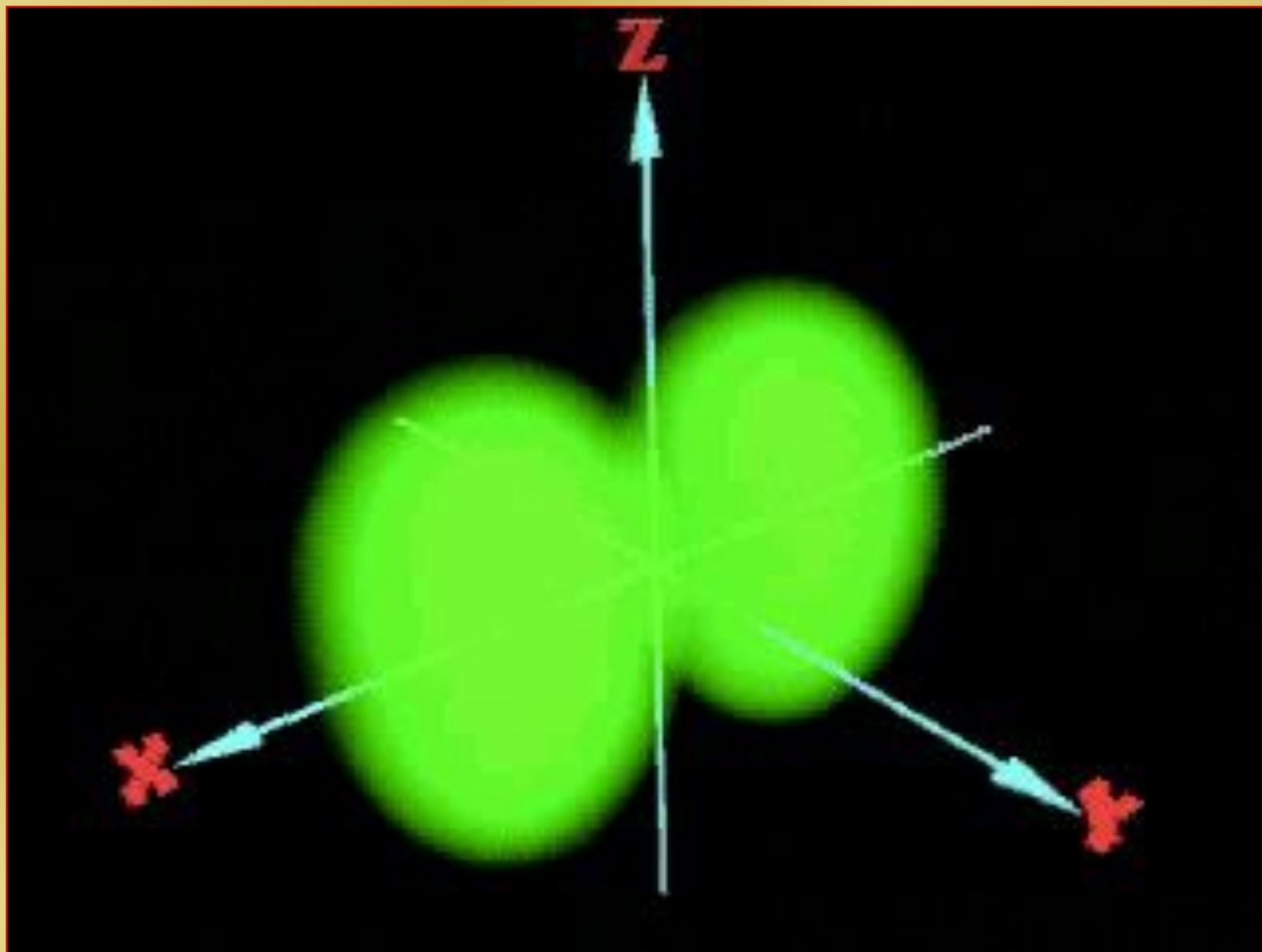


p-орбитали

$$l = 1, m = -1, 0, +1$$

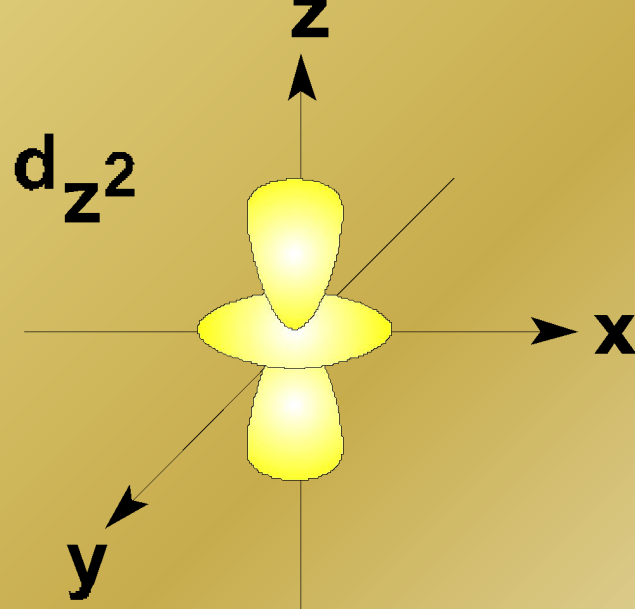
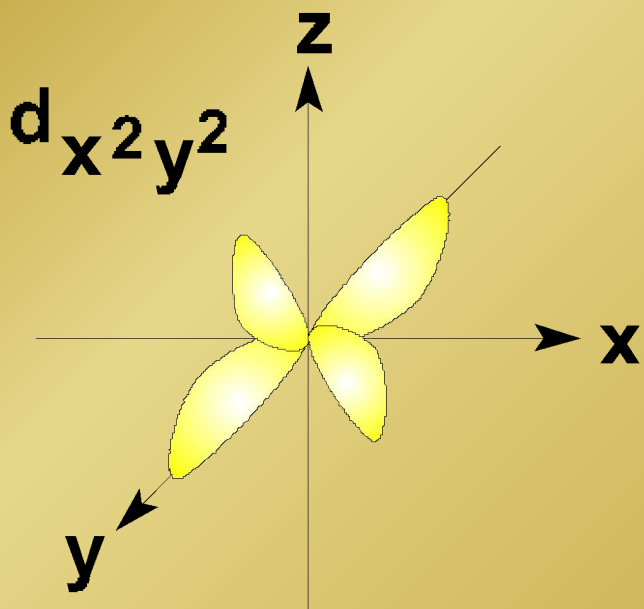
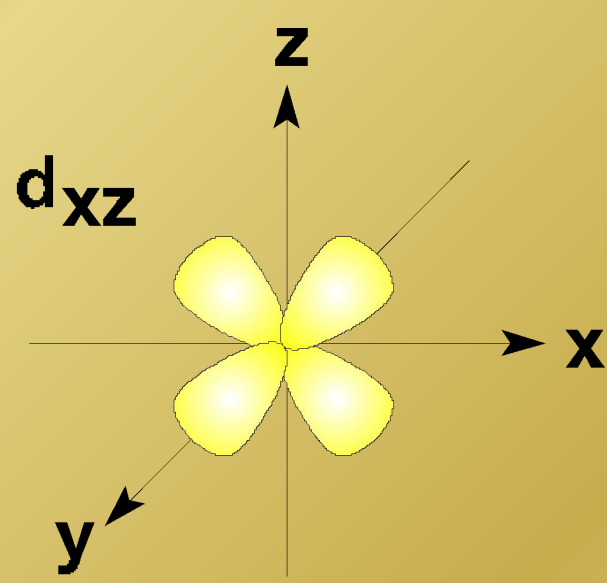
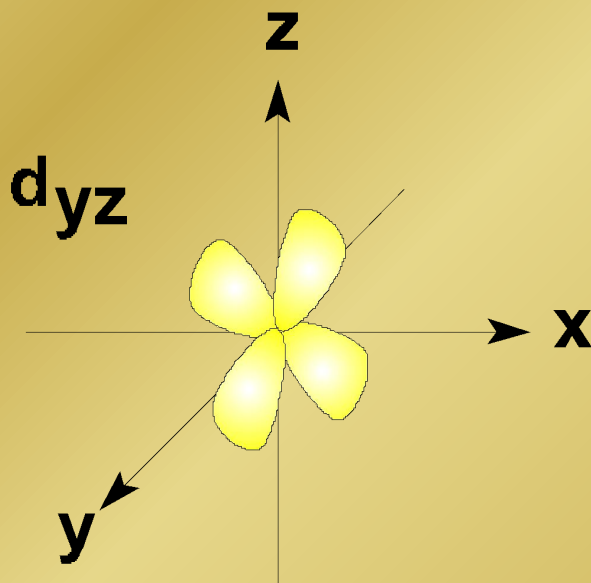
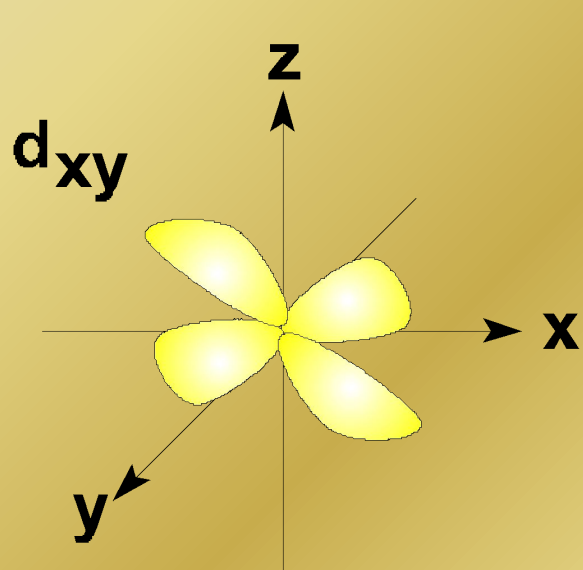


p-орбитали

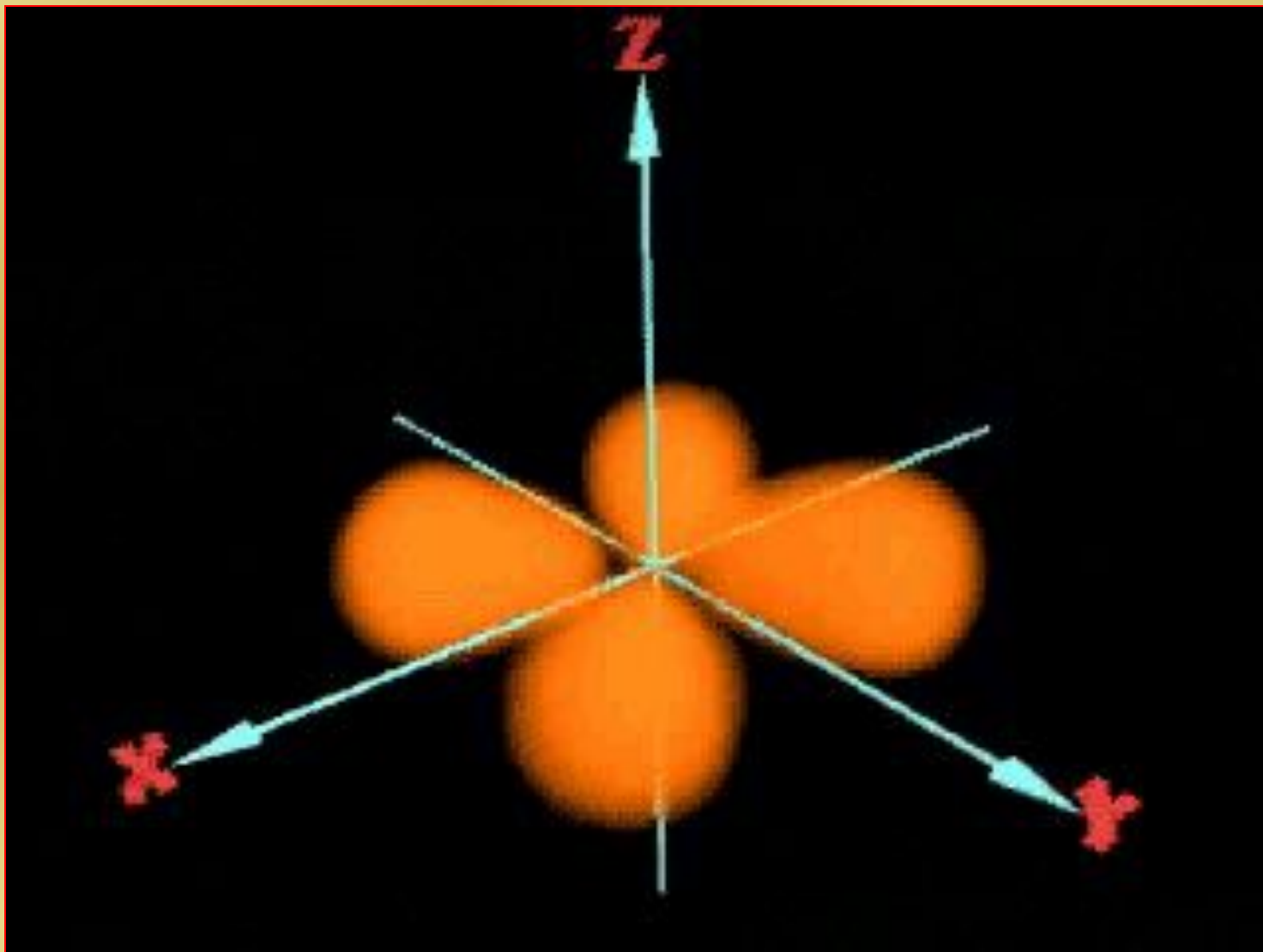


d-орбитали

$$l = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$$



d_{xy} -орбиталь

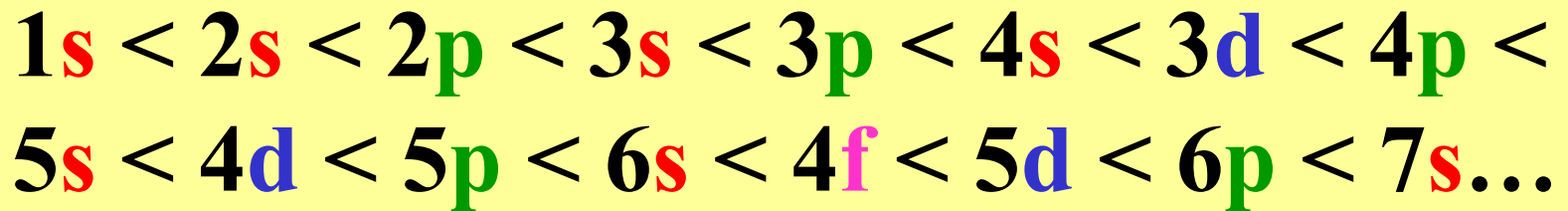


Многоэлектронный атом



Фундаментальные закономерности

Принцип минимума энергии



ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

Первое правило Клечковского



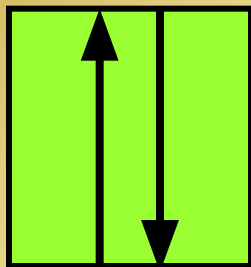
Из двух конкурентных орбиталей первой заполняется та, для которой меньше **сумма значений главного и орбитального квантового числа**

Второе правило Клечковского

Если сумма значений главного и орбитального квантового числа у двух орбиталей одинакова, первой заполняется орбиталь с меньшим значением **главного квантового числа**

Принцип Паули

В атома не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел.



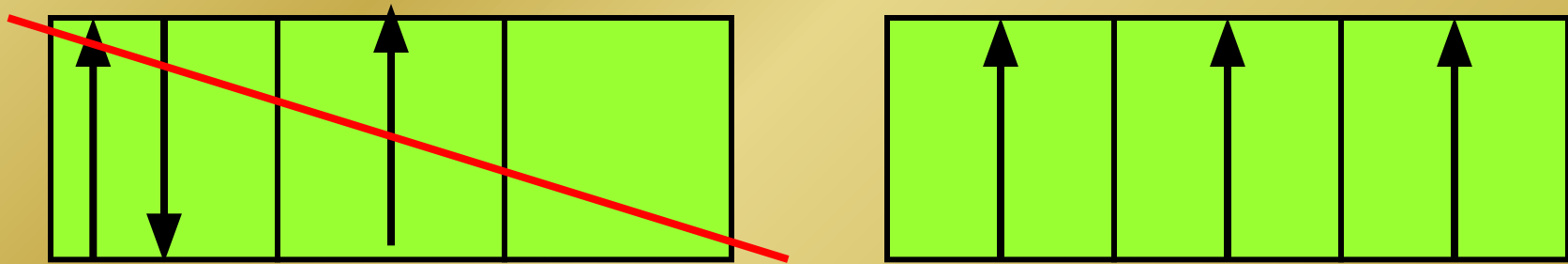
Максимальное число электронов на всех орбиталях данного энергетического подуровня равно:

$$X_i = 2(2l + 1).$$

Максимальное число электронов на энергетическом уровне равно: $X_n = 2n^2$

Правило Гунда

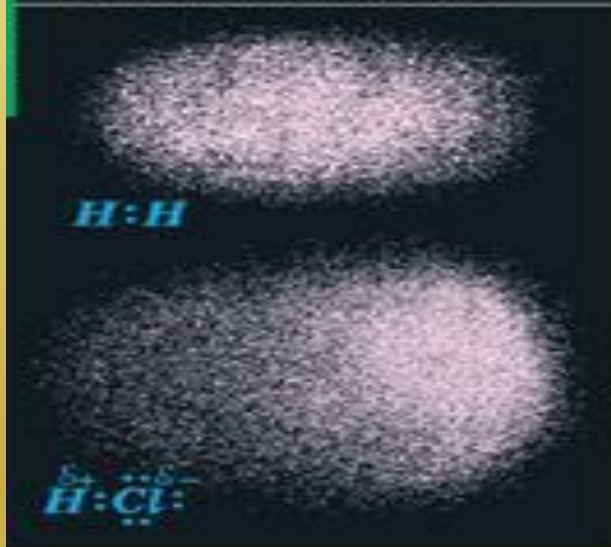
В невозбужденных атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарное спиновое число максимально



Два электрона на одной орбитали называются **спаренными, а одиночный электрон на орбитали – **неспаренный**.**

Химическая связь

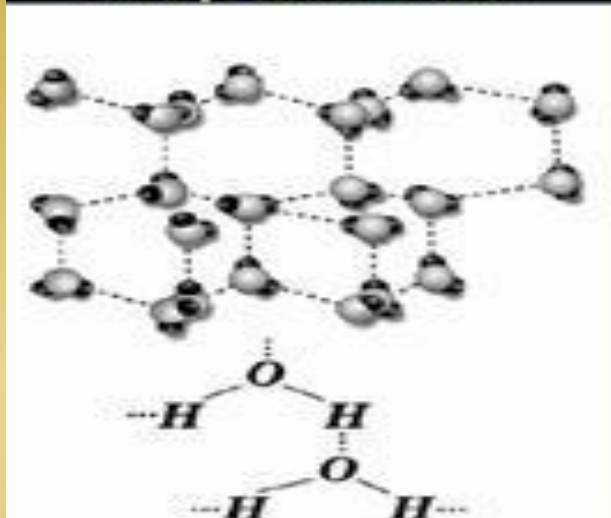
Ковалентная связь



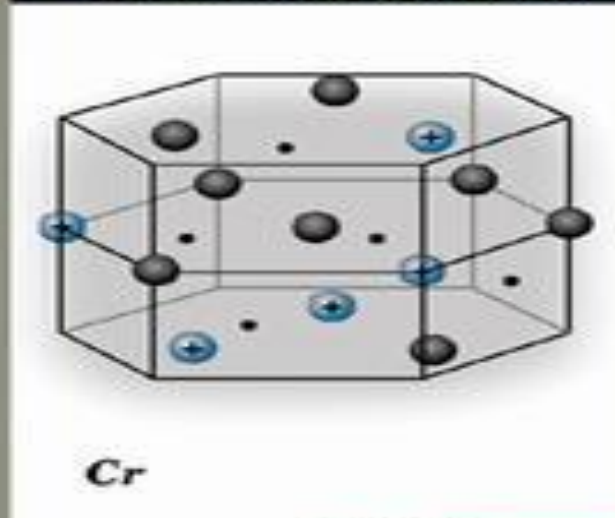
Ионная связь



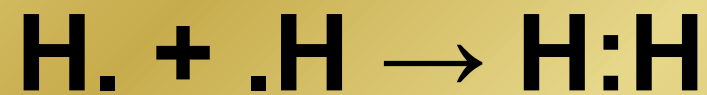
Водородная связь



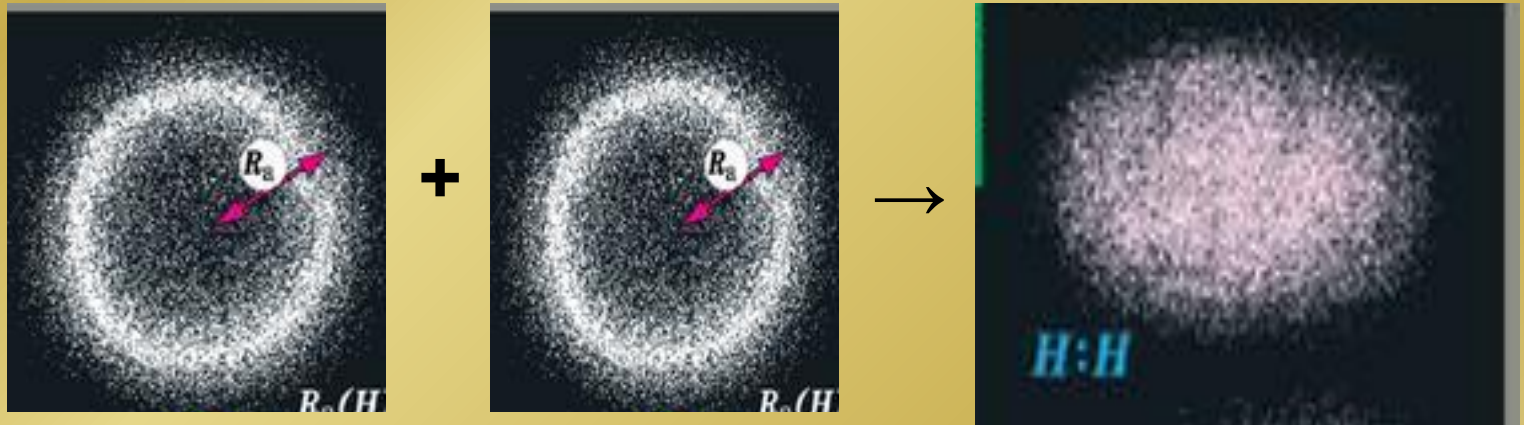
Металлическая связь



Ковалентная связь



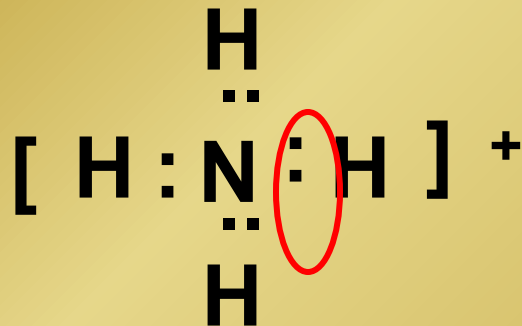
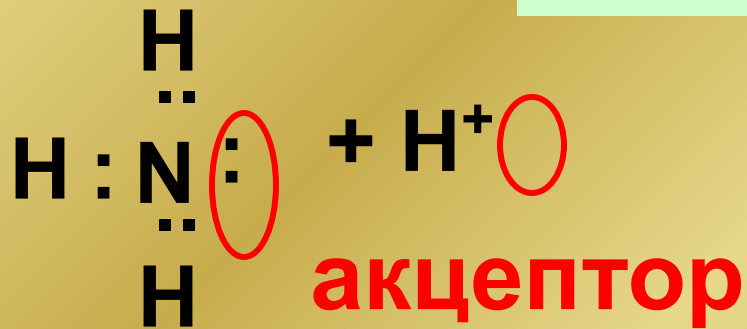
Обменный механизм



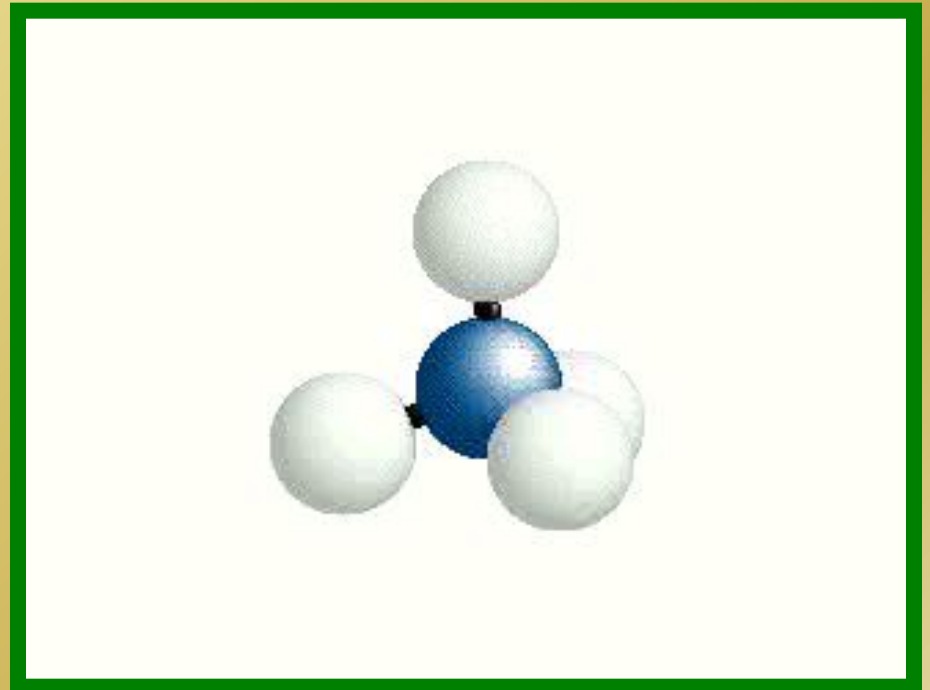
Ковалентная связь

Донорно-акцепторный механизм

донор

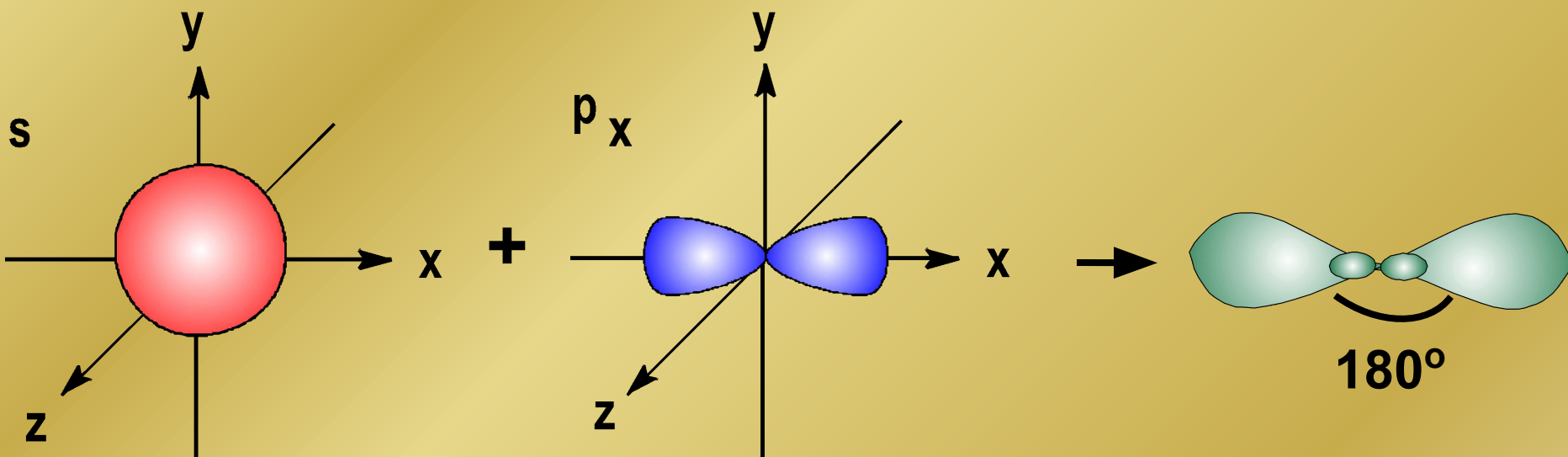


Ион аммония

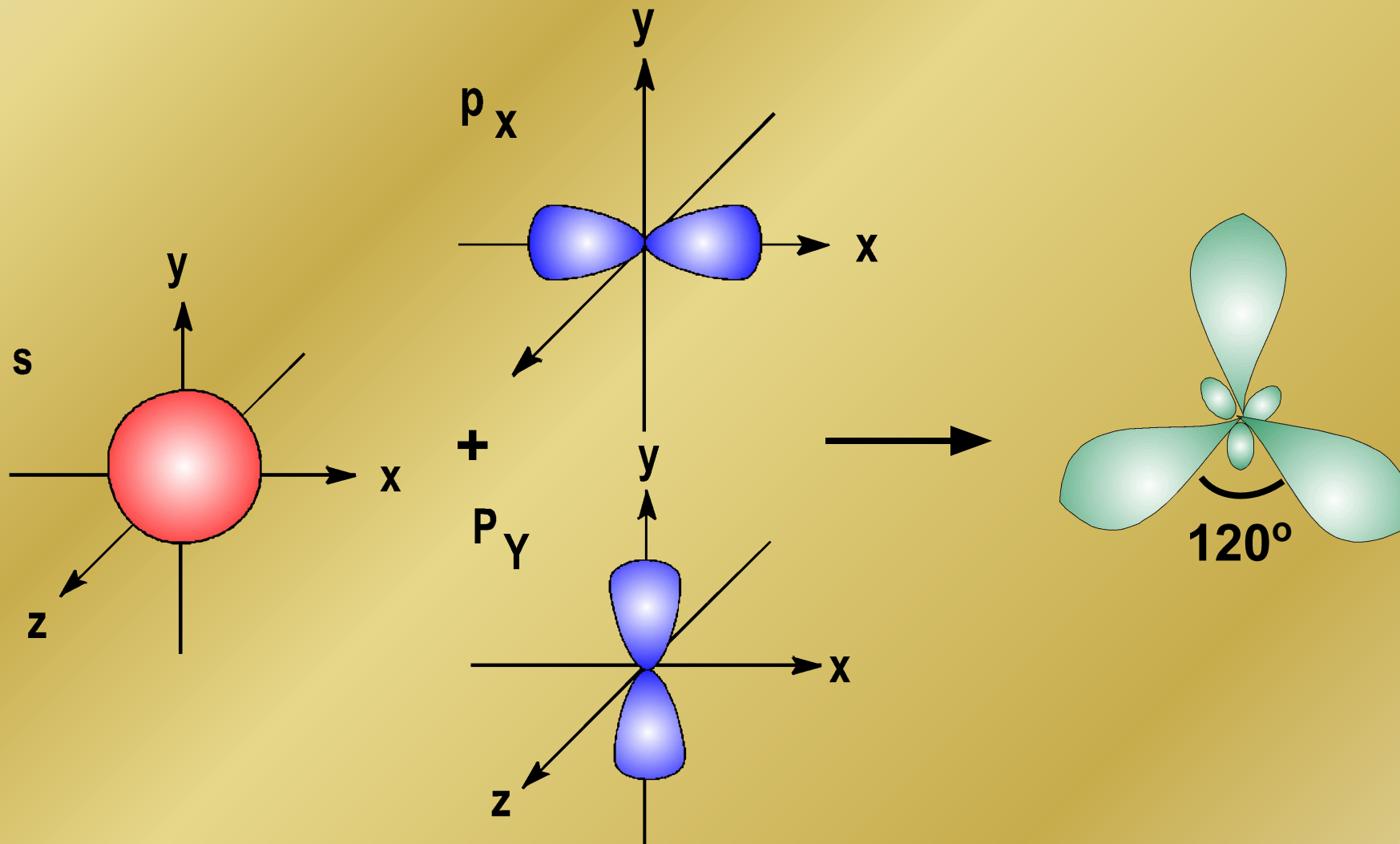


Гибридизация

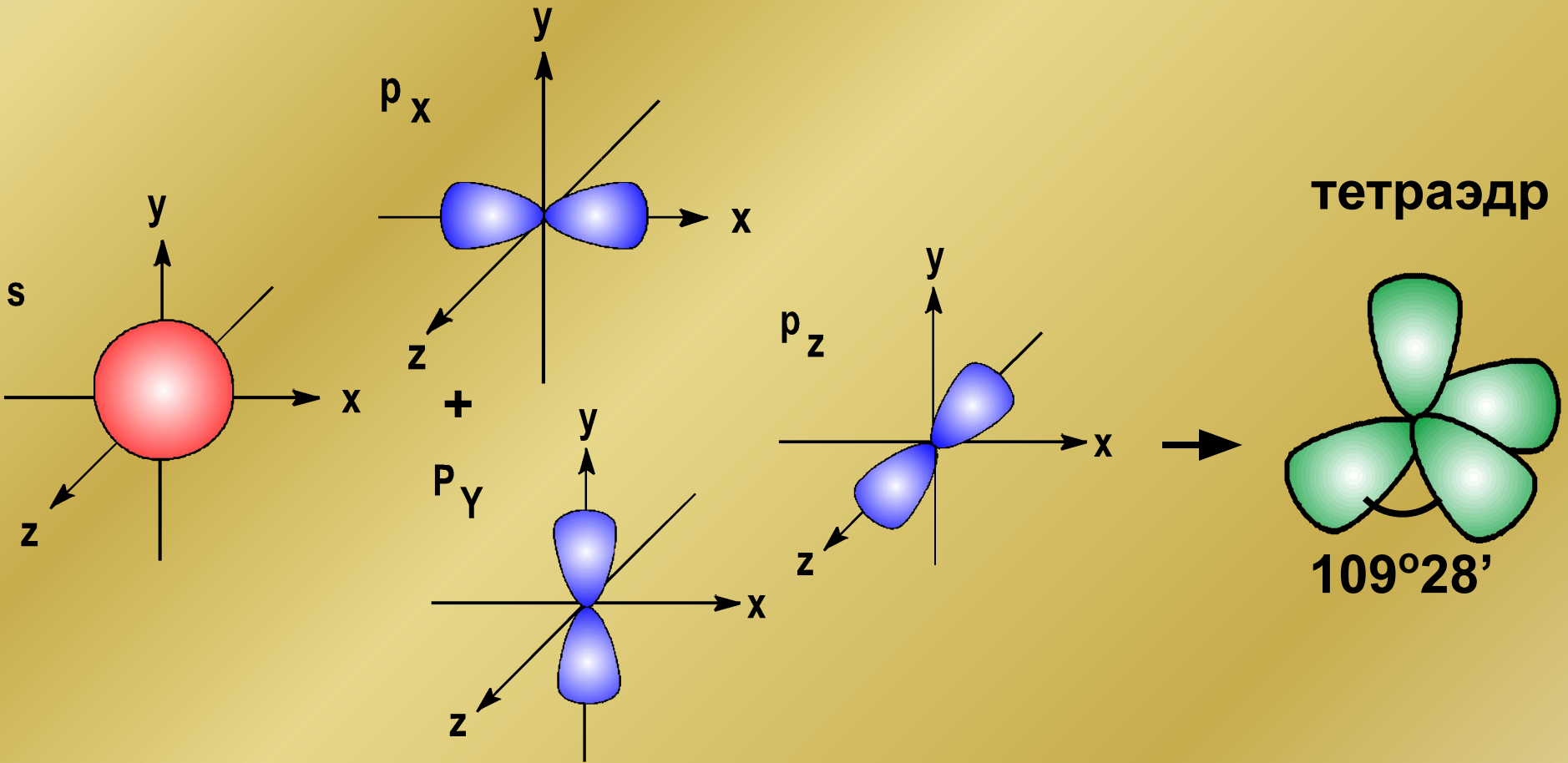
sp-гибридизация



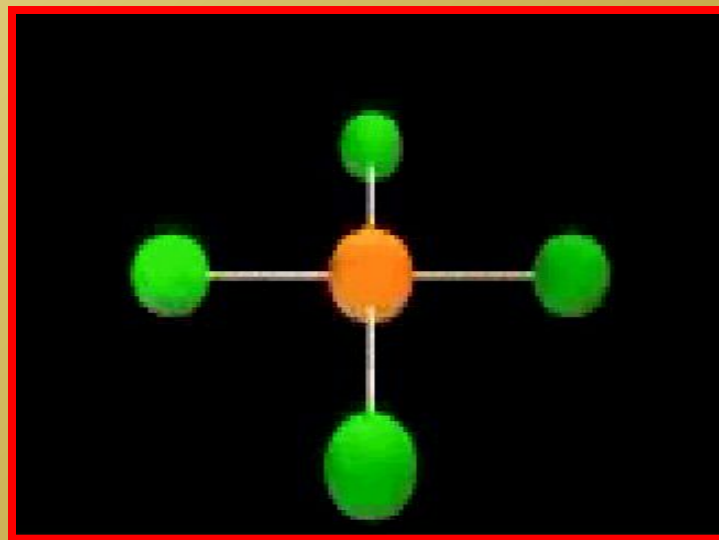
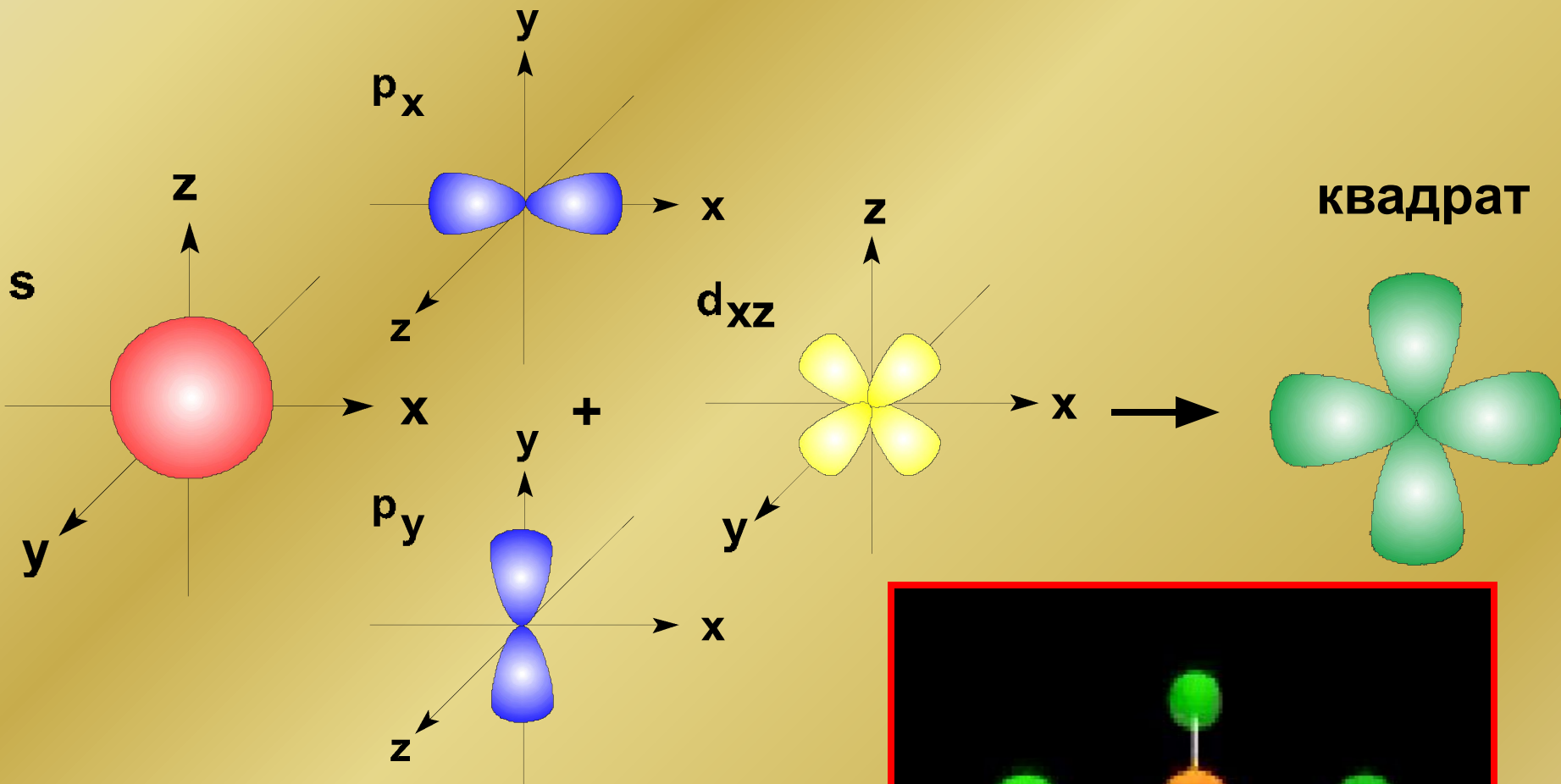
sp^2 -гибридизация



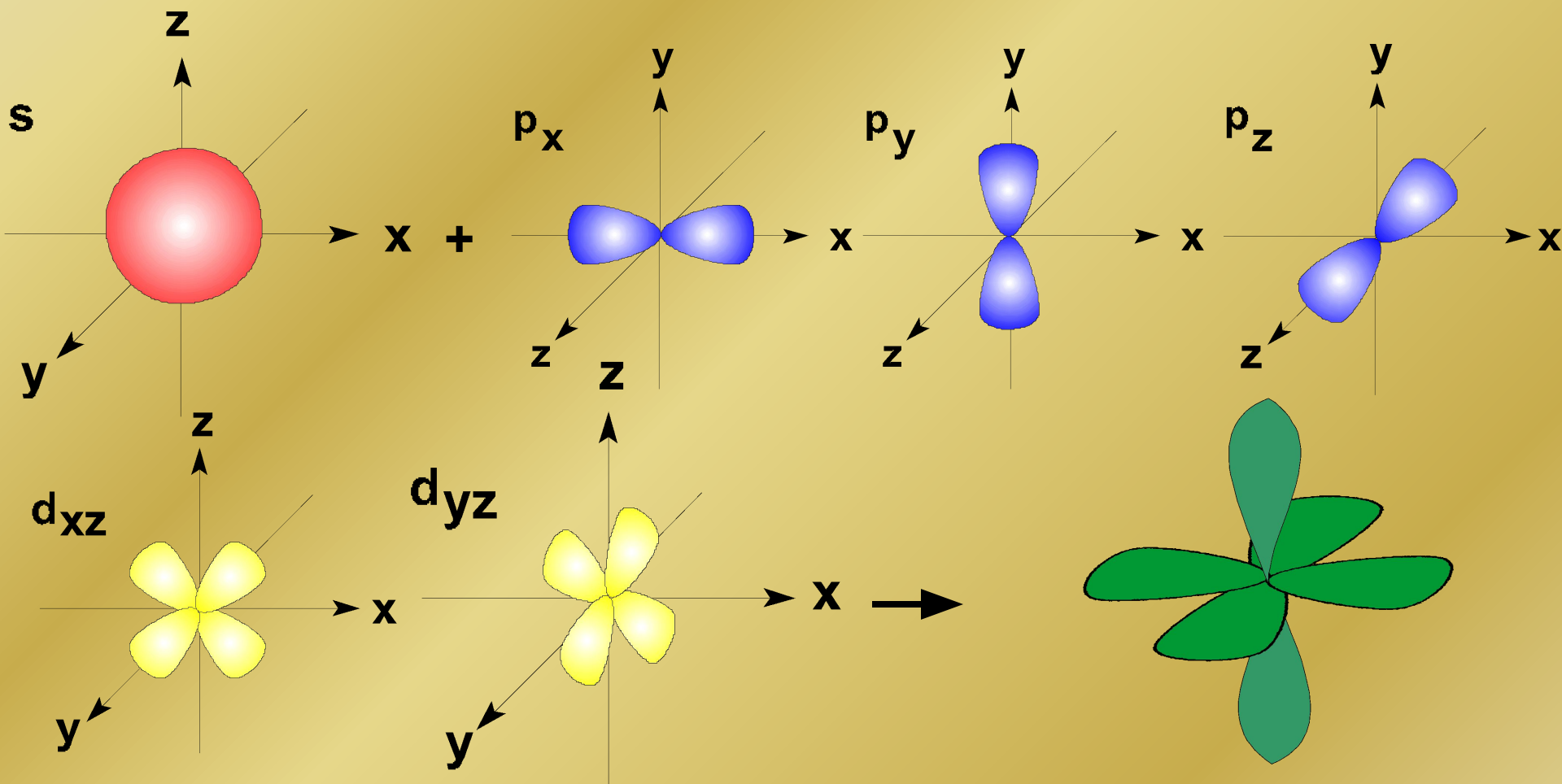
sp^3 -гибридизация



sp^2d -гибридизация



sp^3d^2 -гибридизация



Тетрагональная
бипирамида

Теория кислот и оснований Льюиса

Кислоты – вещества, имеющие атом со свободной валентной орбиталью.

Кислоты – акцепторы электронных пар.

Кислоты по Льюису могут не содержать протоны, например, Cr^{+3} , Fe^{2+}

Основания – вещества, имеющие атом с неподеленной электронной парой.

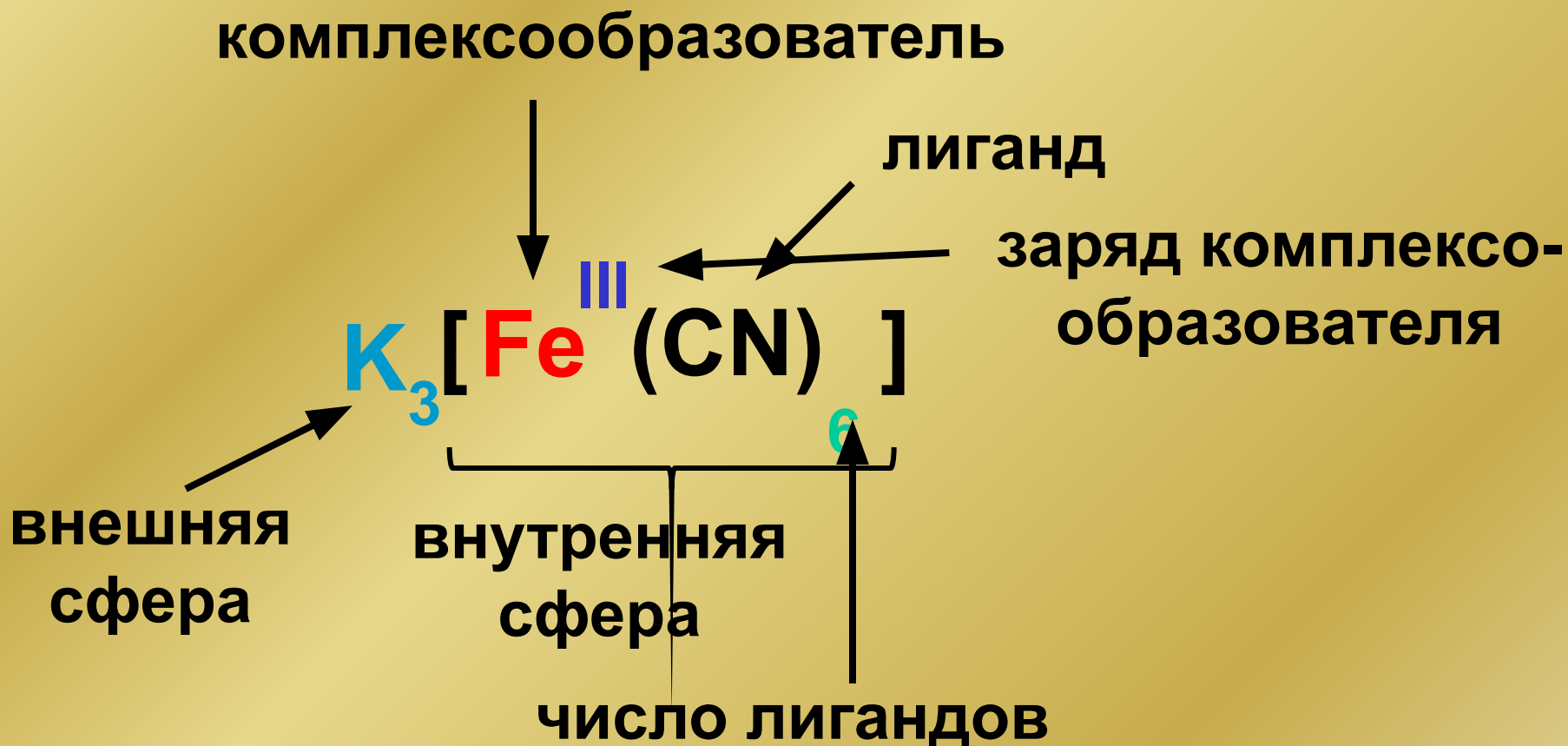
Основания – доноры электронных пар

Основания по Льюису могут не содержать гидроксильных групп, например, NH_3 , O_2 , Cl^-

Кислотно-основное взаимодействие – это донорно-акцепторное взаимодействие

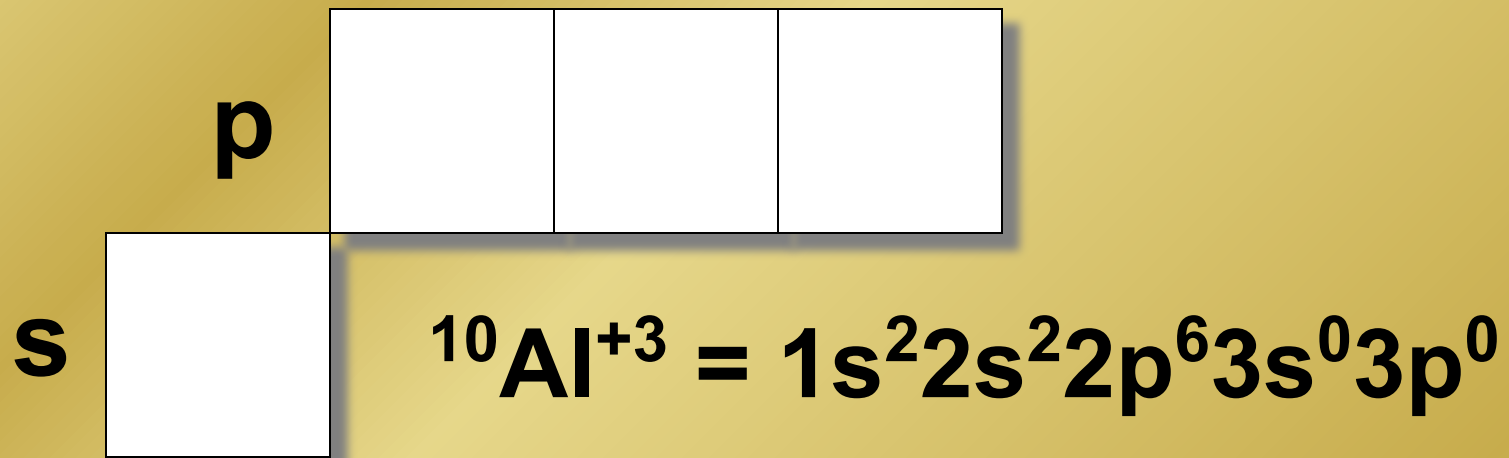


Состав комплексного соединения

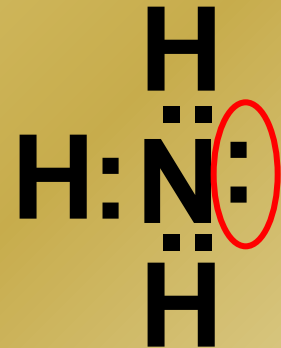


Комплексообразование по теории Льюиса

Комплексообразователи – кислоты по Льюису..



Лиганды – основания по Льюису.



Комплексообразователи - катионы всех s-, d- и f-металлов, иногда - p-элементов (Al^{3+} , Sn^{2+} ...)

Комплексообразователь – акцептор электронных пар

Общее требование к комплексообразователю:
наличие вакантных орбиталей

Лиганды:

1. анионы - F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , OH^- ...
2. нейтральные молекулы – H_2O , NH_3 , CO ,

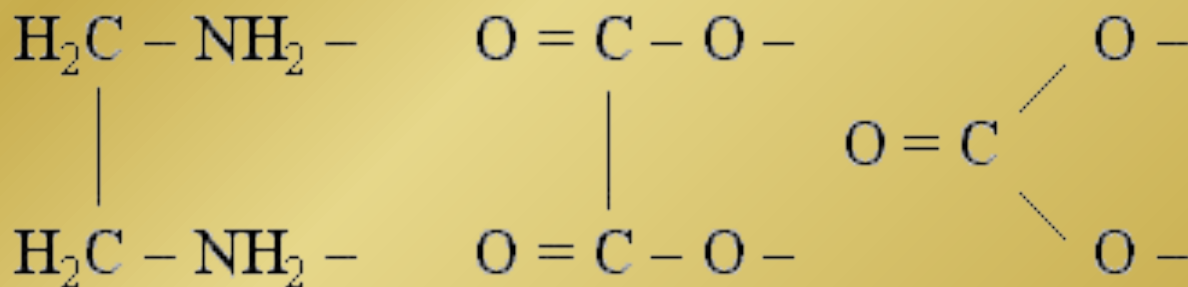
Лиганд – донор электронных пар

Общее требование к комплексообразователю:
наличие неподеленных электронных пар

Лиганды монодентатные:

1. анионы - F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , OH^-
2. нейтральные молекулы – H_2O , NH_3 , CO ,

Лиганды бидантатные:

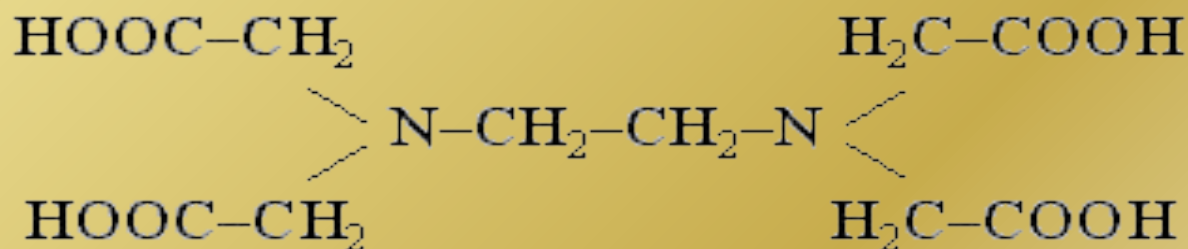


этилендиамин

оксалат-ион

карбонат-ион

Лиганды полидентатные :



Классификация комплексных соединений

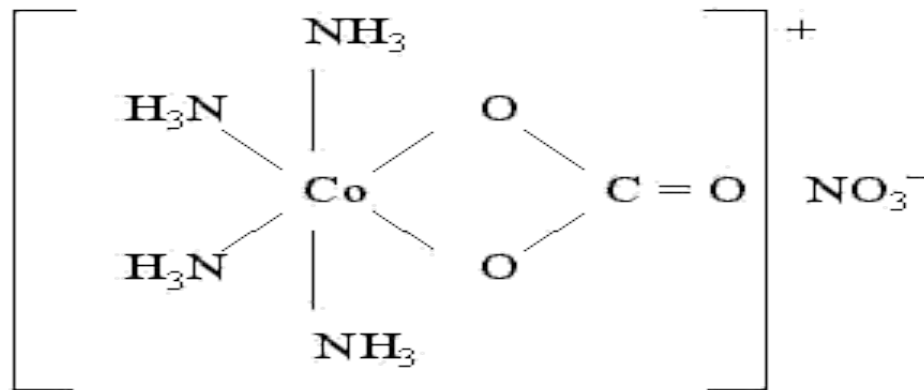
Аквакомплексы- лиганд - **вода**

Амминокомплексы – лиганд **аммиак**

Гидроксокомплексы – лиганд –ОН⁻

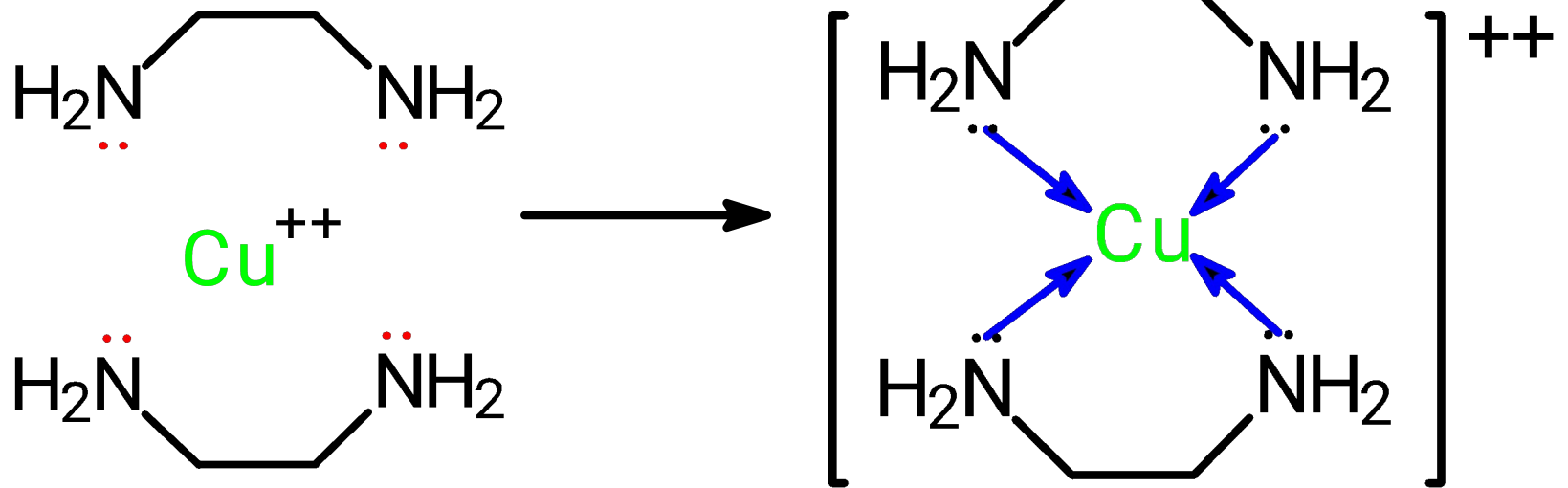
Ацидокомплексы – лиганды анионы кислот – Cl⁻, CN⁻

Смешанные - разные лиганды

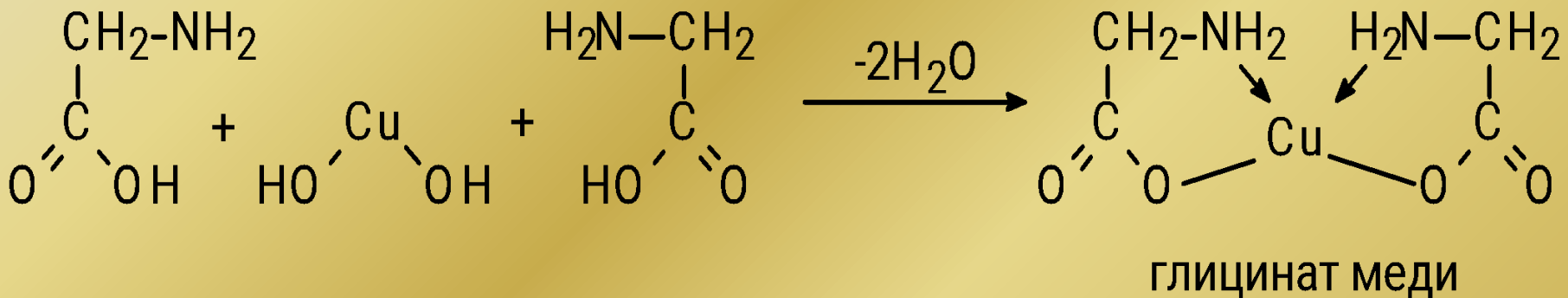


Классификация комплексных соединений

Хелатные комплексы

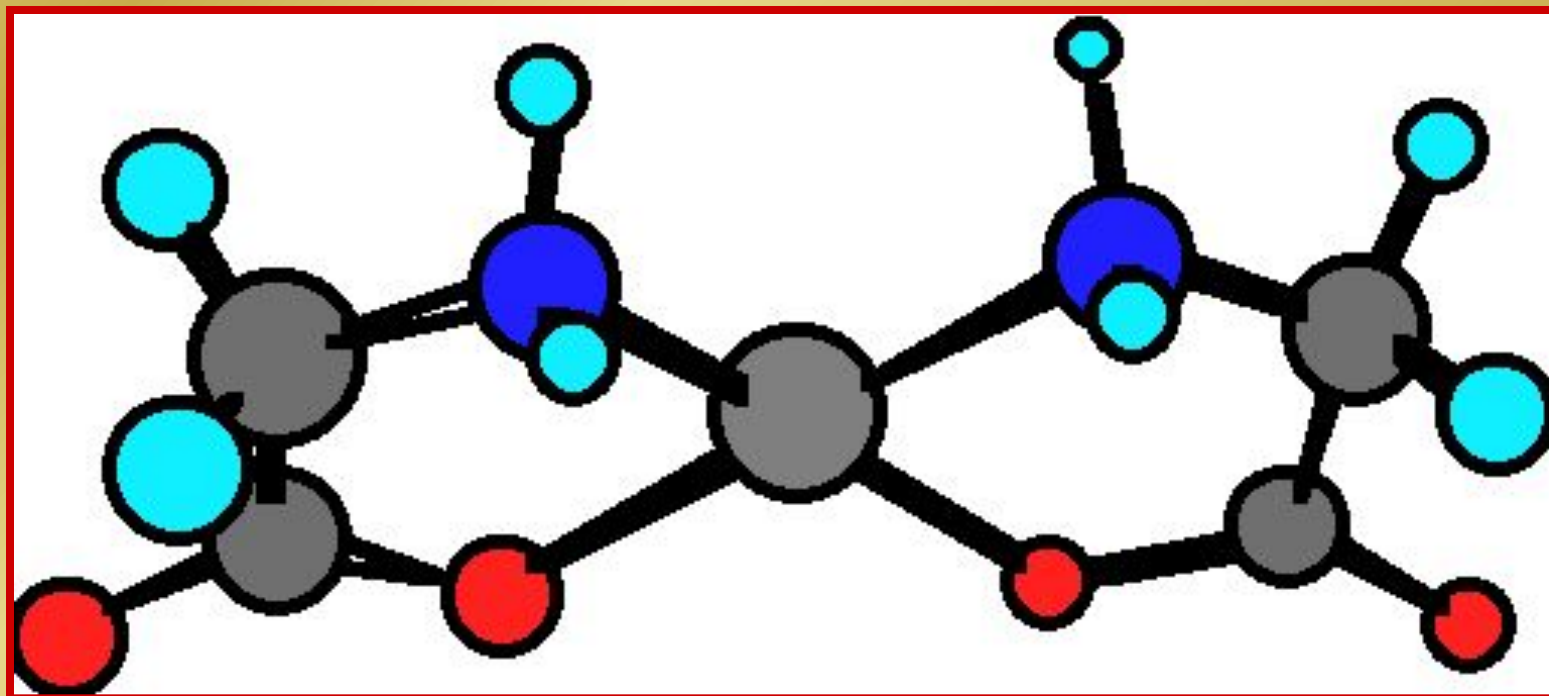


этилендиами



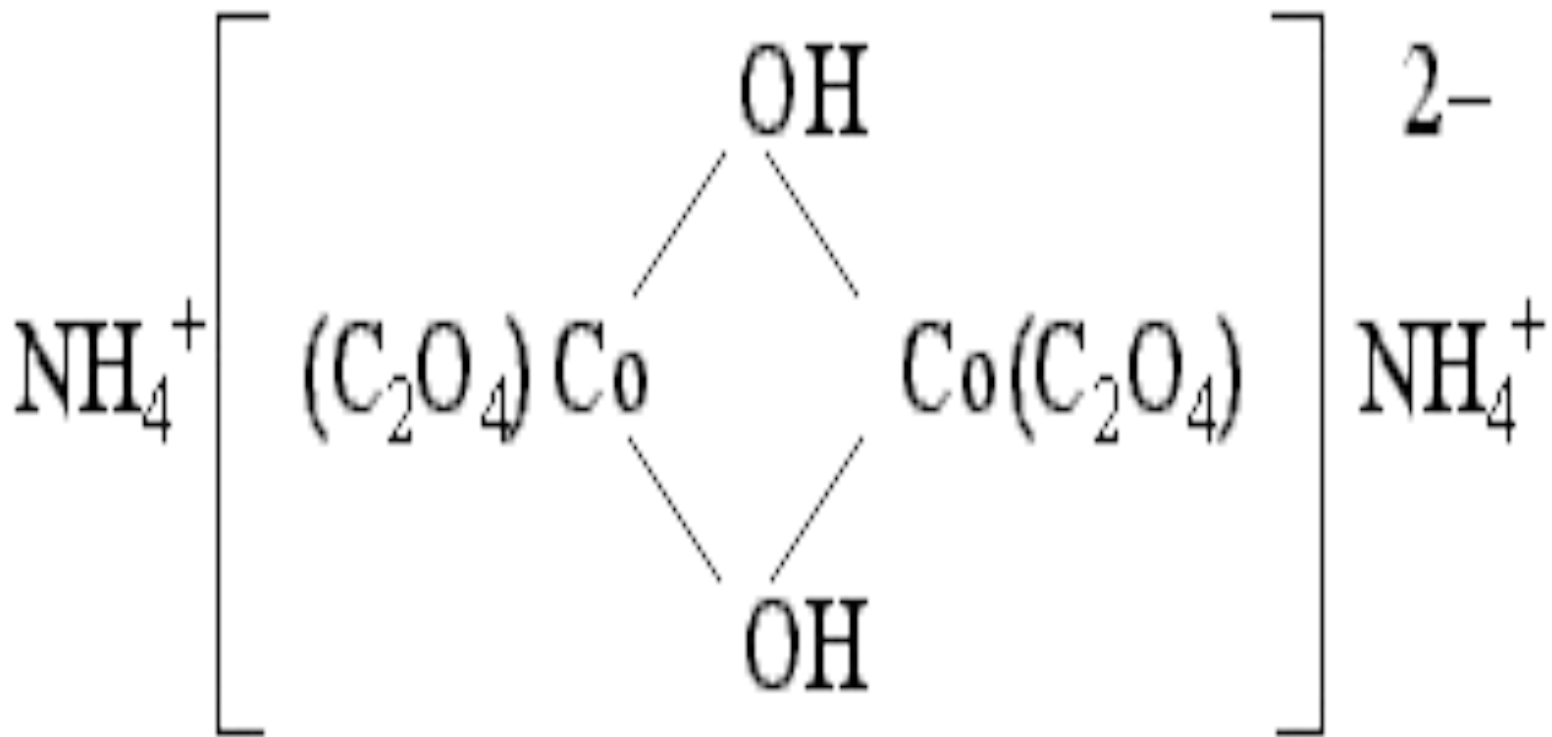
КОМПЛЕКСОН

хелат



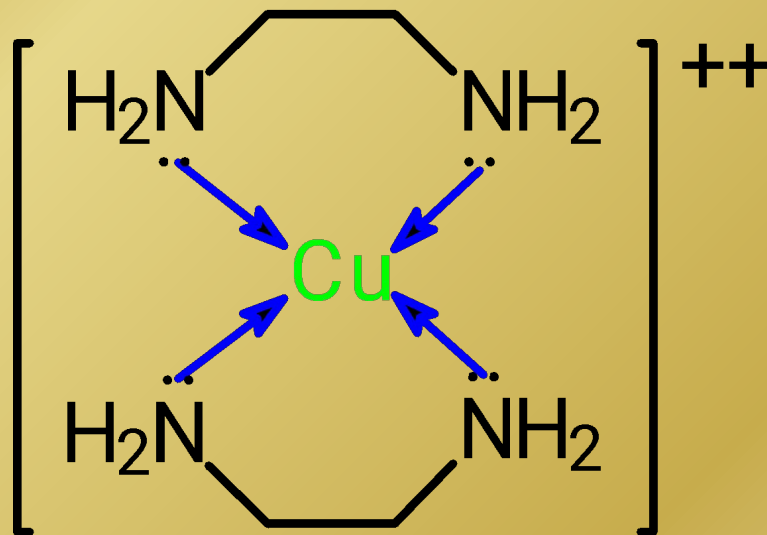
Классификация комплексных соединений

Многоядерные комплексы



Координационное число (к.ч.) - число связей комплексообразователя и лиганда

- К.ч. = числу лигандов, если лиганд монодентатный, например, $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$
- К.ч. \neq числу лигандов, если лиганд би- или полидентатный, например, $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$

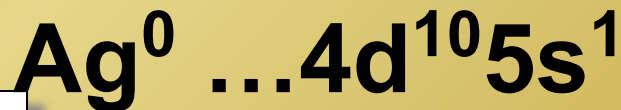


Связь координационного числа с зарядом комплексообразователя

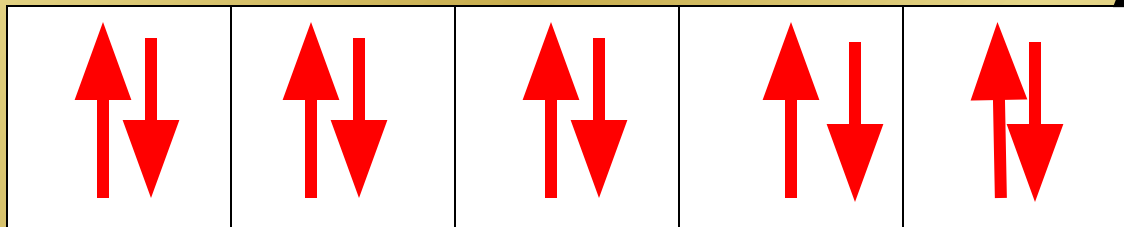
Заряд	I+	II+	III+	IV+
К. ч.	2	4 6	6 4	6
Пример	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$\text{K}_2[\text{HgI}_4],$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6],$ $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

Строение комплексного иона

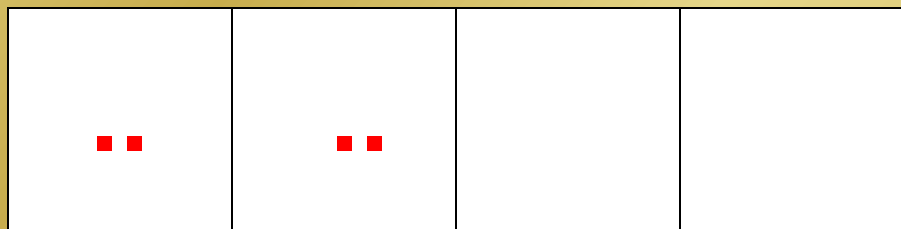
d



4



5



Геометрия линейная



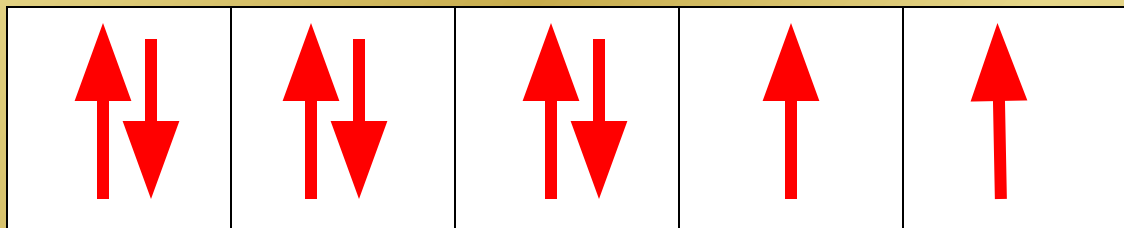
sp-гибридизация

Строение комплексного иона

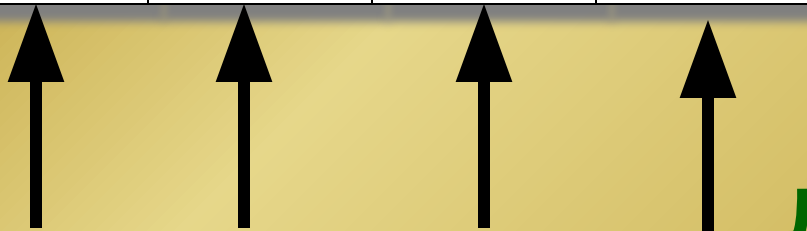
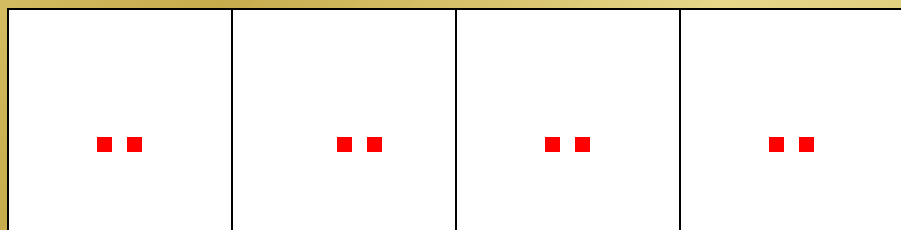
d



3



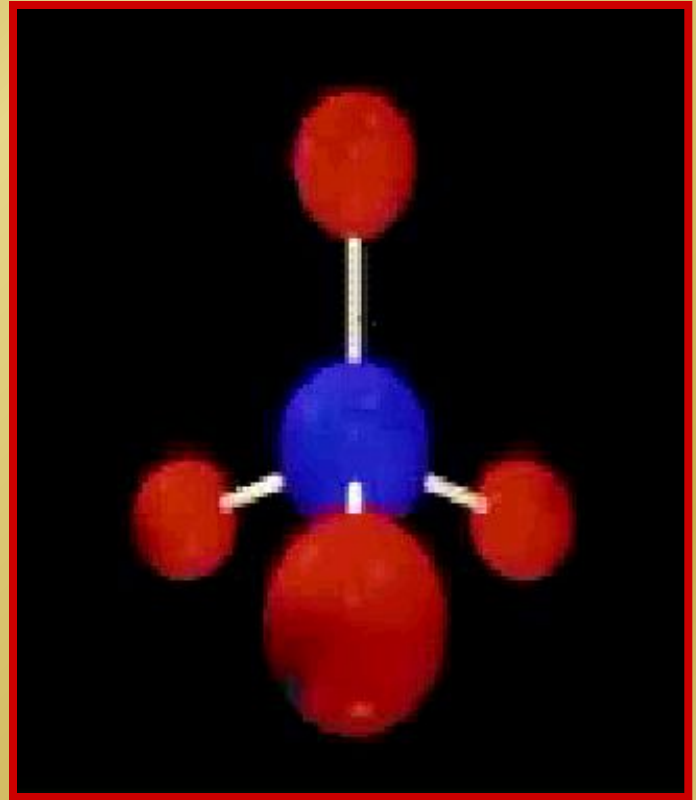
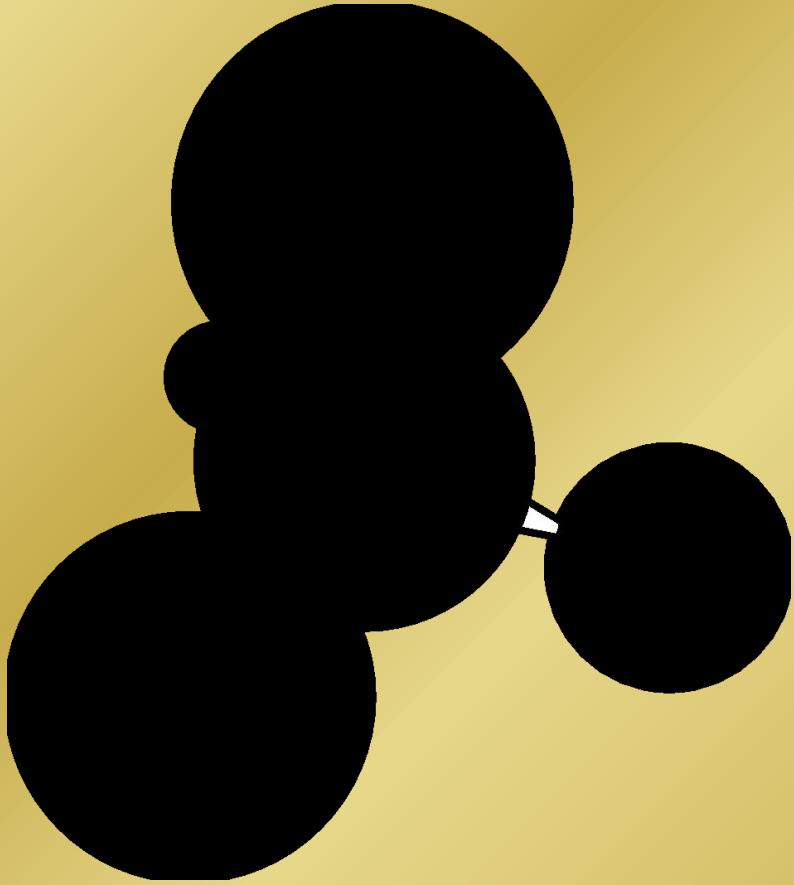
4



sp^3 -гибридизация



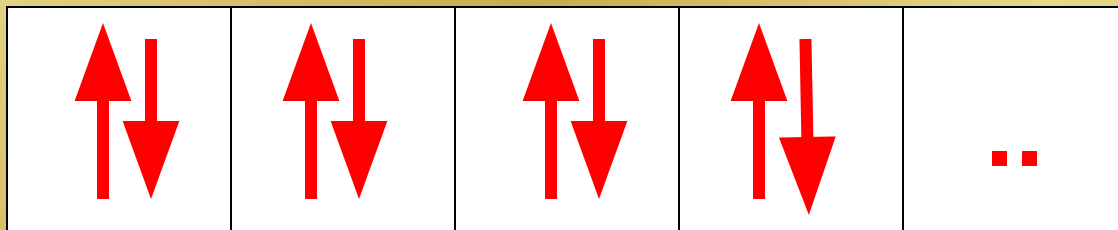
парамагнитный
тетраэдрический
комплекс



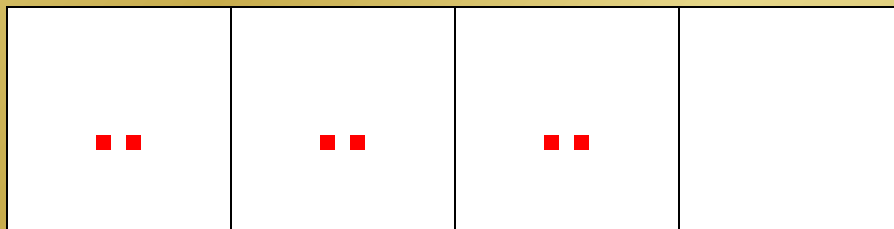
d



3

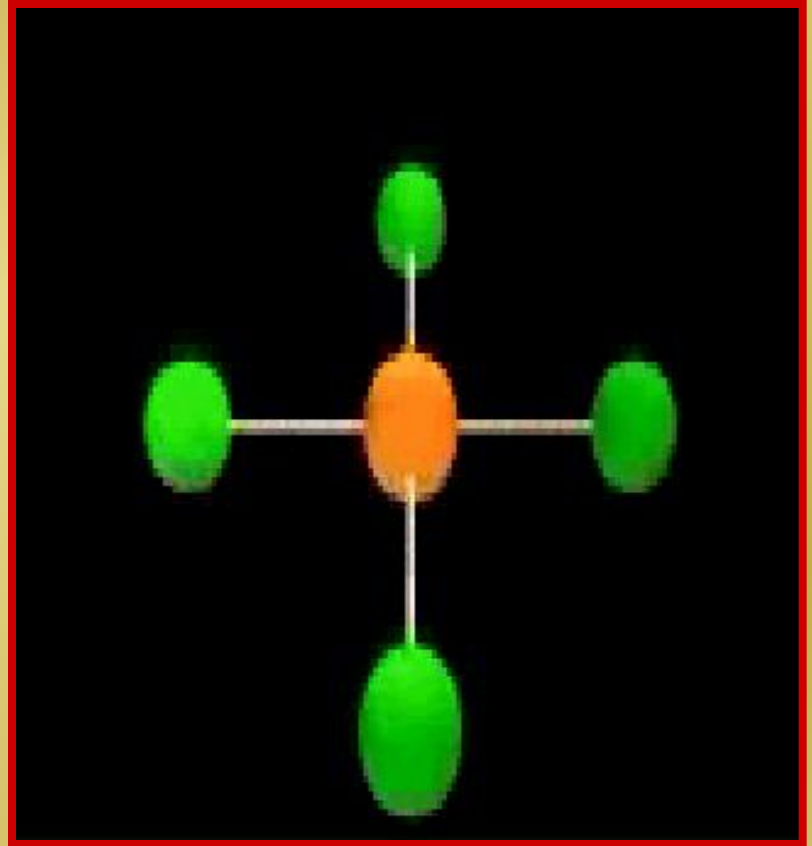
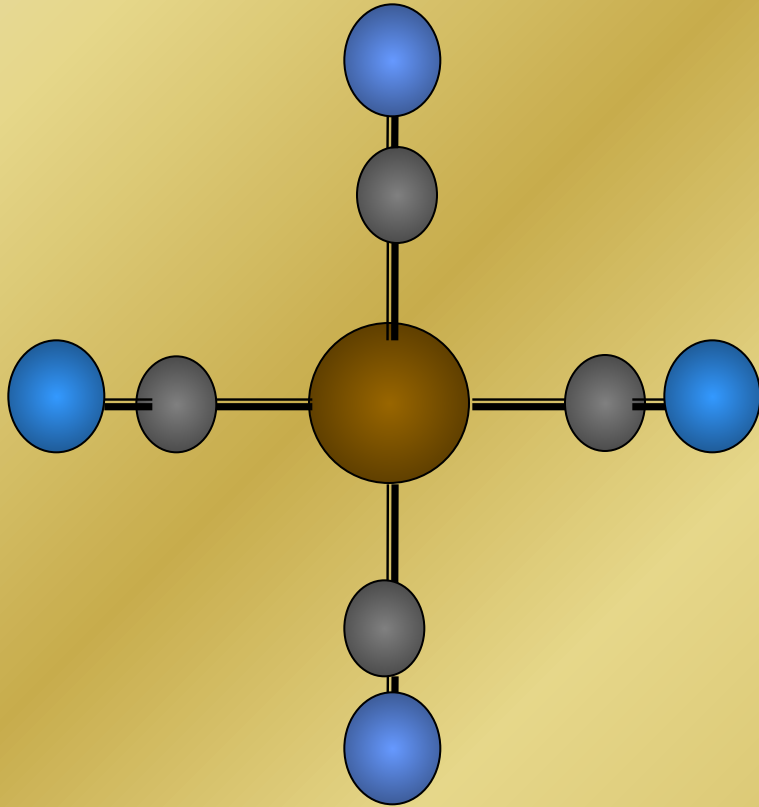


4

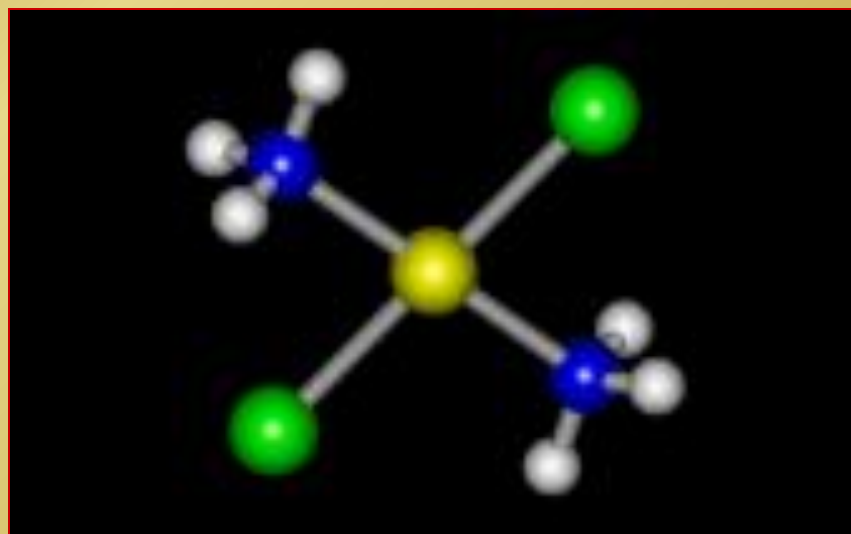
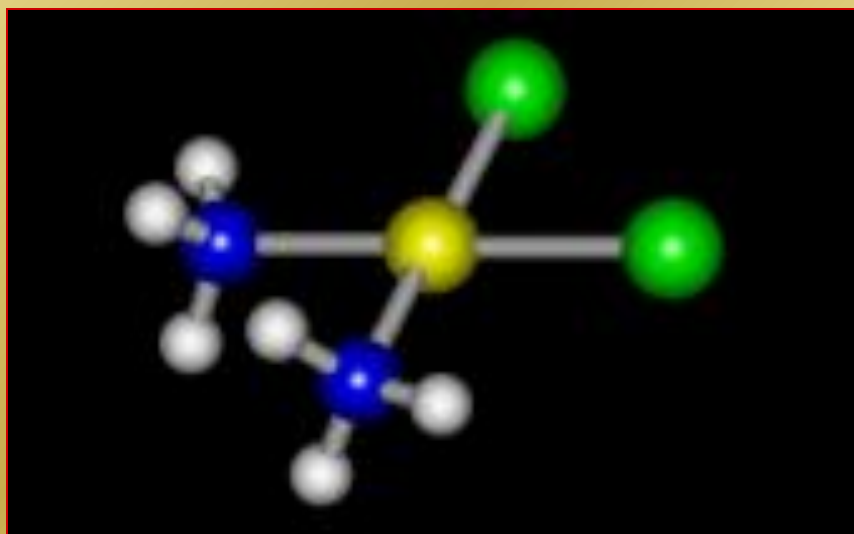


Диамagnetный
квадратный
комплекс

sp^2d -гибридизация



Цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

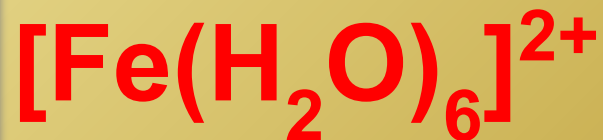
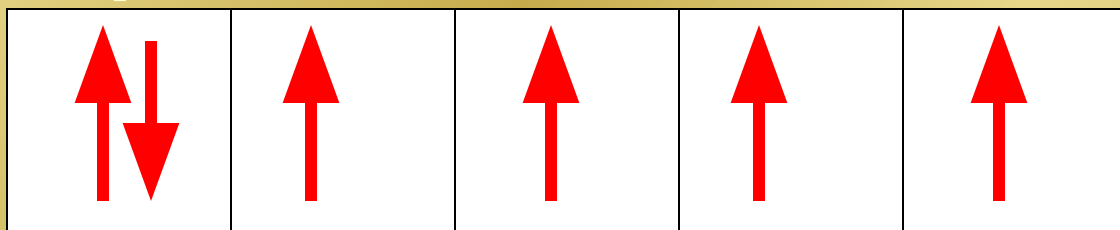


Транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

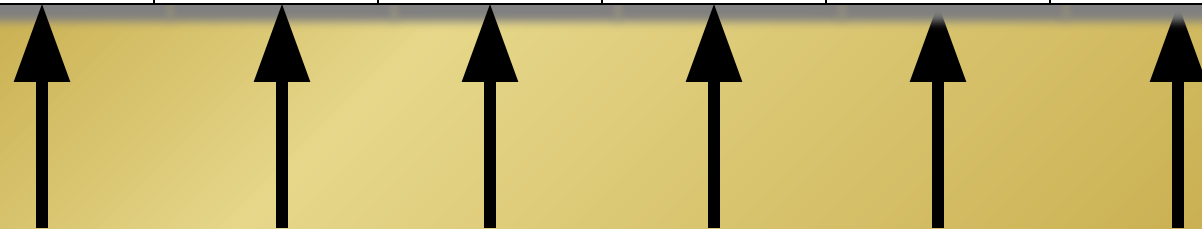
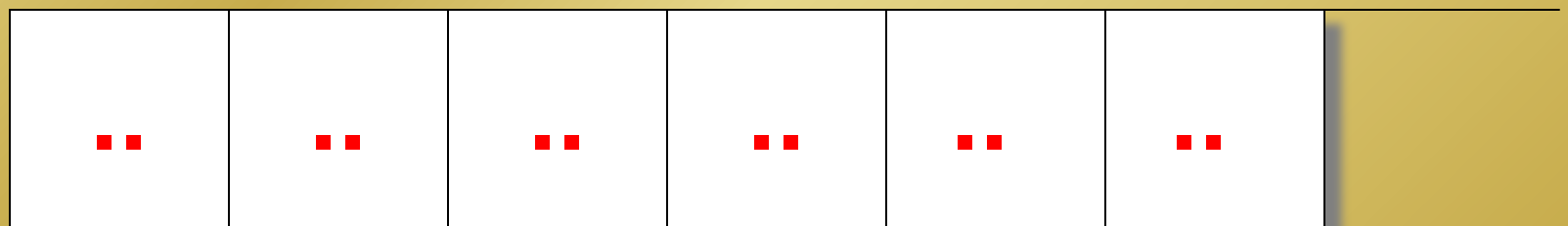
d



3

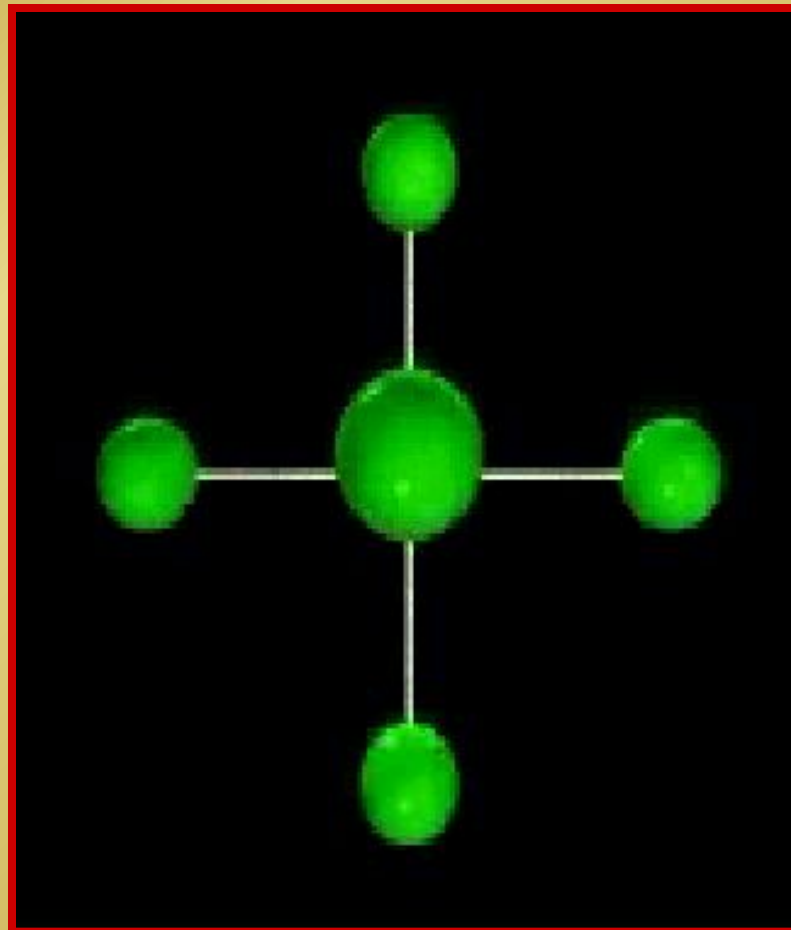
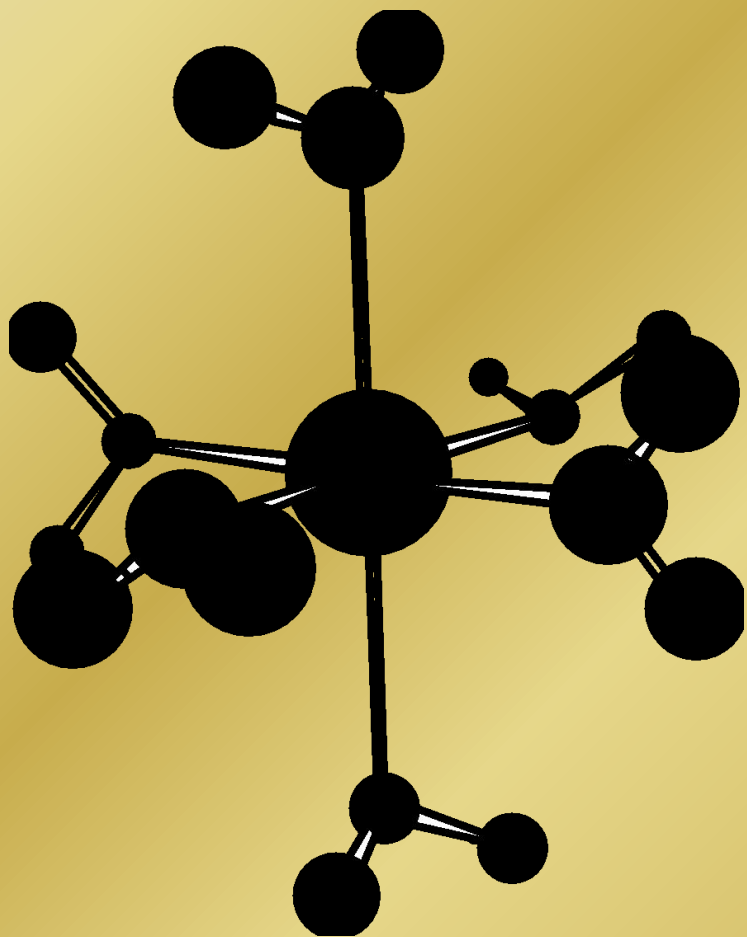
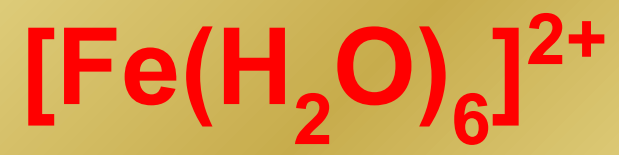


4



Внешняя sp^3d^2 -гибридизация

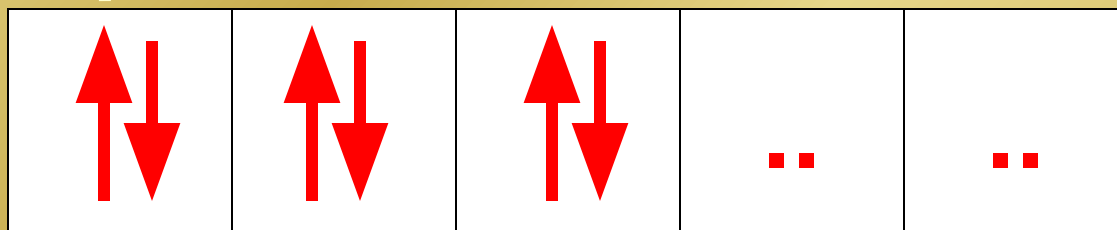
Пара-
магнитный
октаэдр



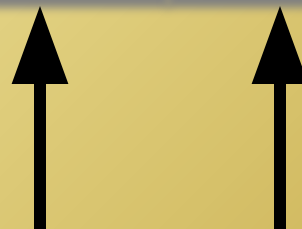
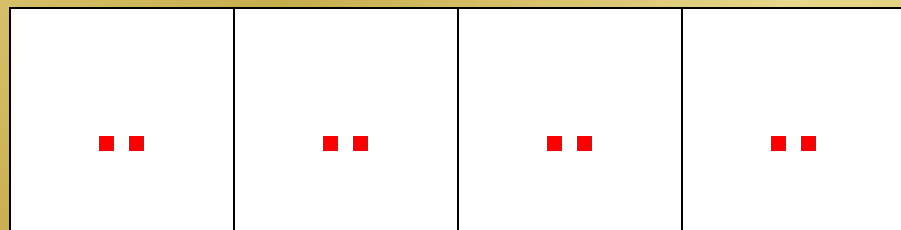
d



3



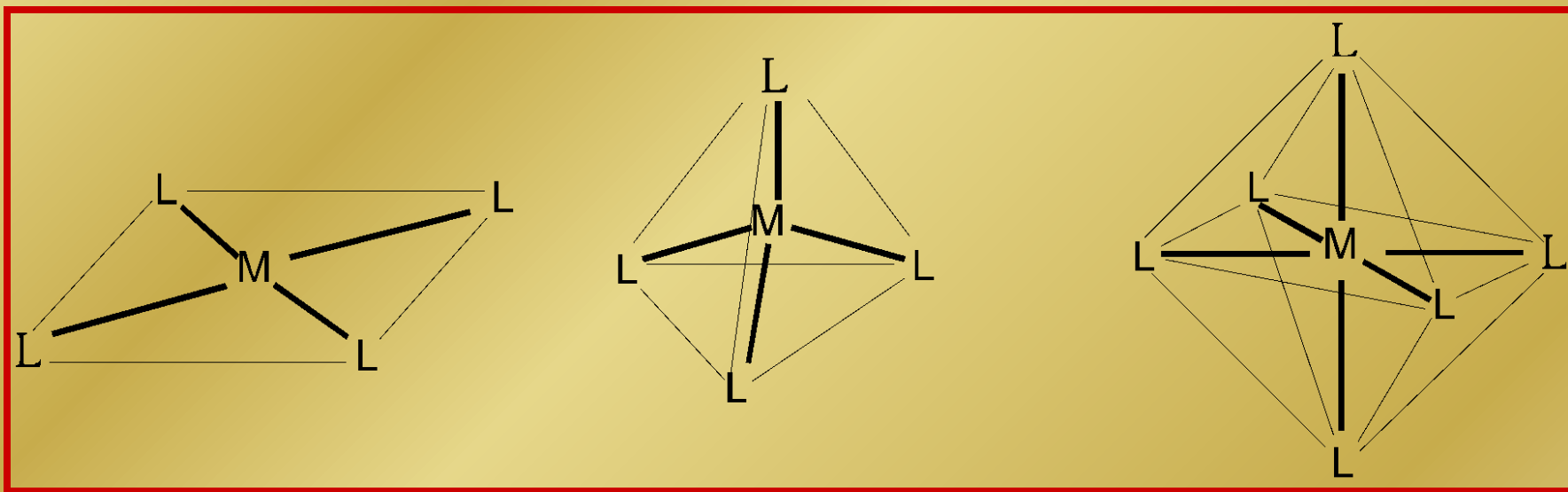
4



Диамгнитный
октаэдр

Внутренняя sp^3d^2 -гибридизация

Основные конфигурации комплексов



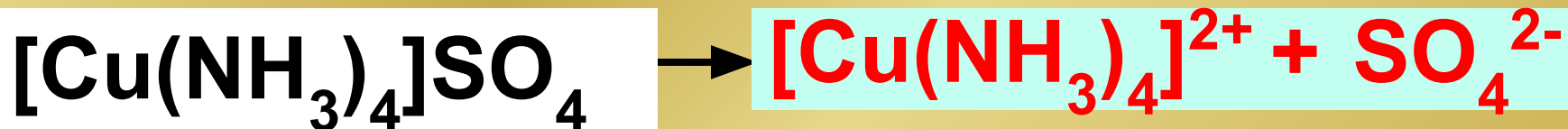
квадрат

тетраэдр

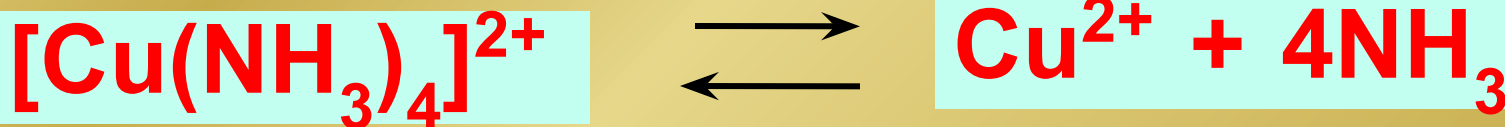
октаэдр

Равновесия в растворах комплексных соединений

Изолированные



Первичная диссоциация



Вторичная диссоциация

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Чем $< K_{\text{н}}$, тем прочнее комплексный ион

Равновесия в растворах комплексных соединений

Совмещенные, конкурирующие

Конкуренция за лиганд

Лиганд - NH_3

Комплексообразователи
 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}



$$K_{\text{H}} = 1,07 \cdot 10^{-12}$$



$$K_{\text{H}} = 8,32 \cdot 10^{-10}$$



$$K_{\text{H}} = 3,4 \cdot 10^{-8}$$

Равновесия в растворах комплексных соединений

Совмещенные, конкурирующие

Конкуренция за комплексообразователь

Лиганды -
 NH_3 , CN^-

Комплексообразователь
 Cu^{2+}



$$K_{\text{H}} = 1,07 \cdot 10^{-12}$$



$$K_{\text{H}} = 2,0 \cdot 10^{-13}$$

Биокомплексообразователи



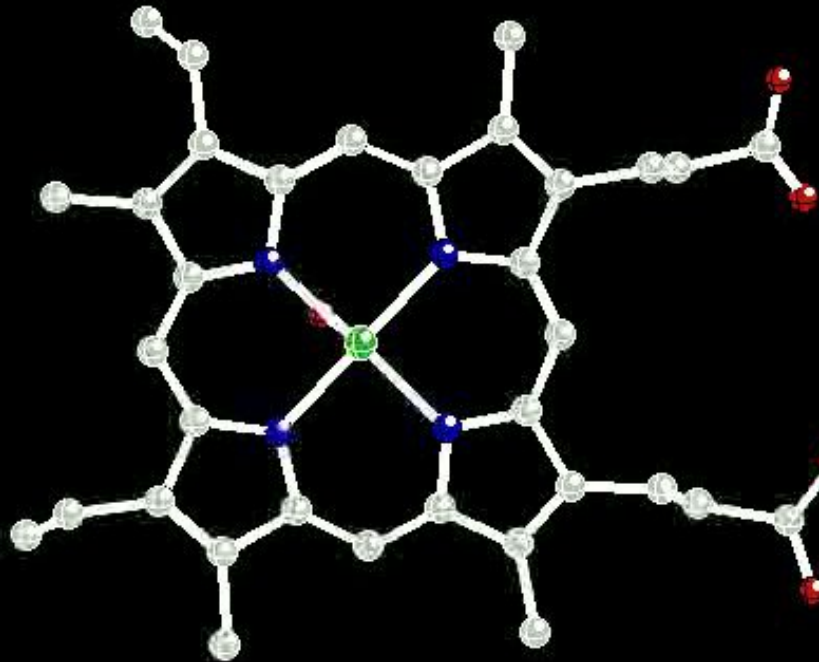
- Fe(II) в составе **миоглобина, гемоглобина, ферментов**
- Fe(III) в составе **цитохромов**
- Co(III) в **витаминах B₁₂**
- Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Mo(VI), Mn(II) в составе **ферментов**
- Mg(II) в **хлорофилле**
- K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II) в составе **ионофоров**

Биолиганды

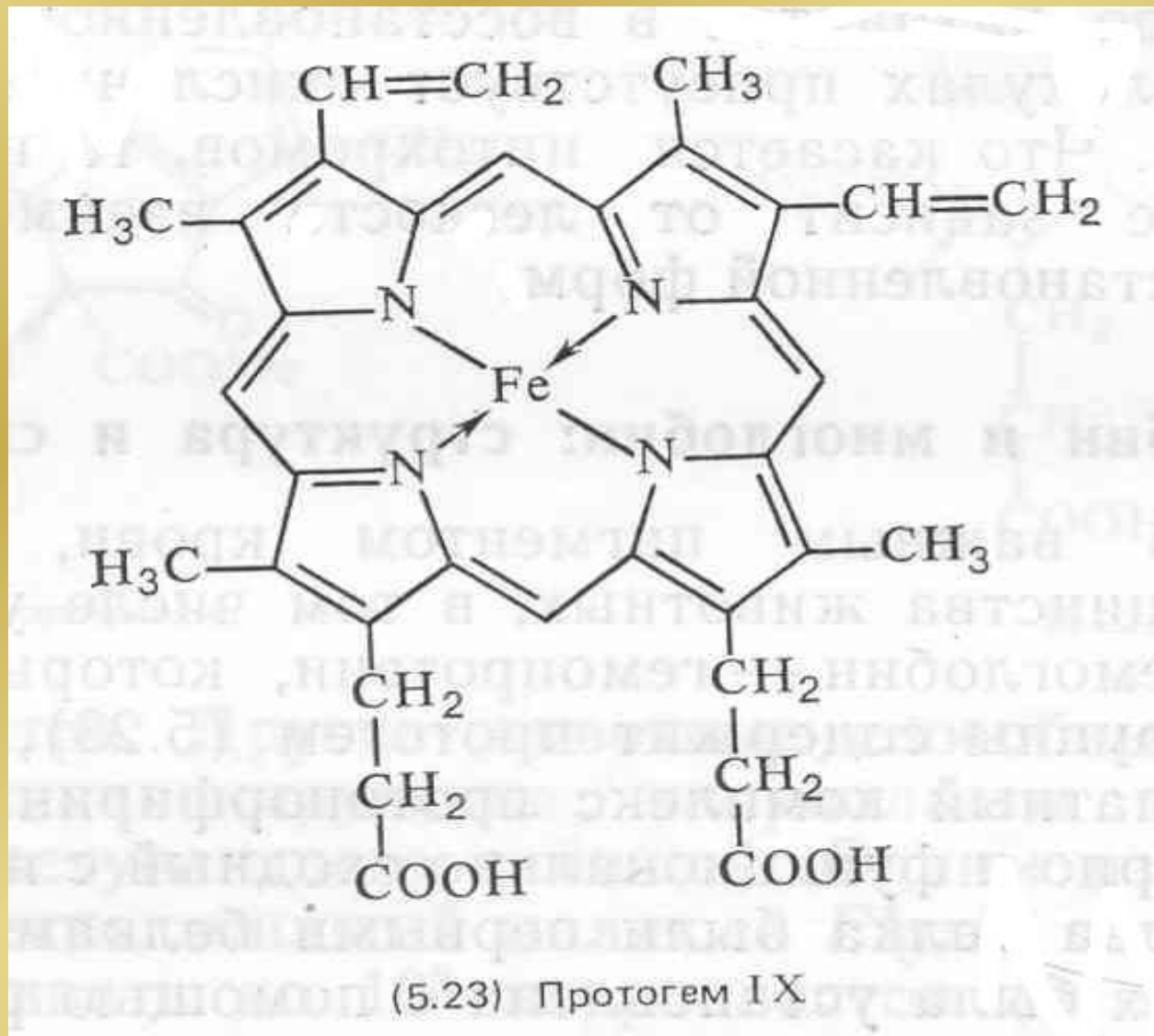
- Кислород
- Оксид углерода(II)
- Азот
- Аминокислоты
- Пептиды
- Нуклеотиды
- Углеводы
- Лекарства
- Метаболиты



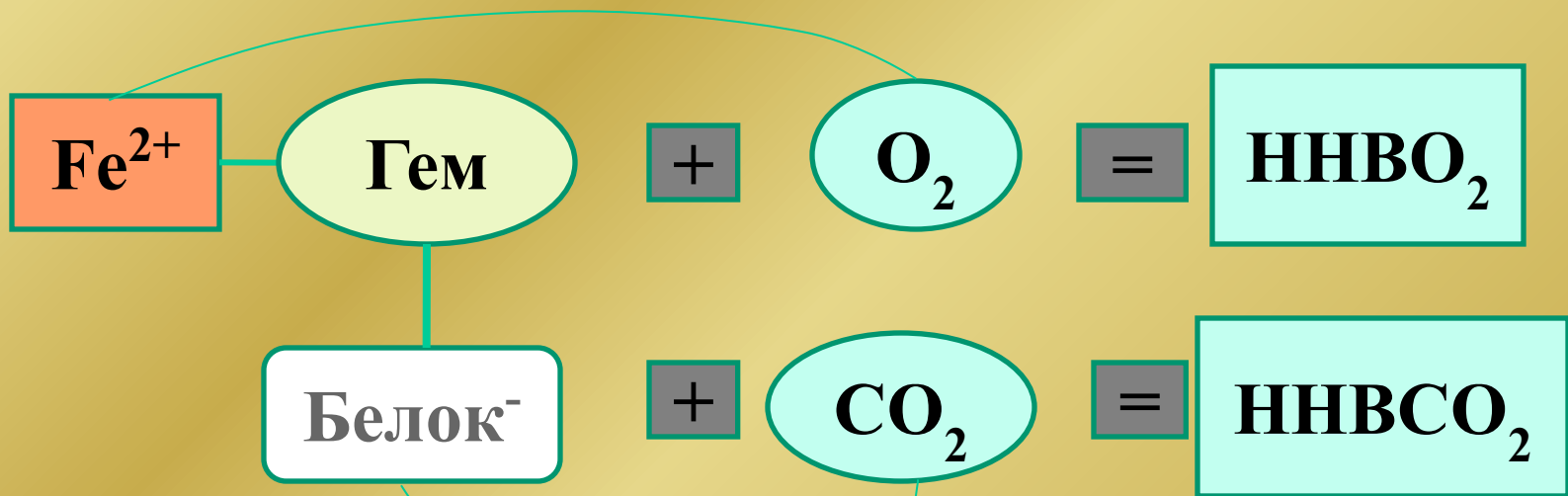
Гемоглобин



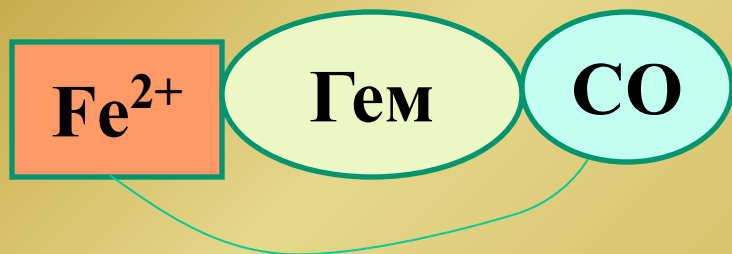
Гемоглобин



Гемоглобин



Карбаминогемоглобин



Карбоксигемоглобин

2 мг/л CO

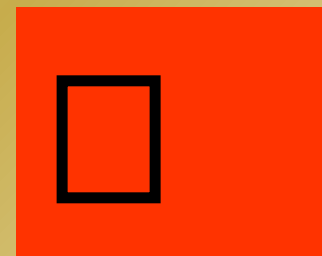


60 мин

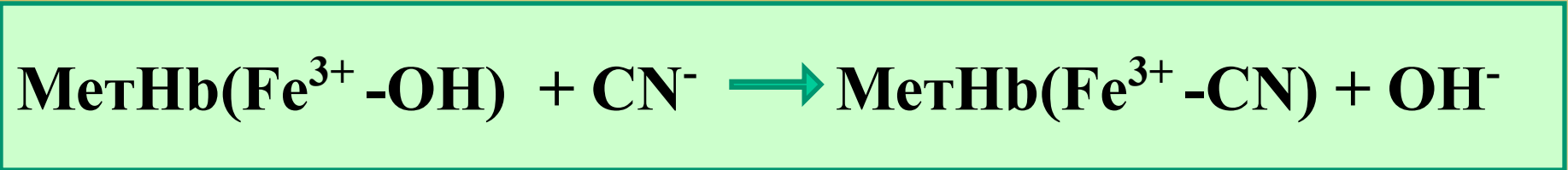
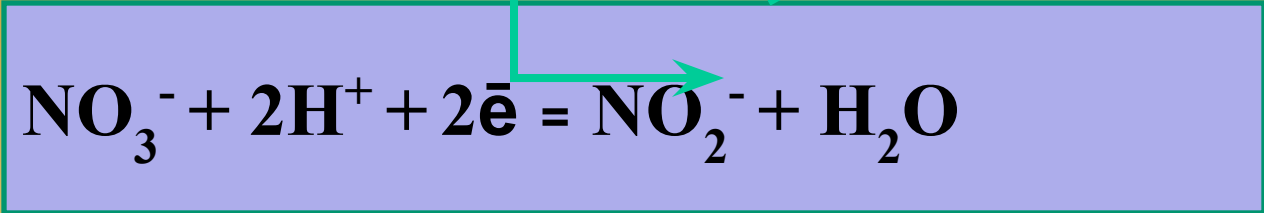
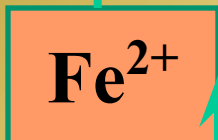
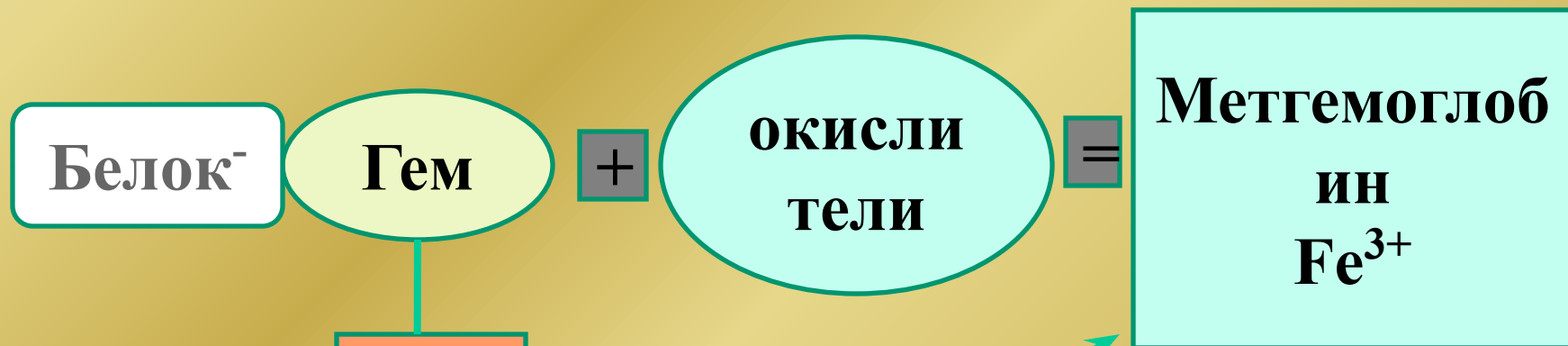
5 мг/л CO



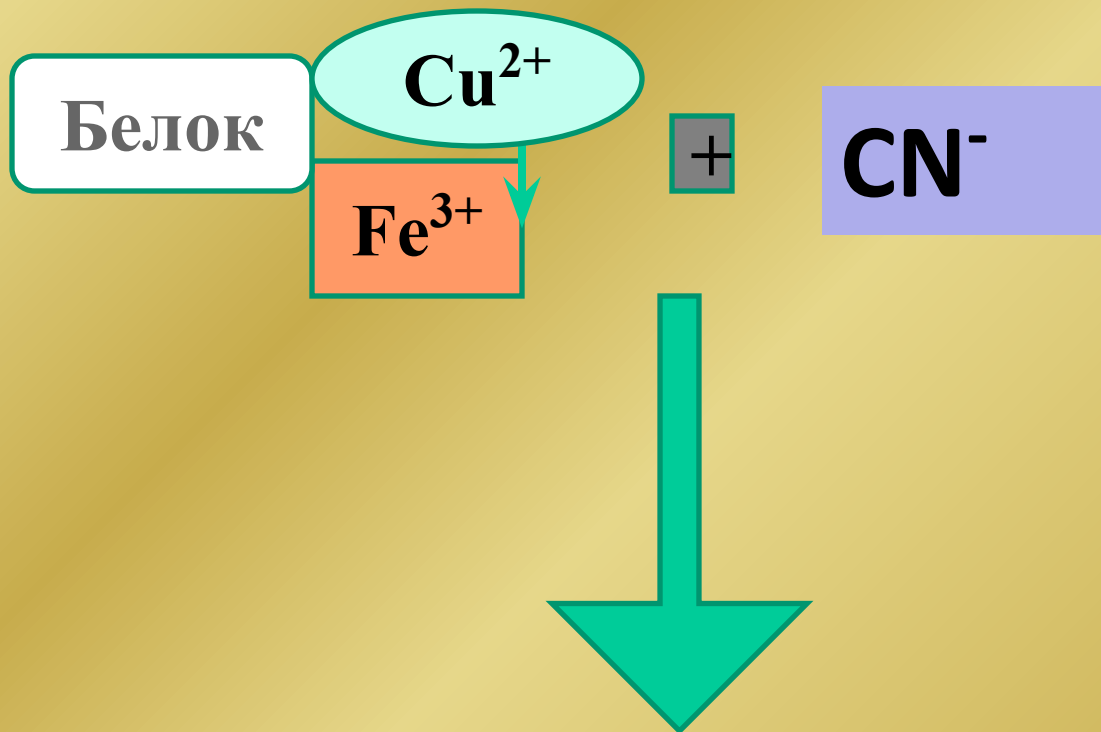
5 мин



Гемоглобин

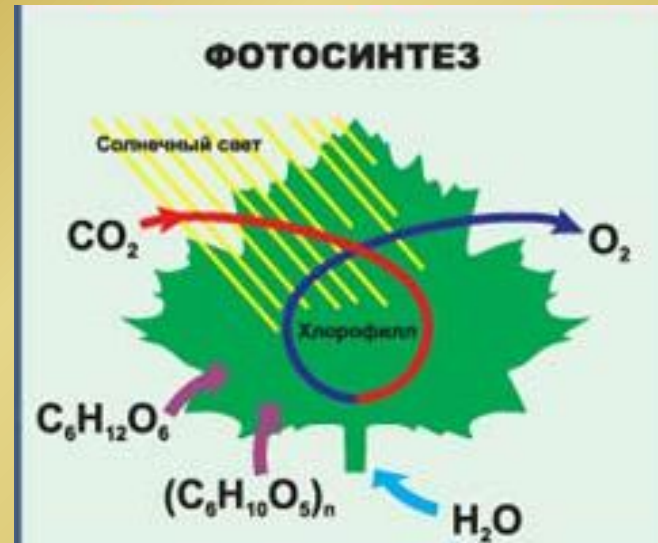
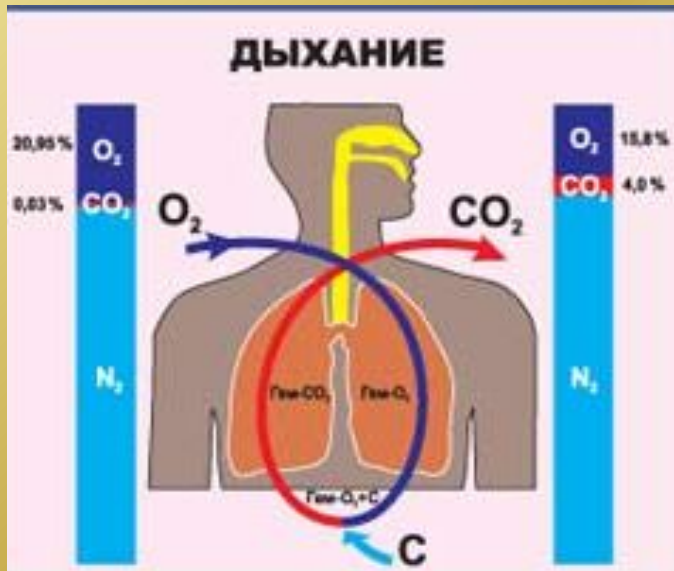


Цитохромоксидаза



Прекращается клеточное дыхание, кислород не усваивается, артериальная кровь переходит в вены -
LD= 1 мг/кг

Редокс-процессы



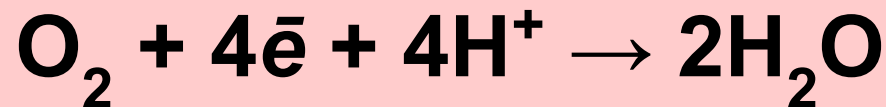
РОЛЬ ОВР

1. ОВР лежат в основе метаболизма любых организмов.

Аэробный метаболизм: окислитель – O_2 (дыхание), восстановитель – органические соединения (питание).

Существует три пути использования кислорода в клетке, которые характеризуются следующими реакциями:

1) оксидазный путь (90% поступившего кислорода восстанавливается до H_2O)



2) оксигеназный путь (включение в субстрат одного атома кислорода - монооксигеназный путь, двух атомов кислорода - диоксигеназный путь), например: $\text{RH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{R(OH)}_2$

3) свободно-радикальный путь (идет без участия ферментов и АТФ не образуется).

Анаэробный метаболизм – окислители и восстановители – органические соединения.

2. С помощью ОВР в организме разрушаются некоторые токсические вещества, образующиеся в ходе метаболизма.

РОЛЬ ОВР

3. Назначение лекарственных препаратов , например, нельзя сочетать одновременный прием KI и $NaNO_2$
4. Многие антисептические, противомикробные и дезинфицирующие средства являются сильными окислителями.



Окисление, восстановление

Окисление можно определить как:

- потеря электронов веществом;
- удаление водорода из какого-либо вещества;
- присоединение кислорода к какому-либо веществу.

Восстановление можно определить как:

- приобретение электронов веществом;
- присоединение водорода к какому-либо веществу;
- удаление кислорода из какого-либо вещества.

ОВР могут протекать как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизму

Направление ОВР

В основе определения направления самопроизвольного протекания ОВР лежит **правило:**

Самопроизвольно ОВР протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель; сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.

Редокс-потенциал

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП, ϕ_r) – количественная мера окислительно-восстановительной способности.

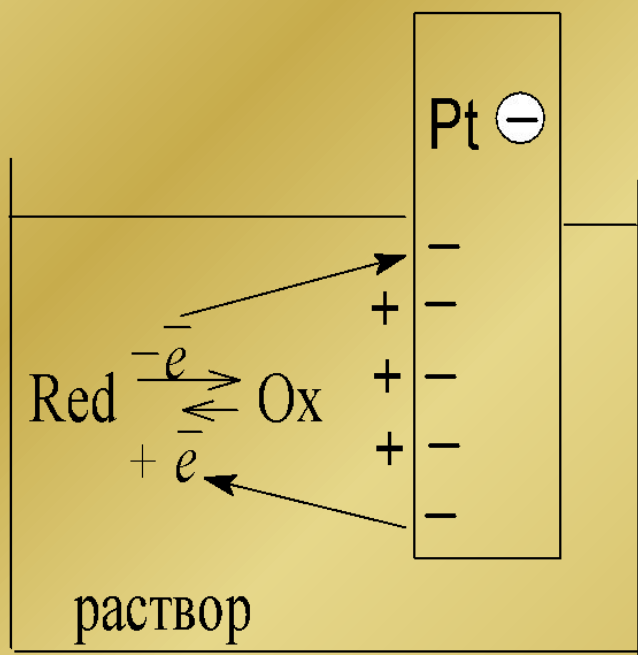
Величина ϕ_r зависит от:

- а) природы ОВ-пары;
- б) температуры;
- в) соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества;
- г) рН раствора.

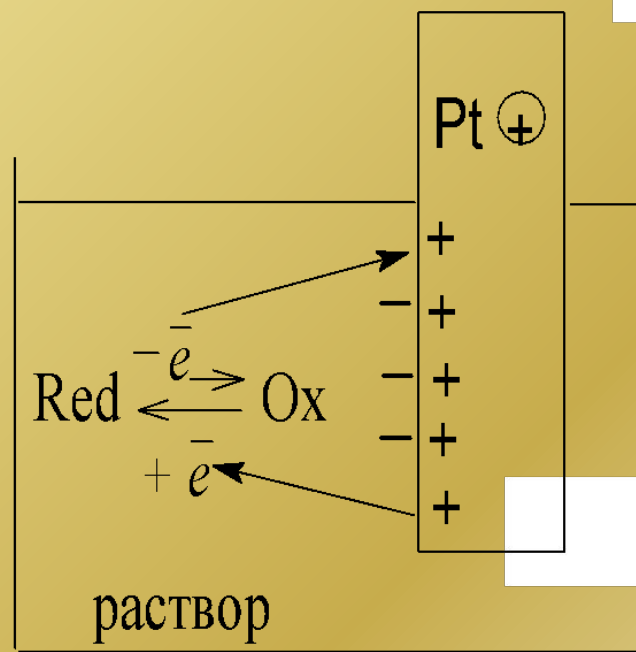
ОВ (редокс)-электроды

ОВ (редокс)-потенциалы

Pt | Ox, Red



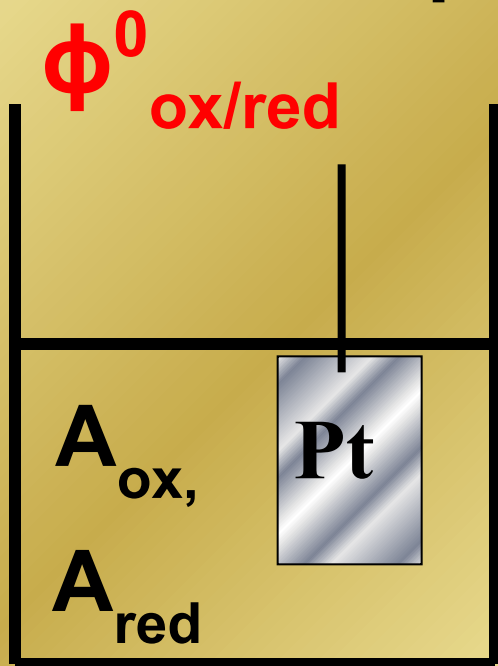
$$U(\text{ок-я}) > U(\text{восст-я})$$



$$U(\text{ок-я}) < U(\text{восст-я})$$

Окислительно-восстановительные электроды

Пример: $\text{Fe}^{+3}(\text{ox})$ и $\text{Fe}^{+2}(\text{red})$



$\text{Pt} \mid \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$

OX	+ne ⁻	RED	$\phi^0, \text{В}$
Cl_2	$2e^-$	2Cl^-	1,36
Fe^{+3}	e^-	Fe^{+2}	0,77
I_2	$2e^-$	2I^-	0,53

Стандартный водородный электрод

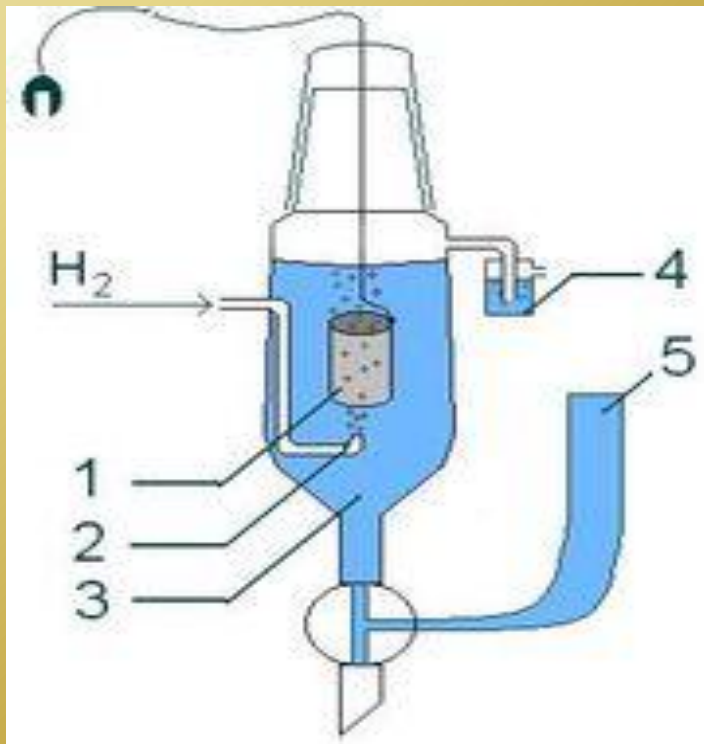
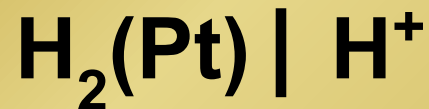
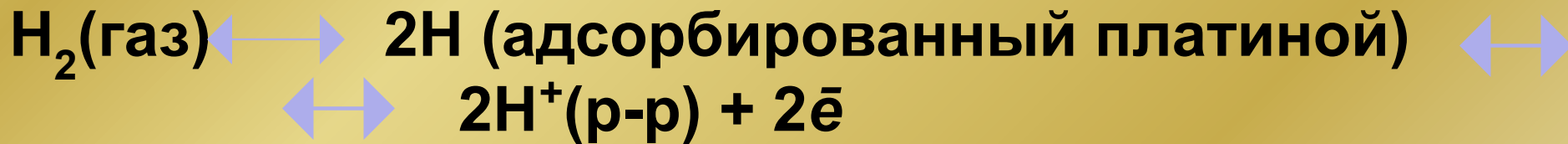
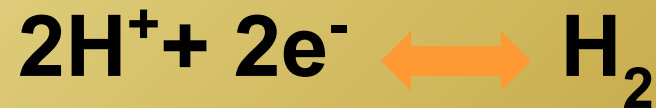


Схема записи:



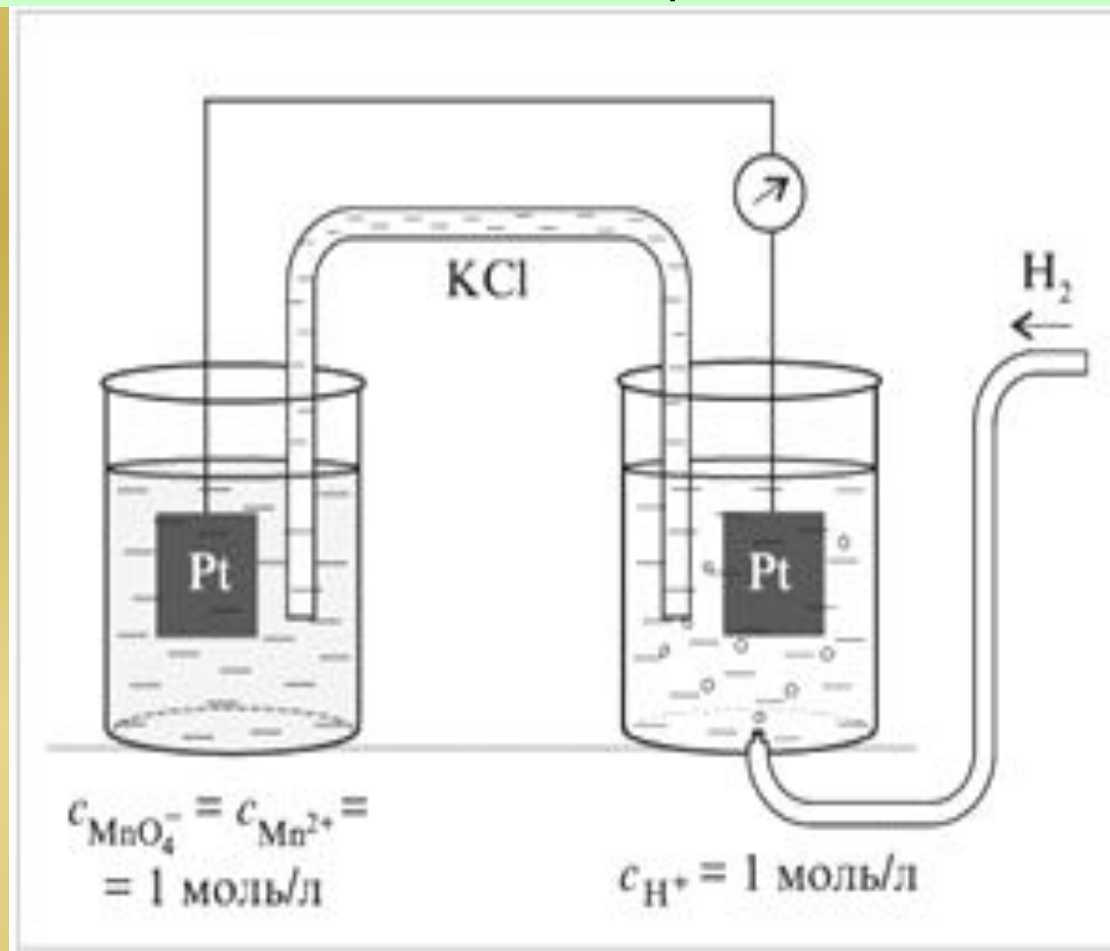
$$p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$$

$$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$$



$$\phi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

Схема гальванического элемента,
состоящего из водородного электрода
и электрода $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



ОВ (редокс)-электроды ОВ (редокс)-потенциалы

Значения, которое принимает ϕ_r при концентрациях равных 1 моль/л всех участников процесса и температуре 298 К называется стандартным восстановительным потенциалом и обозначается ϕ_r^0

Уравнение Нернста - Петерса:

$$\varphi(Ox/Red) = \varphi^0(Ox/Red) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

Направление ОВР

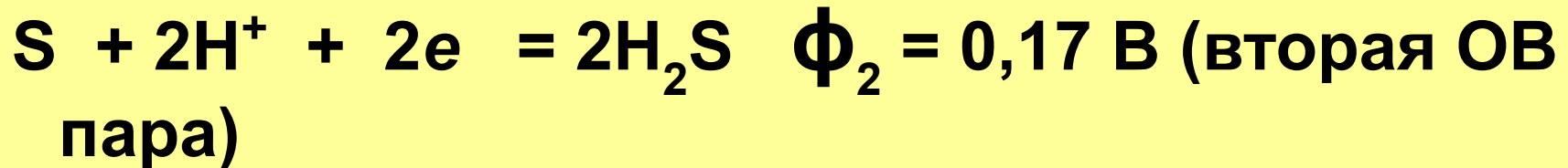
Сравнивая потенциалы ОВ пар, участвующих в ОВР, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать реакция:

при взаимодействии двух ОВ пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет более положительное значение.

Направление ОВР



окисленная форма восстановленная форма



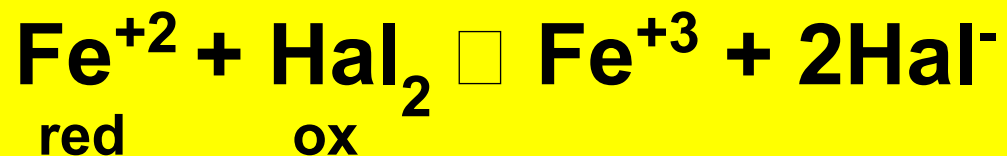
окисленная форма восстановленная форма

Так как $\Phi_1 > \Phi_2$, то первая ОВ пара содержит более сильный окислитель I_2 , а вторая ОВ пара содержит восстановитель H_2S . Возможная реакция:

$$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}.$$

Задача:

Действием какого галогена (Cl_2 или I_2) можно окислить Fe^{+2} до Fe^{+3} ?



Процесс идет самопроизвольно, если:

$$\phi_{\text{ox}} - \phi_{\text{red}} > 0 \quad \text{т.е.} \quad \phi_{\text{Hal}_2/2\text{Hal}^-} > \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

$$\phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} > \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

1.36 0,77

$$\phi_{\text{I}_2/2\text{I}^-} < \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

0,53 0,77



Биохимические ОВР

**1. Все биохимические ОВР –
каталитические**

Ферменты – оксидоредуктазы.

**Оксидоредуктазы – сложные белки:
Белок + кофактор (Me^{n+}) или + кофермент
(сложное органическое соединение)
Именно кофакторы и коферменты могут
быть и окислителем и восстановителем**

**2. Меняется степень окисления только
углерода.**

**Степень окисления азота, водорода и серы
постоянна.**

Биохимические ОВР

pH

уменьшается

3. В биохимии используют нормальный восстановительный потенциал

$\Phi^{\circ'}$, pH = 7,0

$\Phi^{\circ'}(2\text{H}^+, \text{H}_2) = -0,42$
В



Биохимические ОВР

Природные сопряженные ОВ-пары имеют потенциалы в пределах: $-0,42 \div +0,82$ В

При ϕ ниже $-0,42$ В вода восстанавливается до H_2 , при ϕ выше $0,82$ В вода окисляется до O_2 .

4. Электронотранспортные цепи (ЭТЦ)

Осуществляют ступенчатый механизм от низкого потенциала $-0,32$ В к высокому $+0,82$ В, $E = 0,82 - (-0,32) = 1,14$ В

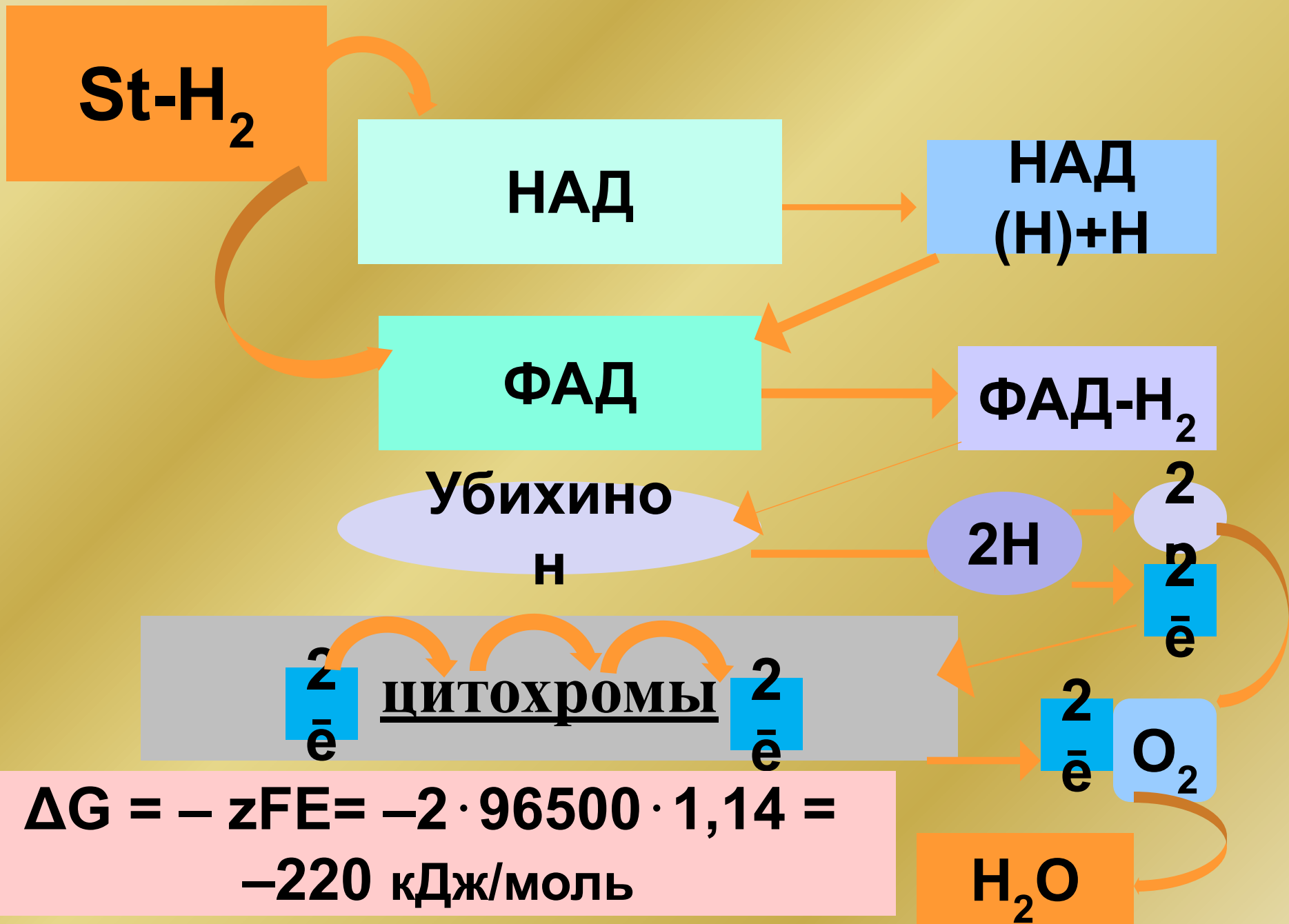
Редокс-потенциалы дыхательной цепи

Дыхательная цепь митохондрий

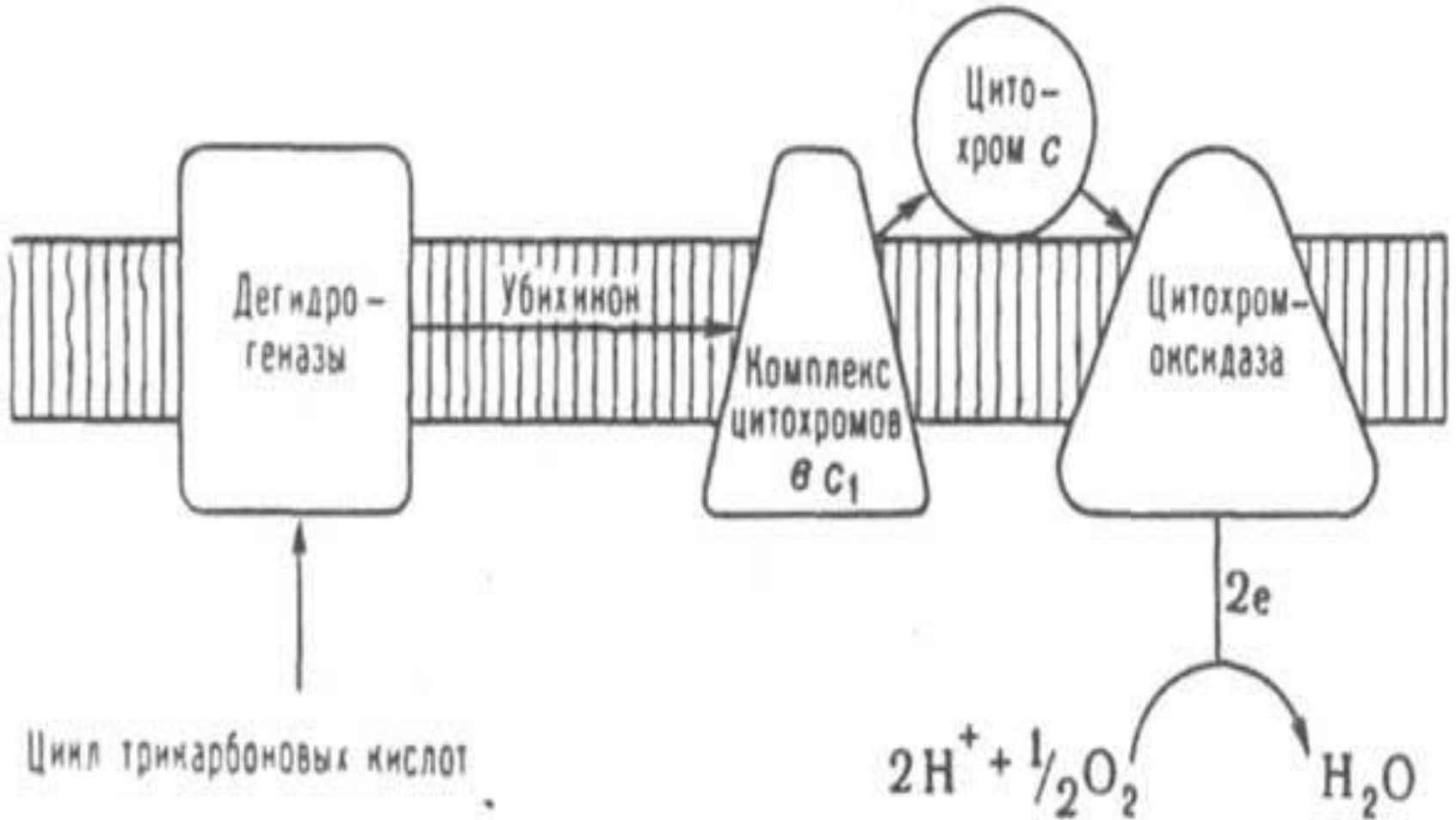
Система	Полуреакция	$\varphi', \text{ В}$
НАД ⁺ /НАДН ₂	НАД ⁺ + Н ⁺ + 2e ⇌ НАДН	-0.32
ФАД/ФАДН ₂	ФАД + 2Н ⁺ + 2e ⇌ ФАДН ₂	-0.30
КоQ/КоQH ₂	КоQ + 2Н ⁺ + 2e ⇌ КоQH ₂	-0.04
цитохром b		+0.07
цитохром c ₁	Fe ²⁺ + e ⇌ Fe ³⁺	+0.23
цитохром c		+0.25
цитохромоксидаза	Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ¹⁺	+0.55
O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4Н ⁺ + 4e ⇌ 2H ₂ O	+0.82

Перенос электронов

Дыхание



5. Ступенчатость биохимических ОВР



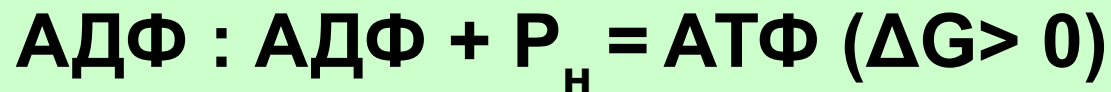
Биохимические ОВР

6. Экзэргоничность

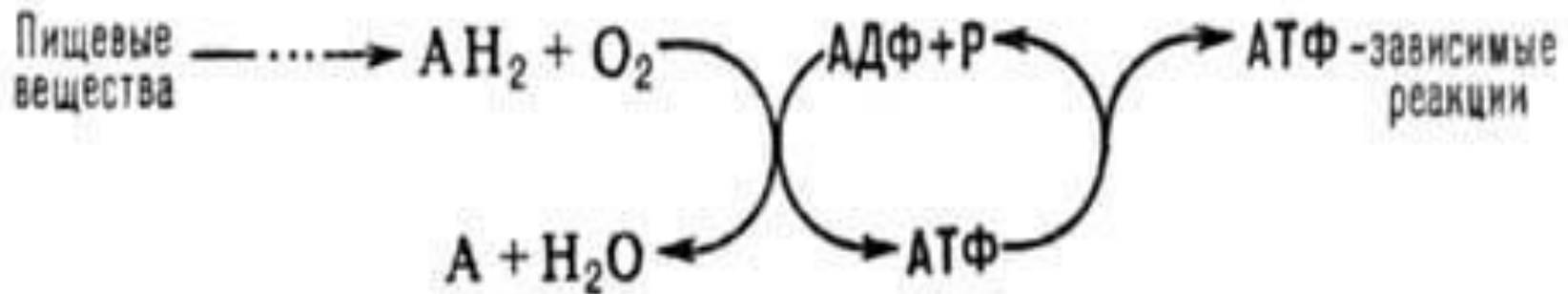
Реакции биологического окисления – источники энергии для различных процессов жизнедеятельности

Принцип сопряжения

Окисление ($\Delta G < 0$) и фосфорилирование

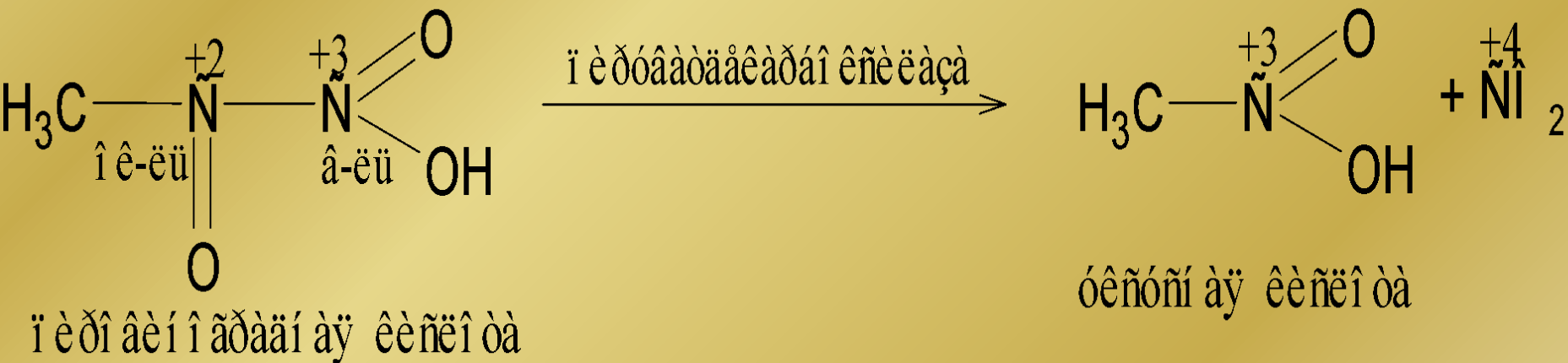


Окисление ($\Delta G < 0$) и восстановление ($\Delta G > 0$)



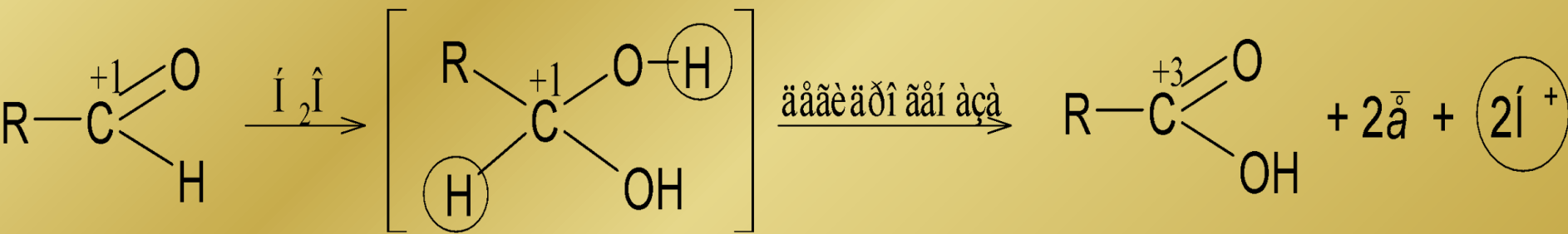
Классификация биохимических ОВР

Реакции внутри- и межмолекулярной окислительно-восстановительной дисмутации за счет атомов углерода, например:

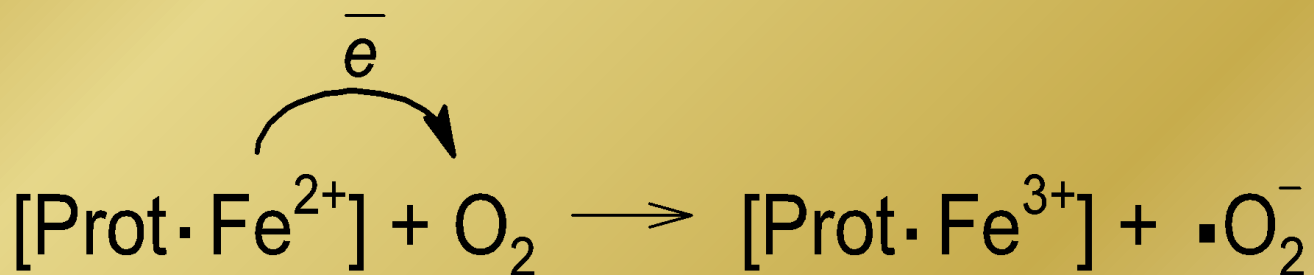


Классификация биохимических ОВР

Реакции дегидрогеназного и оксигеназного окисления-восстановления, например:



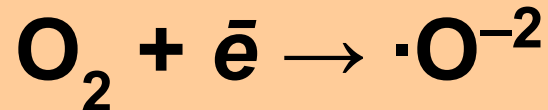
Свободнорадикальное окисление-восстановление, например:



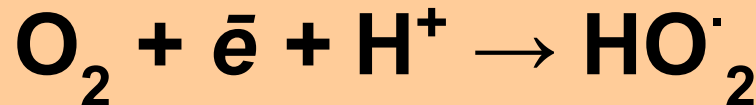
Главный источник радикалов в организме - молекулярный **кислород**, а в случае радиационного воздействия – **вода**.

К активным формам кислорода относятся:

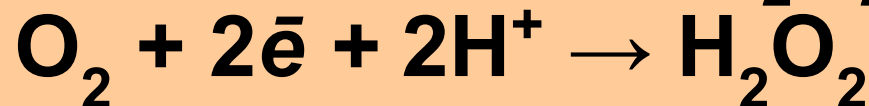
– супероксидный анион-радикал $\cdot\text{O}^{-2}$



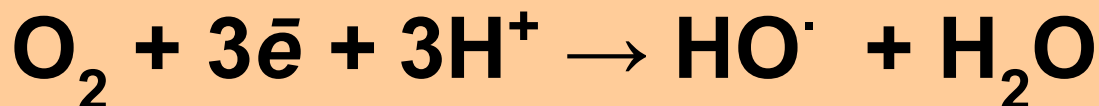
– гидропероксидный радикал $\text{HO}_2\cdot$



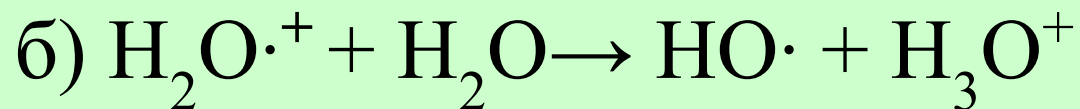
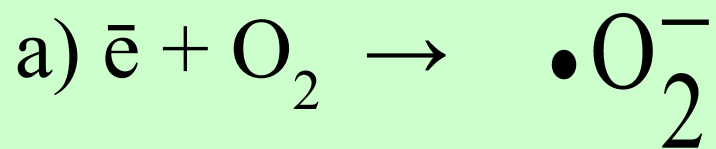
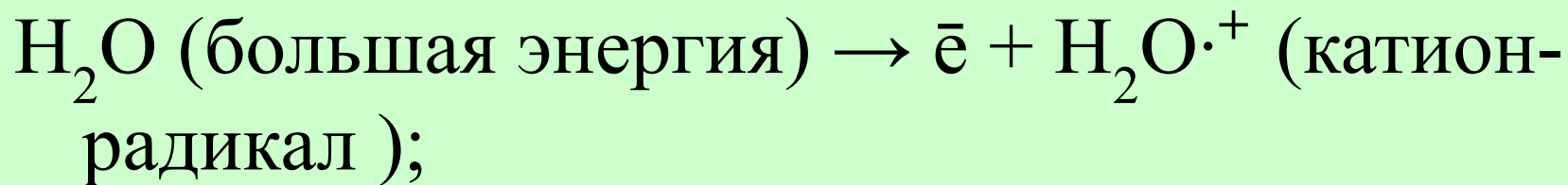
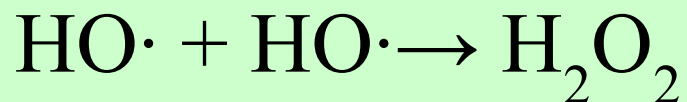
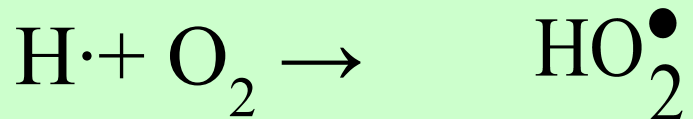
– пероксид водорода H_2O_2



– гидроксидный радикал $\text{HO}\cdot$



Радиация → радиолиз



Образование свободных радикалов



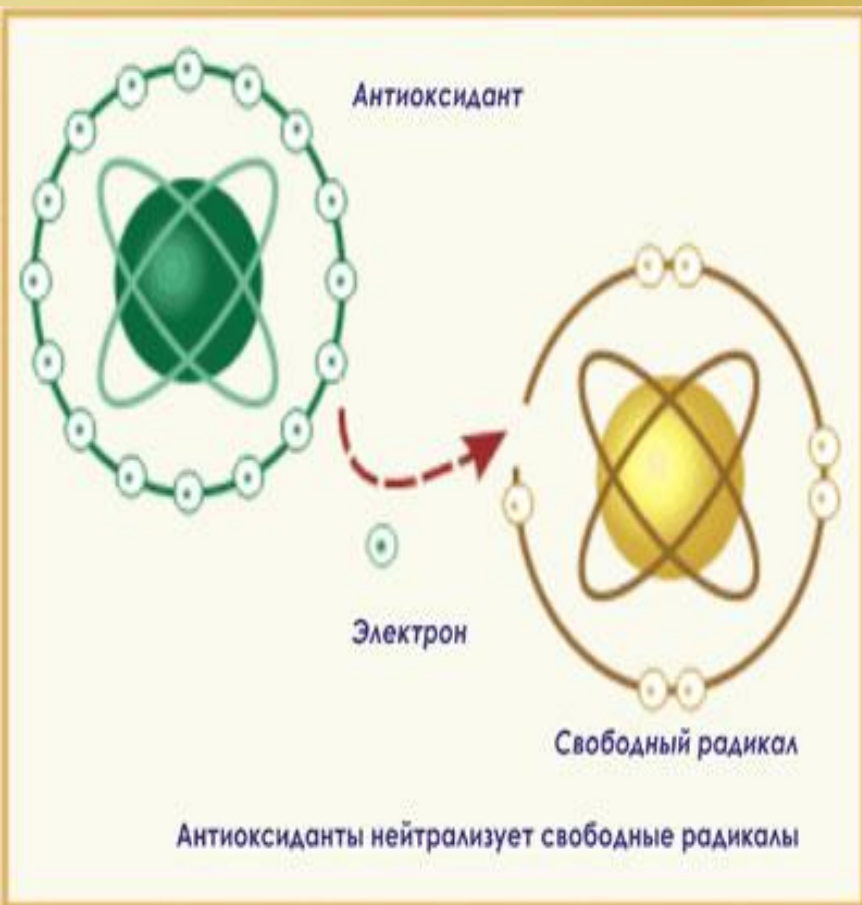
Антиоксидантная система

Антиоксиданты - соединения, способные уменьшать интенсивность свободнорадикального окисления, нейтрализовать свободные радикалы за счет обмена своего атома водорода на кислород свободных радикалов.

Антиоксиданты могут быть природными и синтетическими, имеют подвижный атом водорода в связи с наличием в молекуле нестойкой связи с углеродом (C - H) или серой (S - H). В результате взаимодействия со свободными радикалами возникают малоактивные радикалы самого антиоксиданта, не способные к продолжению цепи.

Антиоксидантная система: тиолы R-SH, аскорбиновая кислота, вит. А, Е.

Антиоксидантная система



Антиоксидантная система

- 1. Антиоксидантные ферменты (супероксиддисмутаза (СОД), церулоплазмин, каталаза, глутатион-зависимые ферменты) обеспечивают комплексную антирадикальную защиту биополимеров.**
- 2. Низкомолекулярные антиоксиданты: некоторые аминокислоты, полиамины, мочевины, мочевая кислота, глутатион, аскорбиновая кислота, билирубин, а-токоферол, витамины группы жирорастворимых А, К, Р .**

Антиоксидантная система

- **Первая линия защиты** - ферменты антиоксидантной системы, ингибирующие инициацию перекисного окисления липидов и предотвращающие окислительную деструкцию нелипидных компонентов;
- **Вторая линия защиты** представлена низкомолекулярными антиоксидантами;
- **Третья линия защиты** - ферментами, метаболизирующими конечные продукты перекисного окисления липидов (альдегидов, эпоксидов, алкенов, алкоголя). К этим ферментам защиты могут быть отнесены эпоксидгидролазы, альдегидредуктазы, цитохром P-450.

Антиоксидантная система

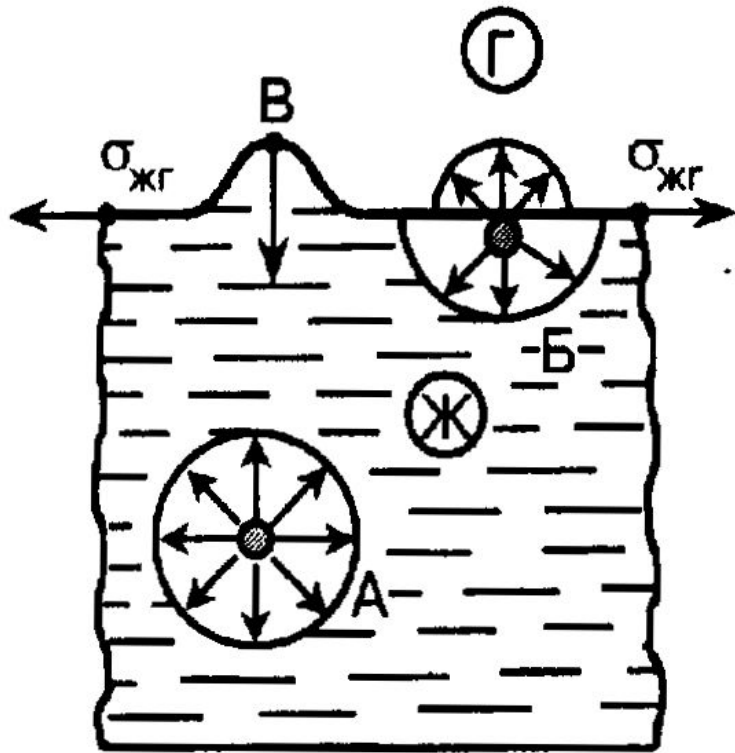


Модуль «ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ»

Поверхностные явления Дисперсные системы Растворы ВМС

Коллоидная химия [*kolla* (греч.) – клей] – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Поверхностная энергия



А - молекула в объеме
Б - молекула на поверхности

СПЭ – ТД функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на ПРФ с частицами каждой из контактирующих фаз

Любая поверхность имеет избыточную свободную поверхностную энергию (СПЭ)

Расчет и определение СПЭ

$$G_s \rightarrow \min, G_s = \sigma \cdot s$$

коэффициент
поверхностного
натяжения (Дж/м², н/м)

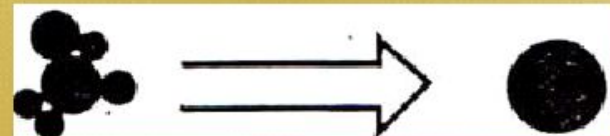
площадь (м²)

$$s \rightarrow \min, \sigma = \text{const}$$

Образование
сферических капель

Укрупнение частиц
(коагуляция)

Коалесценция



$$\sigma \rightarrow \min, s = \text{const}$$

Сорбция, адгезия

Смачивание

Эмульгирование

СПЭ в биологии и медицине

- **Полная альвеолярная поверхность легких при вдохе равна 70—80 м², что примерно в 40 раз больше наружной поверхности тела.**
- **Суммарная поверхность эритроцитов, контактирующих со всеми альвеолами в течение 1 мин – 3750 м².**
- **В печени суммарная площадь внутренней митохондриальной мембраны составляет 40м² на 1 г белка.**

Большая удельная поверхность органов и тканей необходима для активного обмена веществ: он происходит лишь в том случае, когда уменьшается СПЭ.

Классификация

Сорбция

Адсорбция

Абсорбция

Подвижная пов-ть:
г/ж, ж/ж

Неподвижная
пов-ть: г/ТВ, ж/ТВ

Сорбент + сорбат



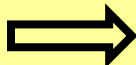
Сорбционный
комплекс

$$K_{с.р.} = \frac{Kc}{Kd}$$

$K_{с.р.} \gg 1 \rightarrow$

$K_{с.р.} \ll 1 \leftarrow$

Адсорбция

□ **Физическая: межмолекулярные взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса; E 4 - 40 кДж/моль** 
Обратимость, неспецифичность, экзотермичность

□ **Химическая: образование хим. связи**
 E 40 - 400 кДж/моль


Необратимость, специфичность, локализованность

В организме адсорбция смешанная
 G_s уменьшается  самопроизвольность

**Адсорбция –
поглощение газов, паров или
жидкостей поверхностным слоем
твёрдого тела.**



ПАВ на границе вода-воздух

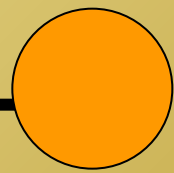
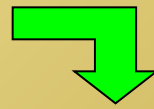
масляная кислота

26,5

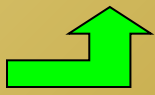
$\sigma \times 10^3$ н/м



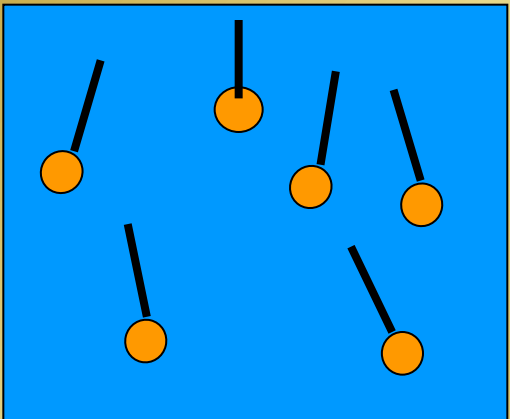
Гидрофобный хвост



Гидрофильная
головка

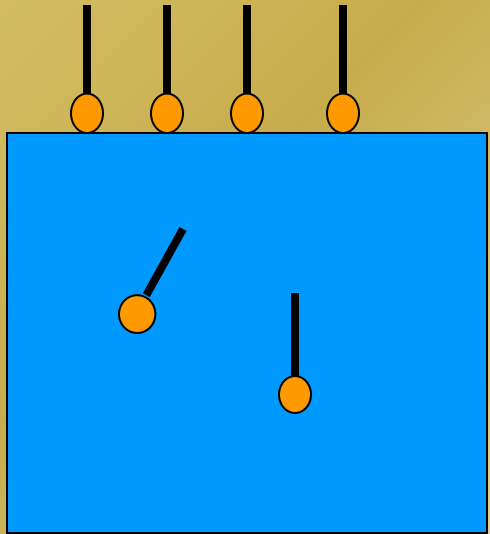


вода
72,5

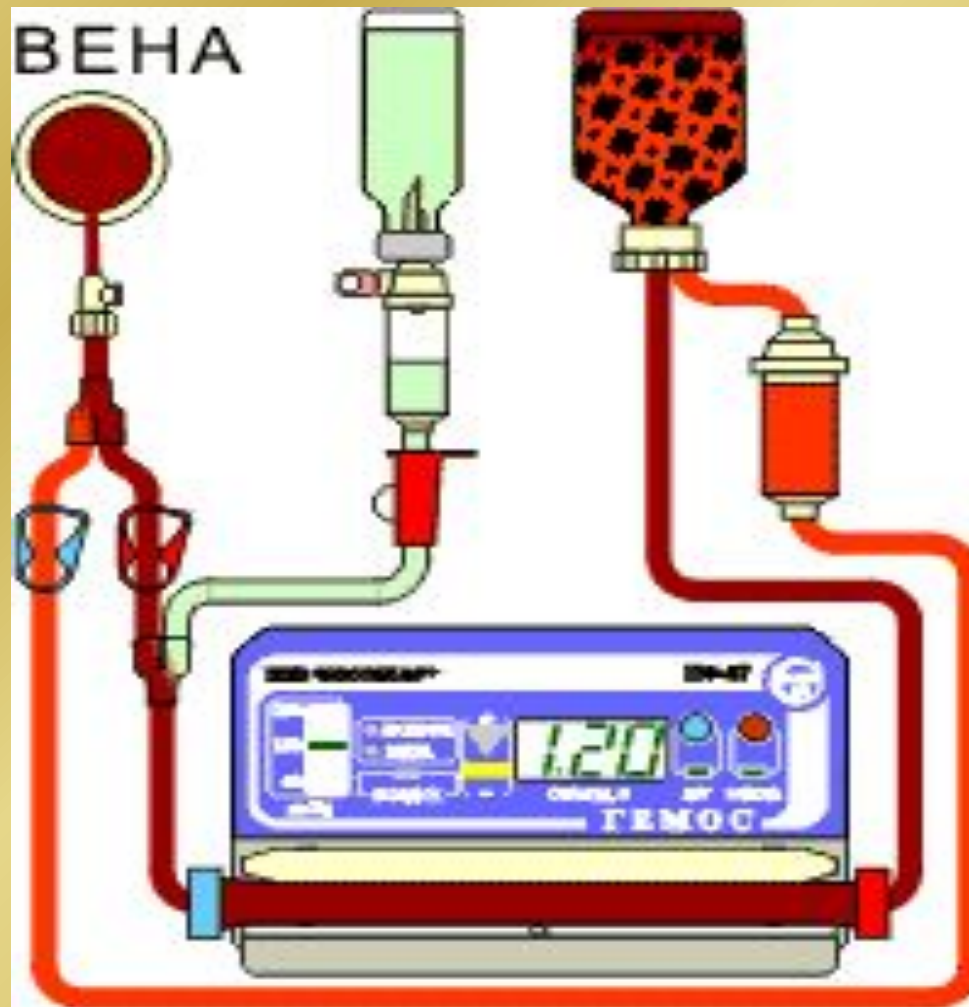


Начальное
состояние

Равновесное
состояние



Гемосорбция, лимфосорбция, плазмасорбция – удаление ядовитых веществ из кровяного русла



ХРОМАТОГРАФИЯ

Физико-химический метод разделения и анализа смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях.

Основана на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами - неподвижной (стационарной) и подвижной.

Цели:

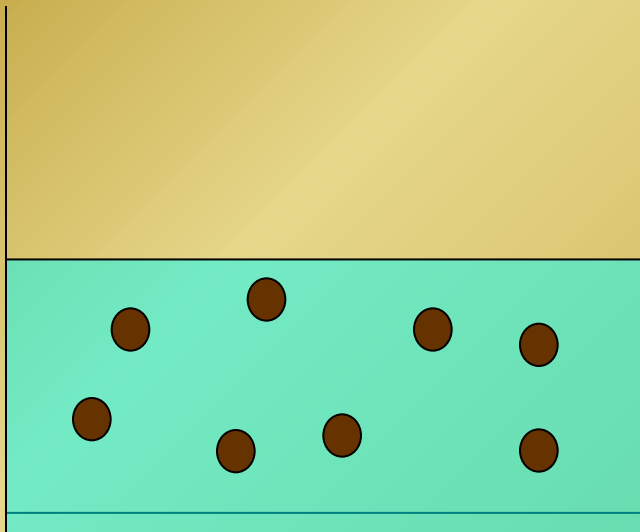
Аналитическая (качественный и количественный анализ)

Препаративная (получение веществ в чистом виде, выделение микропримесей)

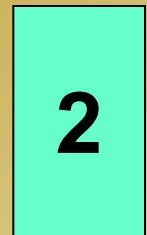
Дисперсные системы



Дисперсные системы – это такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из них – **дисперсная фаза (1)** – является раздробленной (прерывной), а другая - **дисперсионная среда (2)** – представляет собой нераздробленную (непрерывную) часть системы.



[*dispersus* (лат)-
раздробленный,
рассеянный]



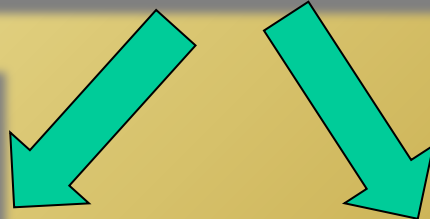
**Дисперсная фаза (д.ф.) –
мелкораздробленные частицы
равномерно распределенные в
дисперсионной среде**

**Дисперсионная среда (д.ср.) –
однородная непрерывная фаза, в
которой распределены частицы д.ф.**

Дисперсная система

**Дисперсная
фаза**

**Дисперсионная
среда**

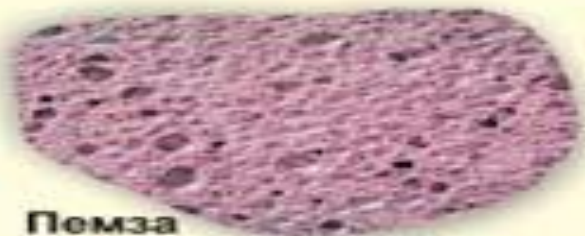


Классификация по агрегатному состоянию

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

		Дисперсная фаза		
		Газ	Жидкость	Твердое тело
Дисперсионная среда	Газ		Туман	Дым
			Аэрозоль	Аэрозоль
	Жидкость	Пена	Эмульсия	Суспензия
			Золь	Золь
	Твердое тело	Гель	Гель	Сплавы
				Твердый золь

Примеры дисперсных систем



Пемза

Газ / Твердое



Жемчуг

Жидкость / Твердое



Твердое / Твердое



Взвесь

Твердое / Жидкость



Эмульсия

Жидкость / Жидкость



Аэрозоль

Жидкость / Газ



По характеру взаимодействия д.ф. и д.ср.

Лиофобные системы (золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли)	Лиофильные системы (коллоидные растворы ПАВ и ВМС)
Взаимодействие слабое	Взаимодействие сильное
Эндэргонический	Экзэргонический
Образуются за счет энергии извне	Образуются самопроизвольно
ТД неустойчивы	ТД устойчивы
Необходим стабилизатор	Стабилизатор не требуется



Золи

Гидрофобные

$$\Delta G > 0 \quad [\Delta S > 0, \Delta H > 0]$$

- термодинамически неустойчивы;
- самопроизвольно не образуются.

Гидрофильные

$$\Delta G < 0 \quad [\Delta S > 0, \Delta H < 0]$$

- термодинамически устойчивы;
- образуются самопроизвольно.

По характеру взаимодействия частиц д.ф.

Свободнодисперсные системы (лиозоли, суспензии, эмульсии, аэрозоли, кровь)	Связнодисперсные системы (лиогеги, студни, пористые тела, костная ткань, биомембраны)
Д.Ф. подвижна	Д.Ф. неподвижна , образует сетку, каркас
Равномерное распределение Д.Ф. в объеме Д. Ср.	Д. среда заключена внутри сетки, каркаса

Лиофобные коллоидные растворы (ЗОЛИ)

Условия образования:

1. Малая растворимость д.ф. в д.среде (низкое сродство фазы и среды);
2. Размер частиц д.ф. $10^{-7} - 10^{-9}$ м
(1-100 нм)
($10^{-6} - 10^{-9}$ м)
3. Наличие стабилизатора (электролиты, растворы ВМС)

Методы получения золей

$r > 10^{-7} \text{ м}$

$10^{-9} < r < 10^{-7} \text{ м}$

$r < 10^{-9} \text{ м}$

Диспергирование

Конденсация

Методы диспергирования



□ Механическое дробление (ступка, шаровая мельница, коллоидная мельница);

□ Ультразвуковое дробление;

□ Пептизация - переход осадка золя во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы.

Методы конденсации

- Физическая конденсация (замена растворителя);
- Химическая конденсация – любая реакция, приводящая к образованию

Окислительно-восстановительные реакции:



Золь золота применяется:

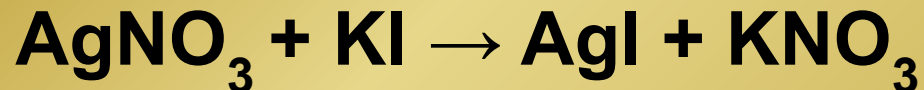
при лечении и диагностики онкологических заболеваний;
при окрашивании стекольной массы.

Методы конденсации

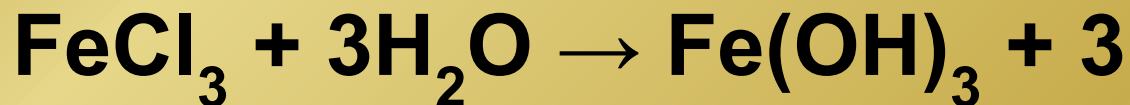


Золь серебра (и оксида серебра) применяют как бактерицидные средства.

Обменные реакции:

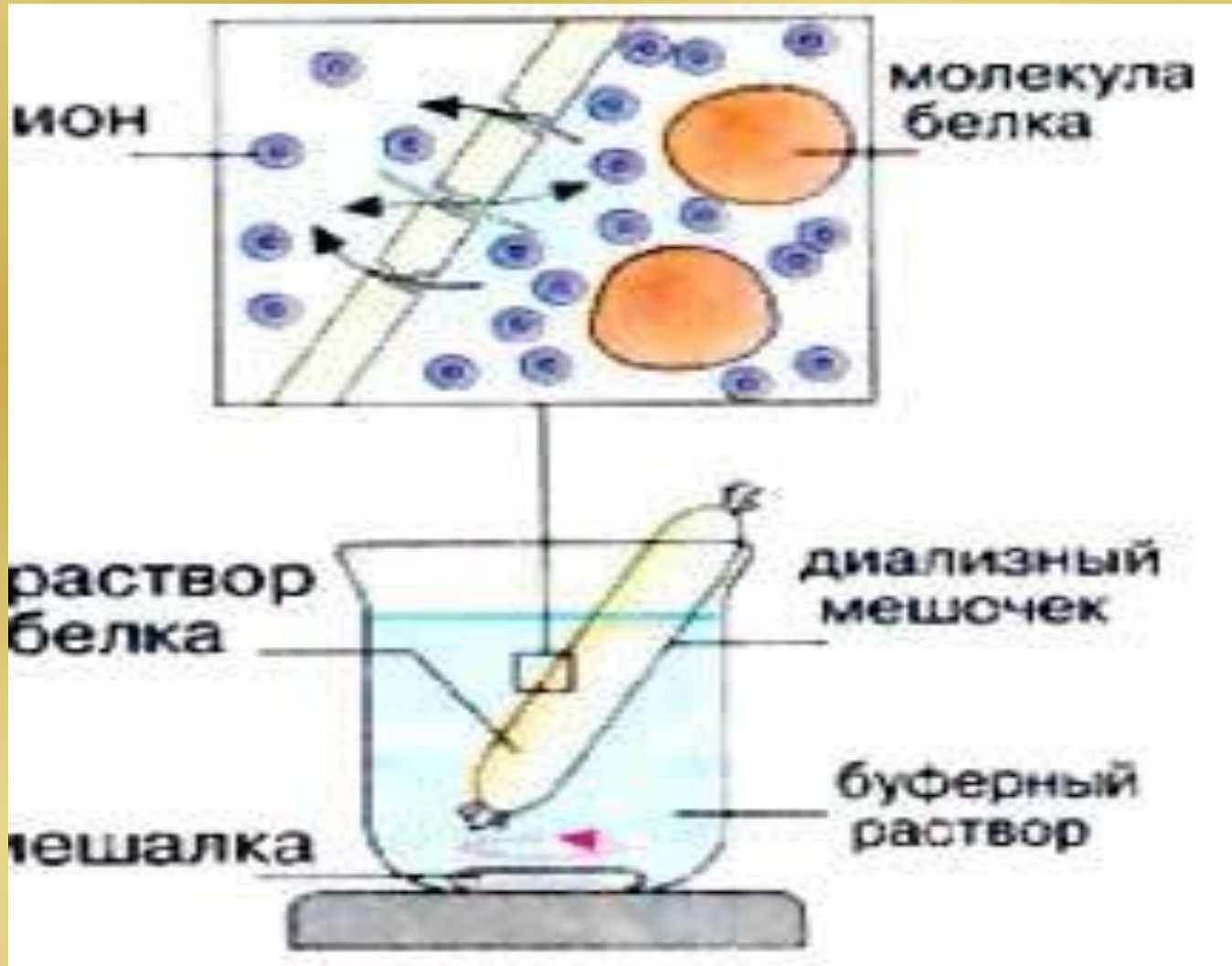


Реакции гидролиза:

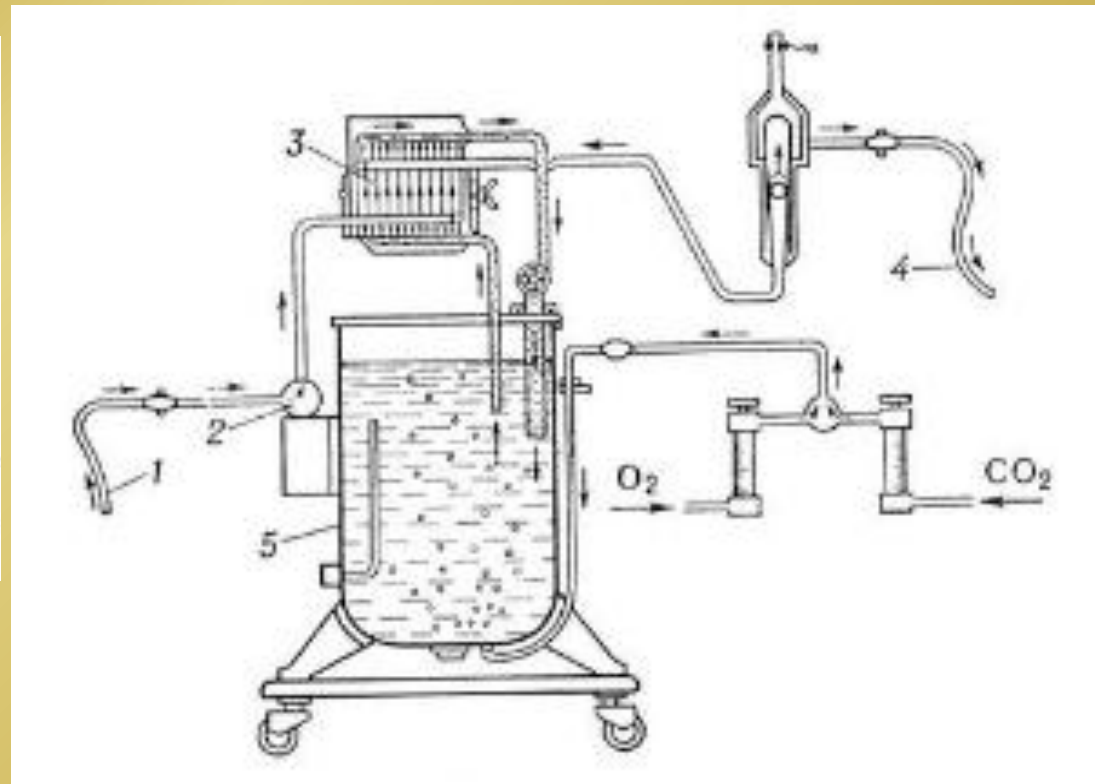
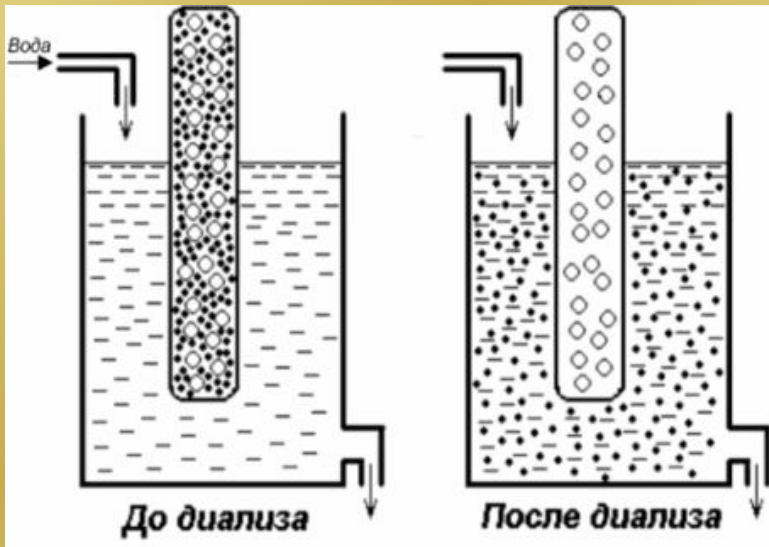


HCl
Золи гидроксидов железа (III) и алюминия используют для очистки воды.

Диализ



**АИП (Дж. Абель, 1913 г. –аппарат для
диализа, основа конструкции, В. Колф, 1944
– первая на практике искусств. почка**



Современный АИП



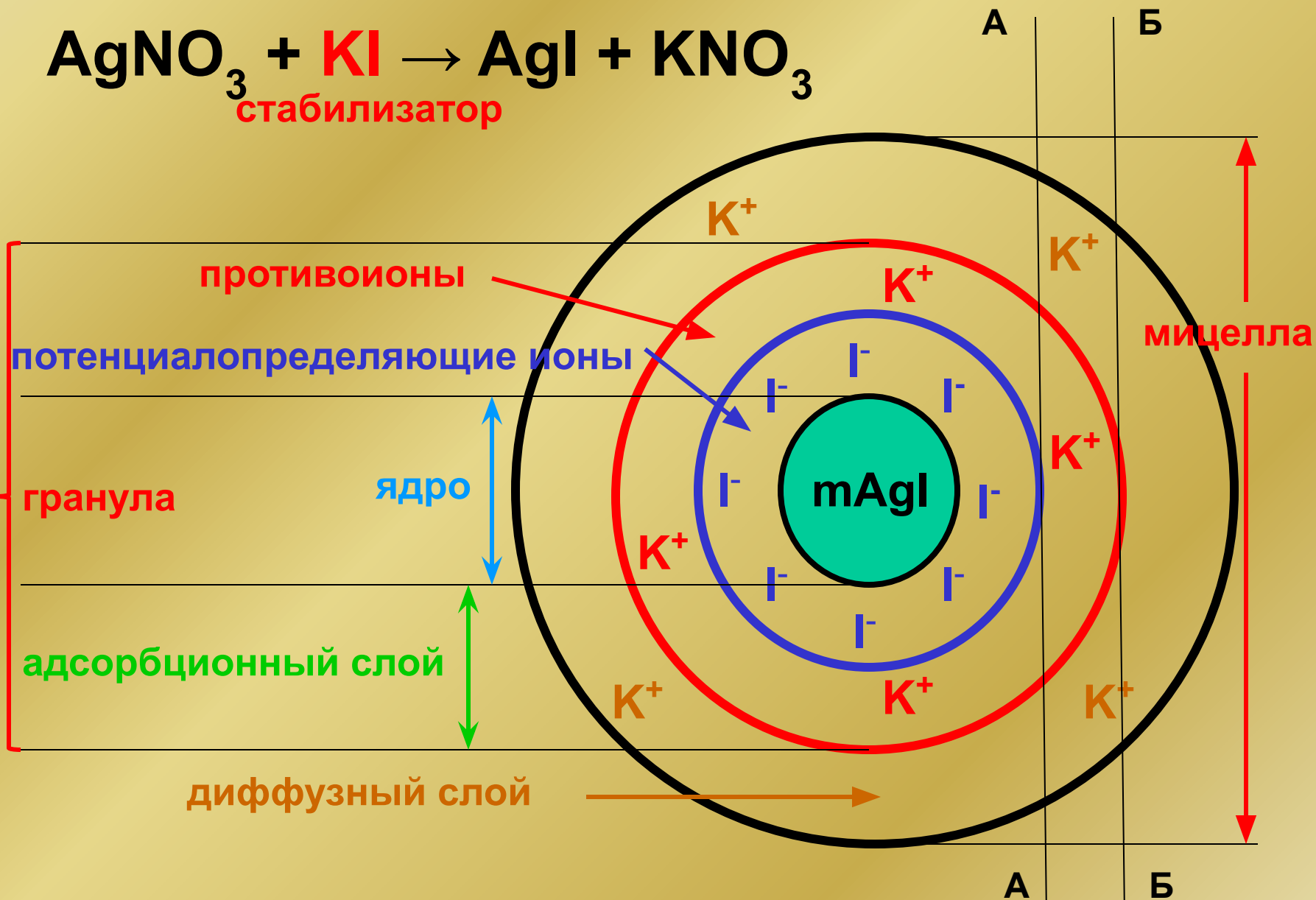
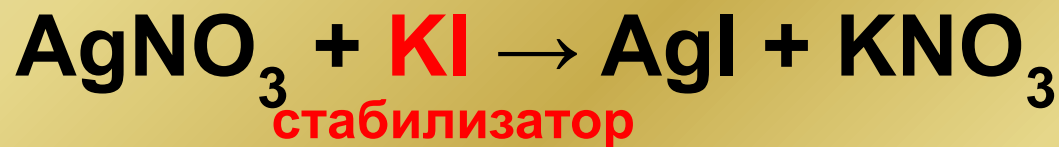
Строение коллоидной частицы

Мицелла – частица дисперсной фазы золя вместе с окружающей ее сольватной оболочкой из молекул (или ионов) дисперсионной среды.

Правило Панета-Фаянса

При адсорбции ионов на кристаллических поверхностях адсорбируются те ионы, которые входят в состав решетки или похожи на них.

Строение коллоидной частицы



Строение коллоидной частицы

Межфазный потенциал ($\phi_{\text{мф}}$) – потенциал ДЭС на границе тв/ж (межфазная граница)

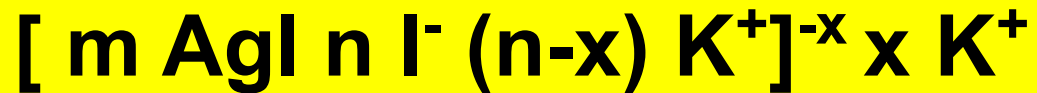
Значение $\phi_{\text{мф}}$ зависит от природы тв. Фазы, заряда и концентрации ПОИ

Электрокинетический потенциал (дзета ξ -потенциал) – между адсорбционным и диффузным слоями ДЭС (граница скольжения)

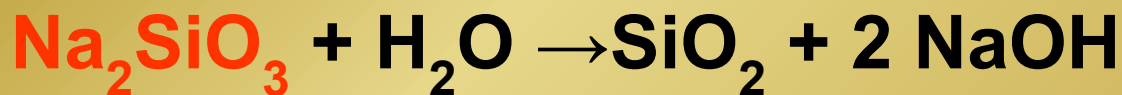
Значение дзета-потенциала зависит от толщины диффузного слоя, которая зависит от концентрации и заряда противоионов. Чем меньше диф. слой, тем меньше дзета-потенциал

Строение коллоидной частицы

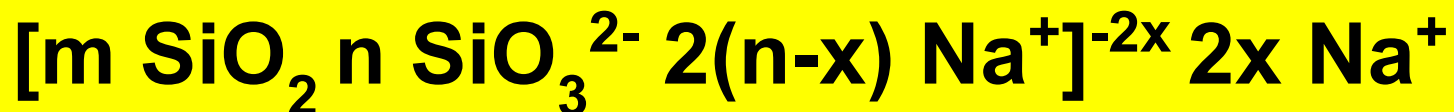
Формульная запись:



Отрицательно заряженный золь
иодида серебра



стабилизатор



Отрицательно заряженный золь глины

Свойства золей

1. Молекулярно-кинетические

а) броуновское движение

б) диффузия

в) осмос

$$P_{\text{осм}} (\text{р-р сахарозы, } w = 1\%) = 79,5 \text{ кПа}$$

$$P_{\text{осм}} (\text{кол.р-р } \text{As}_2\text{S}_3, w = 1\%) = 0,0034 \text{ кПа}$$

2. Оптические свойства

$R > 10^{-7} \text{ м}$  отражение света

$R < 10^{-9} \text{ м}$  оптически пусты

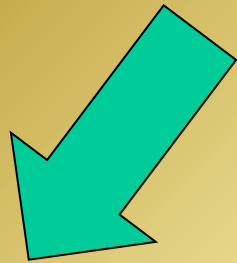
Для видимого света: $\lambda \ 4 \times 10^{-7} - 7,6 \times 10^{-7} \text{ м}$

Оптические свойства зольей

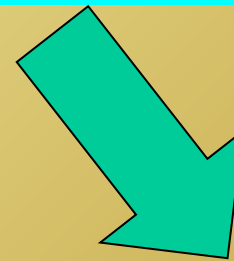
Окраска зольей (абсорбция света)

полихромия

Рассеяние света



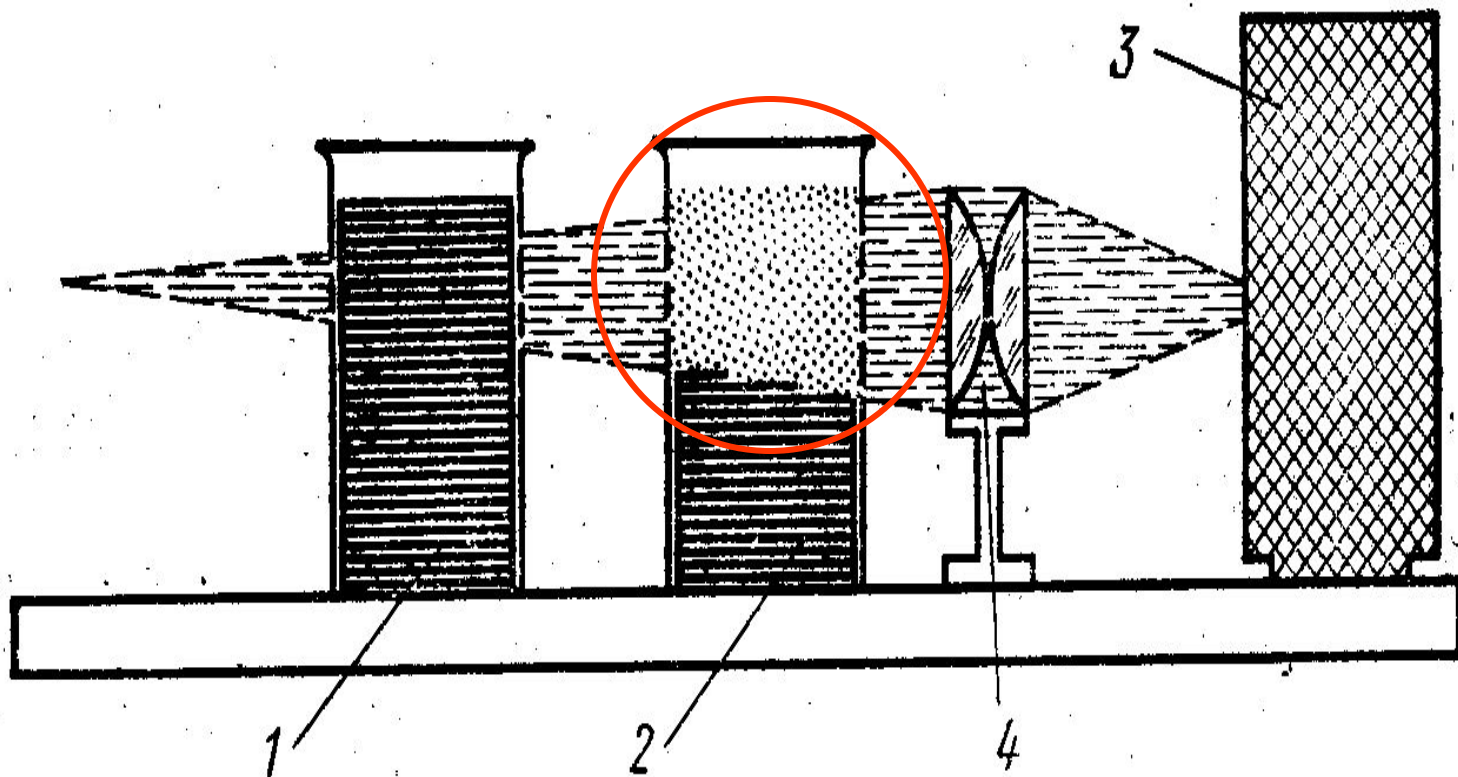
Точечный источник
света
Эффект Тиндаля



Боковое освещение
Голубая опалесценция

Оптические свойства золей

Эффект Тиндалля



1 – раствор NaCl; 2 – раствор золя;
3 – источник света; 4 – оптическая линза

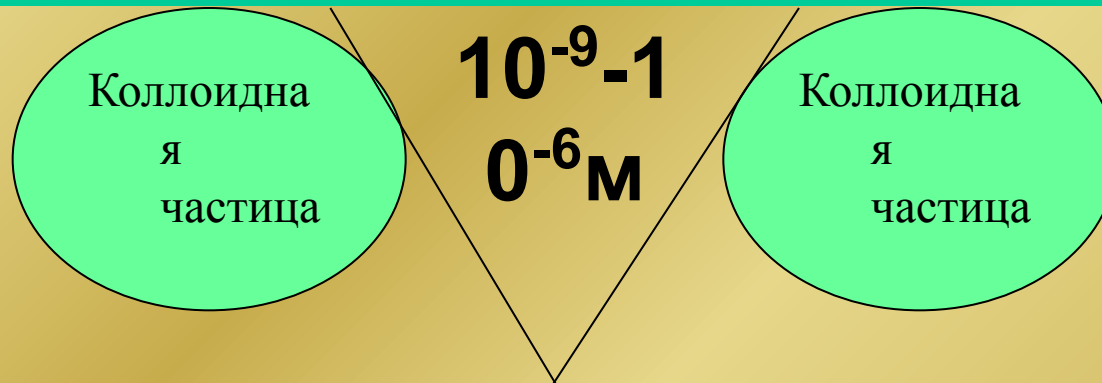


Эффект Тиндаля

Устойчивость дисперсных систем, золей

- **Седиментационная устойчивость – способность частиц д.ф. находиться во взвешенном состоянии и не оседать**
- **Агрегативная устойчивость – способность частиц д.ф. противодействовать слипанию, сохранять степень дисперсности**

Агрегативная устойчивость



Расклинивающее давление:

1. Электростатическое отталкивание одноименно заряженных противоионов
2. Расклинивание за счет упругих свойств гидратных оболочек
3. Расклинивание за счет осмотического всасывания молекул растворителя в область скопления противоионов

Коагуляция гидрофобных коллоидов

ξ -потенциал
гранул
уменьшается
От 70 до 30 мВ

Уменьшается агрегативная
устойчивость

Уменьшается
седиментационная
устойчивость

Агрегация и слипание частиц дисперсной фазы
называется **коагуляцией**.

Коагуляция

Происходит самопроизвольно или под воздействием внешних факторов (изменение температуры, увеличение концентрации, действие ультразвука, электромагнитного поля, добавление электролитов и др.

Электролитная коагуляция

Минимальное количество электролита (ммоль), вызывающее видимую коагуляцию литра золя, называется порогом коагуляции ($C_{пк}$, ммоль/л)

$$C_{пк} = \frac{c_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{кол} + V_{эл}}$$

$\gamma = 1/C_{пк}$ – коагулирующее действие

Правила электролитной коагуляции (правила Шульце-Гарди)

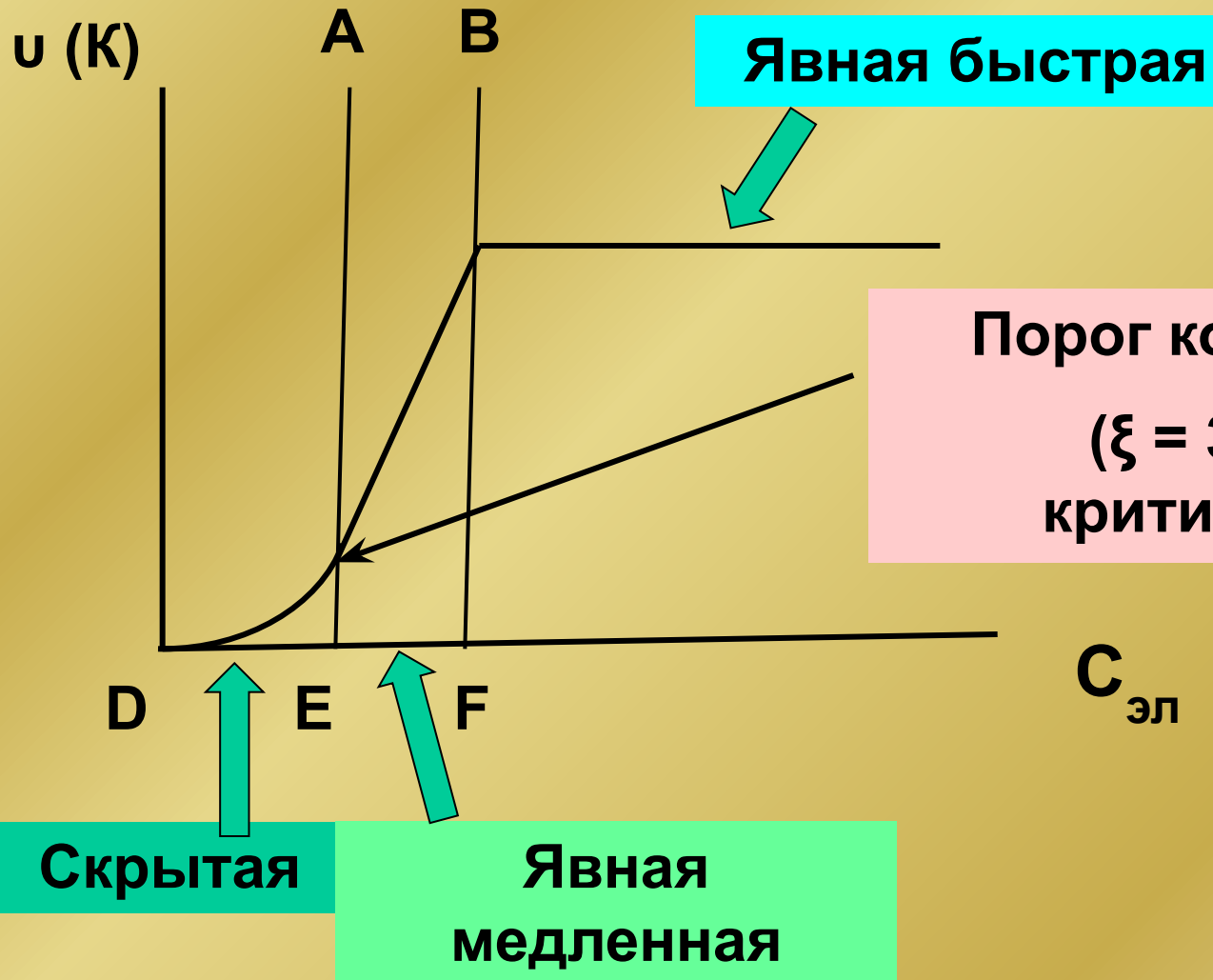
Коагуляцию вызывает ион, заряд которого противоположен заряду гранулы

Чем выше заряд коагулирующего иона, тем меньше его порог коагуляции.

$$\gamma \approx f(z^6)$$

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729$$

Кинетика коагуляции



Порог коагуляции
($\xi = 30$ мВ,
критический)

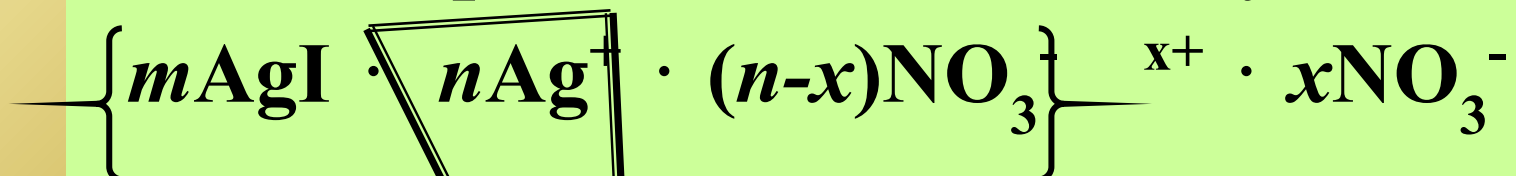
Явная быстрая

Скрытая

Явная
медленная

Механизм коагуляции

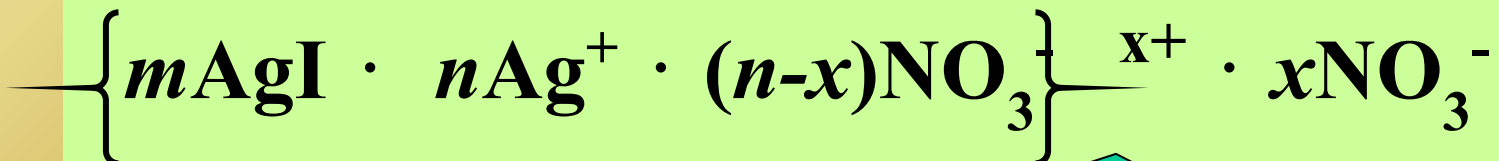
I. Нейтрализационная коагуляция


$$\Phi_{\text{M}}$$

Коагуляция

Механизм коагуляции

2. Концентрационная коагуляция



+ (противоионы)

+ Анионы-
нитраты

Сжатие
ионной
атмосферы

ξ -потенциал
уменьшается

ИЭС



Коагуляция смесями электролитов

- **Аддитивность – суммирование коагулирующего действия ионов-коагулянтов. Ионы-коагулянты не взаимодействуют между собой.**
- **Антагонизм – ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого. Ионы-коагулянты взаимодействуют между собой. Pb^{2+} - ион-коагулянт**
$$Pb^{2+} + Cl^- (NaCl) = PbCl_2 \downarrow$$

Коагуляция смесями электролитов

- Синергизм – усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого. Ионы-коагулянты взаимодействуют между собой.



Гетерокоагуляция – коагуляция коллоидных растворов, содержащих разнородные частицы, отличающиеся по химической природе, знаку, величине заряда.

Частный случай – взаимная коагуляция.

Пептизация

Пептизация – процесс обратный коагуляции – превращение осадка, образовавшегося при коагуляции, в коллоидный раствор

Промывание
чистым
растворителем,
вымывание
ионов-
коагулянтов

Добавление
электролита-
пептизатора, ионы
которого адсорбируются
на поверхности частиц
осадка – ионная
атмосфера
восстанавливается

Условия пептизации:

- 1. Свежеобразованные осадки
- 2. Небольшое количество электролита-пептизатора
- 3. Перемешивание, нагревание

Коагуляция	Пептизация
Заряд уменьшается	Заряд увеличивается
Структура нарушается	восстанавливается
$\pi_{(+)} > \pi_{(-)}$	$\pi_{(+)} < \pi_{(-)}$
Золь \longrightarrow коагель	Коагель \longrightarrow золь
Броун. движ. прекращ.	Броун. движ. восстан.

Применение антикоагулянтов в медицине

**Понижение свертываемости крови
во время операции
(гепарин, кумарин, цитрат натрия и др.)**

Лечение тромбозов, тромбофлебитов

Применение коагулянтов в медицине

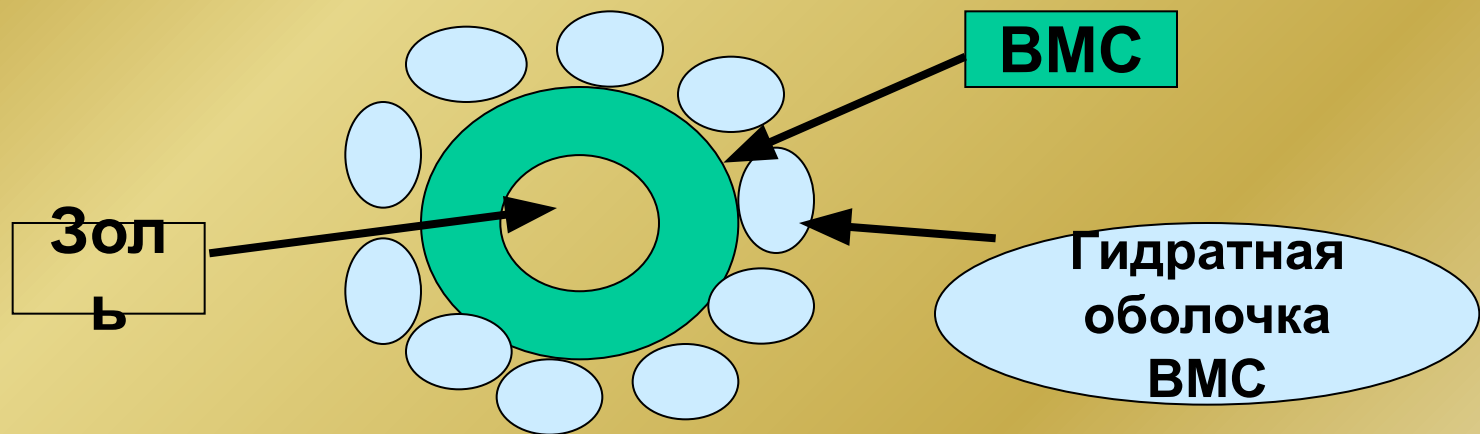
**Повышение свертываемости крови
при лечении гемофилии,
в послеоперационный период
(протамин сульфат – антагонист гепарина,
фибриноген, тромбин)**

**Очистка воды от коллоидных
взвесей (соли Al^{3+} , Fe^{3+})**

Стабилизация зольей

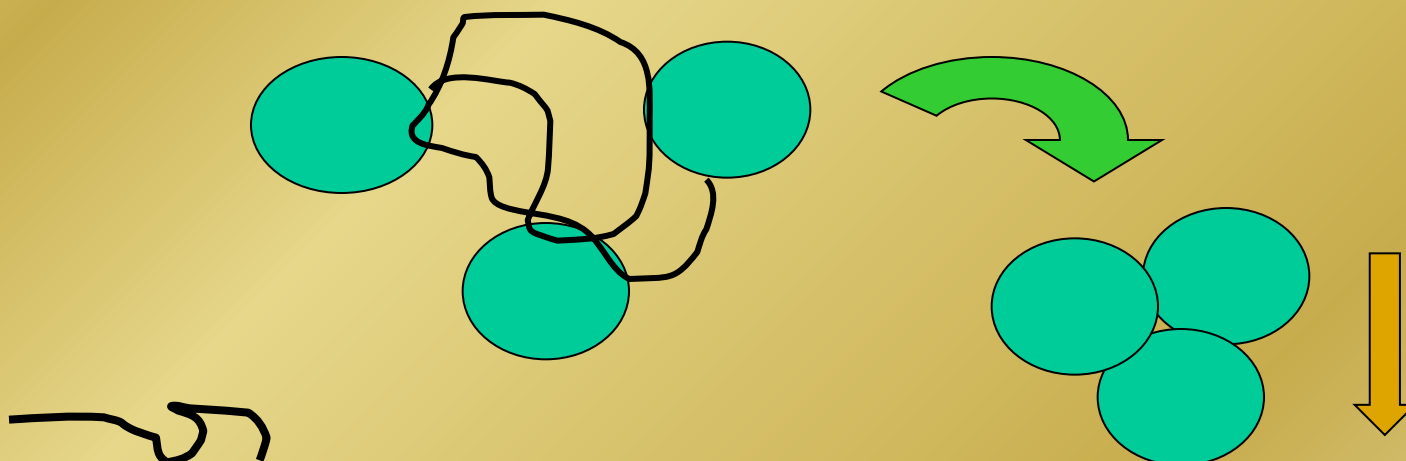
Коллоидная защита – повышение агрегативной устойчивости лиофобных зольей при добавлении к ним ВМС

- Условия: хорошая растворимость ВМС в д.с., адсорбируемость ВМС, достаточная концентрация ВМС



Флокуляция

Флокуляция – объединение частиц дисперсной фазы под действием небольших количеств ВМС



Полимерные цепи
ВМС

Флокулы

Лиофильные коллоиды (коллоидные ПАВ)



ККМ – это важнейшее и отличительное свойство коллоидных ПАВ. В области ККМ резко изменяются поверхностные и объемные свойства растворов.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – концентрация раствора ПАВ, при которой образуются сферические мицеллы, находящиеся в равновесии с молекулами ПАВ в растворе.

Лиофильные коллоиды

ККМ: $10^{-4} - 10^{-5}$ М *неионогенные ПАВ*

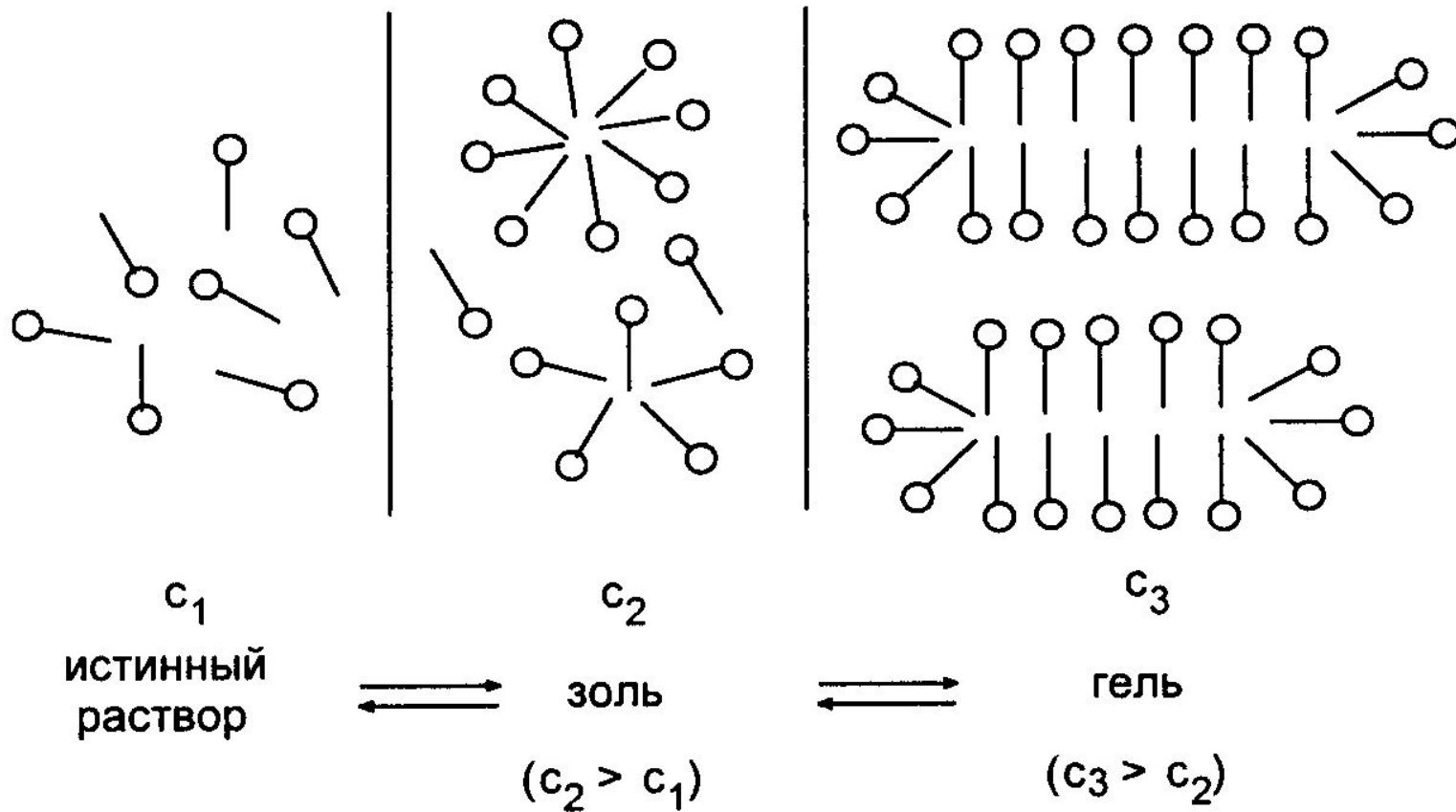
$10^{-2} - 10^{-3}$ М *ионогенные ПАВ*

$10^{-8} - 10^{-10}$ *фосфолипиды,
биологические ПАВ*

ГЛБ: соотношение активностей гидрофобных
и гидрофильных групп

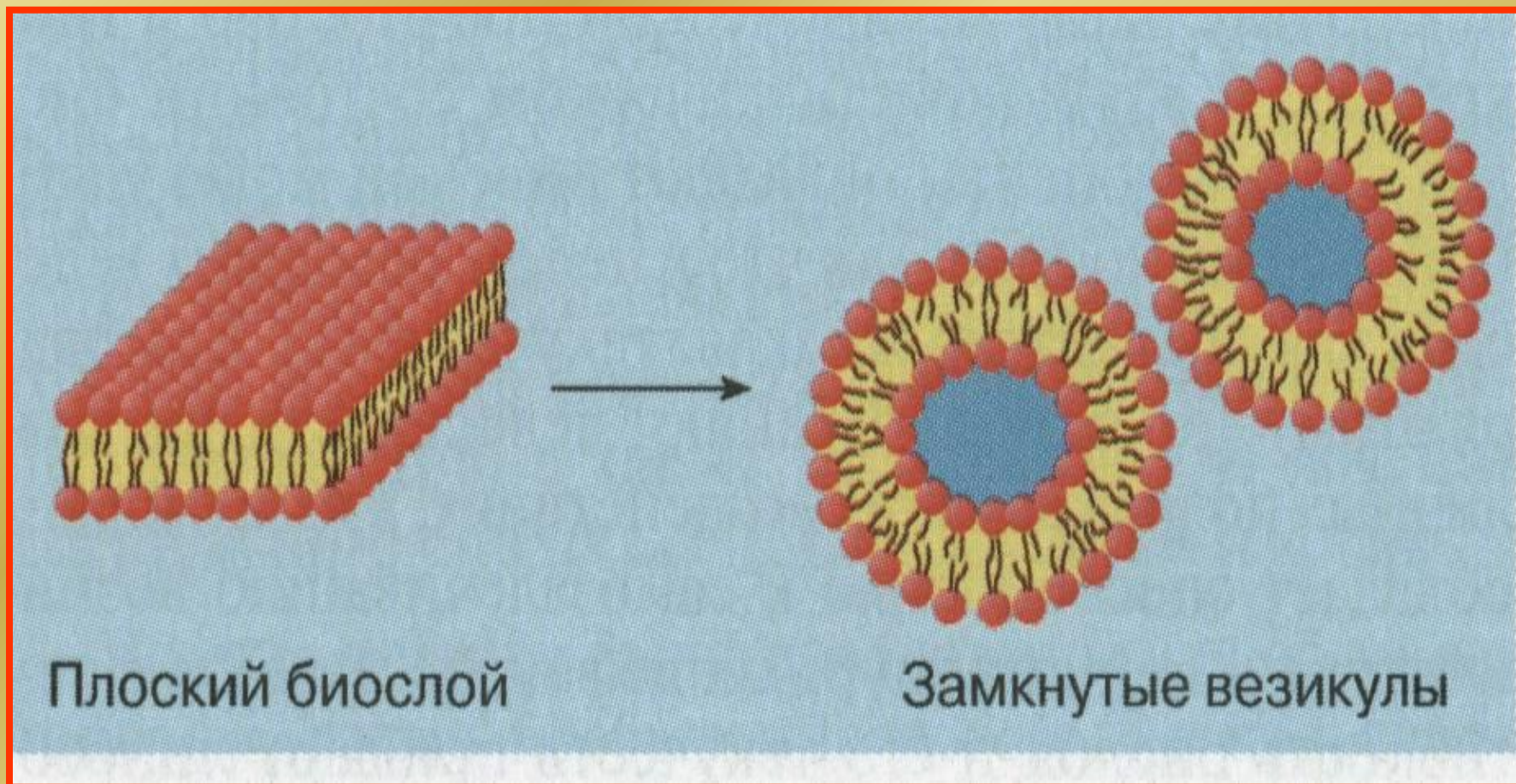
Соли жирных и желчных кислот

Фосфолипиды, гликолипиды, белки, СМС

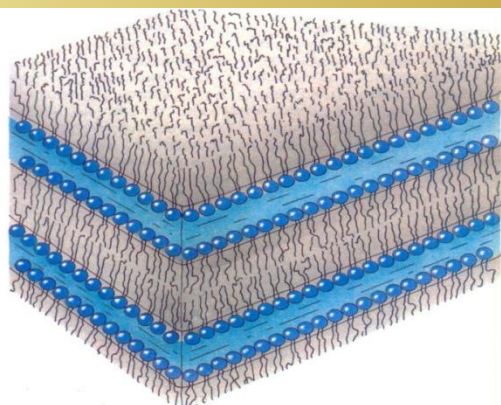


ККМ (323К) : стеарата кальция - 5×10^{-4} М,
эфиров сахарозы - 1×10^{-5} М

Формы агрегации лиофильных коллоидов

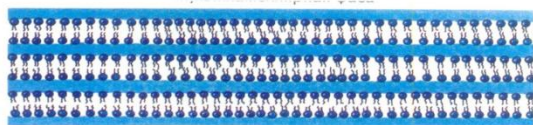


Липосомы – искусственные мембраны



Вода
Липид

**Мультиламеллярные
водно-липидные системы**



Вода

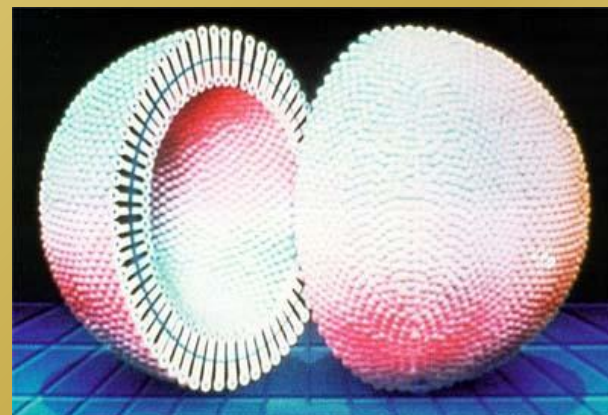
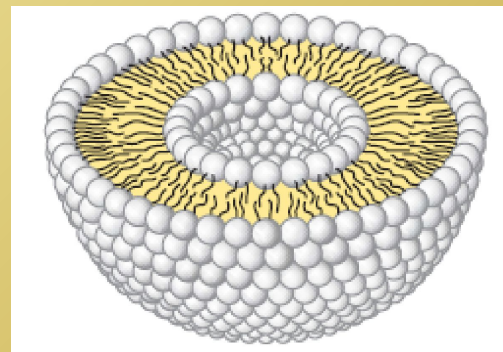


**Многослойные
липосомы**



**Монослойные липо-
сомы**

Липосомы – замкнутые липидные бислоиные структуры, имеющие водное содержимое.

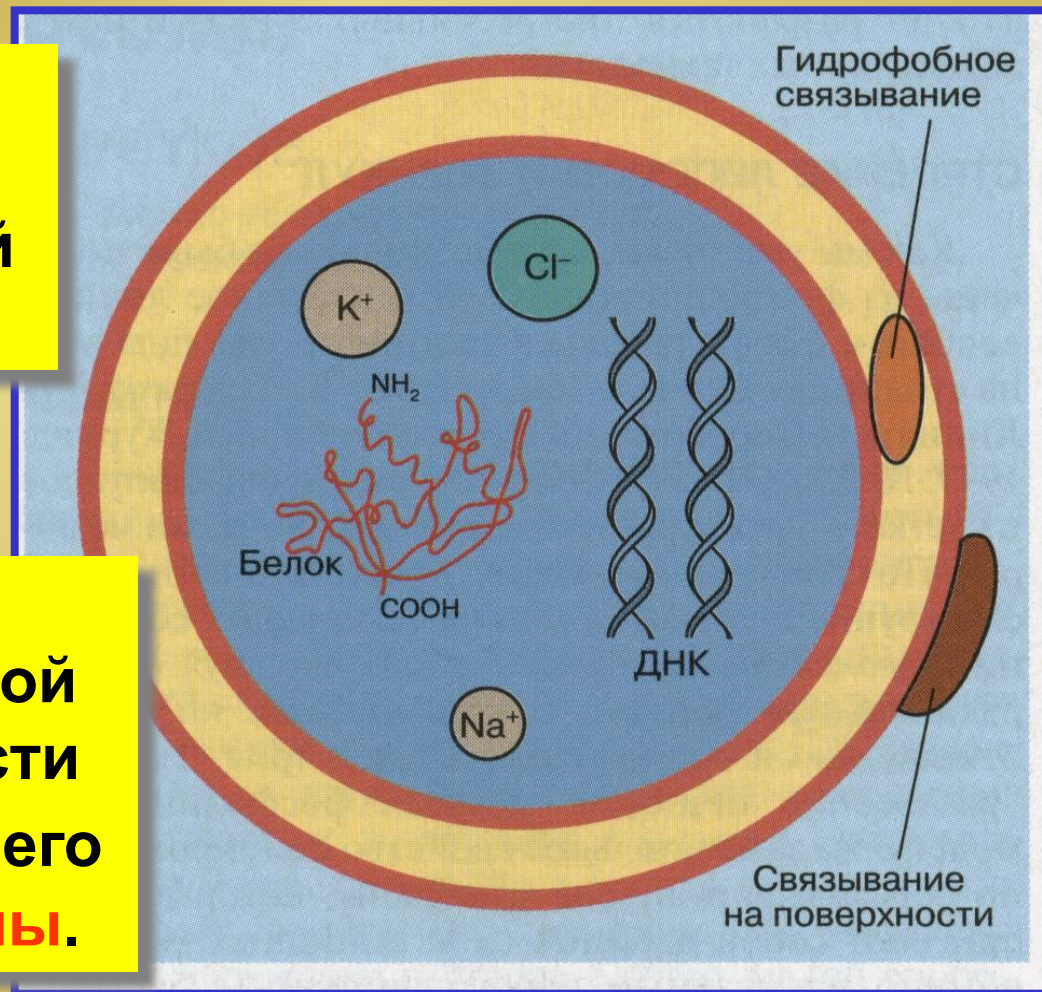


Липосомы – замкнутые пузырьки воды, окруженные двумя или несколькими слоями фосфолипидов

Способы включения различных веществ в липосомы:

Водорастворимые вещества включаются во внутренний водный объем липосомы.

Наличие в биослое достаточно протяженной углеводородной области позволяет вводить в него **гидрофобные молекулы**.



Использование липосом

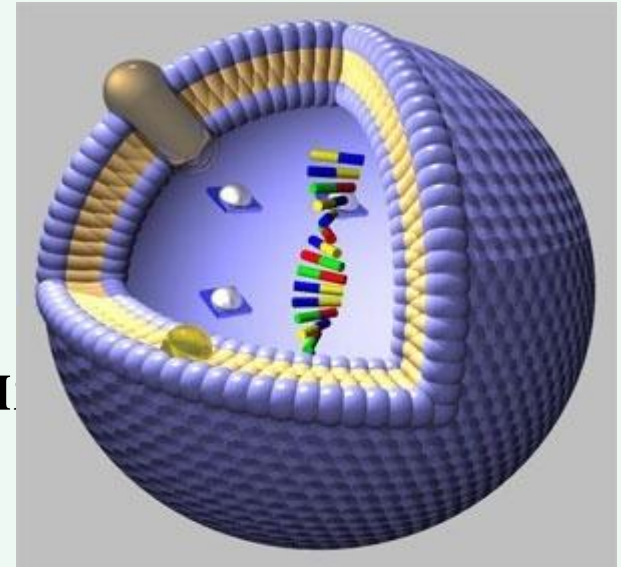
1. **Модельные системы** (включение белков и др.).

2. **Средства доставки БАС** (ДНК, олигонуклеотиды, белки, пептиды, антибиотики, цитостатики и т.д.)

- молекулярная биология
- медицина и фармакология
- биотехнология

3. **Другие области использования**

- пищевая отрасль
- ЭКОЛОГИЯ
- КОСМЕТОЛОГИЯ
- и др.



Липосомы - средства доставки БАС

Липосомы как средства микрокапсулирования БАС должны удовлетворять следующим требованиям:

- биологическая **совместимость** с системами организма;
- **биodeградируемость**, отсутствие кумулятивной токсичности;
- **защита реактивного лекарственного вещества** в процессе хранения лекарственной формы и во время транспорта в биологических жидкостях организма;

Липосомы - средства доставки БАС

Липосомы как средства микрокапсулирования БАС должны удовлетворять следующим требованиям:

- способность эффективно и **контролируемо высвободить** лекарственное вещество за счет заданной проницаемости микроконтейнера;
- возможность **направленной доставки** лекарственного вещества в органы, ткани и отдельные клетки;
- **доступность** составляющих материалов и простота получения.

ИТАК:

**Липосомы – 1) модели для изучения мембран
2) носители лекарств**

**Клетки + липосомы: адсорбция на мембране,
проникновение в клетку**

**Сродство к природным мембранам. Не
вызывают защитных и аллергических
реакций организма**

**Легко разрушаются в организме, образуя
вещества, лишенные свойства антигена**

Универсальность

**Липосомальная терапия применяется при
лечении онкологических, инфекционных
заболеваний, диабета и ряда др.**



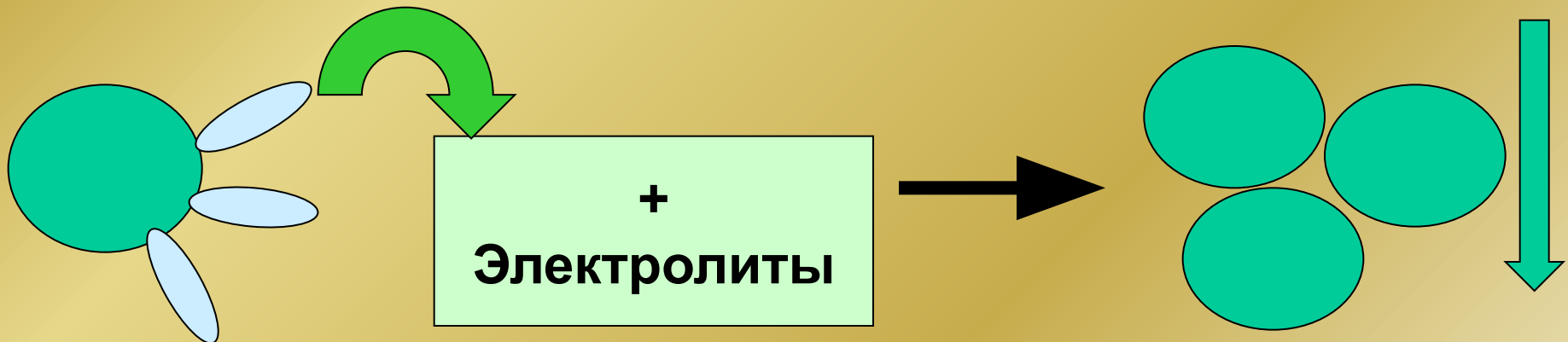
Лиофильные коллоиды

Получение – самопроизвольно при ККМ

Свойства: Устойчивость, мощная сольватная оболочка, динамичность МКС и оптические свойства как у лиофобных коллоидов, возможность перехода в жидкокристаллическое состояние, способность к солюбилизации

Потеря устойчивости

Высаливание – потеря устойчивости, разрушение лиофильных коллоидных растворов, за счет десольватации. При этом ПАВ или ВМС выделяются в виде хлопьев



Солюбилизация – процесс растворения в растворах коллоидных ПАВ тех веществ, которые в данной жидкости практически нерастворимы.

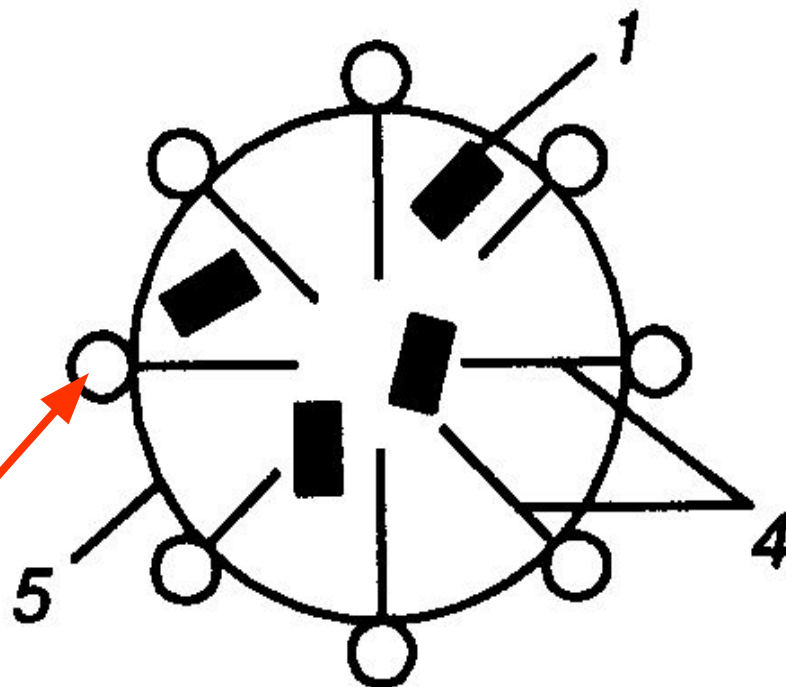
1 – неполярные вещества

4 – ядро мицеллы

5 – условная граница между структурированной углеводородной частью мицеллы и водной средой.

ПАВ

Вода



Электрокинетические явления

Прямые

Обратные

Электрофорез

Потенциал
седиментации

Электроосмос

Потенциал
течения

Причина – ДЭС на границе ф/ср

Электрокинетические явления

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

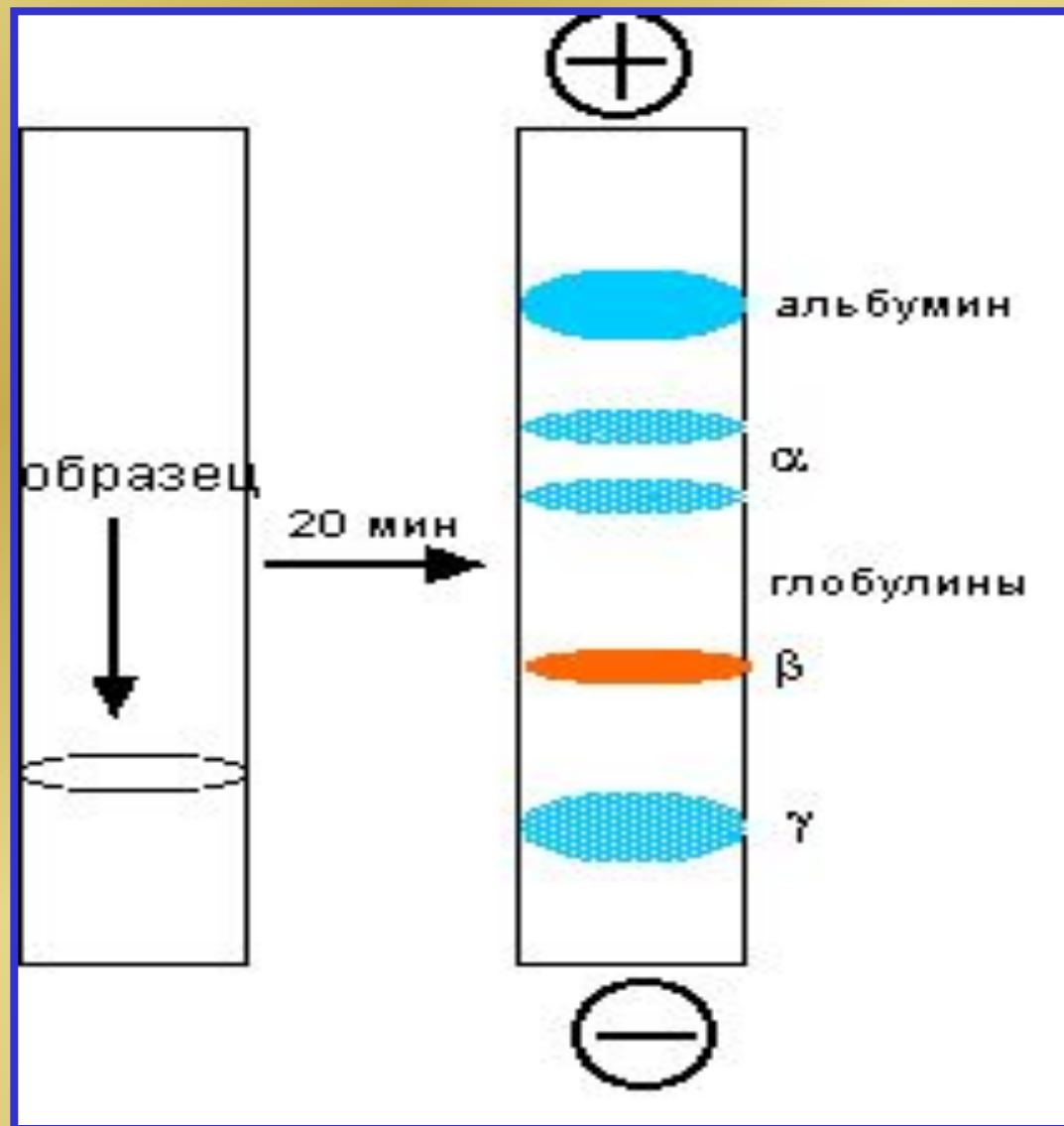
Медицинское применение

Лекарственный электрофорез – метод введения в организм через кожу или слизистые оболочки различных лекарственных препаратов;

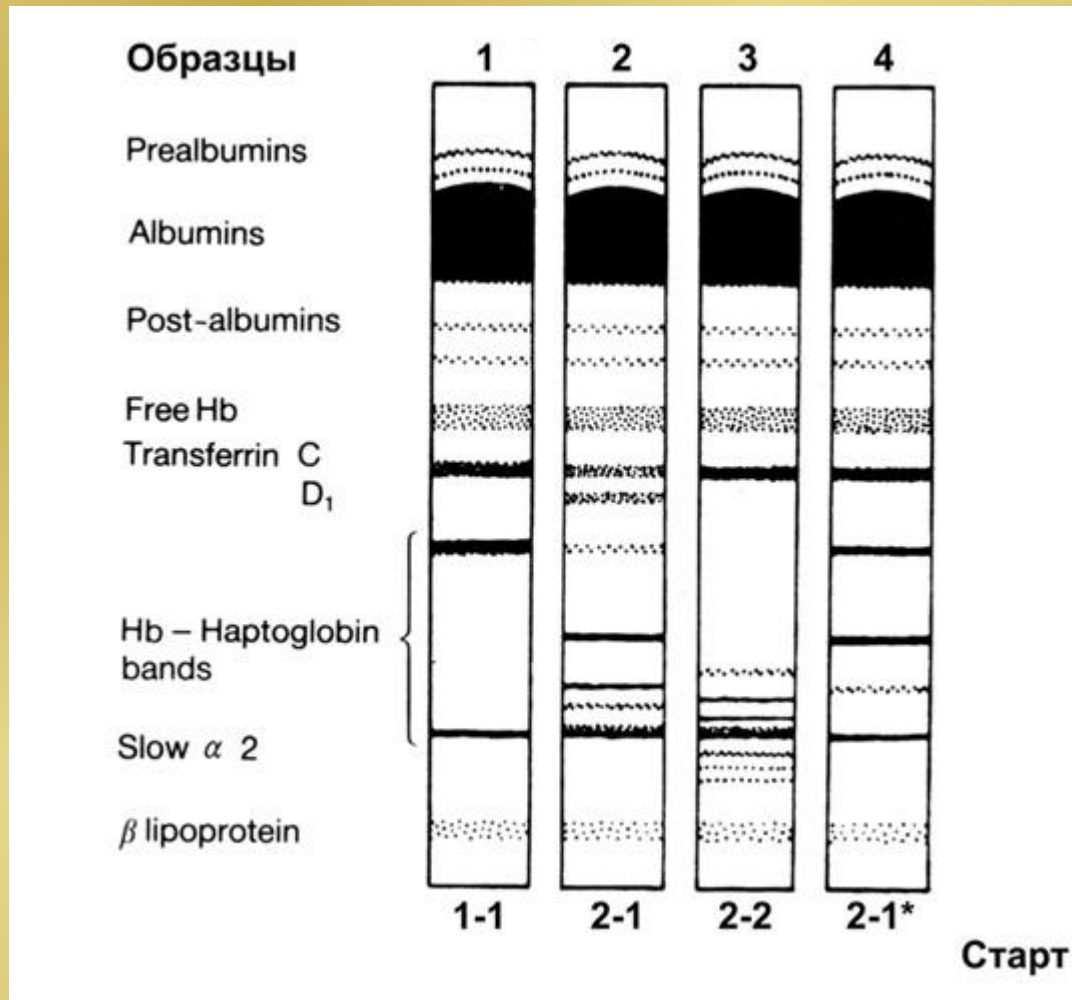
Для качественного и количественного определения состава сыворотки крови. Полученные электрофореграммы используют для диагностики заболеваний.

Разделение клеток, белков, аминокислот

Электрофорез белков плазмы



ЭЛЕКТРОФОРЕЗ



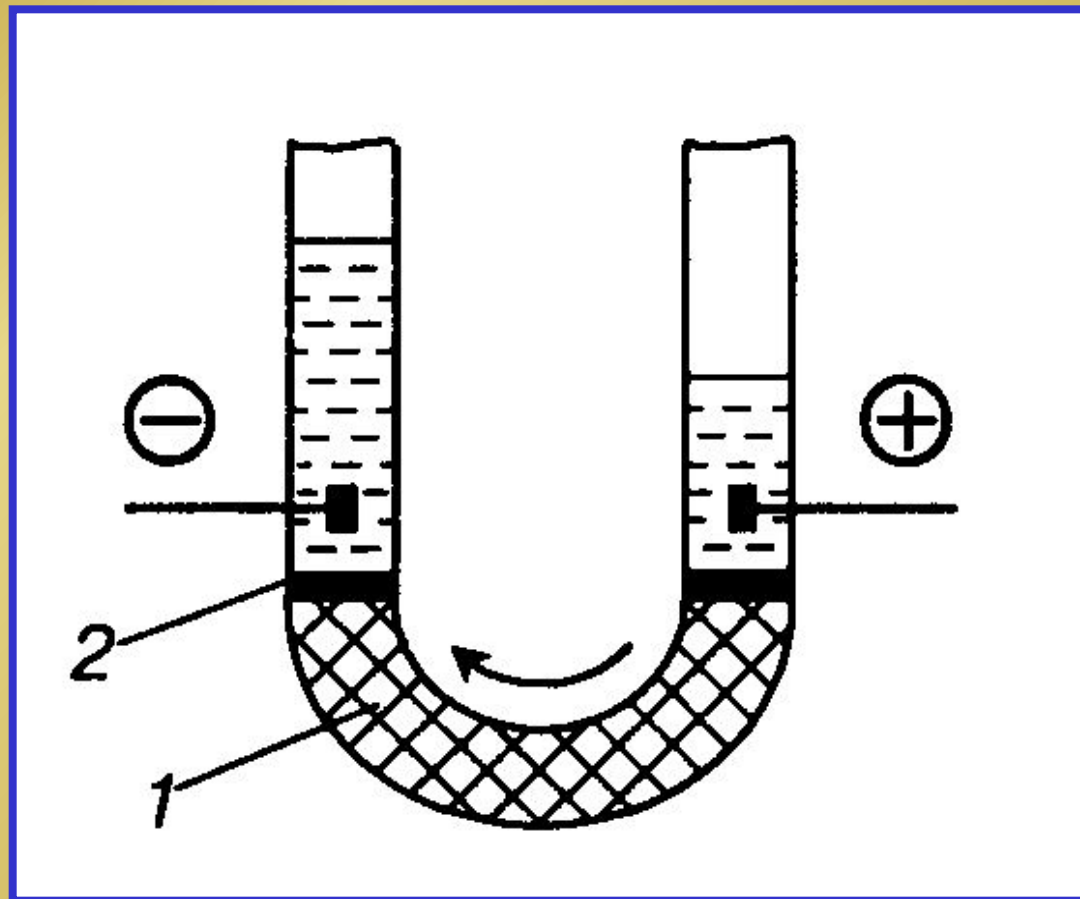
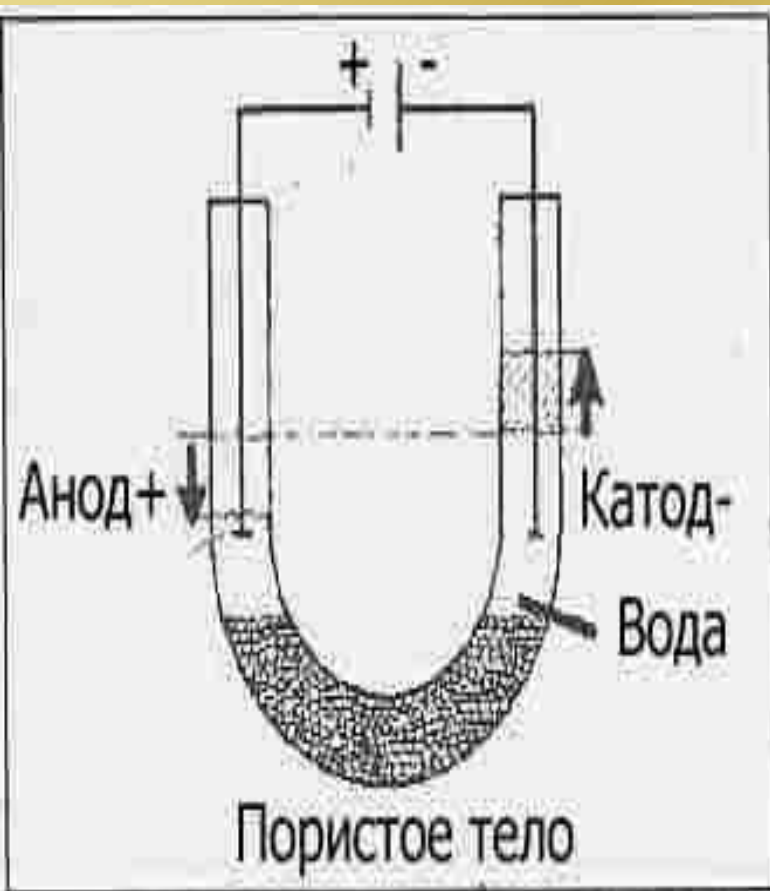
Электроосмос

Электроосмос – направленное движение дисперсионной среды в капиллярной системе под действием электрического тока. Стенки капилляров – неподвижная Д.Ф.

Ионофорез – введение жидкости через капиллярную систему кожи. Образование мочи.



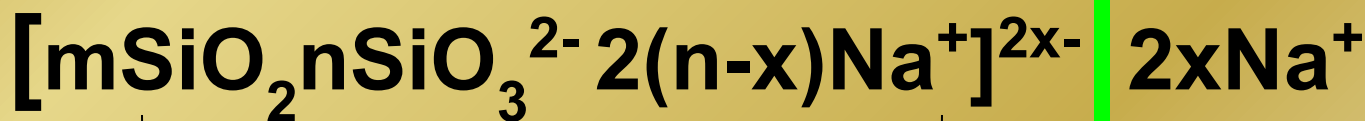
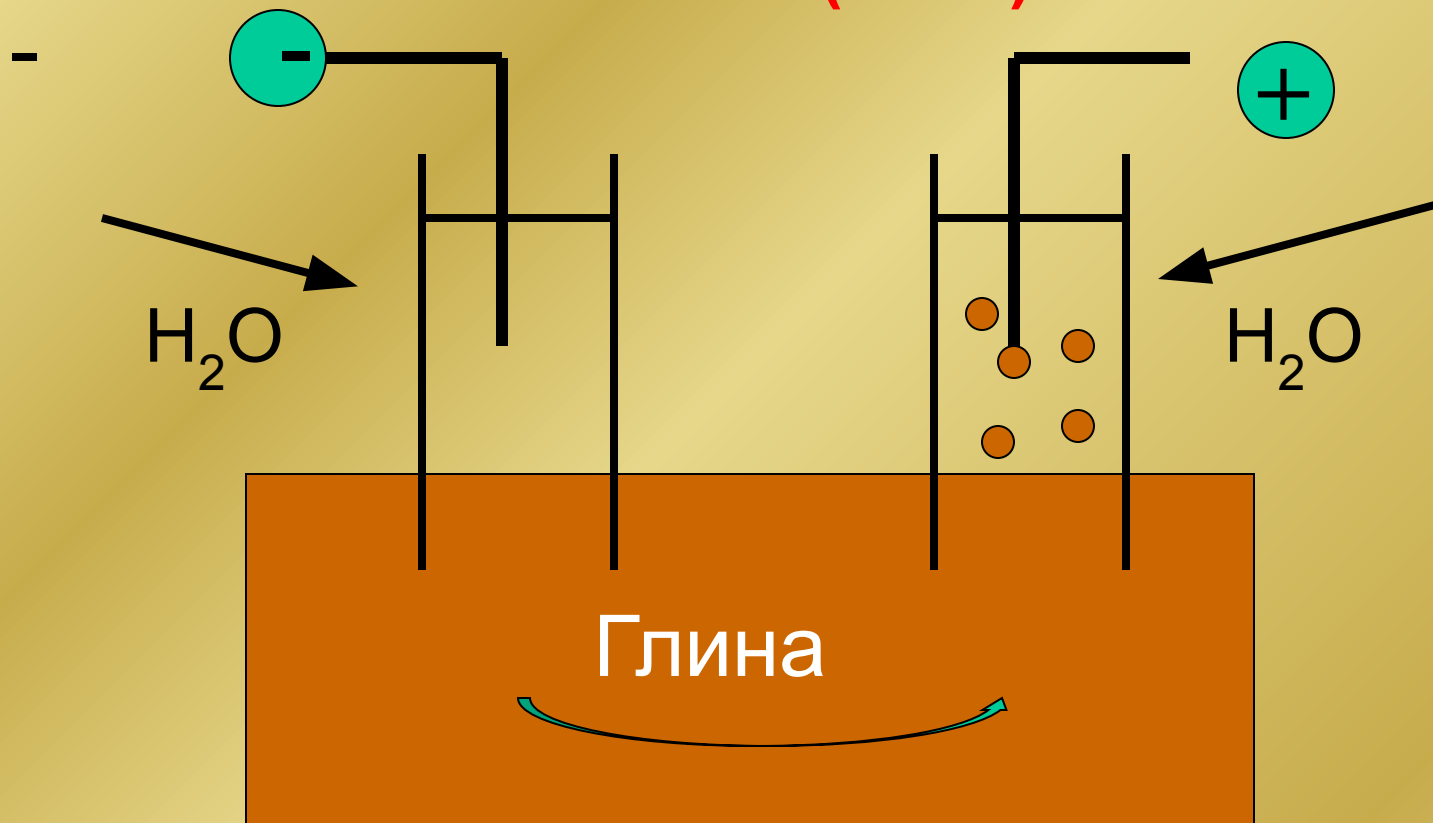
Электроосмос



1 – дисперсная фаза; 2 - перегородка

Электрокинетические явления

Ф. Рейсс (1807)



гранула

ЛИНИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ

Потенциалы седиментации и течения

Потенциал оседания (эффект ДОРНА) - возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости.

Явление - противоположное электрофорезу.

СОЭ

Потенциал течения - возникновение разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (капиллярной системы).

Явление – противоположное электроосмосу.

ЭКГ

Растворы ВМС

Природные ВМС – белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, каучук

Синтетические ВМС – капрон, полиэтилен, полихлорвинил, ФФС, искусственный каучук, лавсан и др.



Имплантанты (для коленных, плечевых, тазобедренных суставов)

Белки

Белки выполняют в клетке ряд важнейших функций:

1. Структурная
2. Каталитическая
3. Защитная
4. Регуляторная
5. Сократительная
6. Транспортная

Молекулярная масса белков варьирует от 10 тыс. (и менее) до миллионов.

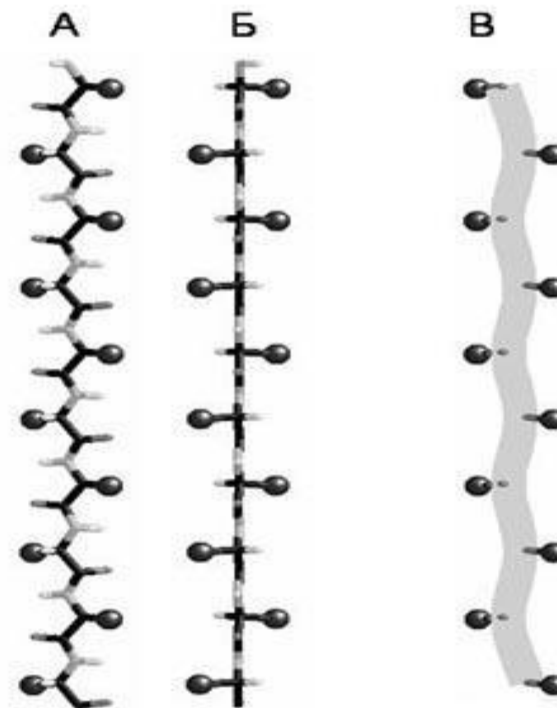
Конформация - та или иная пространственная форма молекул. Определяется первичной структурой, характером среды, влиянием внешних факторов: хим. реагенты, поля и др.

В формировании вторичной структуры принимают участие гидрофобные взаимодействия, ионные взаимодействия, водородные связи и ковалентные связи.

Вторичная структура полипептидной цепи

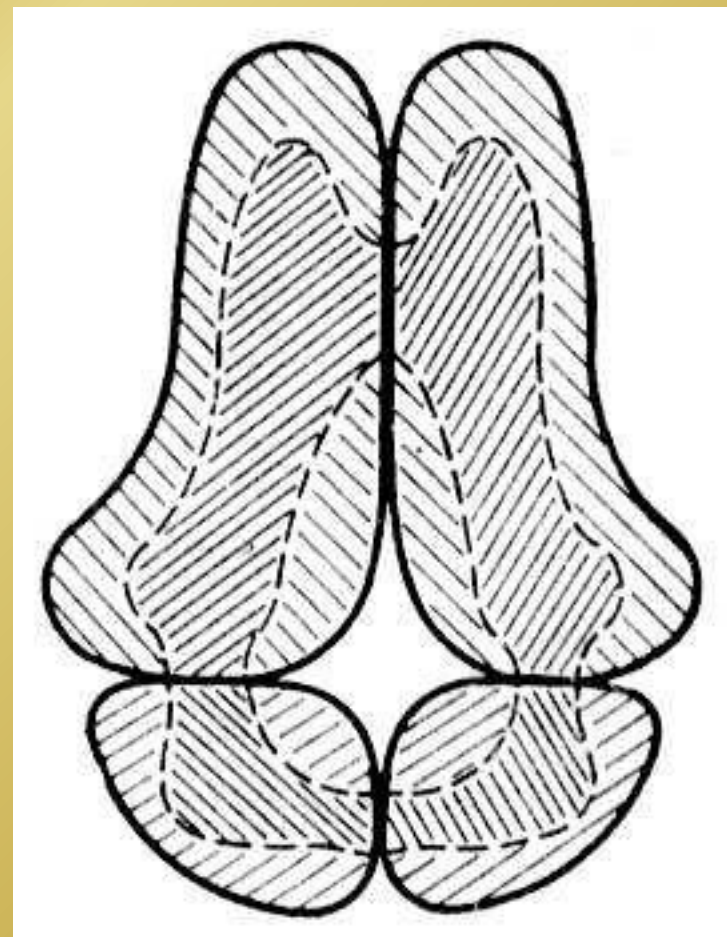
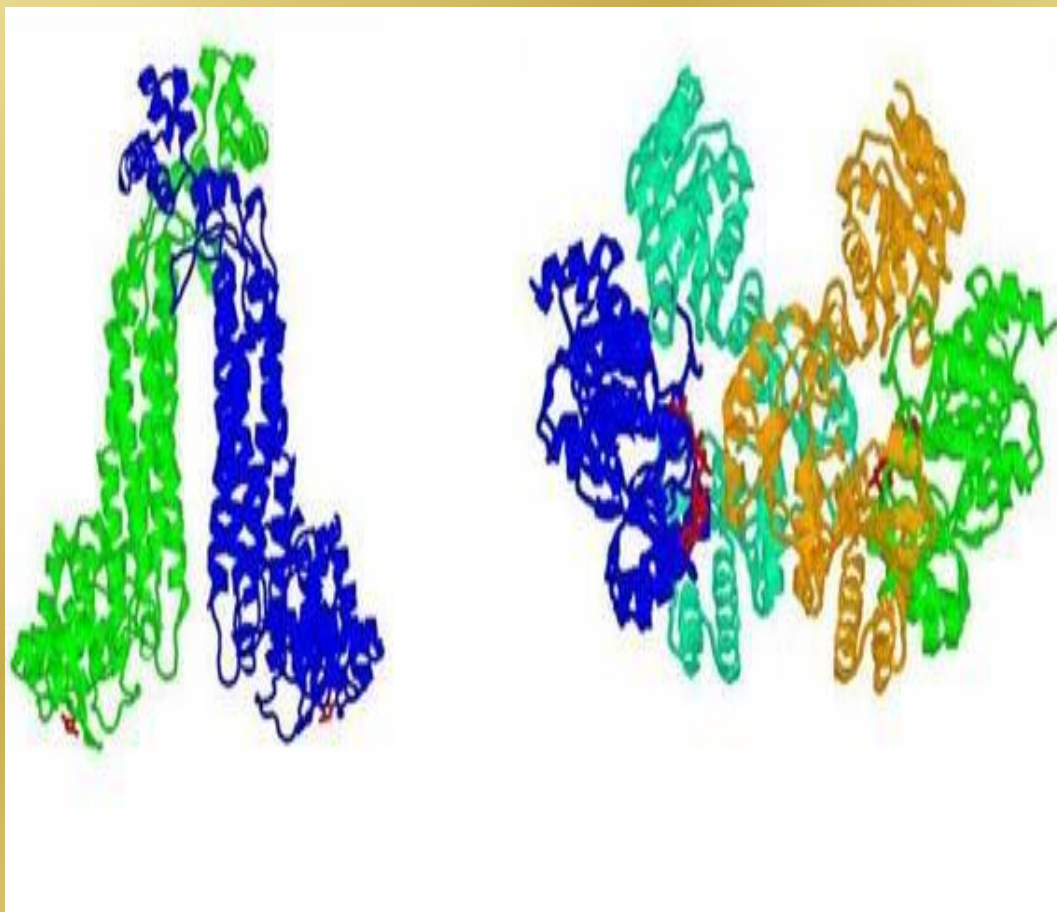


α - спираль



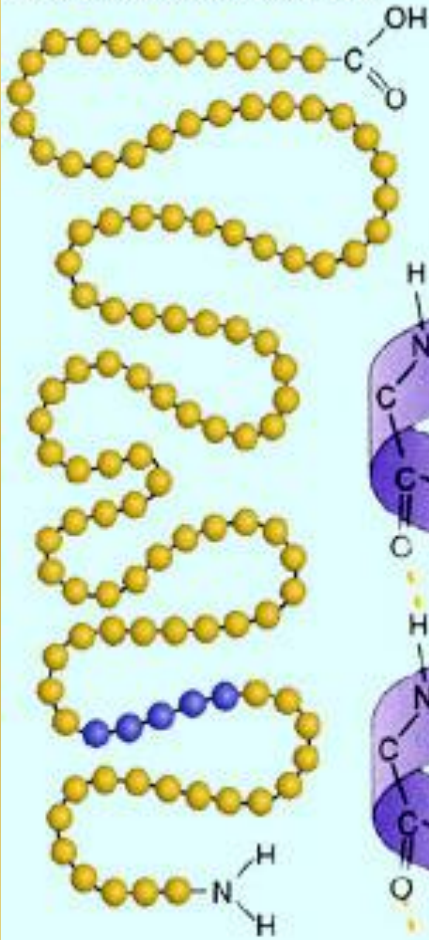
β - структура

Третичная, четвертичная структура белка



Структуры белков

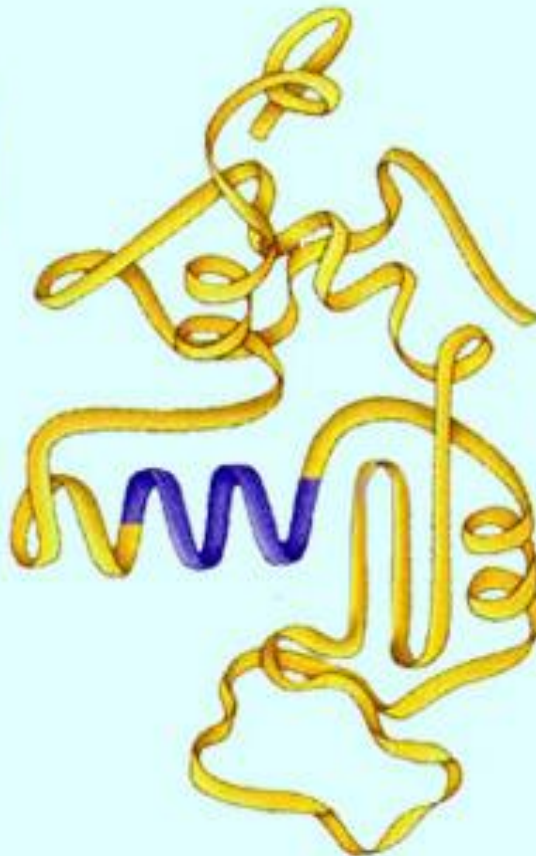
Первичная структура
(цепочка аминокислот)



Вторичная структура
(α -спираль)



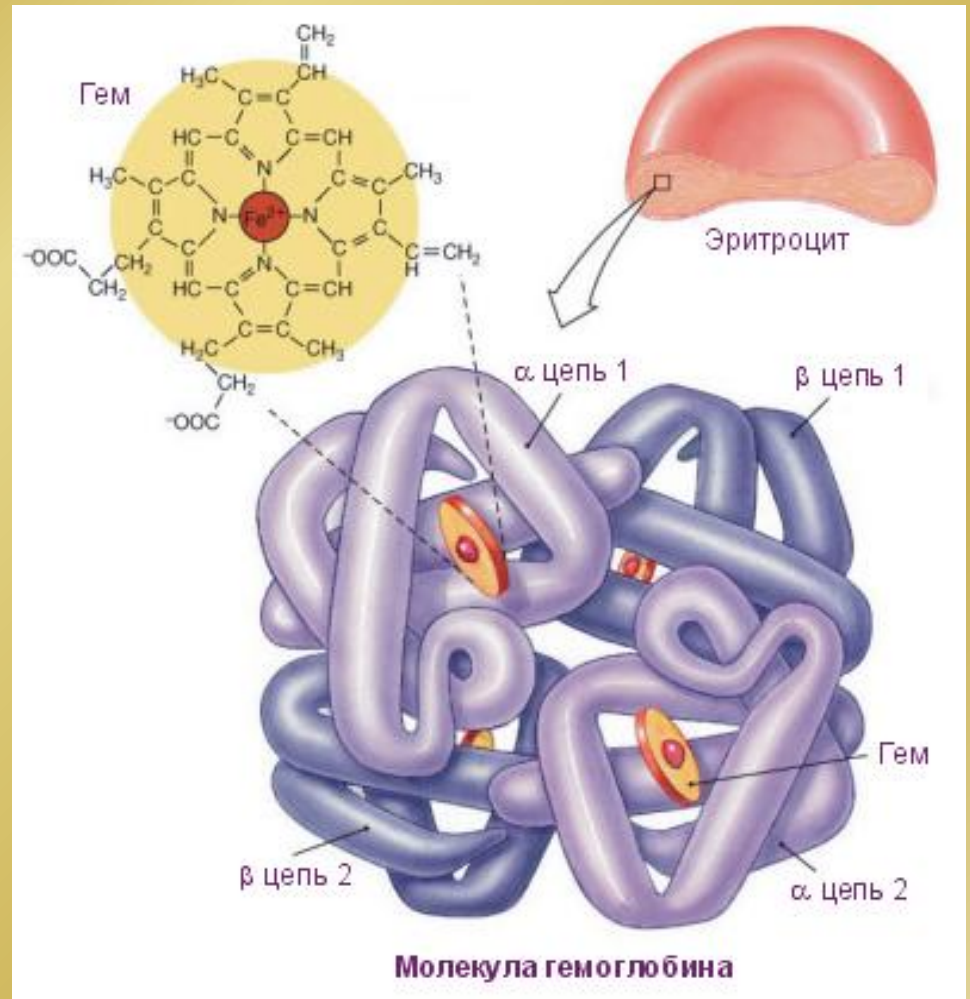
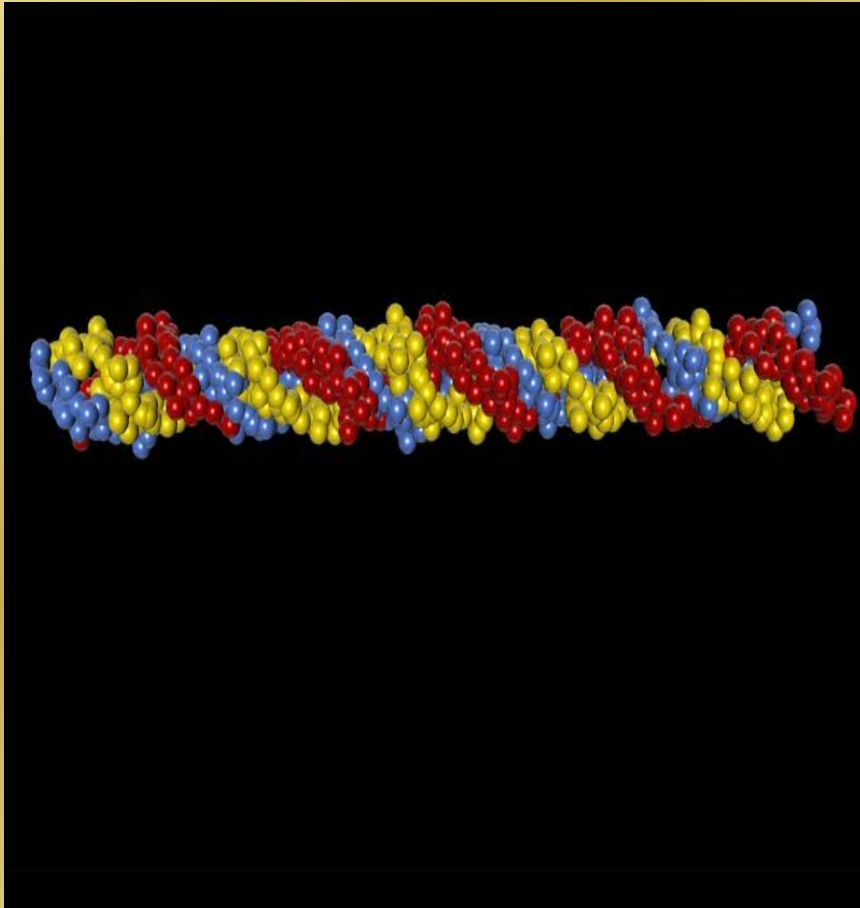
Третичная структура

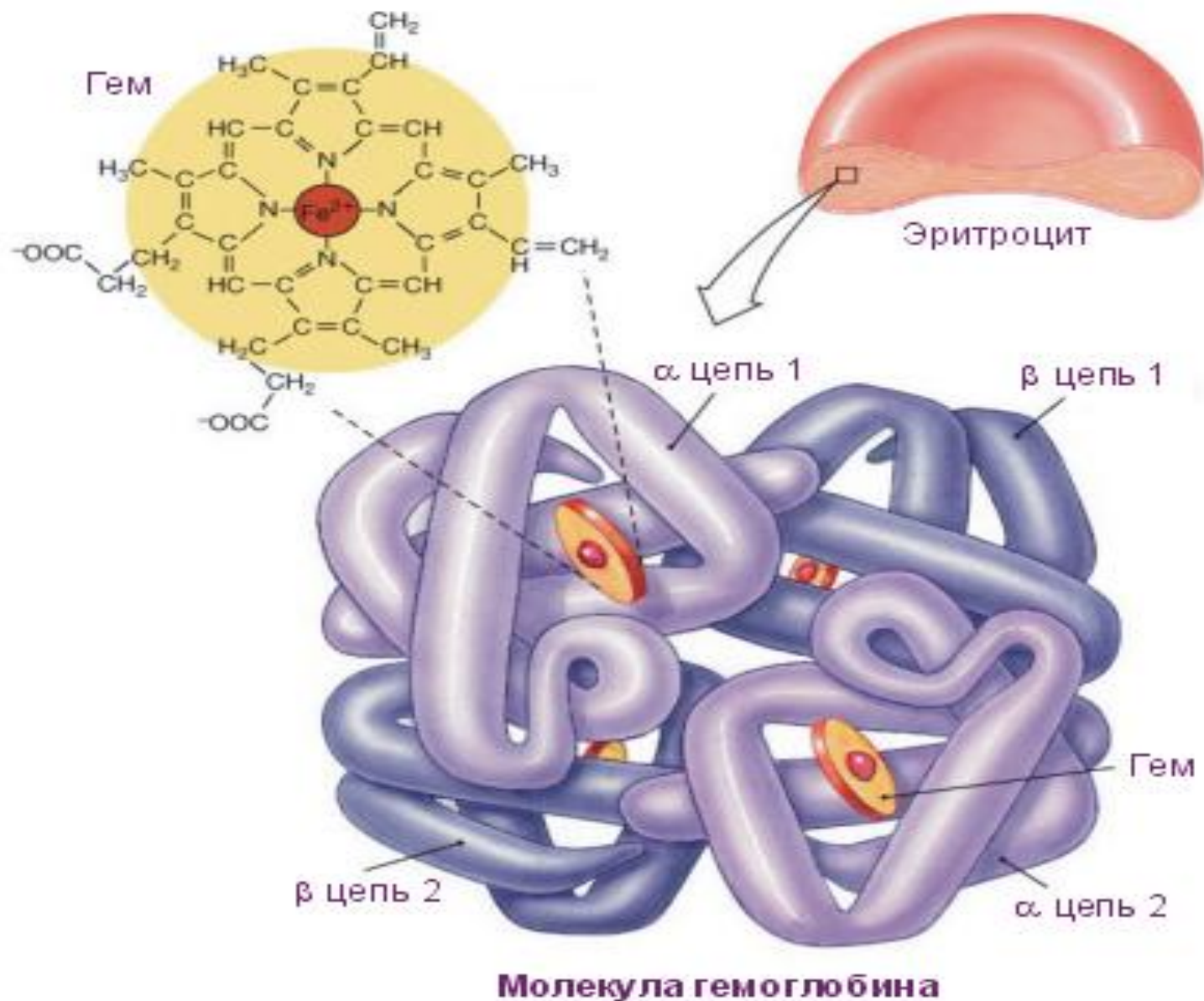


Четвертичная структура
(клубок белков)



Белки глобулярные, фибриллярные





Свойства белков

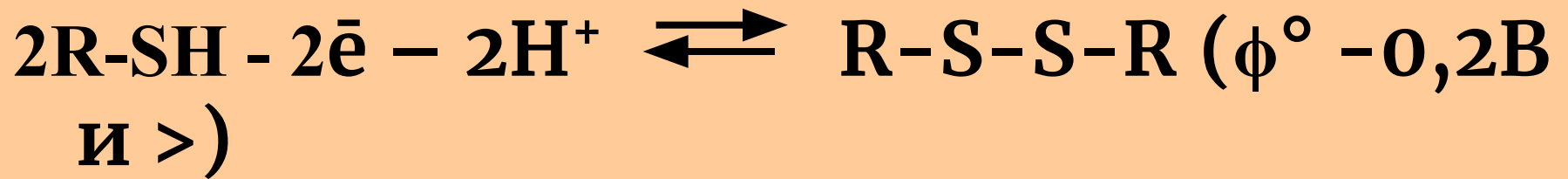
- **Кислотно-основные**
- **Окислительно-восстановительные**
- **Комплексообразующие**
- **Поверхностно-активные**

**Поверхностноактивные: ПАВ,
эмульгаторы жиров, стабилизаторы
лиофобных систем, образуют мицеллы
с липидами**

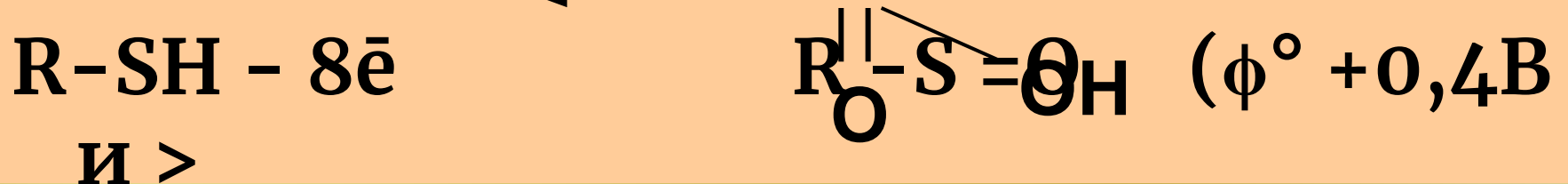
Комплексообразующие свойства:

Белки – активные лиганды, образуют комплексы с биометаллами и металлами-токсикантами

ОВ- свойства: Мягкое окисление

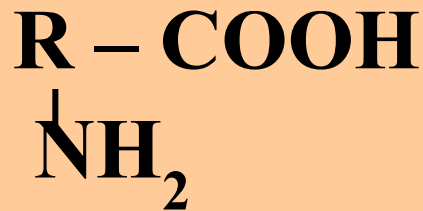


Защитное жесткое окисление



Кислотно-основные свойства

1. КО-свойства зависят от состава белков:



нейтральный

кислый

основный

2. КО-свойства зависят от характера среды

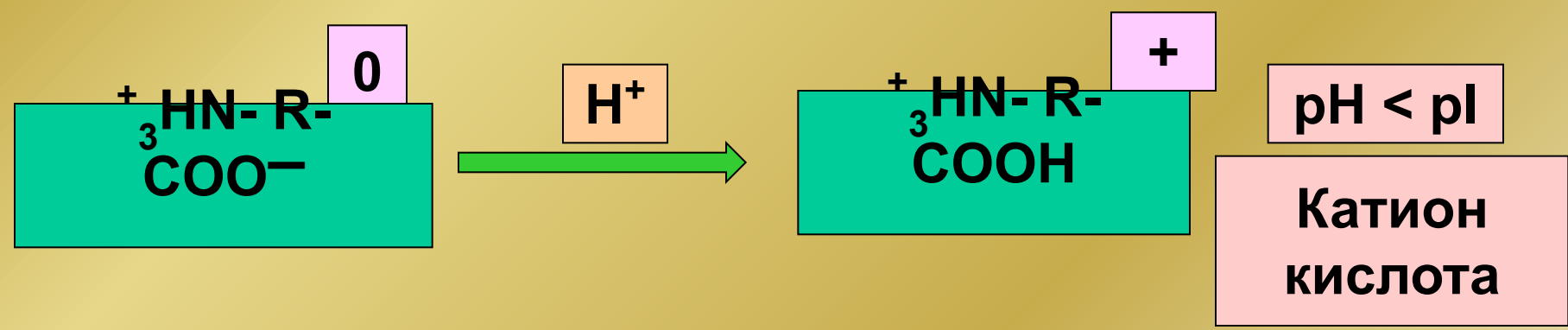
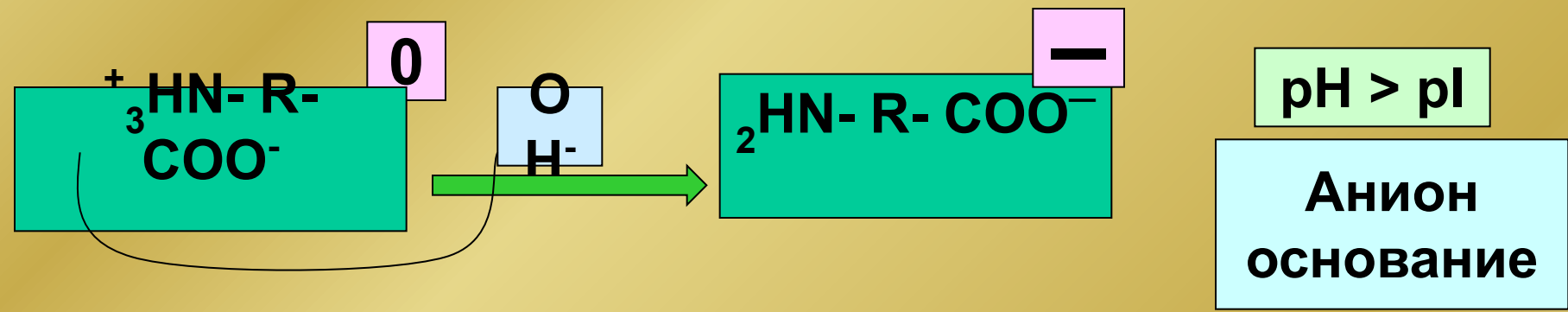
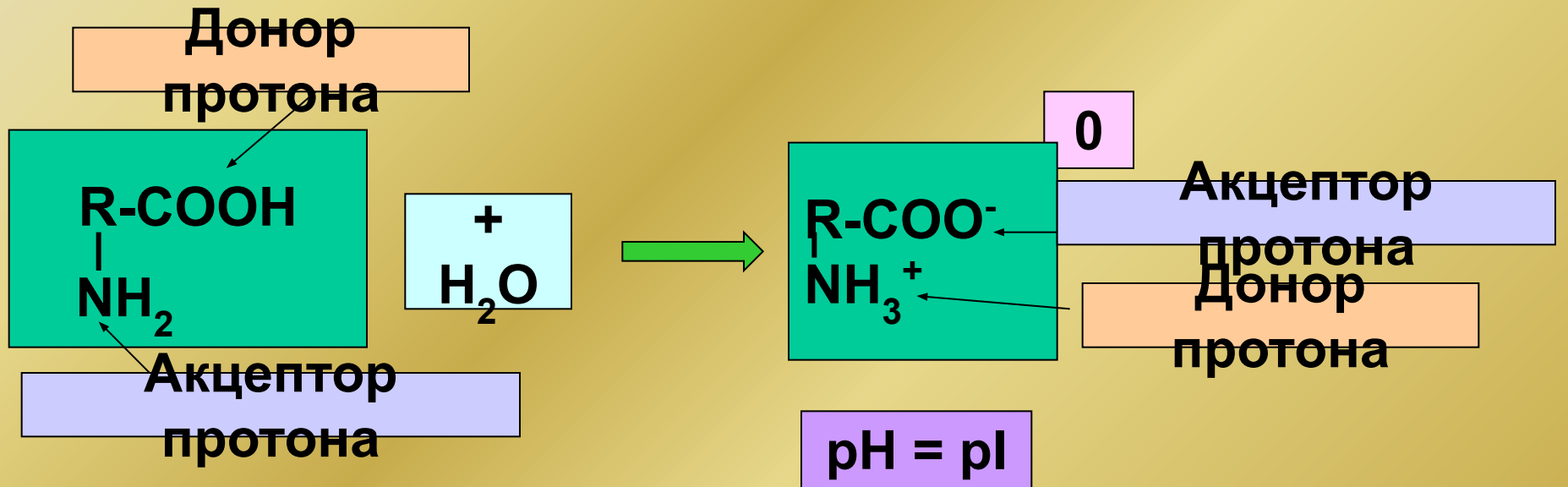
$$\text{pH} = 7$$

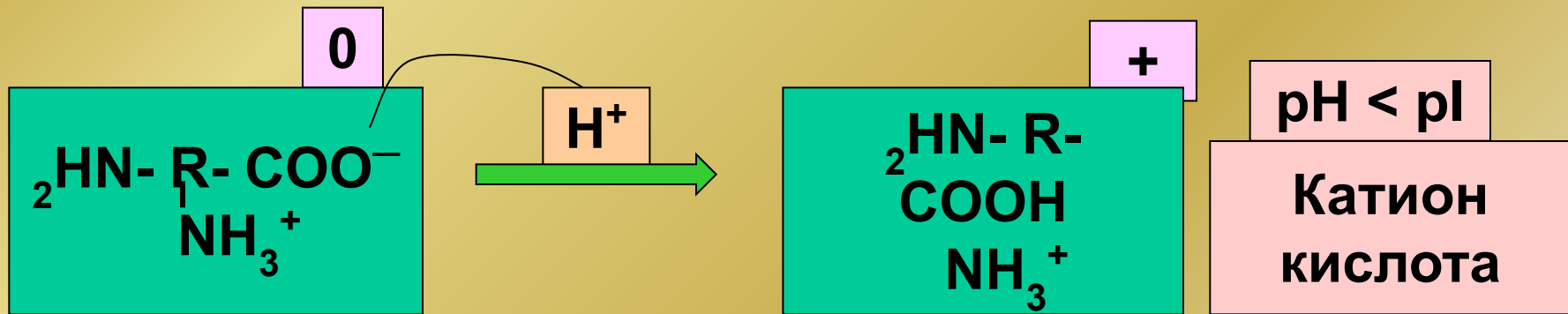
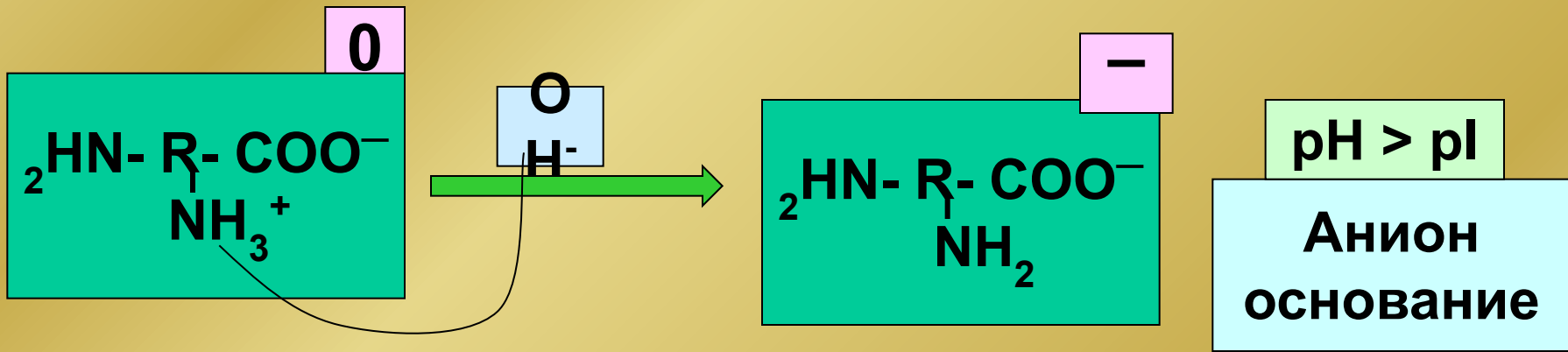
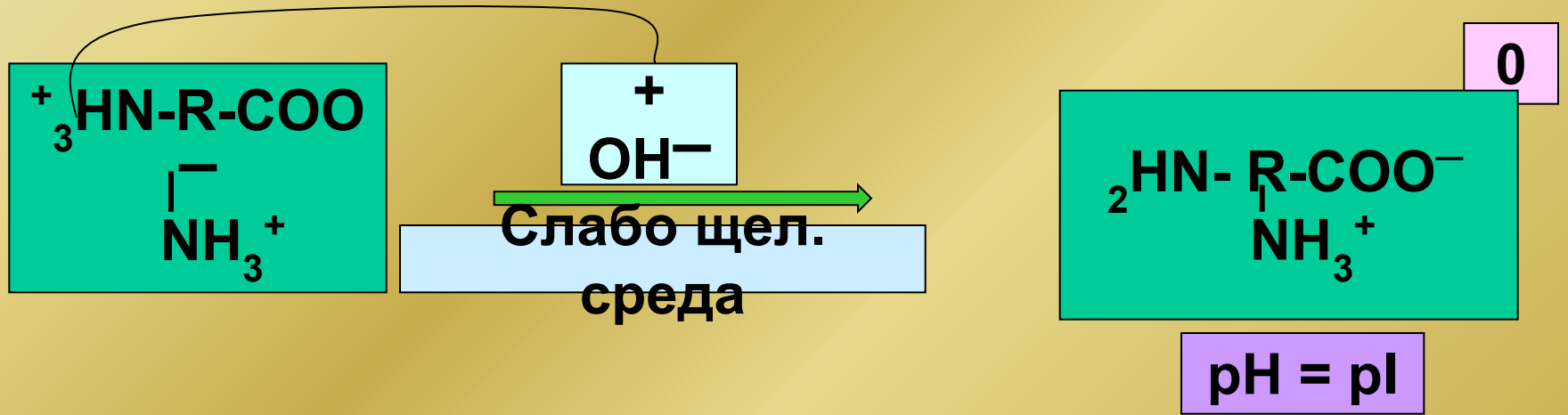
$$\text{pH} < 7$$

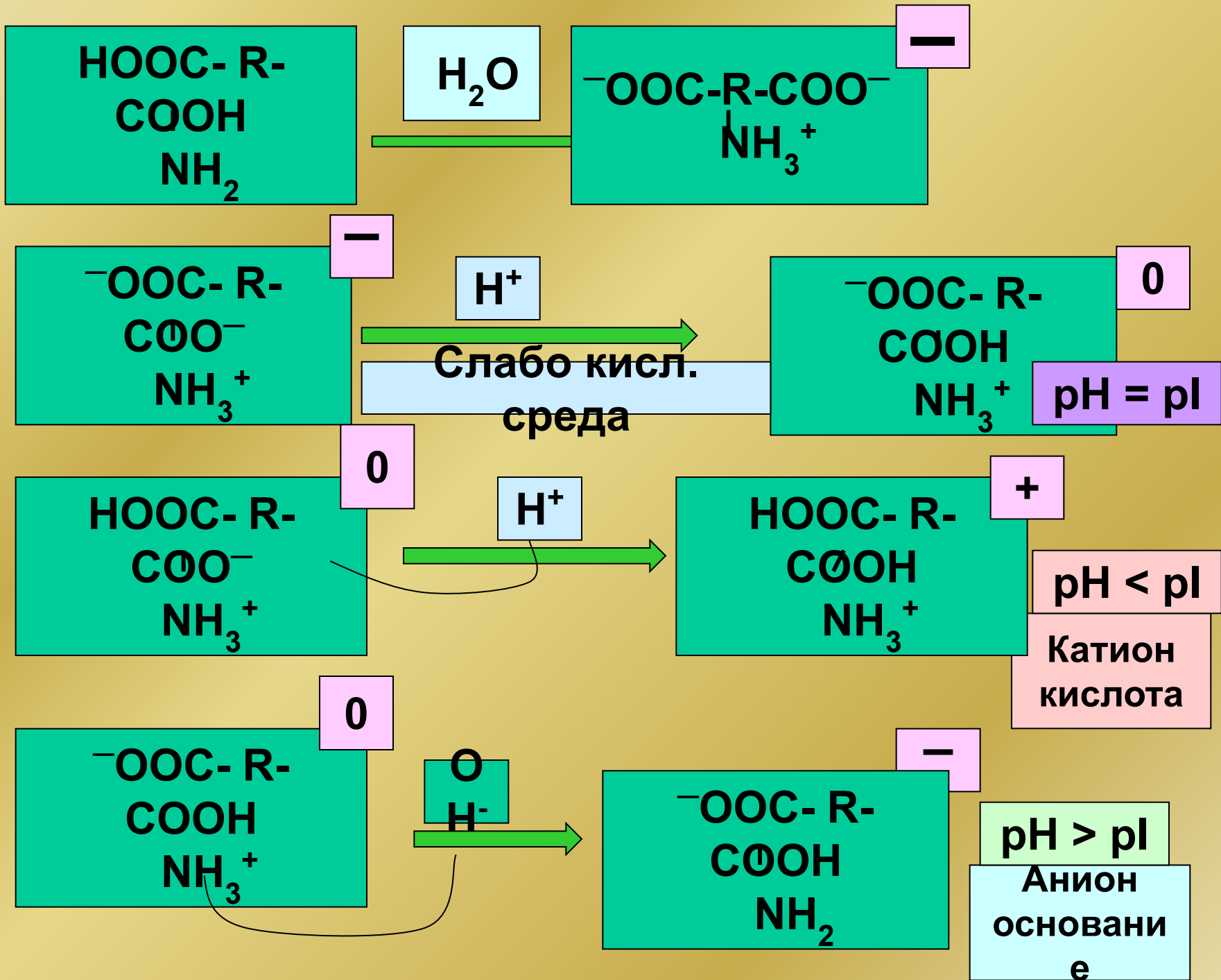
$$\text{pH} > 7$$

Нейтральная Кислая

Щелочная



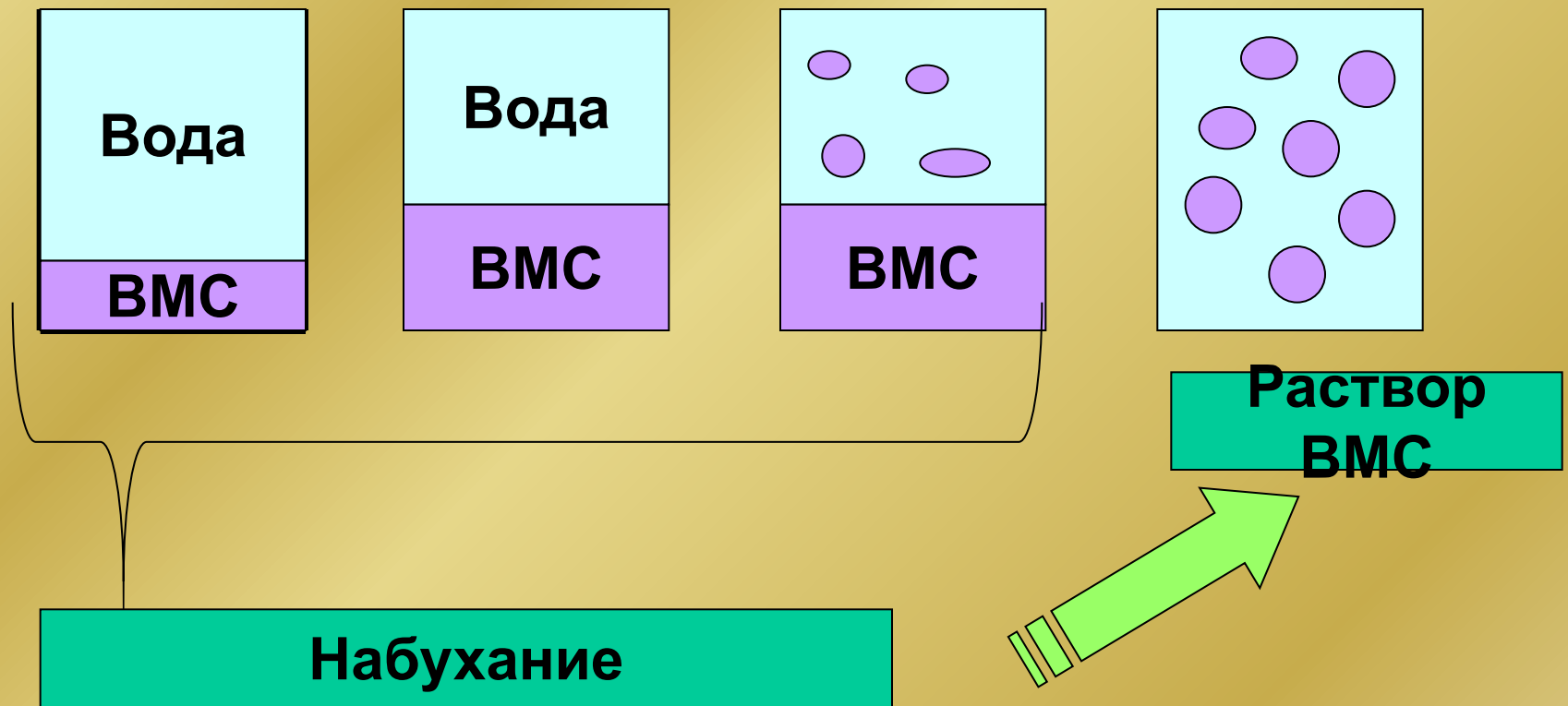




Изоэлектрические точки различных белков

Белок	ИЭТ
• Казеин	4,6
• Желатин	4,7
• Альбумин яйца	4,8
• Гемоглобин	6,8
• Глобулин	5,4

Набухание и растворение



Набухание – самопроизвольный процесс поглощения растворителя ВМС, сопровождающийся увеличением массы и объема образца ВМС

НАБУХАНИЕ

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

1. Сольватация полимера $\Delta H < 0$; $\Delta S \approx 0$

$$|T\Delta S| < |\Delta H| \quad \Rightarrow \quad \Delta G < 0$$

Энергетическая стадия

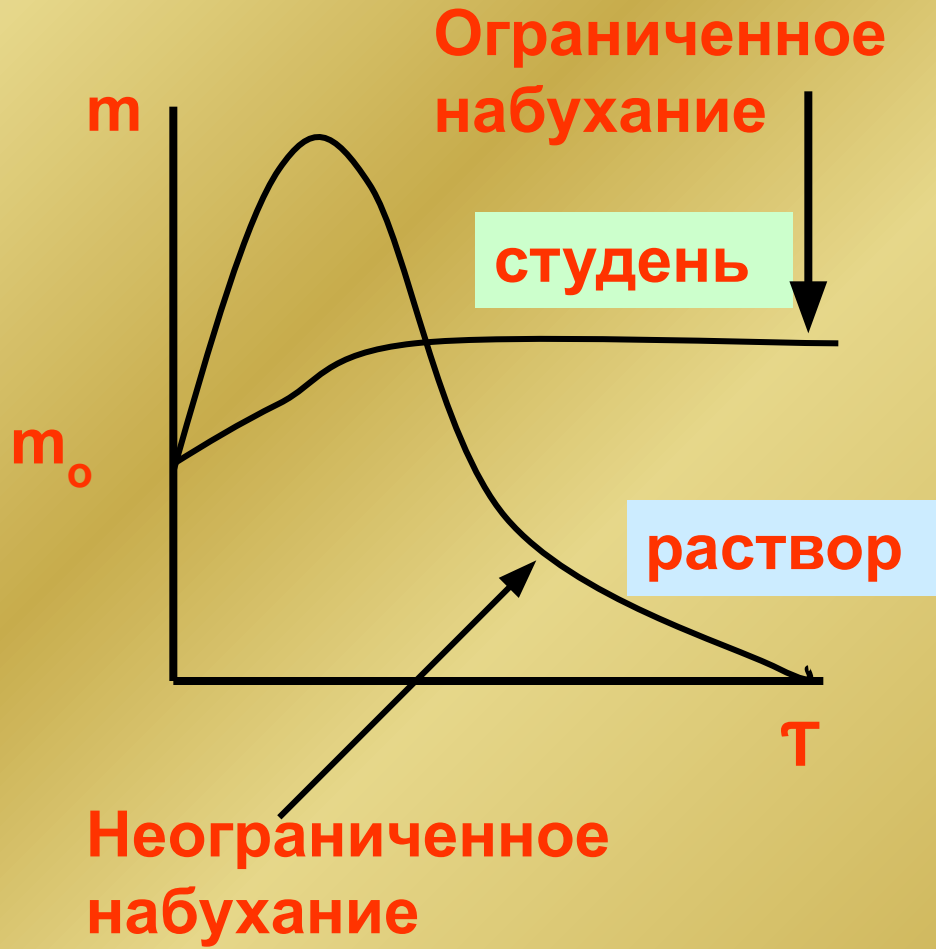
2. Разрыхление структуры ВМС, V 

$$\Delta H \approx 0; \quad \Delta S > 0; \quad T\Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0$$

Энтропийная стадия

Набухание



$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

1. Природа полимера, его лиофильность
2. Природа растворителя
«Подобное в подобном»

3. Электролиты



поляризуемость увеличивается

Степень гидатации анионов уменьшается

↓ набухание

Набухание ↑

Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

4. pH среды

$pH < pI$



Набухание
увеличивается

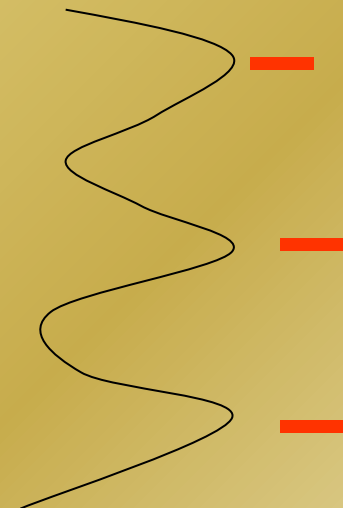
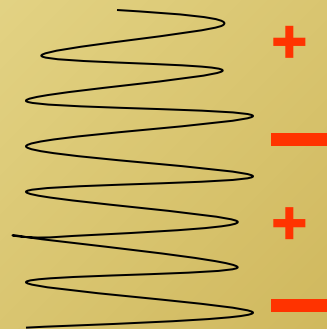
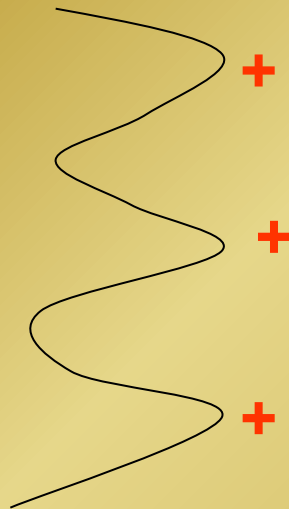
$pH = pI$

Набухание
Минимально

$pH > pI$

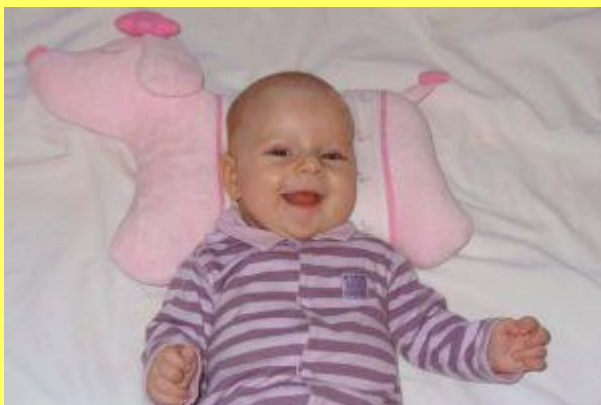


Набухание
увеличивается



Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

5. Возраст биополимера



Способность к набуханию уменьшается



6. Температура t°

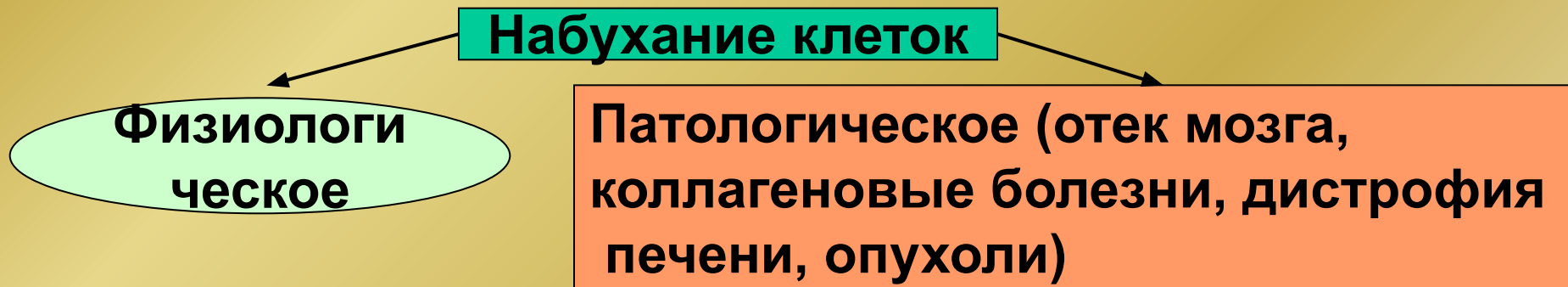


набухание



Биологическая роль набухания

1. Пищеварение
2. Сокращение мышц
3. Образование опухоли
4. Давление набухания (непроваренные бобовые)
5. Кулинарная обработка пищи
6. Прорастание зерен, набухание почек



Вязкость

За счет сил взаимодействия между молекулами реальной жидкости при ее течении возникают силы трения, которые направлены по касательной к поверхности перемещающихся слоев. Эти силы определяют **внутреннее трение** или **вязкость жидкости**.

Наличие сил внутреннего трения в жидкости приводит к тому, что ее различные слои движутся с различными скоростями.

Сила внутреннего трения определяется *формулой Ньютона*:

$$F_{\text{тр}} = \eta S \frac{dv}{dx} .$$

Вязкость

где S - площадь соприкосновения движущихся слоев жидкости,
 dv/dx - градиент скорости.

$$F_{тр} = \eta S \frac{dv}{dx} .$$

Коэффициент η , зависящий от свойств жидкости и температуры, называют **коэффициентом внутреннего трения** или **вязкостью** или динамической вязкостью.

Единицей вязкости в СИ является паскаль-секунда ($\text{Па} \cdot \text{с}$). Применяется и внесистемная единица вязкости *пуаз* (П), причем, $1\text{Па} \cdot \text{с} = 10\text{П}$.

В соответствии с тем, зависит ли вязкость жидкости от градиента скорости, выделяют

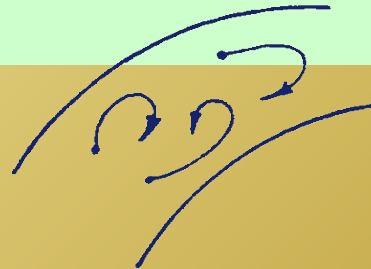
ньютоновские и неньютоновские жидкости .

КРОВЬ – неньютоновская жидкость

Вязкость воды при температуре 20°C составляет $1\text{ мПа}\cdot\text{с}$, а **вязкость крови** в норме - $4-5$, а плазмы – $1,6\text{ мПа}\cdot\text{с}$. При различных патологиях значения вязкости крови могут изменяться от $1,7$ до $22,9\text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Если при течении жидкости линии тока непрерывны, то такое течение называется **ламинарным**.

При определенных условиях в движущейся жидкости могут возникать завихрения, скорость ее частиц хаотически изменяется, линии тока претерпевают разрывы, изменяющиеся со временем. Такое движение жидкости называется **турбулентным**.



Вязкость

Движение крови в организме, в основном, ламинарно. Турбулентности могут возникать в полостях сердца, в крупных артериях вблизи него, при интенсивной физической нагрузке, при некоторых патологических процессах, приводящих к аномальному снижению вязкости крови. Появление локальных сужений в просвете сосудов при образовании атеросклеротических бляшек также могут привести к возникновению турбулентности в течении крови сразу же ниже препятствия.

Турбулентное течение крови по сосудам создает повышенную нагрузку на сердце



!

Патологические процессы в ССС .

Вязкость растворов ВМС (аномальная)

Вязкость растворов ВМС всегда выше вязкости растворов НМС

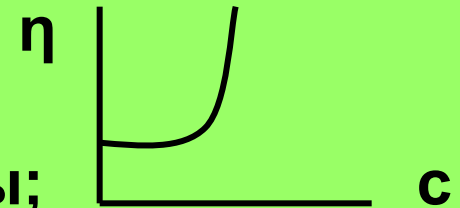


Цепи макромолекул прошивают слои жидкости

Особенности вязкости ВМС – изменение конформации во времени, образование ассоциатов, структурирования.

Вязкость растворов ВМС зависит от :

1. Природы полимера: у глобулярных белков η меньше, чем у линейных;
2. Ассиметрия молекул $\rightarrow \eta \uparrow$;
3. $MM > \rightarrow \eta \uparrow$; $C \uparrow \rightarrow \eta \uparrow$;
4. t° влияет в зависимости от структуры;
5. $pH = pI \rightarrow \eta = \min$.



Вязкость

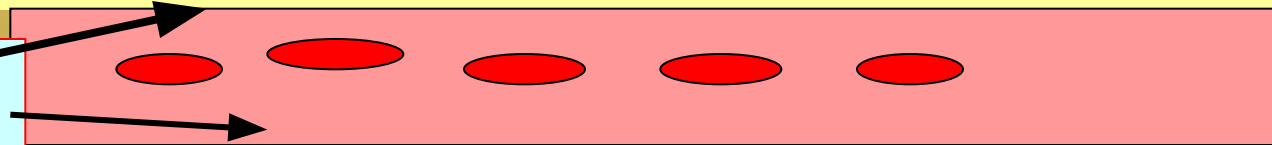
На вязкость крови в живом организме влияют:

Температура – зависимость сложная

Гематокрит - $V_{\text{эр}}/V_{\text{пл}} = 0,4$, при увеличении →
вязкость увеличивается

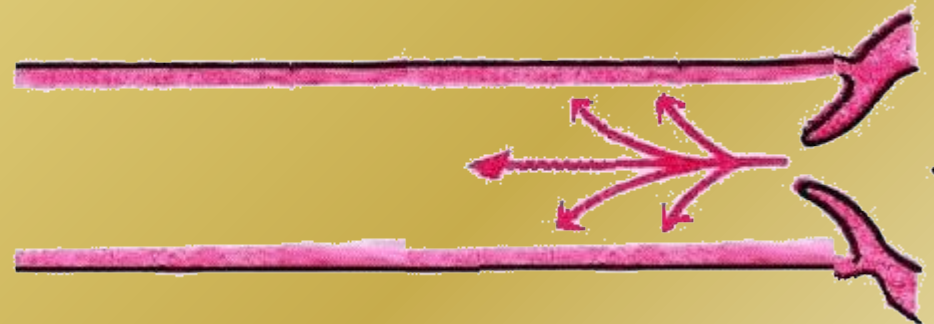
Организация эритроцитов в потоке крови

Пристеночная плазма



Вязкость крови имеет диагностическое значение, для гемодинамики.

Чем больше вязкость крови, тем быстрее ослабеваает пульсовая волна.

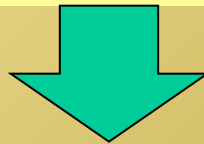


Осмотическое давление

ВМС – макромолекулы, гибкие цепи,
конформационные изменения



Кинетический элемент – сегмент
макромолекулы



$$P_{осм} = \frac{RTC}{M} + \beta C^2$$

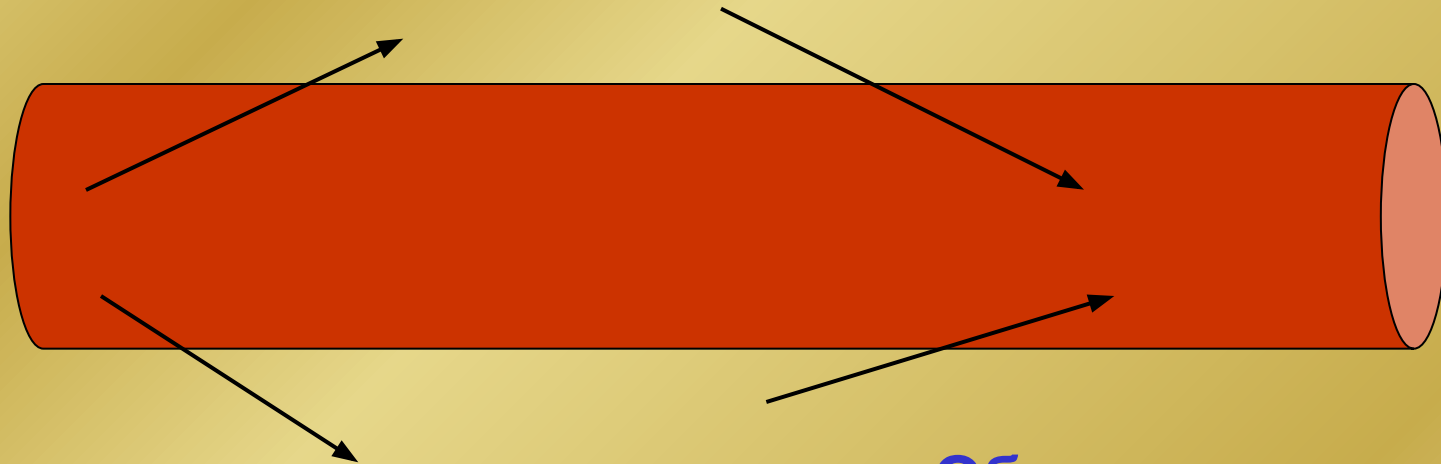
Уравнение
Галлера

Онкотическое давление

2,5 - 4,0 кПа

Артериальный
конец капилляра

$$P_{\text{гидрост}} = 17 \text{ мм.рт.ст} < P_{\text{онк}} = 25 \text{ мм рт.ст}$$



Область транссудации

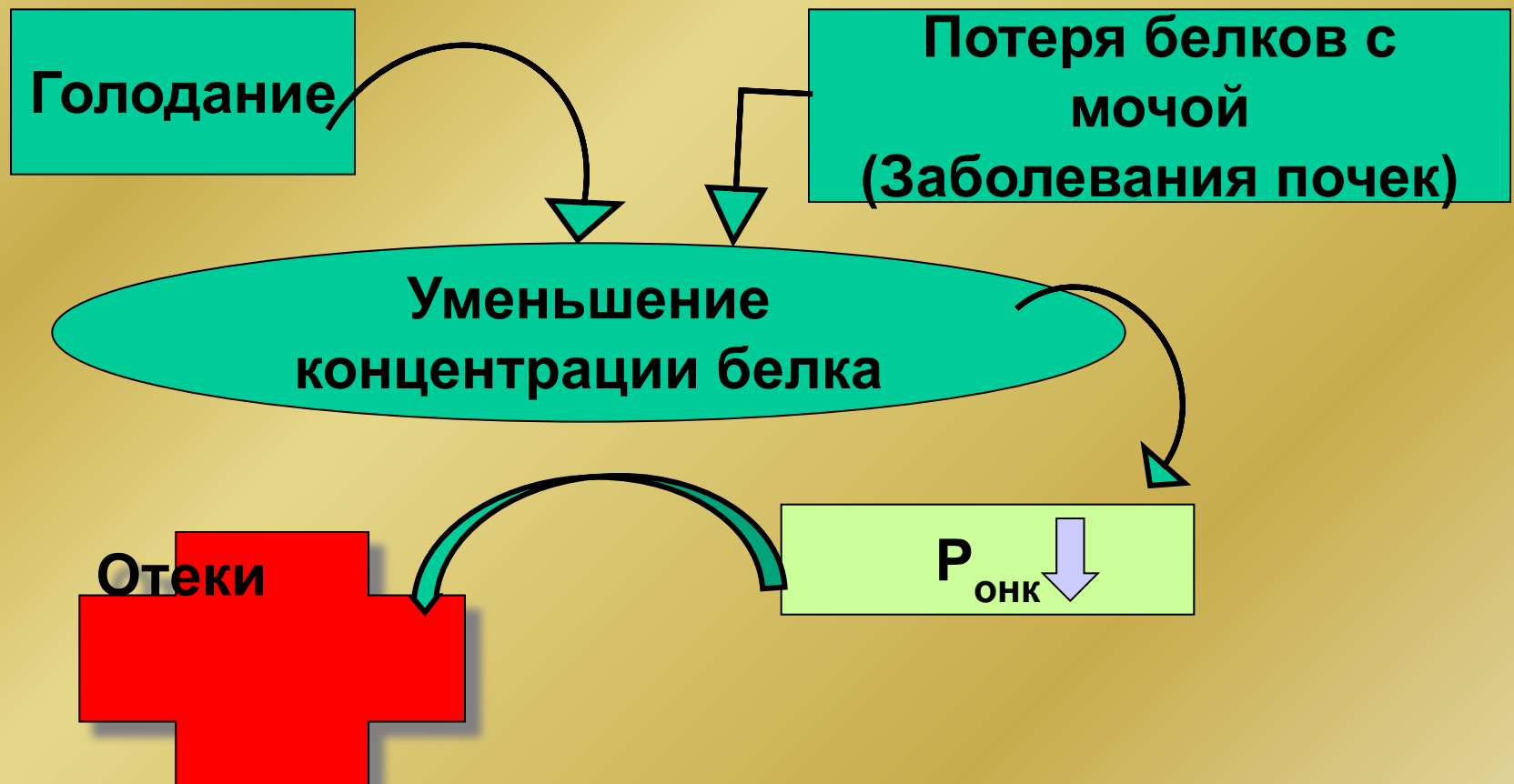
Область всасывания

$$P_{\text{гидр}} = 35 \text{ мм.рт.ст} > P_{\text{онк}} = 25 \text{ мм рт.ст}$$

Венозный конец
капилляра

Онкотическое давление создается за счет белков плазмы крови

**0,5% суммарного осмотического давления
(2,5 - 4,0 кПа)**



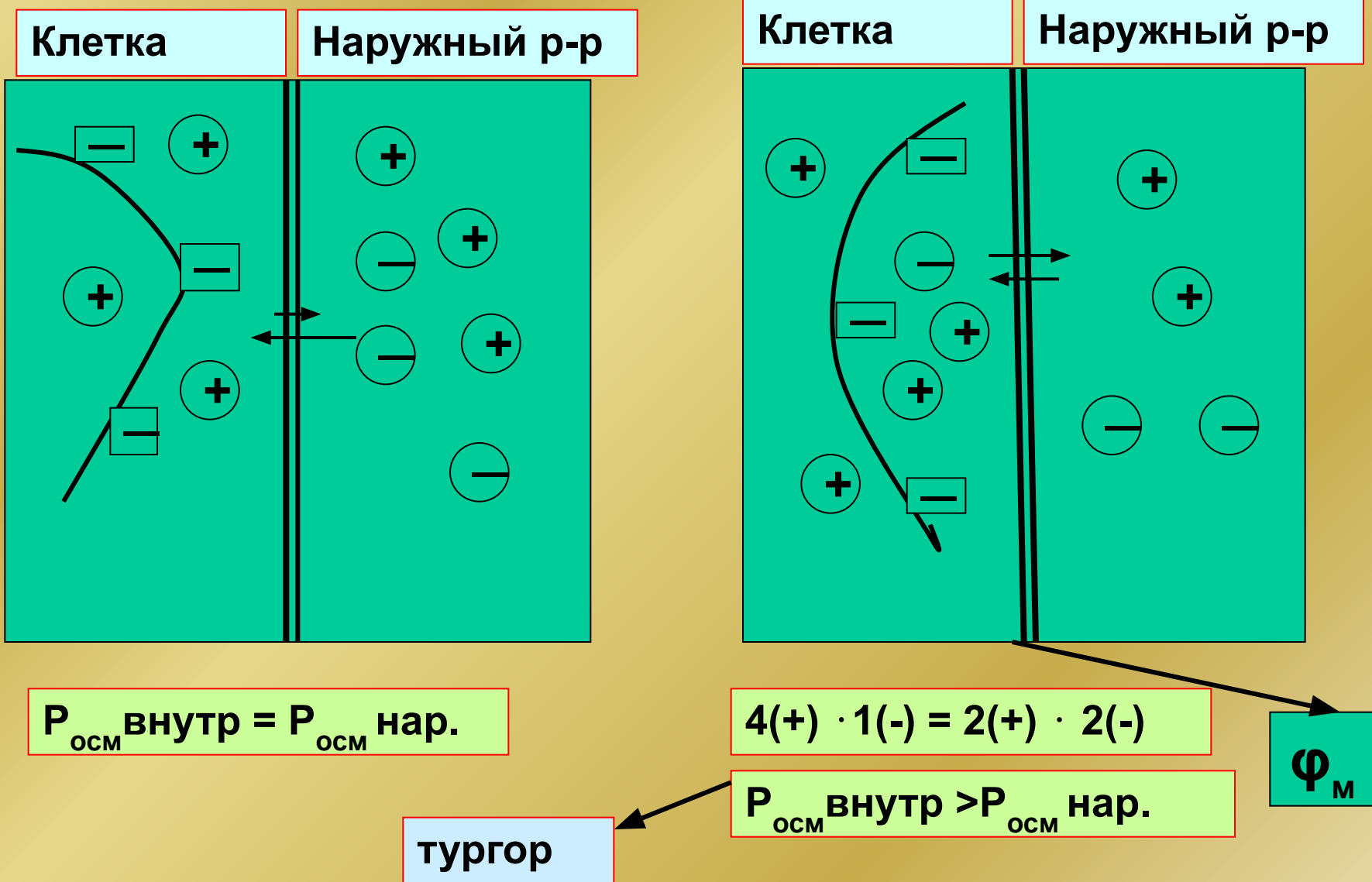
Мембранное равновесие Доннана

Равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных полупроницаемой мембраной при условии равенства произведения концентраций подвижных ионов по обе стороны мембраны

$$[Kt^+]_{вн} \cdot [An^-]_{вн} = [Kt^+]_{нар} \cdot [An^-]_{нар}$$

Макромолекулы или коллоидные частицы не проходят через мембрану

Мембранное равновесие Доннана



Уравнение Доннана

$$x_i = \frac{c_i^2(\text{нар})}{c_i(\text{нар}) + 2c_i(\text{внутр})}$$

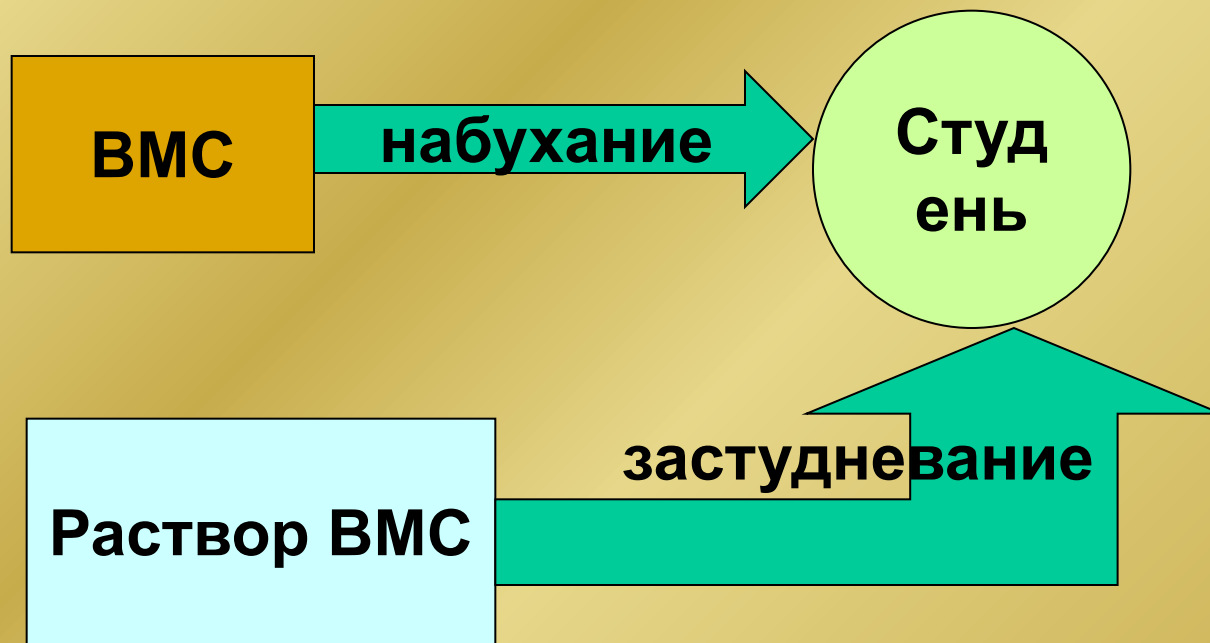
Коацервация

КОАЦЕРВАЦИЯ (от лат. coacervatio
собрание в кучу, накопление),
выделение в р-ре капель, обогащенных
растворенным веществом.



Способствуют: $C \uparrow$, pH, +растворы электролитов, t° , поля

Студни, гели – связнодисперсные системы



Студни — это структурированные системы со свойствами эластичных твердых тел.

Студни, гели – связнодисперсные системы



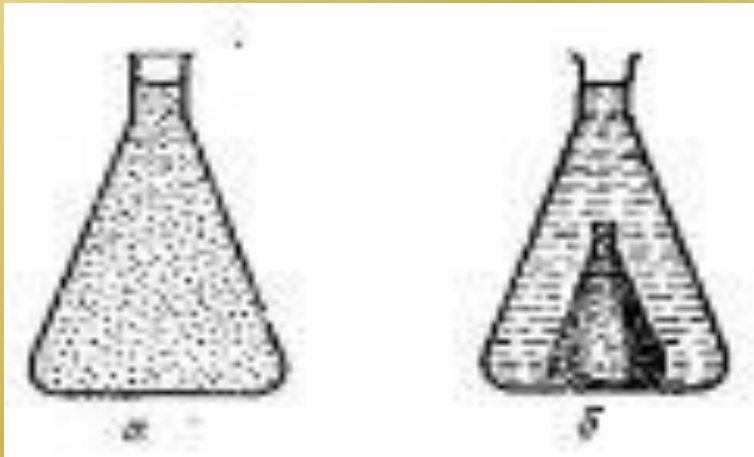
Природа ВМС, его структура, форма макромолекул;
Концентрация ВМС;
рН среды, $pH = pI$;
Температура t° ↓
Электролиты (дегидратация макромолекул);
Время процесса.

Свойства студней и гелей

Свойства	Студни	Гели
Каркас	Макромолекулы	Частицы д.ф.
Фазовое состояние	гомогенны	гетерогенны
Тиксотропия	Не характерна	тиксотропны
Синерезис	Сжатие каркаса	Сближение частиц д.ф.
Физико-химические свойства	Адсорбция, диффузия, эл. пров-ть, химические р-ции	Адсорбция, диффузия, эл. пров-ть, химические р-ции

Свойства студней и гелей

Синерезис



Кольца Лизеганга



Тиксотропия

