

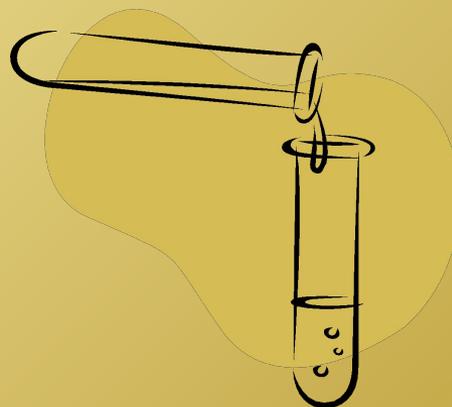
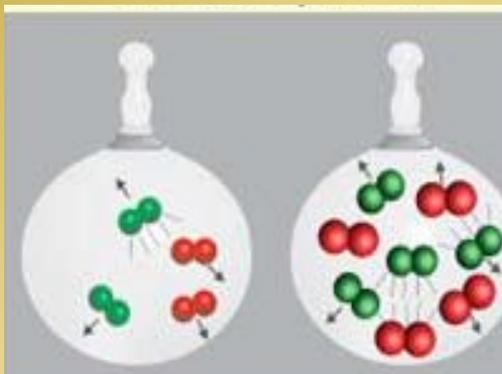
# Кафедра фундаментальной и клинической биохимии

## 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»*

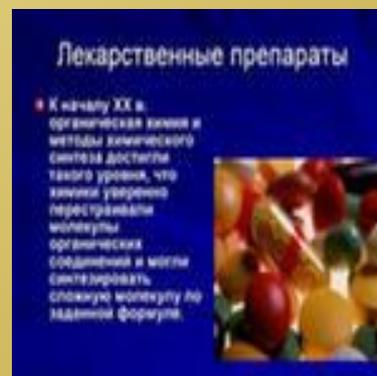
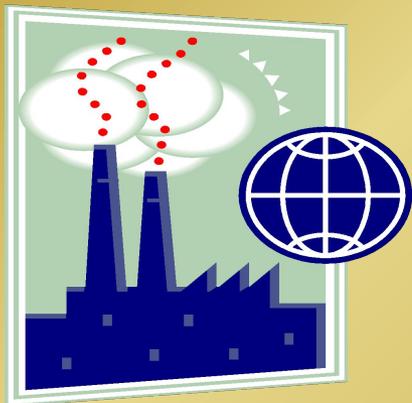
(Парацельс)

# **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

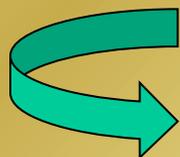


## ВЕЩЕСТВО:

Состав, структура,  
термодинамическая  
характеристика,  
свойства,  
биологическая роль

## ПРОЦЕСС:

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 –

$$\Delta H^\circ(O_2)_{г} = 0$$

Энтальпия образования сложного  
вещества:



$$\Delta H^\circ_{обр}(C_2H_5OH)_{(ж)} = - 277 \text{ кДж/моль}$$

**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 пищи**

**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

$\Delta$  = 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  $\Delta U$  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



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

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

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

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

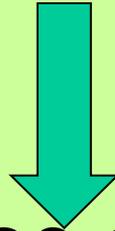
**В каком направлении должна самопроизвольно протекать химическая реакция?**



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

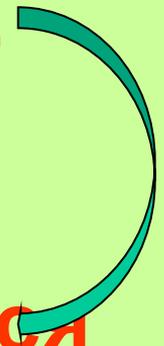
Менее устойчивое состояние

Е



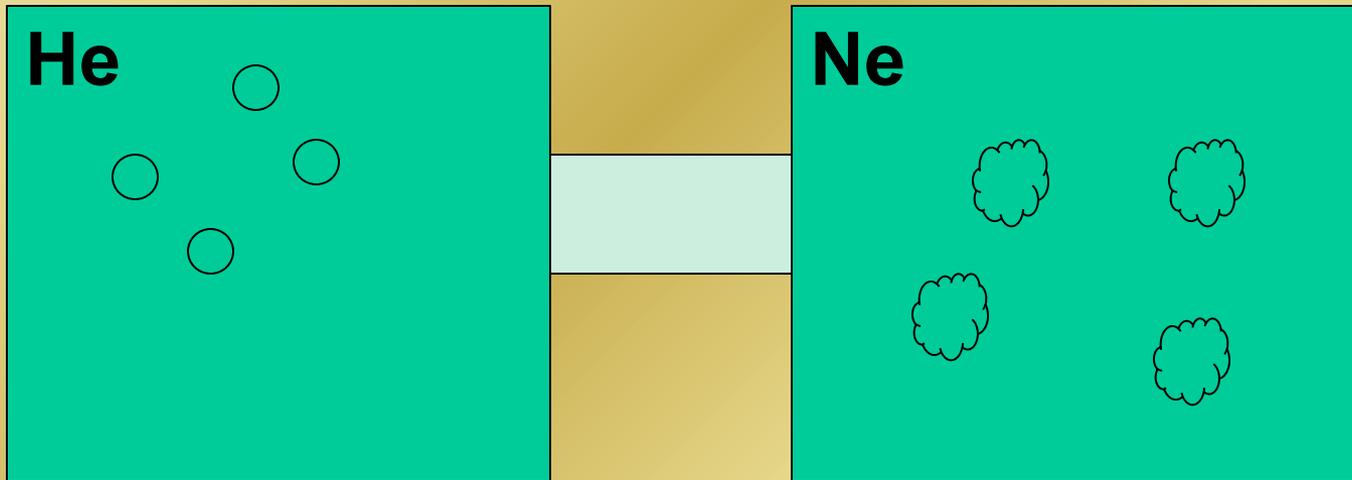
Более устойчивое состояние

ум-ся

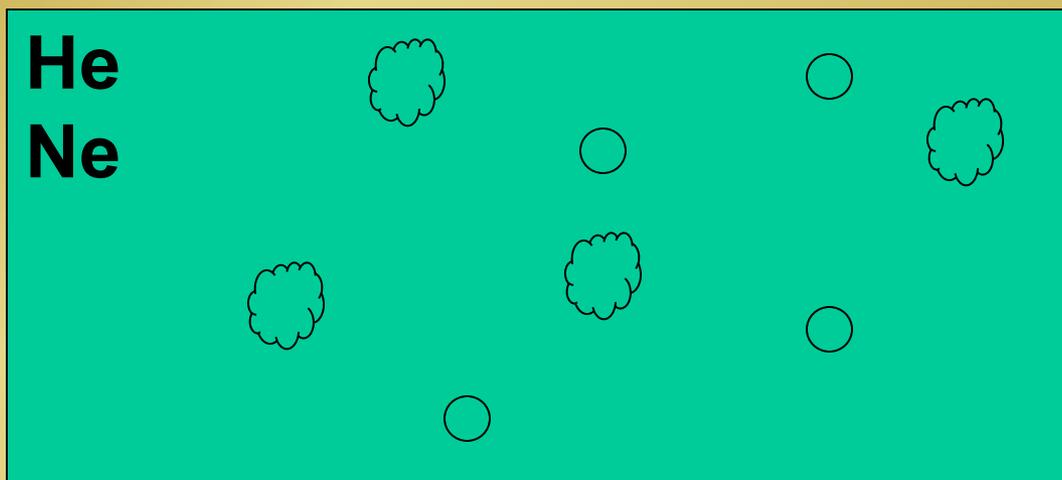


Капля воды (система) состоит из большого количества молекул

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

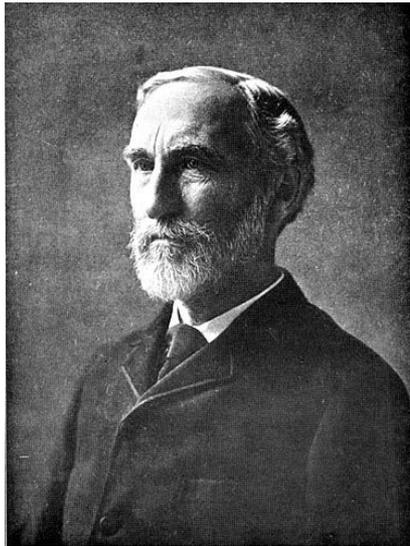
$$\Delta S > 0$$

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  $\Delta G > 0$

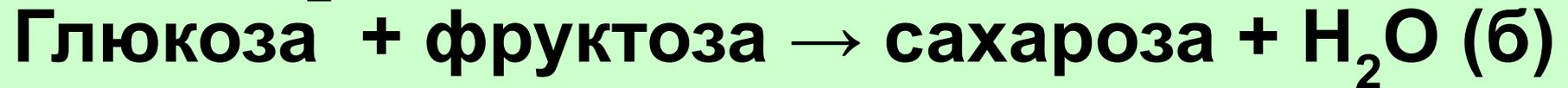
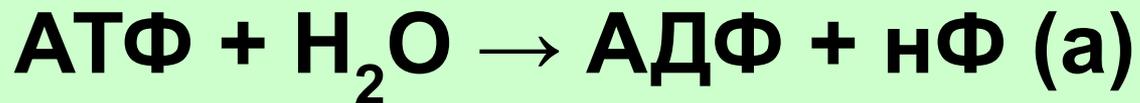
# Факторы, определяющие ход процесса

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

$\Delta H$	$\Delta S$	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:**

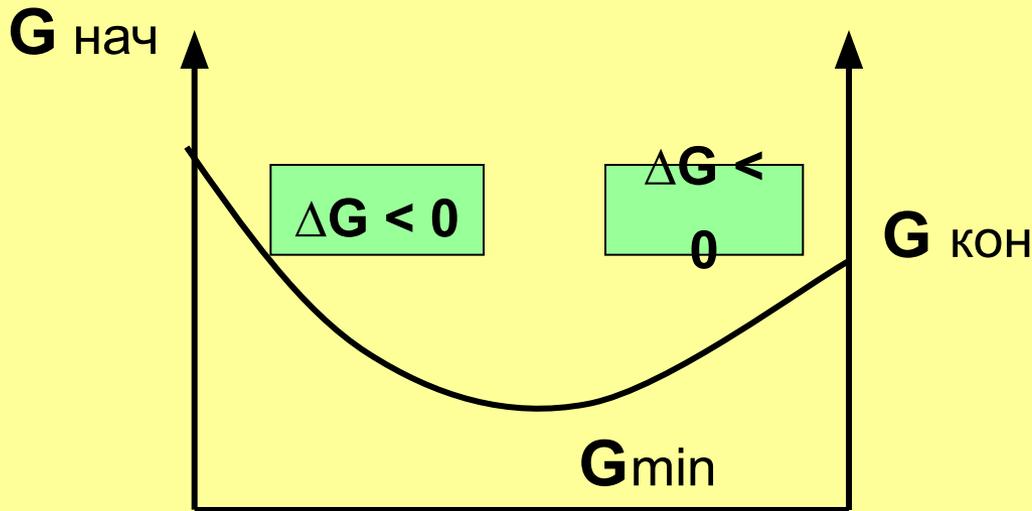
наличие общего промежуточного соединения

**Глюкозо-1-фосфат**

# Особенности биохимических процессов:

## 2. Обратимость биохимических

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

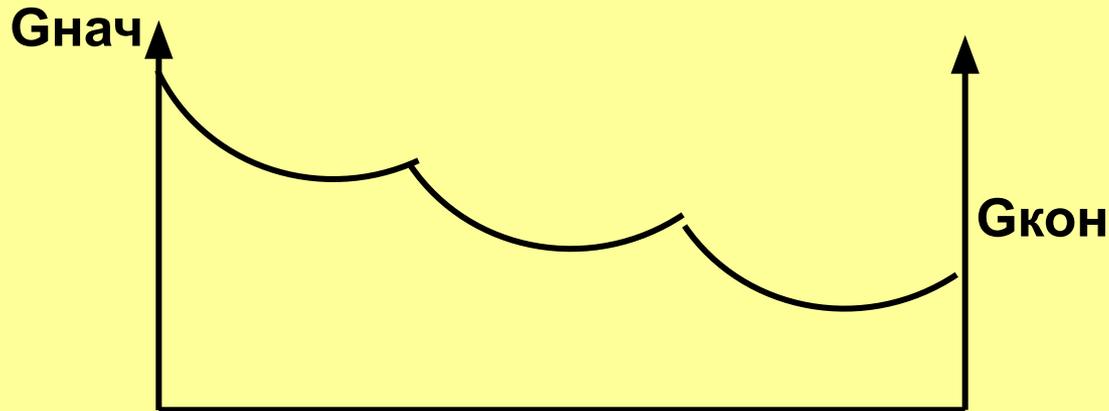


В случае !  
протекания  
обратимых реакций  
система  
самопроизвольно  
приходит к  
состоянию  
химического  
равновесия .

# 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**



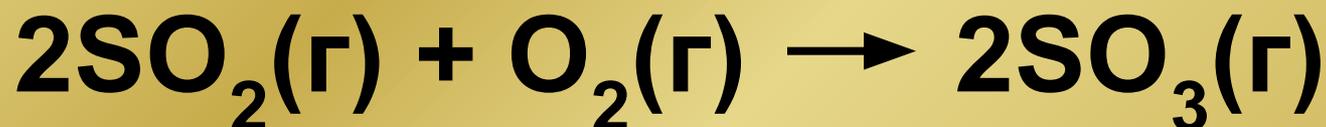
**Продукты реакции**

# Гомогенные реакции

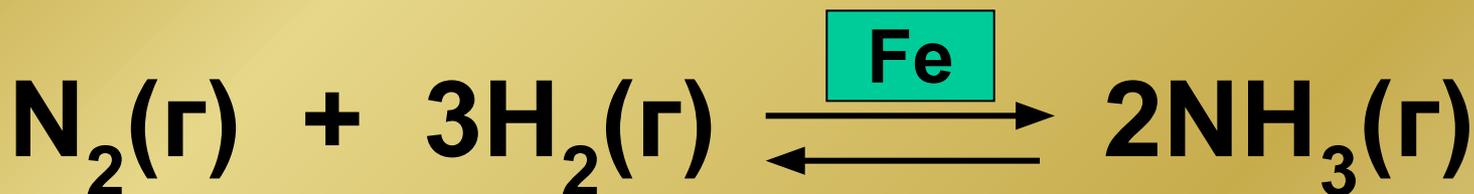
а) в растворе



б) в газовой фазе



# Гетерогенные реакции

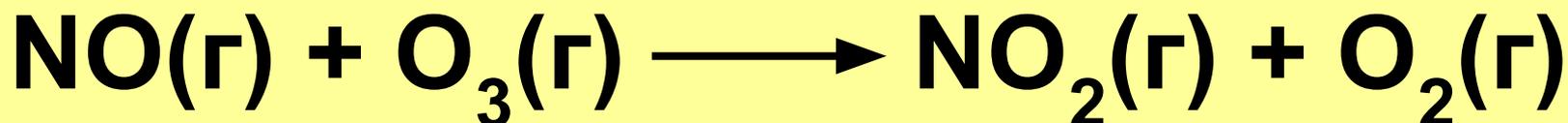
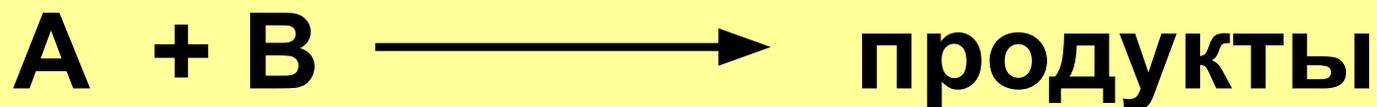


# Простые(одностадийные) реакции

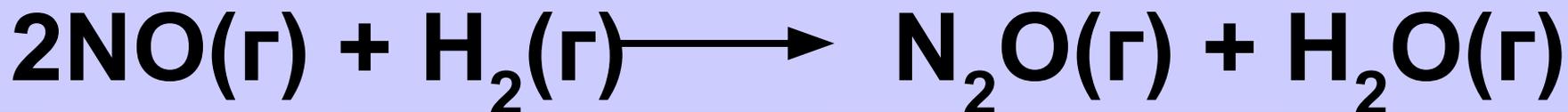
## Мономолекулярные



## Бимолекулярные



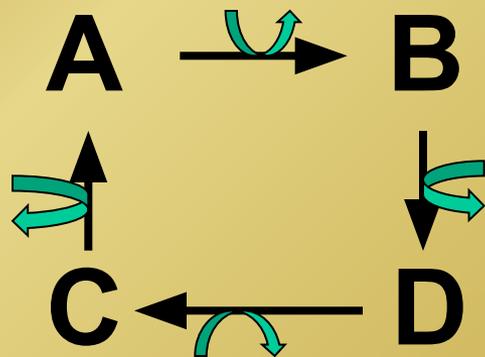
## Тримолекулярные



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

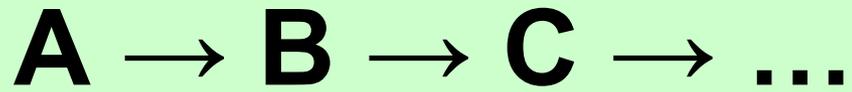
**Скорость сложных реакций определяется  
самой медленной(лимитирующей) стадией**

**Циклические**



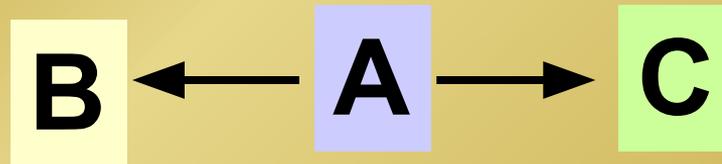
**Цикл Кребса**

# Последовательные реакции



Белки  $\rightarrow$  полипептиды  $\rightarrow$  пептиды  $\rightarrow$   
аминокислоты

# Параллельные реакции



Глюкоза



# Сопряженные реакции



**Цепные реакции (патология)**

# Скорость химической реакции

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

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

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

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

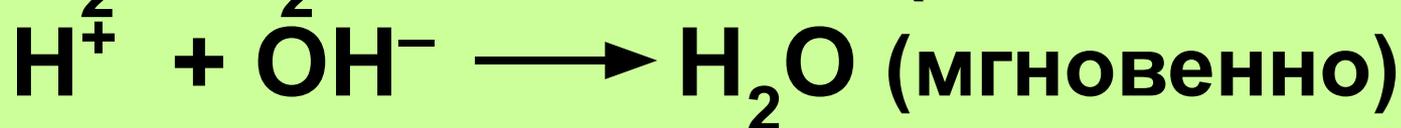
Моль/м<sup>3</sup> · сек

Моль/м<sup>2</sup> · 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



$$v = k \cdot c(\text{SO}_2)^2 \cdot c(\text{O}_2)$$

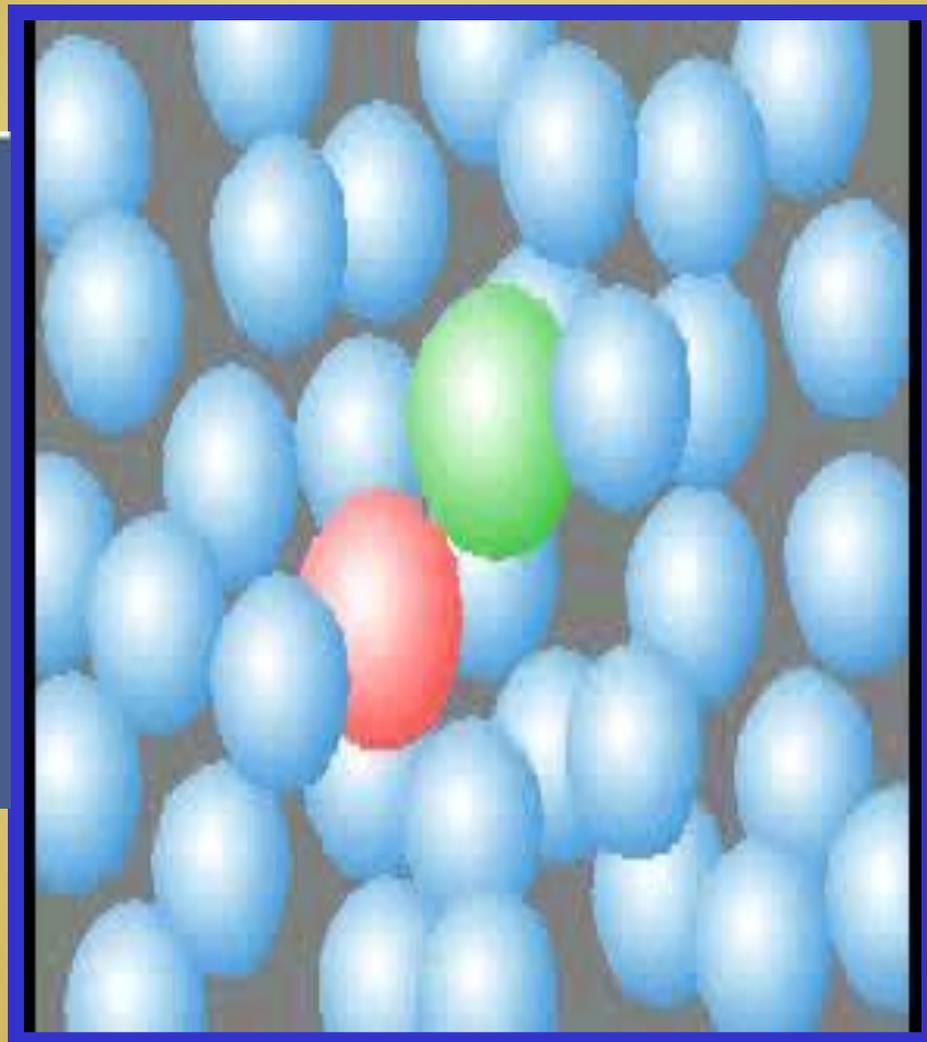
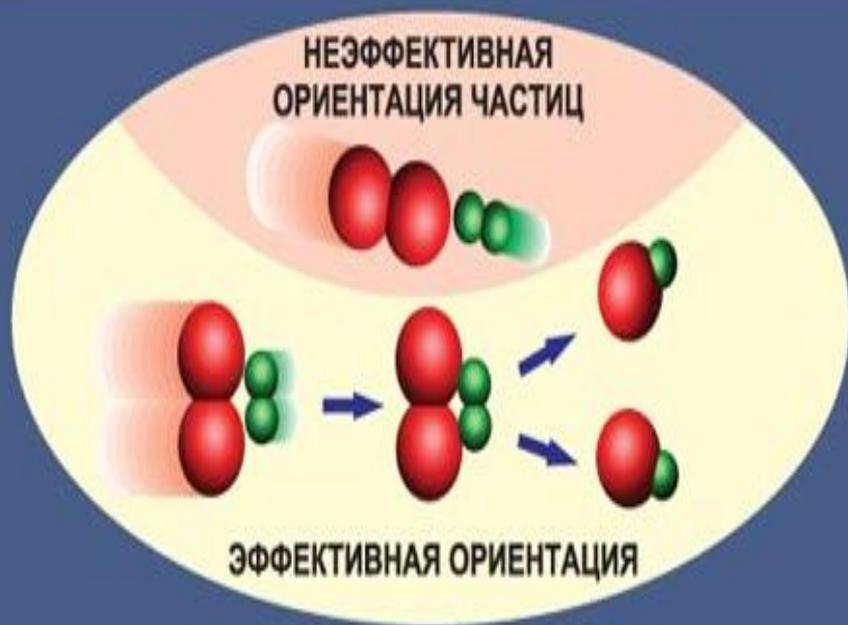
Кинетическое уравнение реакции



**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

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

$\gamma$  – 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  $\Rightarrow v \downarrow$

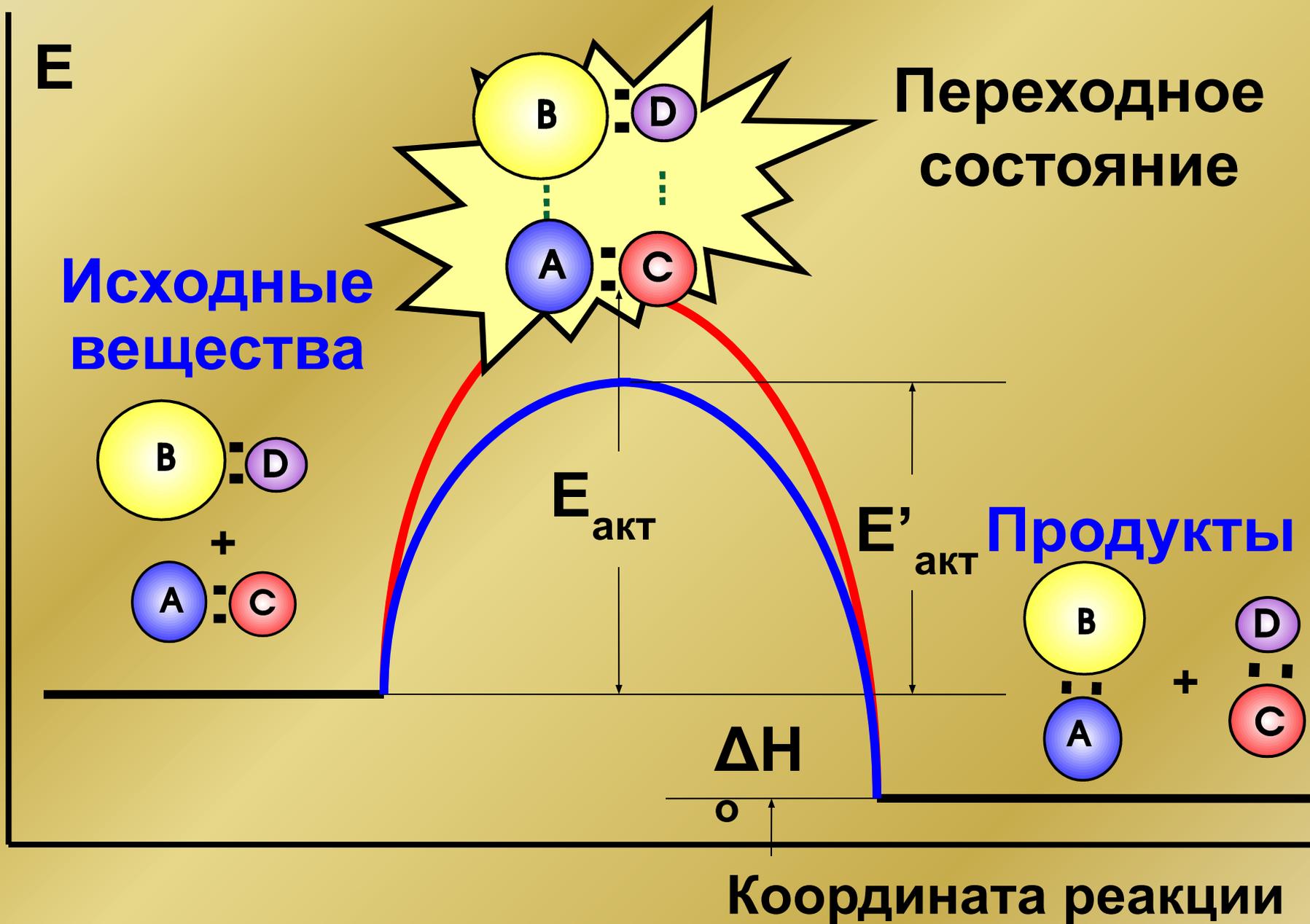
$$\lg K = \lg A - E_a/2,3RT$$

# 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**

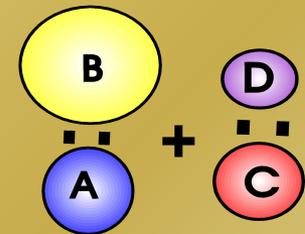
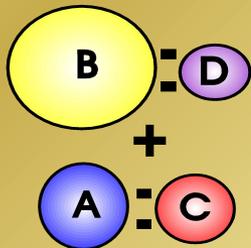


**ES-комплекс**



**фермент**

**Фермент  
Энзим (E)**



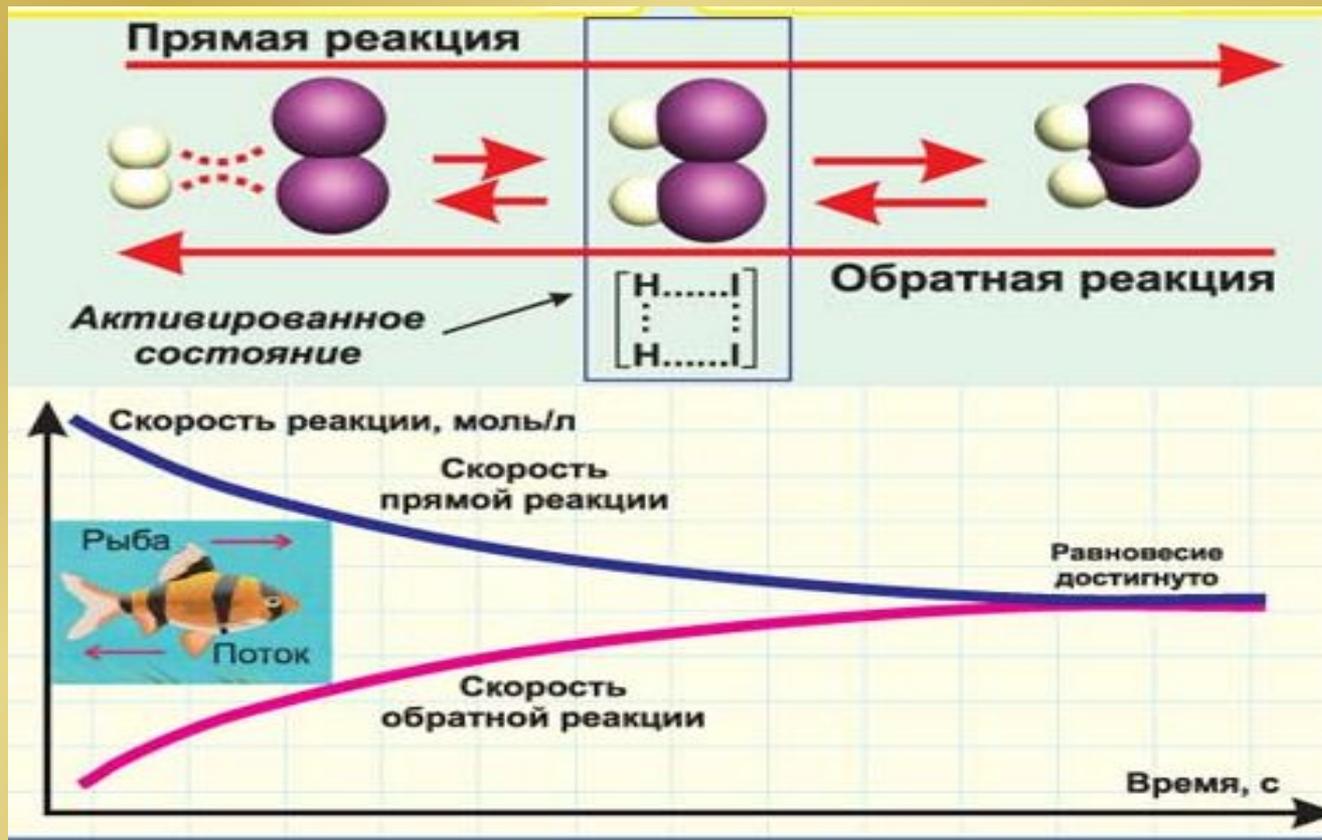
**E<sup>1</sup>  
акт**

**Субстрат (S)**

**Координата реакции**

# Химическое равновесие

Обратимость – способность реакции протекать в двух направлениях



# Химическое равновесие

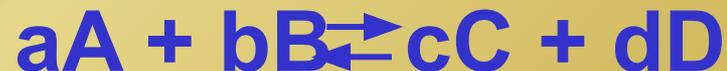
Условия химического равновесия:

$$v_{\rightarrow} =$$

$$v_{\leftarrow}$$

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

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     $\infty$



# 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**

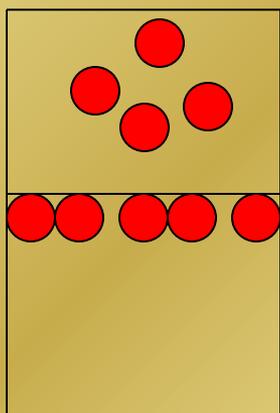
**Это свойства, НЕ зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие от концентрации частиц в растворе**

**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

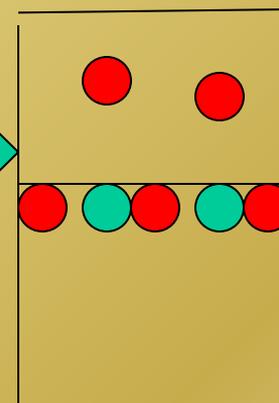
$P^0$  р-ля



Введение нелетучего  
неэлектролита

Испарение  
уменьшается  
конденсация  
увеличивается

$p_1$



$p^0 > p_1$

- - молекулы растворителя
- - молекулы растворенного вещества

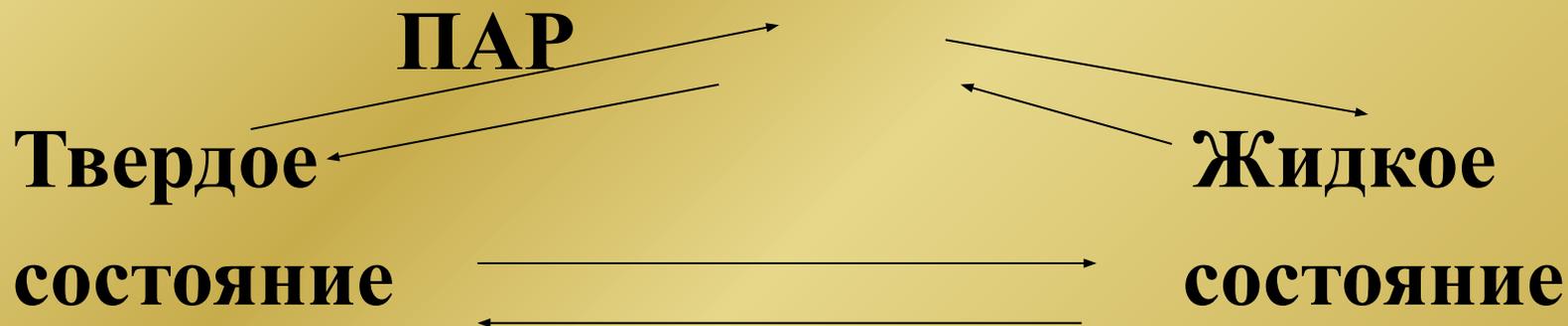
# I Закон Рауля

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

**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

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

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

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m$$



Депрессия температуры замерзания  
раствора неэлектролита  
пропорциональна его моляльной концентрации

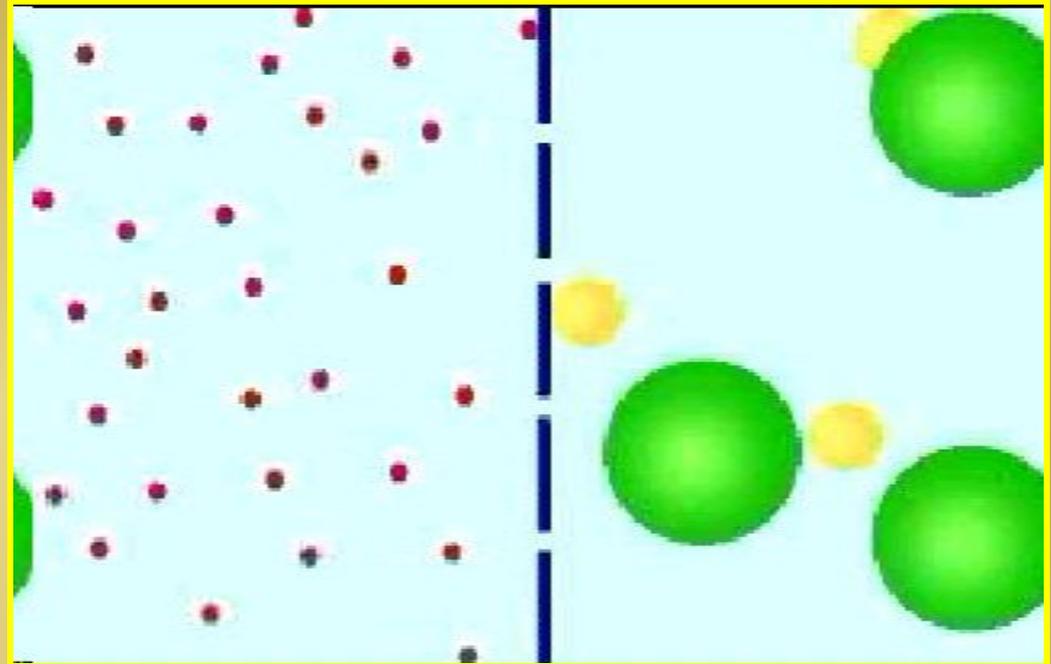
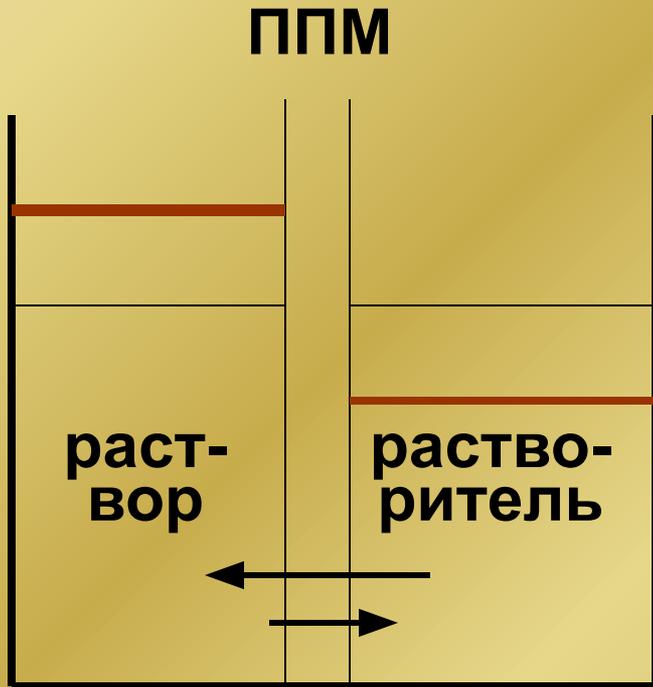
$$\Delta t_{\text{кр. плазмы крови}} = 0,56^{\circ}\text{C}$$

$$C_m = 0,303 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_m$$

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,

$\alpha$  – 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



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

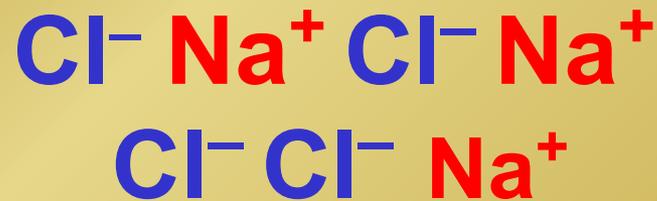
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{\text{с}_0}}$$

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 =**

$\gamma$  – коэффициент активности

$C_0 \gamma$

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

$\gamma_{+}$  – коэффициент активности катиона

$\gamma_{-}$  – 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



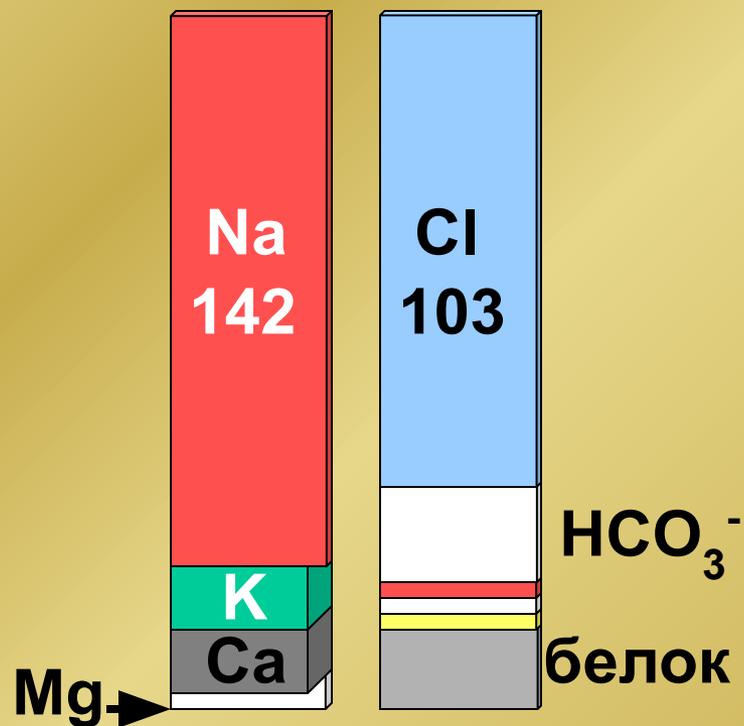
## Важнейшие закономерности

- 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

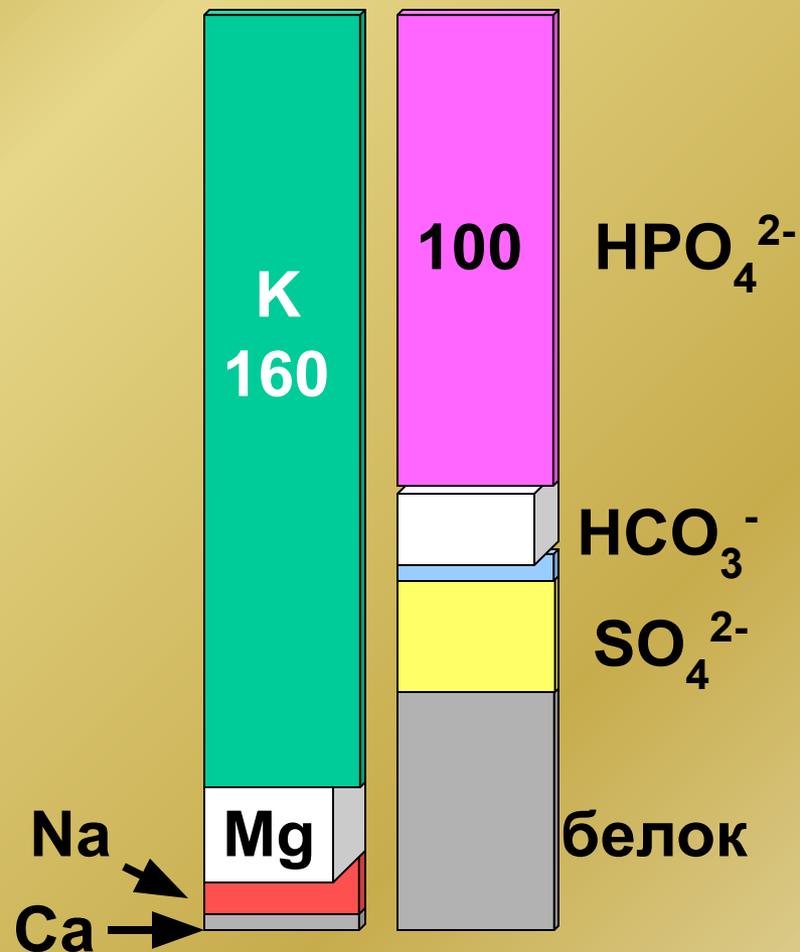
## Плазма

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



## Внутриклеточная жидкость

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



# Теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури

Основание – молекула или ион, способные

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



Кислота – молекула или ион, способные отдавать протон,

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



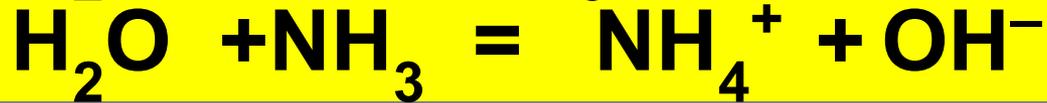
При реакции кислоты (донора протонов) с основанием (акцептором протонов) из кислоты получается сопряженное с ней основание, а из основания – сопряженная с ним кислота – две сопряженные КО-пары



Кислотно-основные реакции легко обратимы

# АМФОЛИТЫ

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



Примеры амфолитов:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , аминокислоты

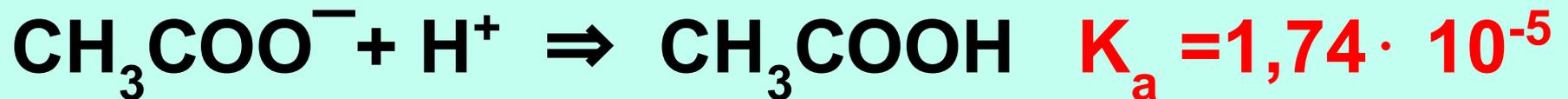
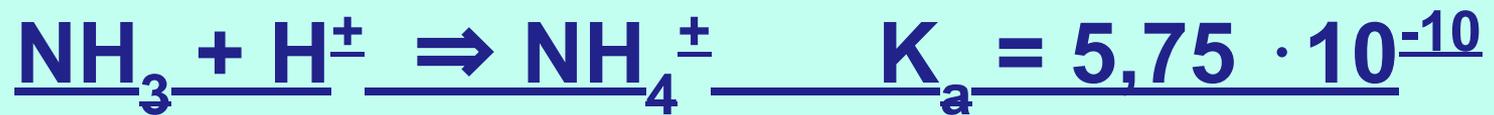
**Все амфолиты – слабые электролиты**

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

Кислотно-основное равновесие  
(Протолитическое равновесие)

# Кисотно-основное (протолитическое) равновесие

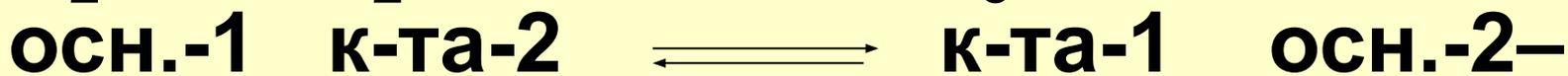
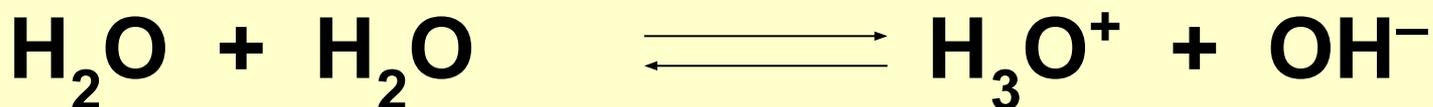
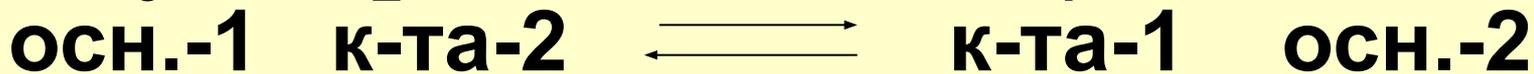
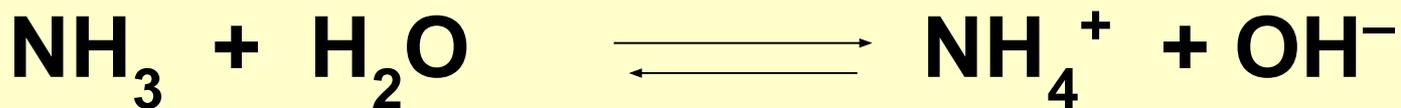
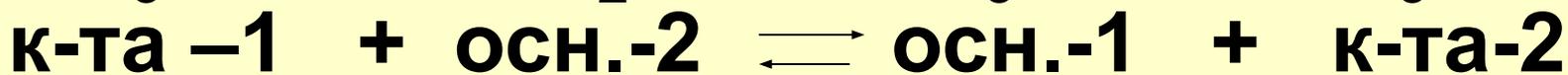
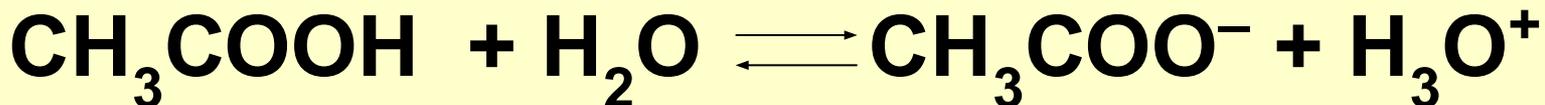
Устанавливается в результате конкуренции за протон между основаниями взаимодействующих сопряженных кислотно-основных пар:



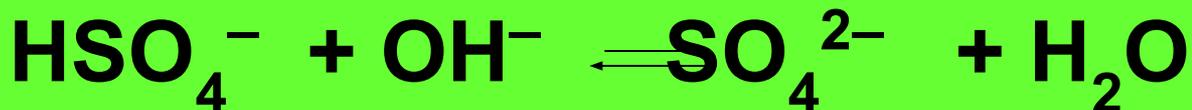
Протолитическое равновесие всегда смещается в сторону образования **более слабой кислоты**

# Типы протолитических реакций

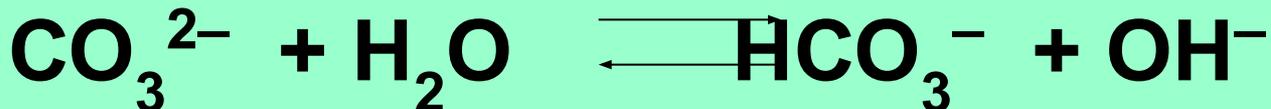
## Реакции ионизации



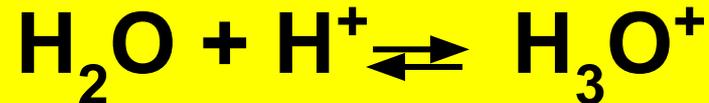
## Реакции нейтрализации



## 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

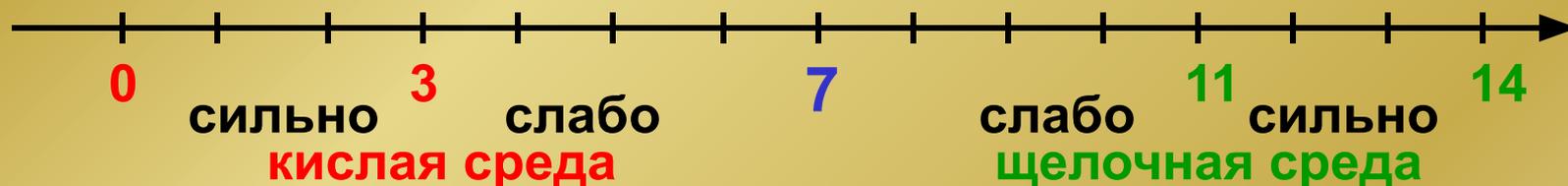
$$\text{pH} \equiv -\lg [\text{H}^+]$$

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  $\longrightarrow$   $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 рН 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



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

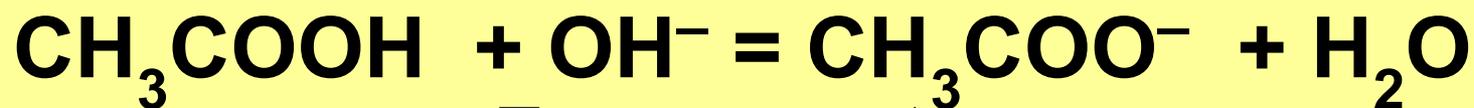
## Уравнение буферных систем (Гендерсона-Хассельбаха)

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

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

# Буферные системы

## Механизм действия



C(кис-ты)   $\Rightarrow$   $\alpha$   (закон

Оствальда)  $\Rightarrow$  восполнение протонов



C(кис-ты)   $\Rightarrow$   $\alpha$  

# 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:

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

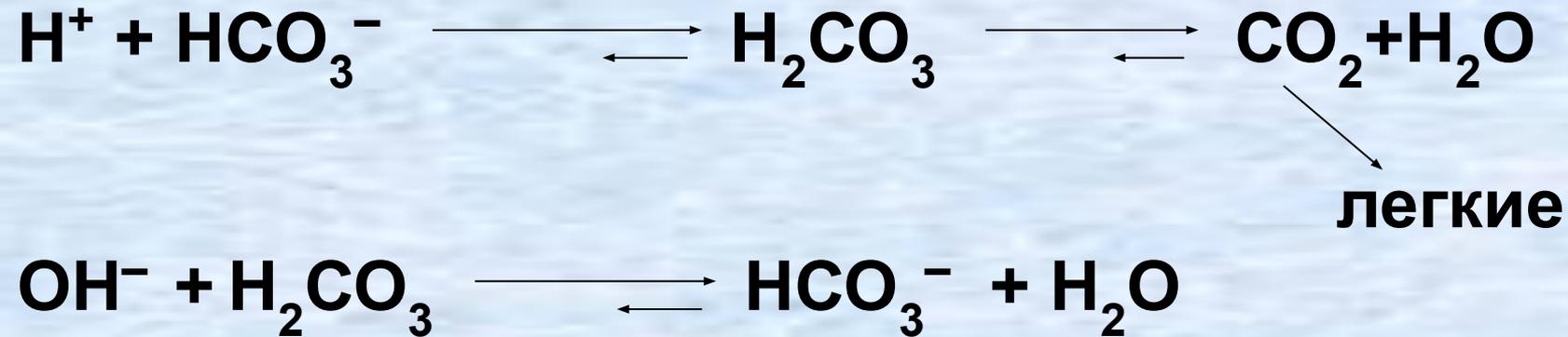
$$\text{p}K_a^* = 6,1$$

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

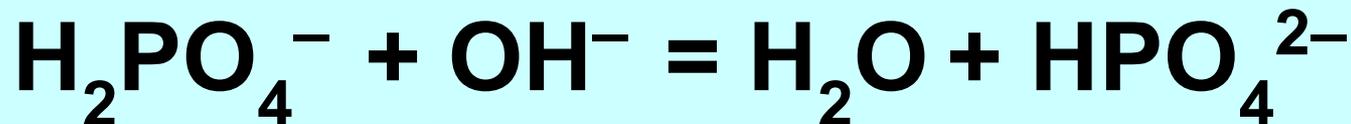


$$\text{pH} = 6,8 + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-] = 4 : 1 \quad (1 : 9)$$

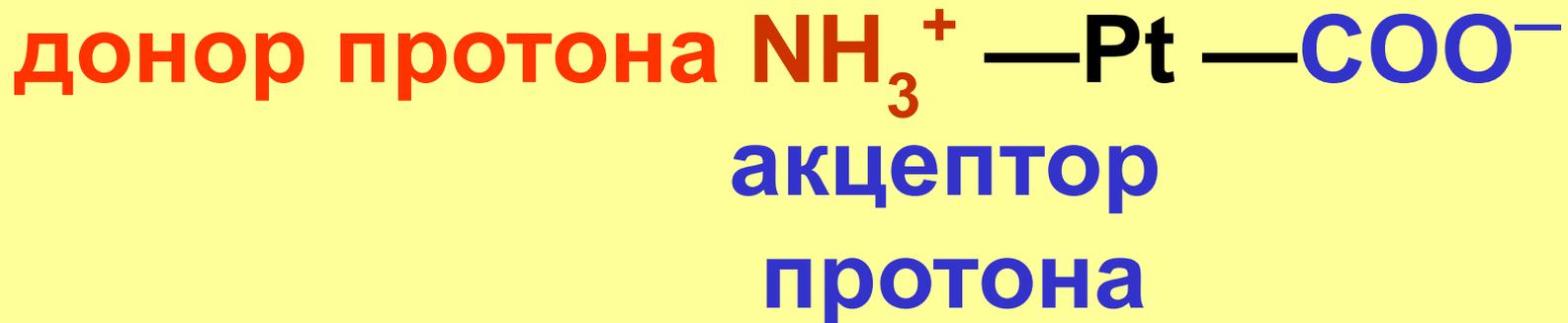
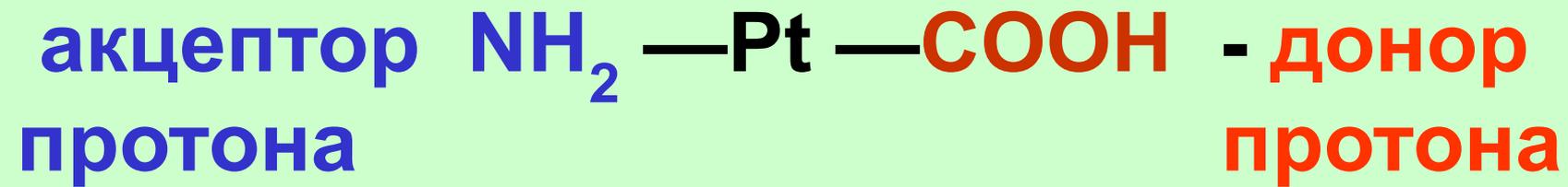


Почки  
(pH мочи 4,8-7,5)



# 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

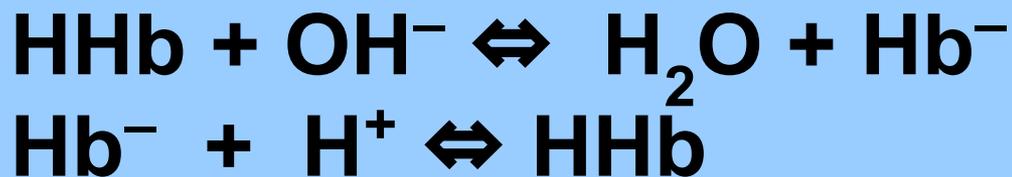
$NH_3^+ - Pt - COOH$  - донор протона

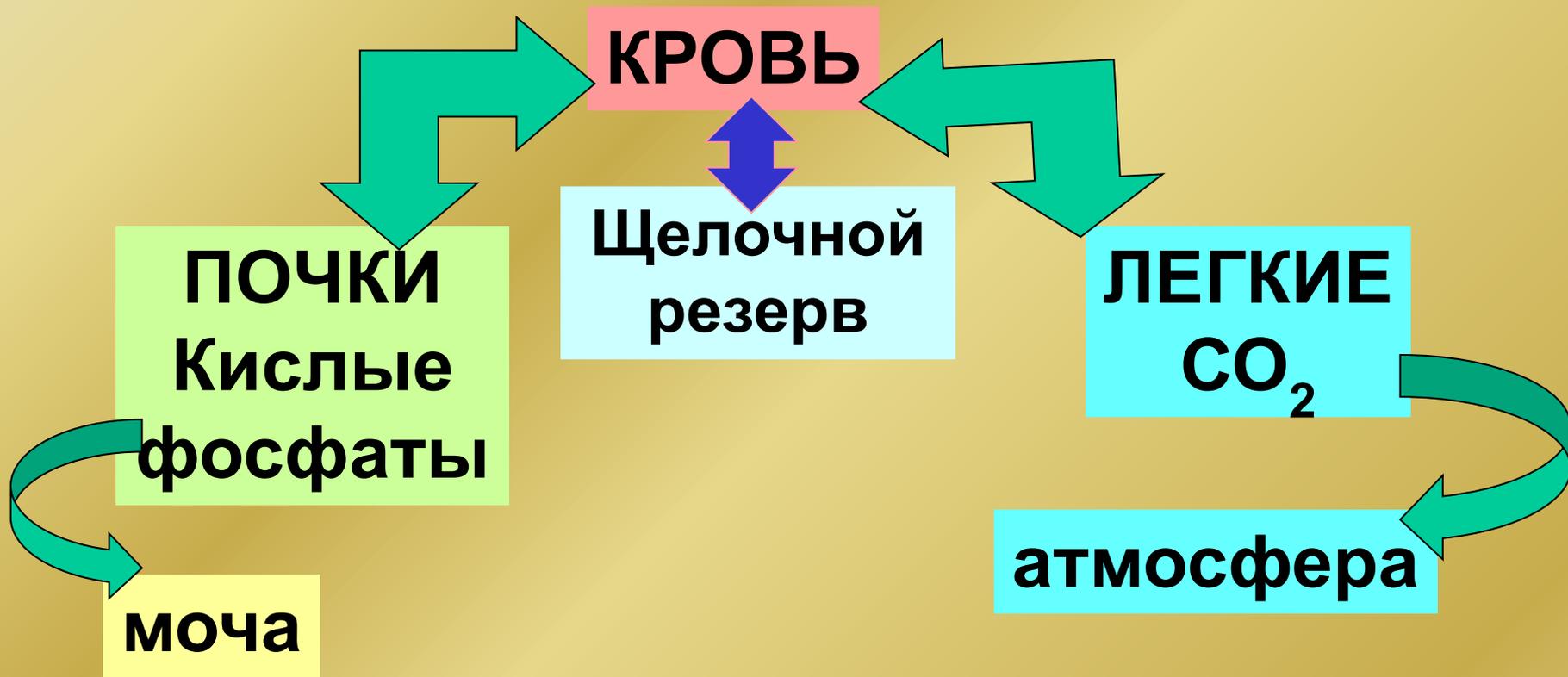
$NH_3^+ - Pt - COO^-$  - акцептор протона



## Гемоглобиновый буфер

$pK_a$	6,1	6,95	8,2
	$H_2CO_3$	$HHbO_2$	$HHb$
	Сила кислоты уменьшается		
			
	$HCO_3^-$	$HbO_2^-$	$Hb^-$





**Транспортные формы CO<sub>2</sub>**

$\text{HCO}_3^-$	-	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  
 $\Delta\text{pH} = 0$

Некомпенсированные (!)

 6,8

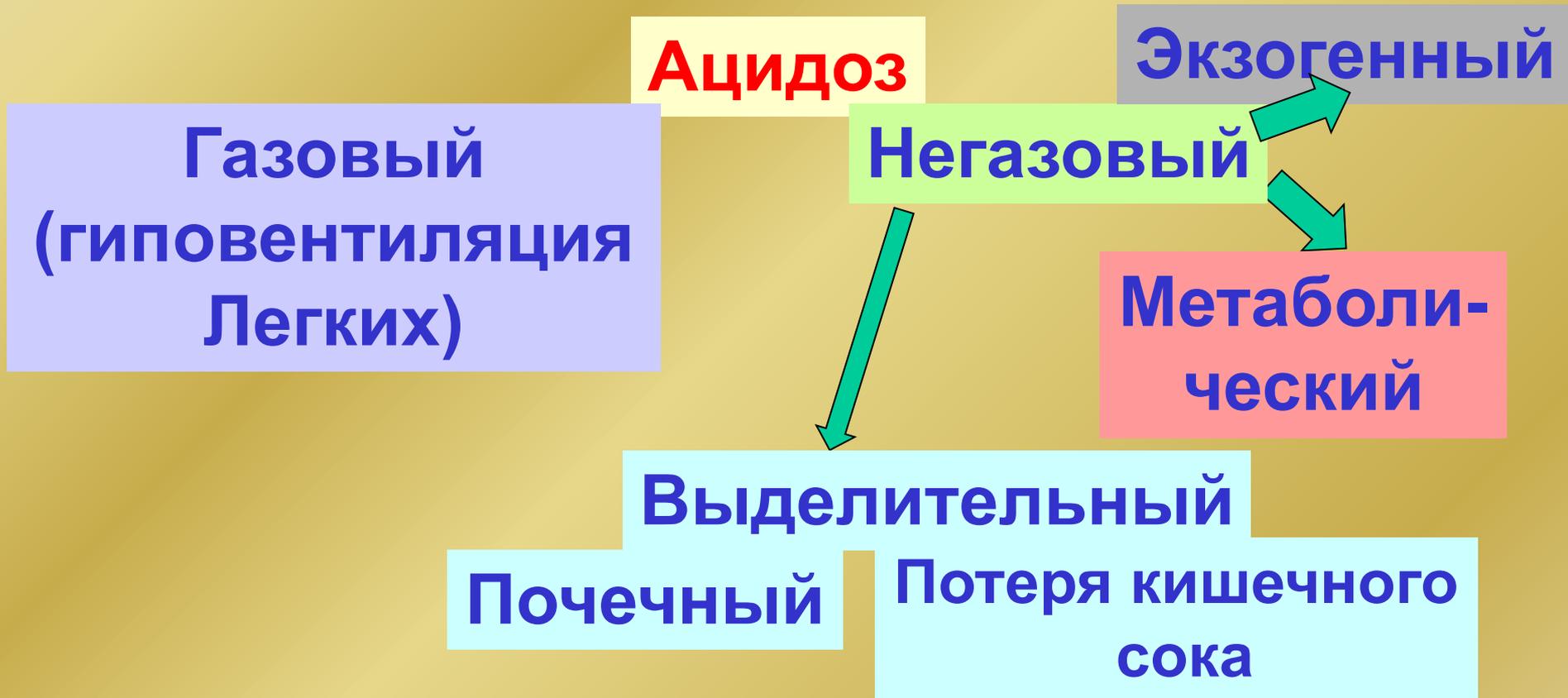


pH



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
<b>Хорошо</b>	1 моль/л и >	10г/100 и >
<b>Мало</b>	0,1 моль/л и <	1г/ 100 и <

# Гетерогенные процессы и равновесия

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

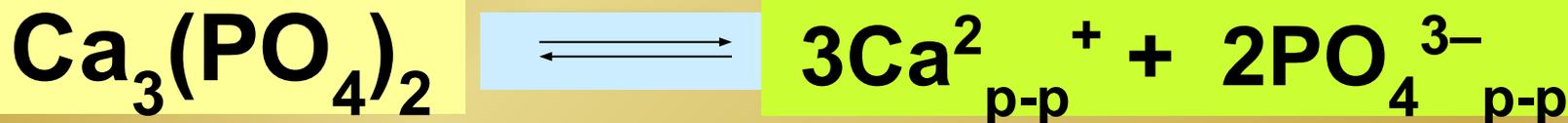


$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

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

## 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	<b>= <math>K_s</math></b>
Ненасыщенный раствор	$c^n(Kt^{m+}) \cdot c^m(An^{n-})$ Пс	<b>&lt; <math>K_s</math></b>
Пересыщенный раствор	$c^n(Kt^{m+}) \cdot c^m(An^{n-})$ Пс	<b>&gt; <math>K_s</math></b>

## $K_s$ и $s$

Бинарный электролит:



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

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

$$K_s = s^2$$

Трехионный электролит:

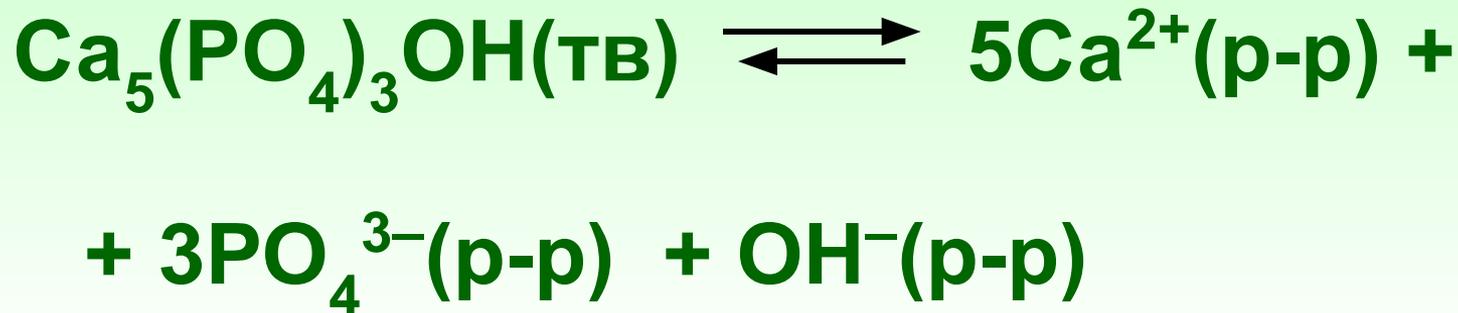


$$K_s = 4s^3$$

$$s = \sqrt{K_s}$$

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

## Многоионный электролит:



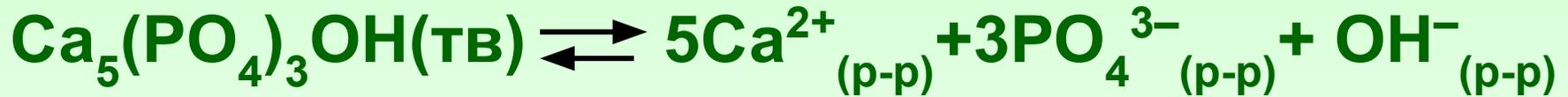
$$[\text{Ca}^{2+}] = 5s \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 3s \quad [\text{OH}^{-}] = s$$

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

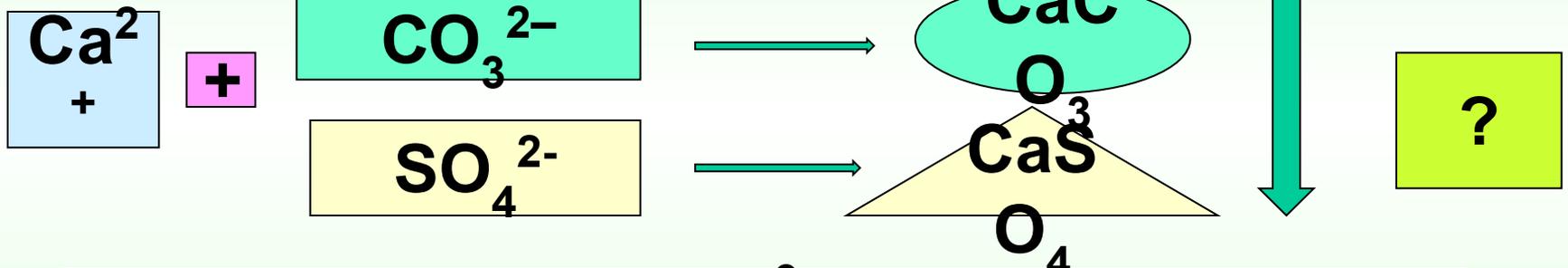
$$s = \sqrt[9]{\frac{Ks}{84435}}$$

# Гетерогенные равновесия

## Изолированные



## Совмещенные (конкурирующие)

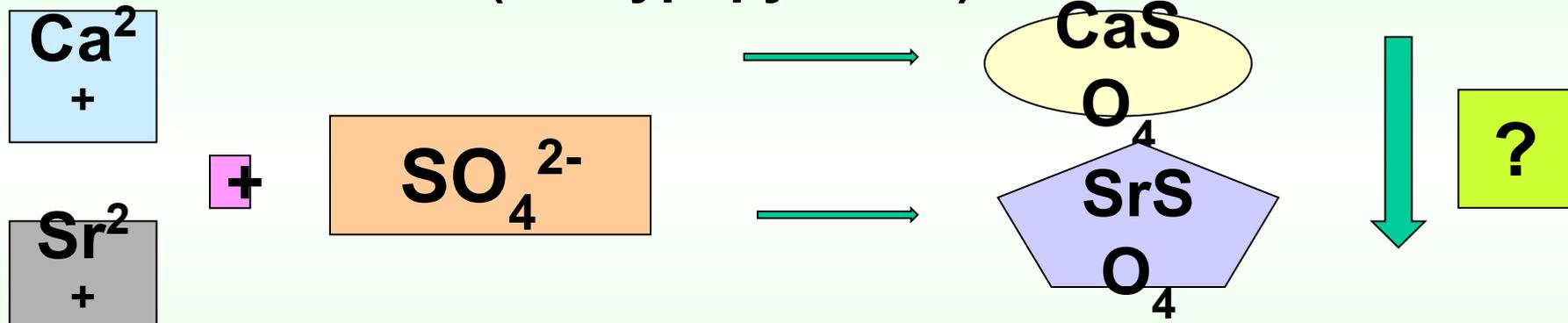


$$K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$



# Гетерогенные равновесия

Совмещенные  
(конкурирующие)



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

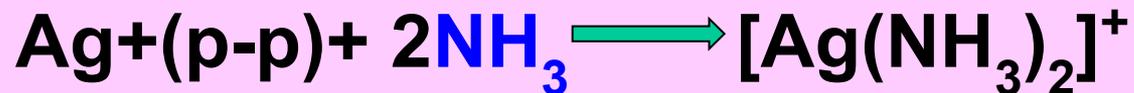


Sr-90!

Стронциевый  
рахит  
Саркома

# Гетерогенные равновесия

Совмещенные  
(конкурирующие)



# Смещение гетерогенного равновесия

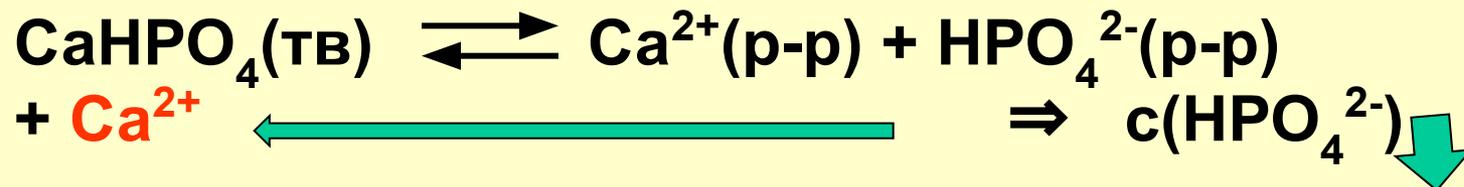
Образование осадка ↓  
 $P_c > K_s$

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



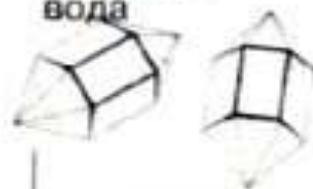
### Функции:

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

### Состав

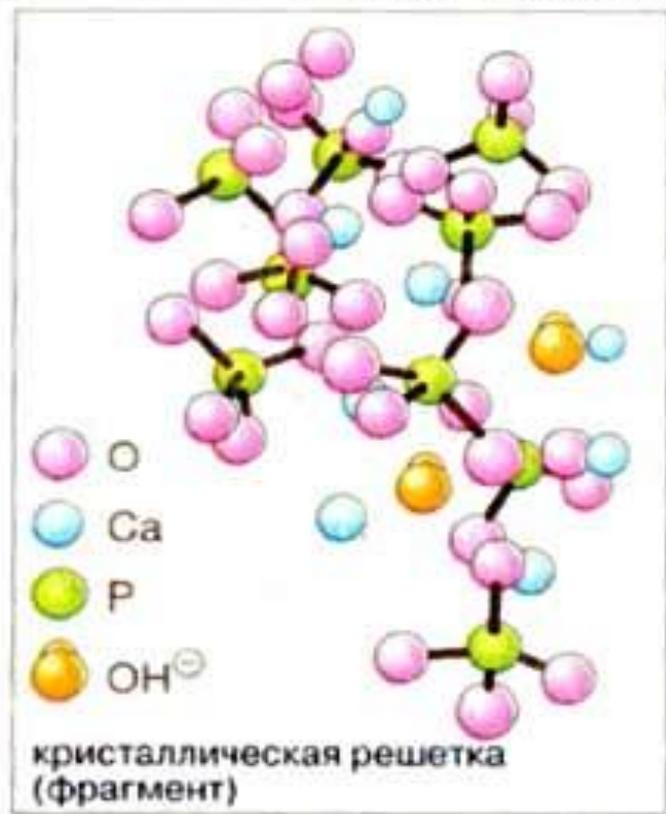
неорганические  
составляющие:  
апатит  
карбонат  
вода

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

$\text{H}_2\text{CO}_3$   $\text{HCO}_3^-$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $\text{HPO}_4^{2-}$   $\text{Ca}^{2+}$  лактаты белки

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

$\text{Ca}^{2+}$  свободный 46%  
ионизированный

pH = 7,4

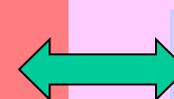
$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

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

$P_c > K_s$



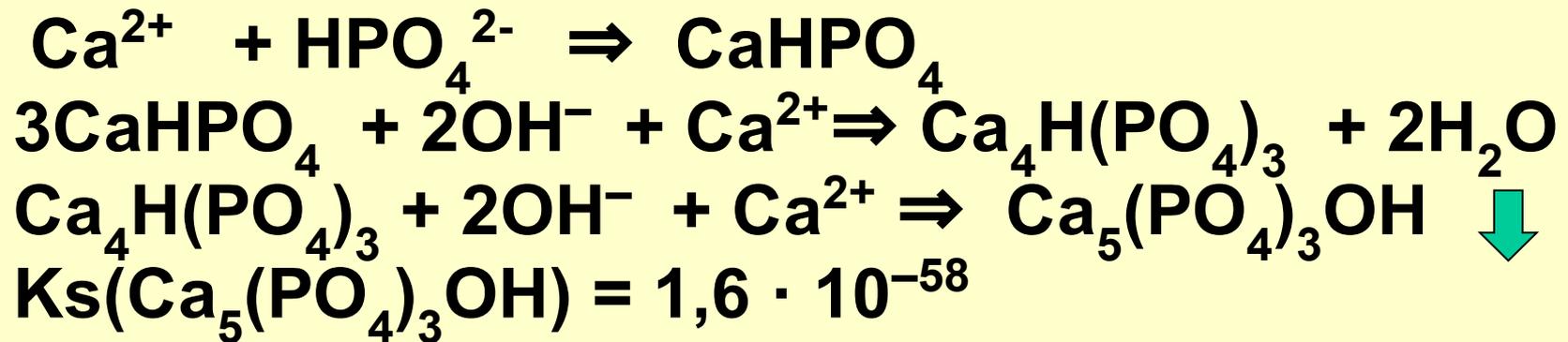
$(\text{CaHPO}_4)$  в  
коллоидном  
состоянии



$\text{Ca}^{2+}$

# Образование костной ткани

Остеобласты pH = 8,3



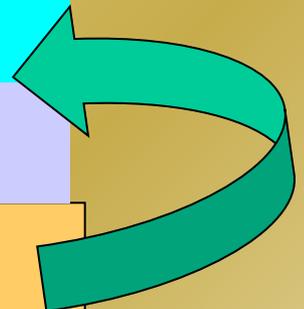
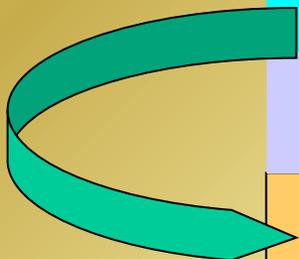
**Кристаллизация**

**Ca<sup>2+</sup> + фосфаты**

*Органическая матрица*

*Коллаген*

*хондроитинсульфаты*



## Образование костной ткани



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

## Кристаллизация

$\text{Ca}^{2+}$  + фосфаты

*Органическая матрица*

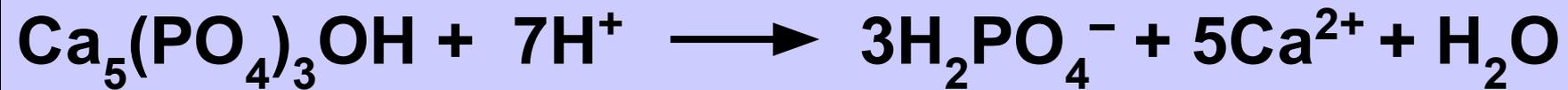
*Коллаген*

*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 км<sup>2</sup>

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

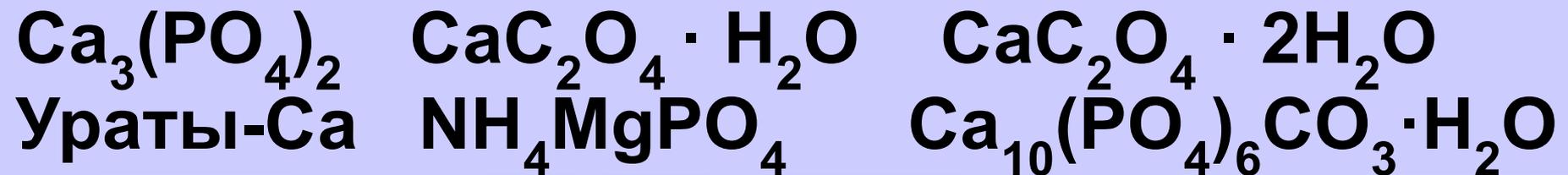
Полная перестройка каждые 10 лет

# 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,  $\text{CaCO}_3$

## Применение в медицине

Количественный анализ (реакции осаднения)

Определение хлоридов в моче, желудочном соке, крови

Анализ питьевой воды, фармпрепаратов

$\text{BaSO}_4 \downarrow$  (рентгенография)  ~~$\text{BaCl}_2$~~   ~~$\text{BaCO}_3$~~

$\text{CaCl}_2$  - выводит оксалаты, фториды

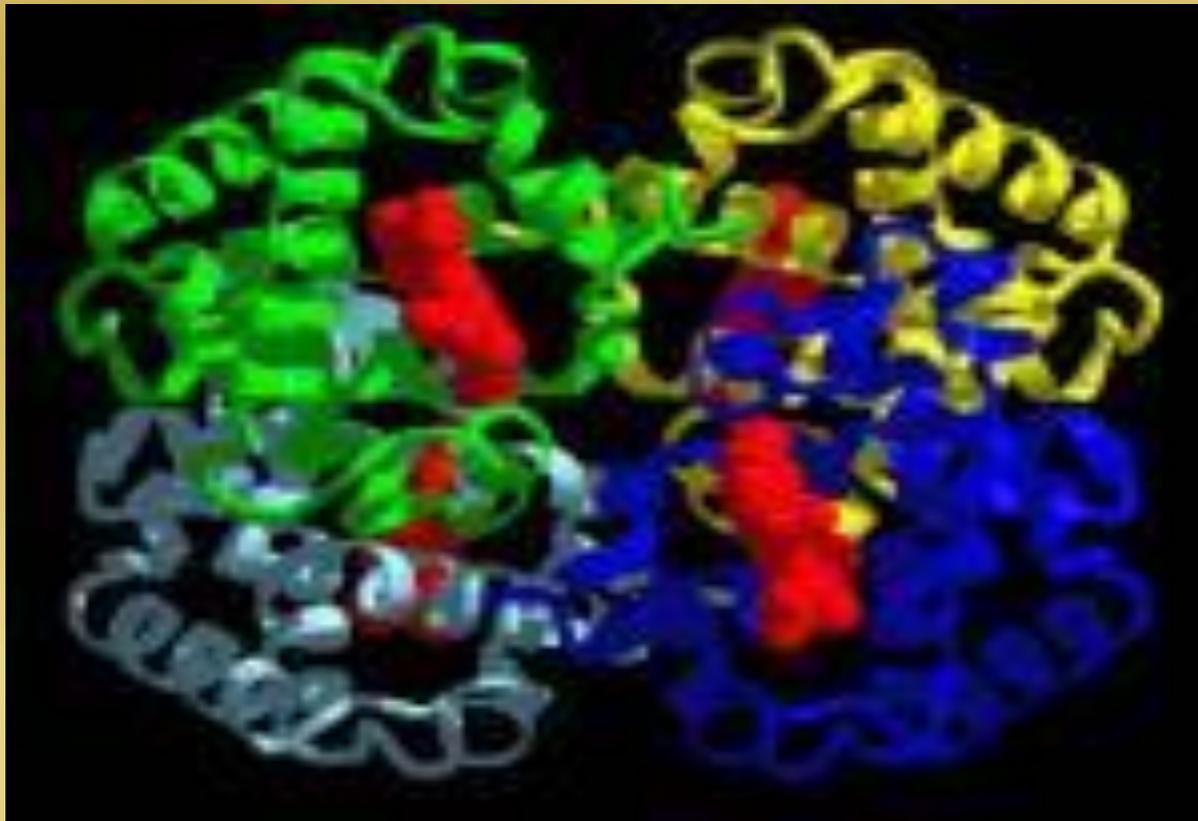
$\text{CaCO}_3$  - антацидное средство, адсорбент

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

$\text{MgSO}_4$  (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**

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

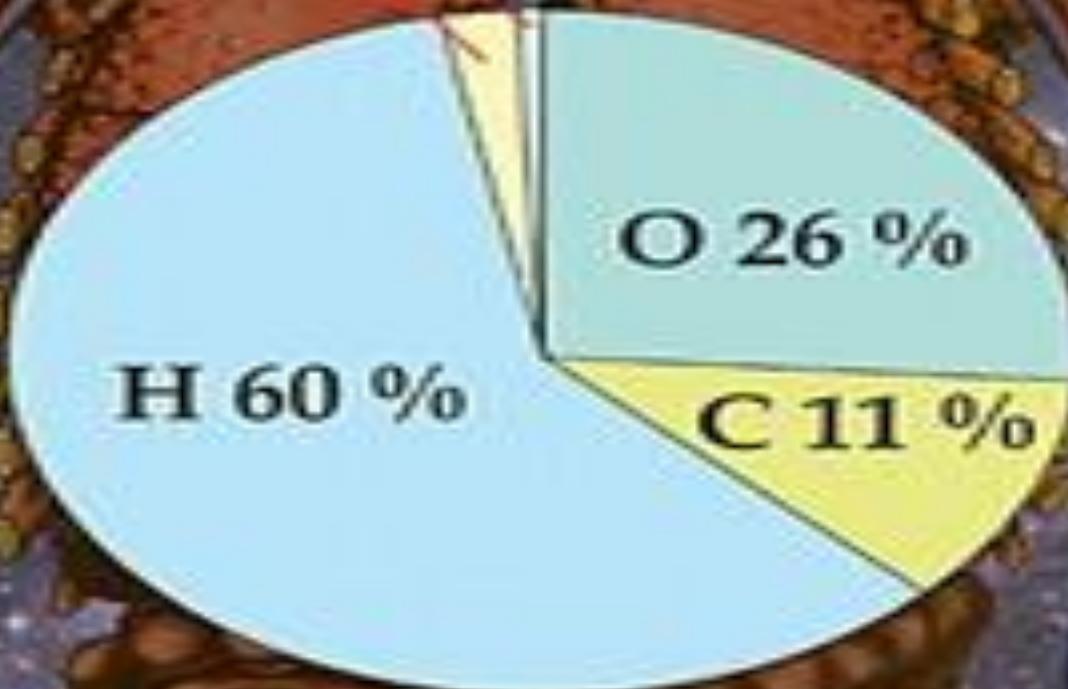
**Особенности:**

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

**В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА**

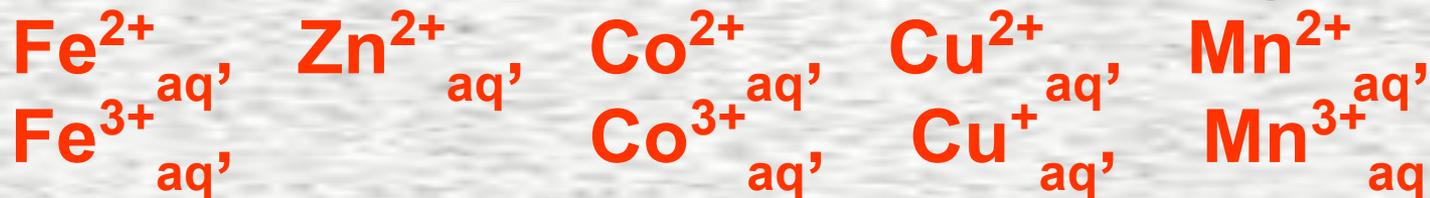
**N 2 %**

**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

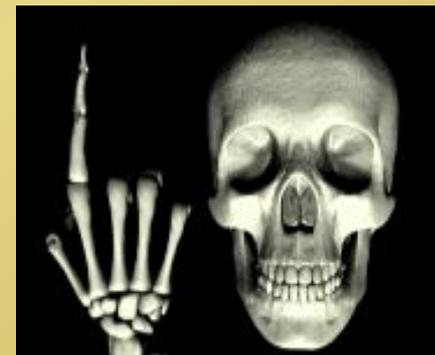
### 3. Электролиты

Ионы простые:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$

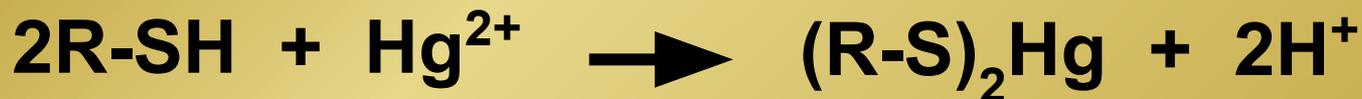
Ионы сложные:  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

# 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  $\text{Hg}^{+2}$

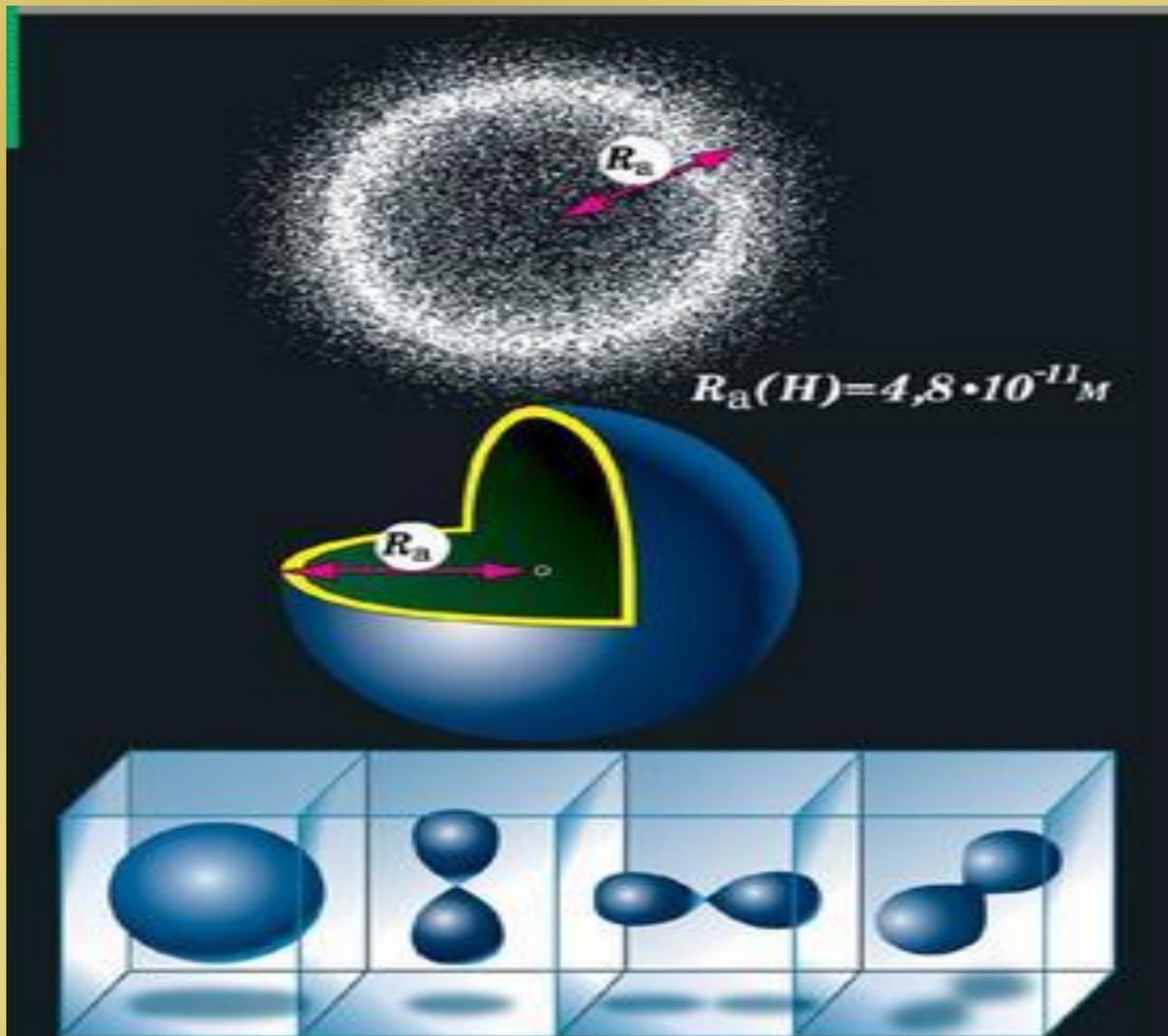
унитиол, D-пеницилламин,  
2,3-димеркаптоянтарная кислота и др.

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

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

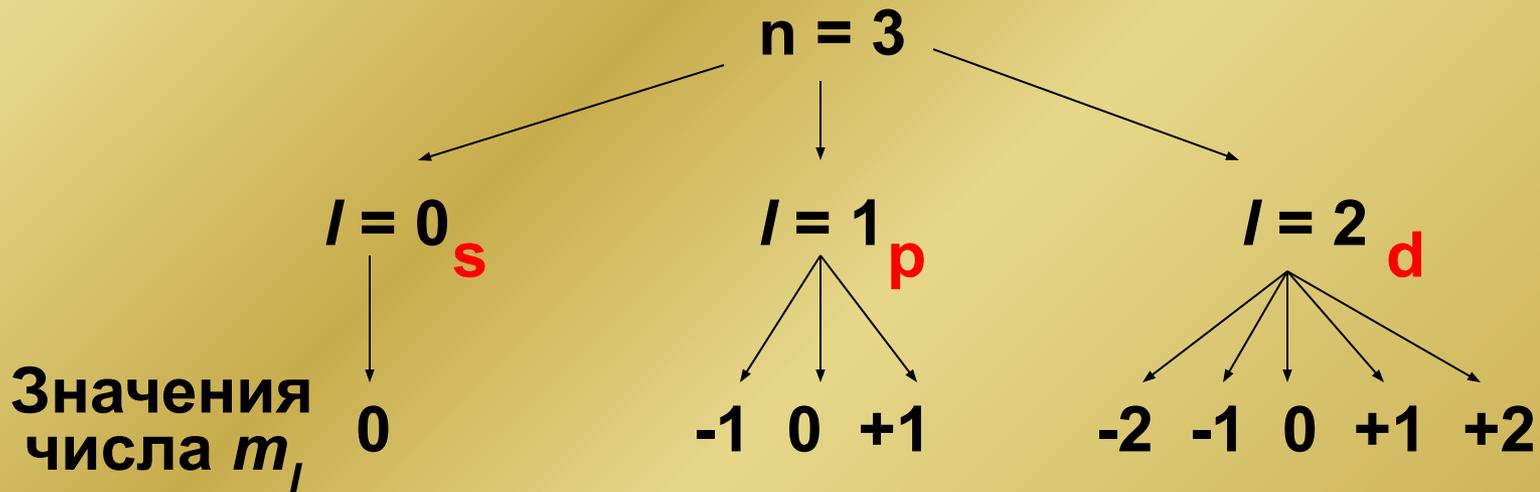
Характеризует собственное вращательное движение электрона – «СПИН»

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

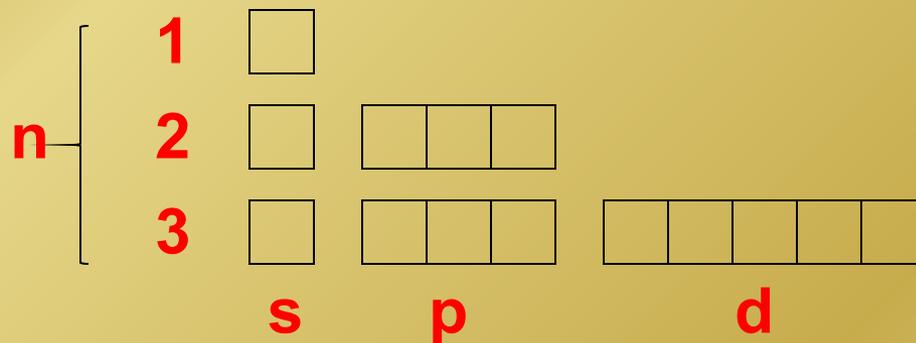
↑ и ↓.

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

# КВАНТОВЫЙ «ПАСПОРТ» ЭЛЕКТРОНА

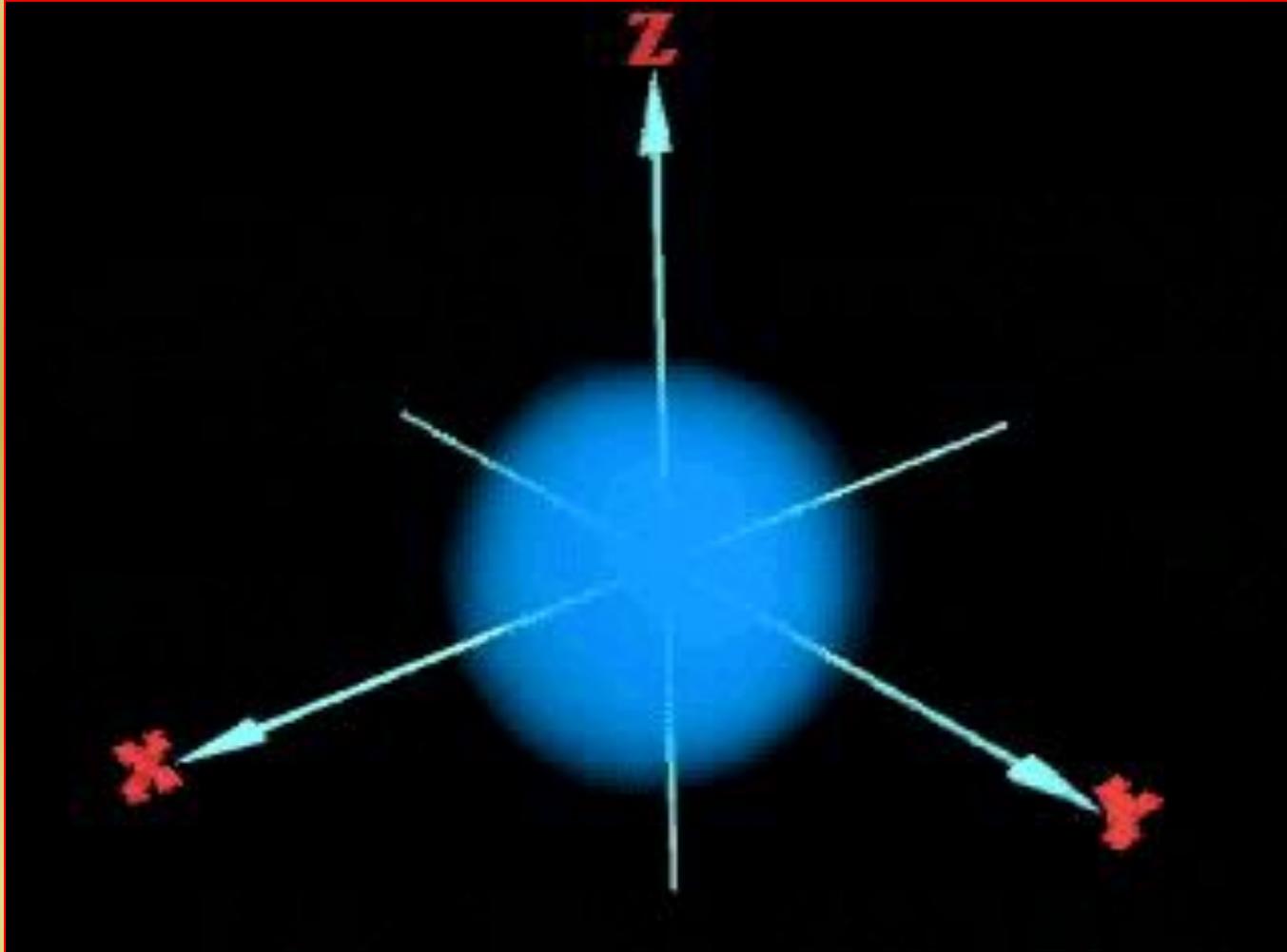


# КВАНТОВАЯ «СЕТКА» АТОМА



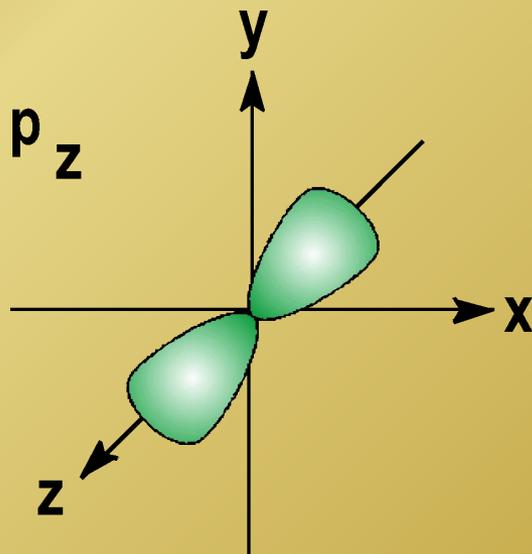
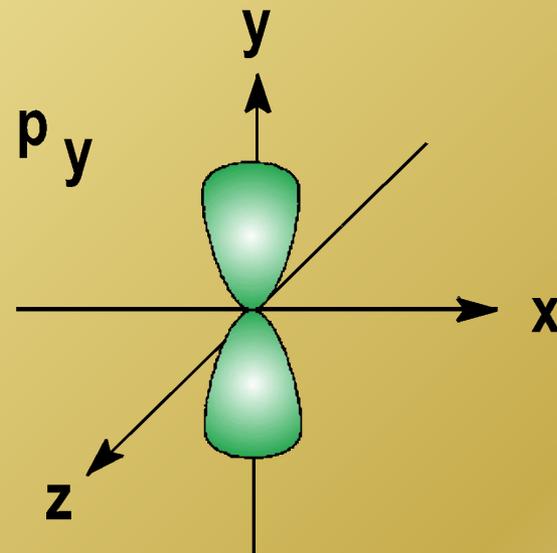
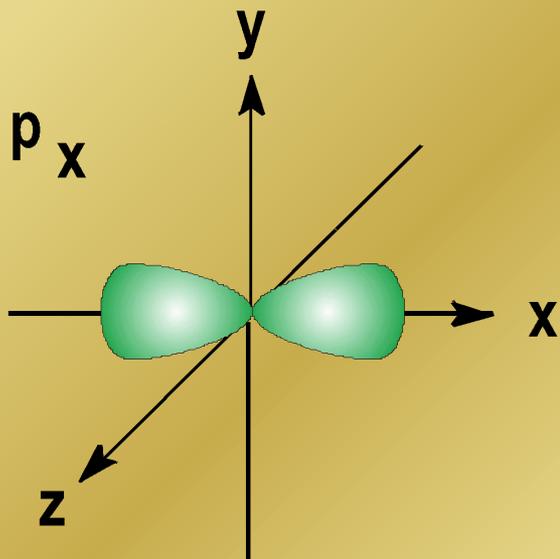
# s-орбиталь

$$l = 0, m = 0$$

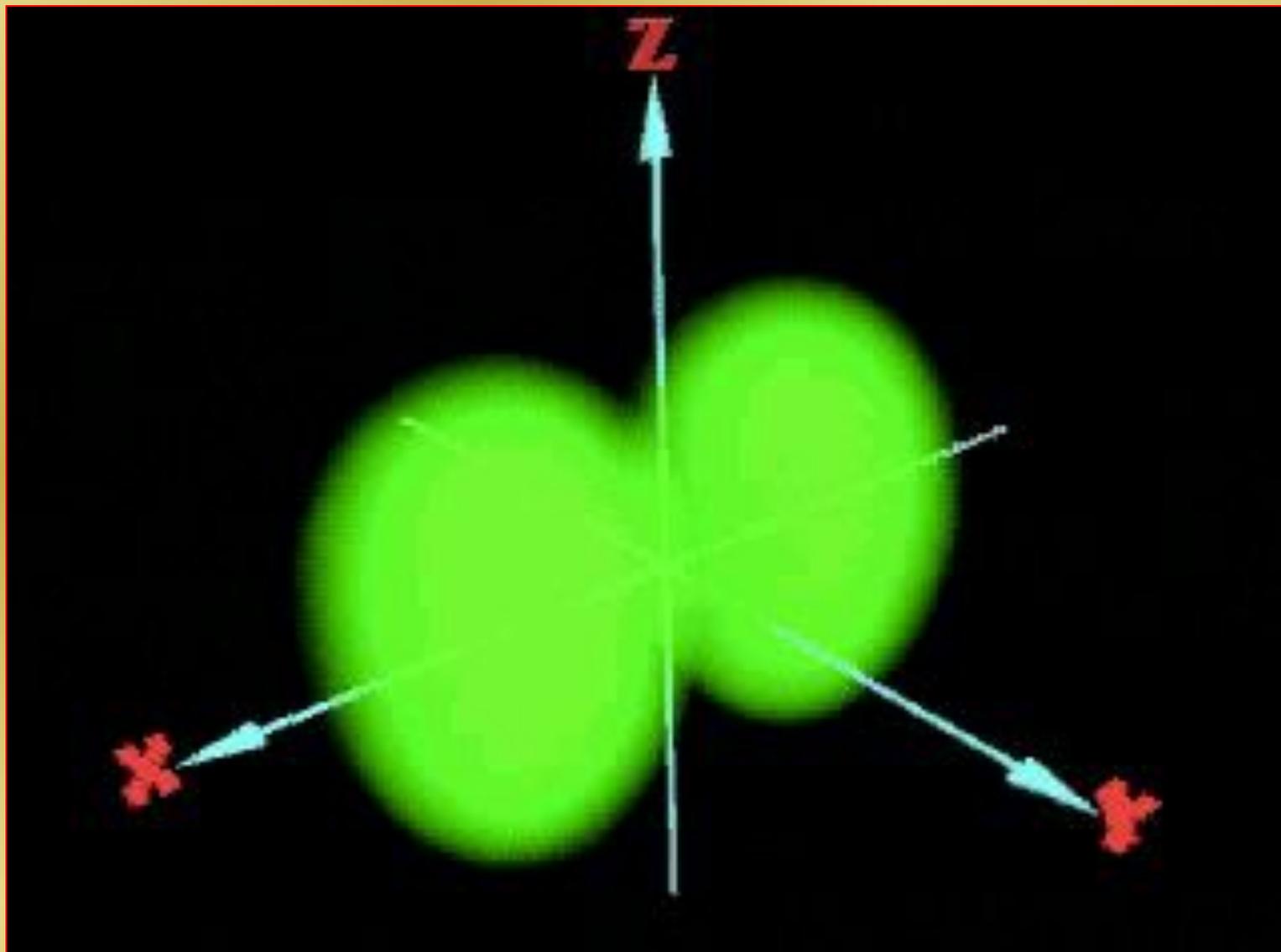


# p-орбитали

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

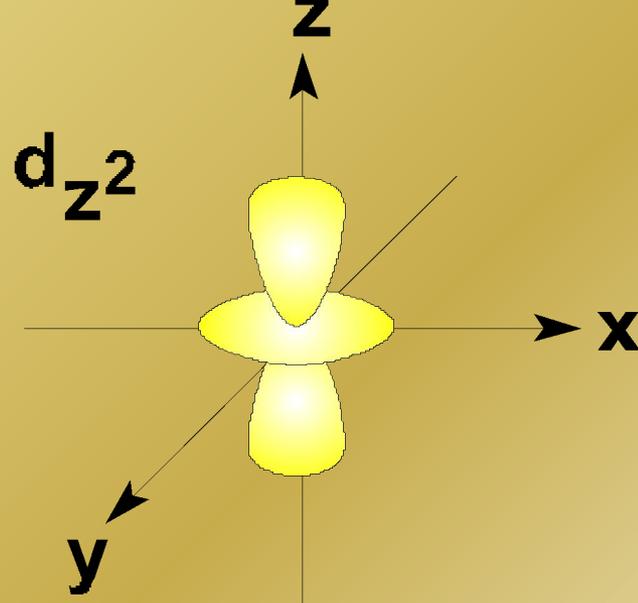
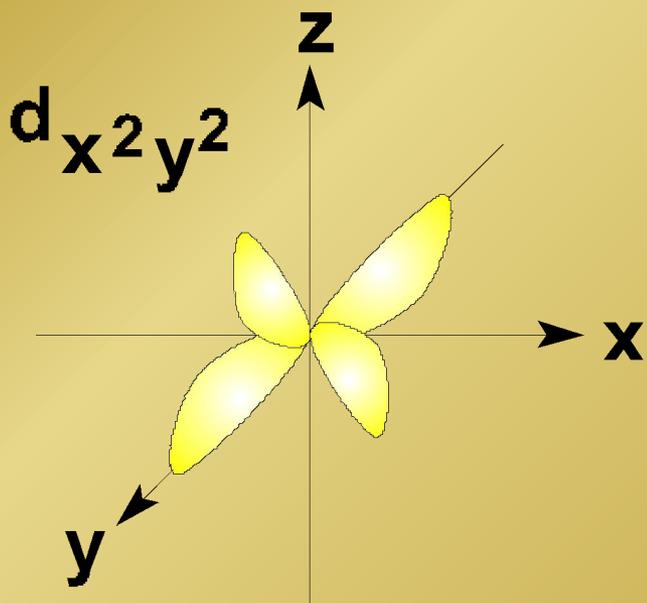
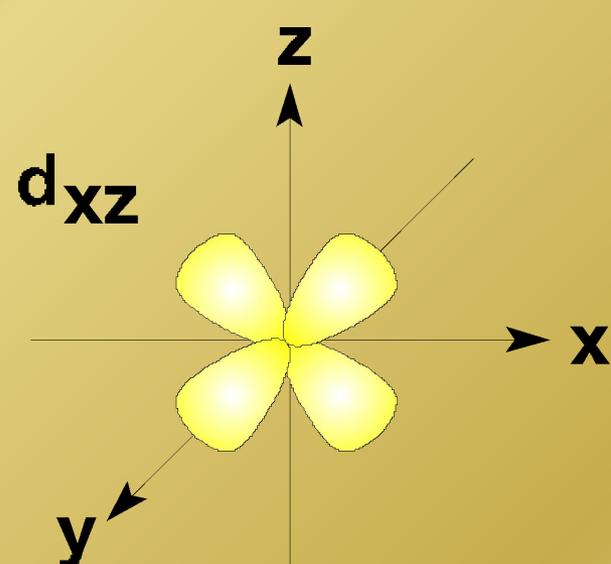
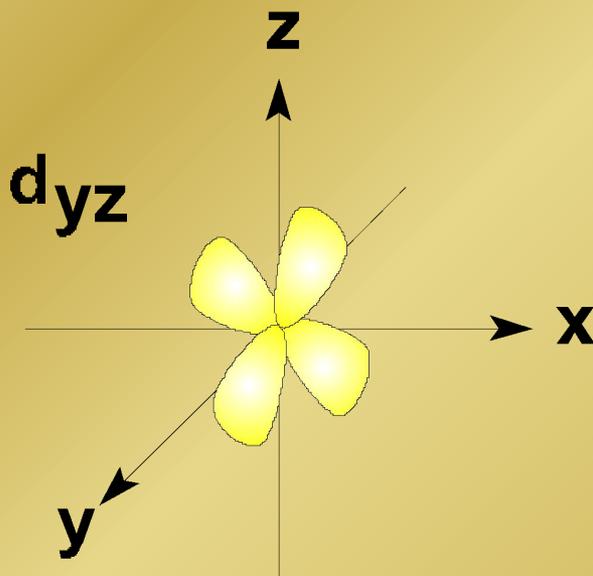
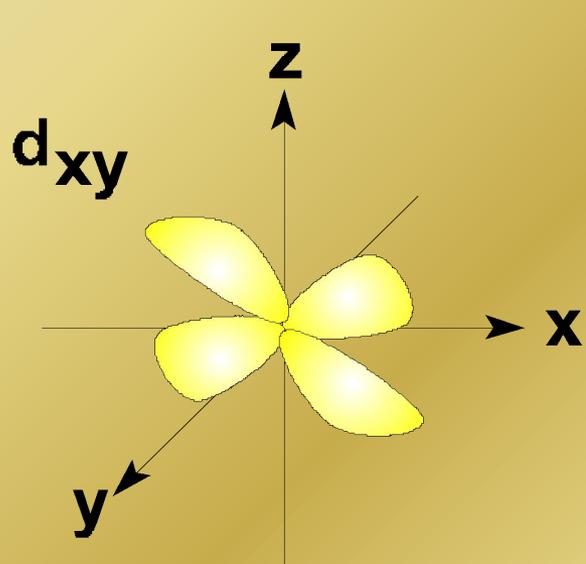


# p-орбитали

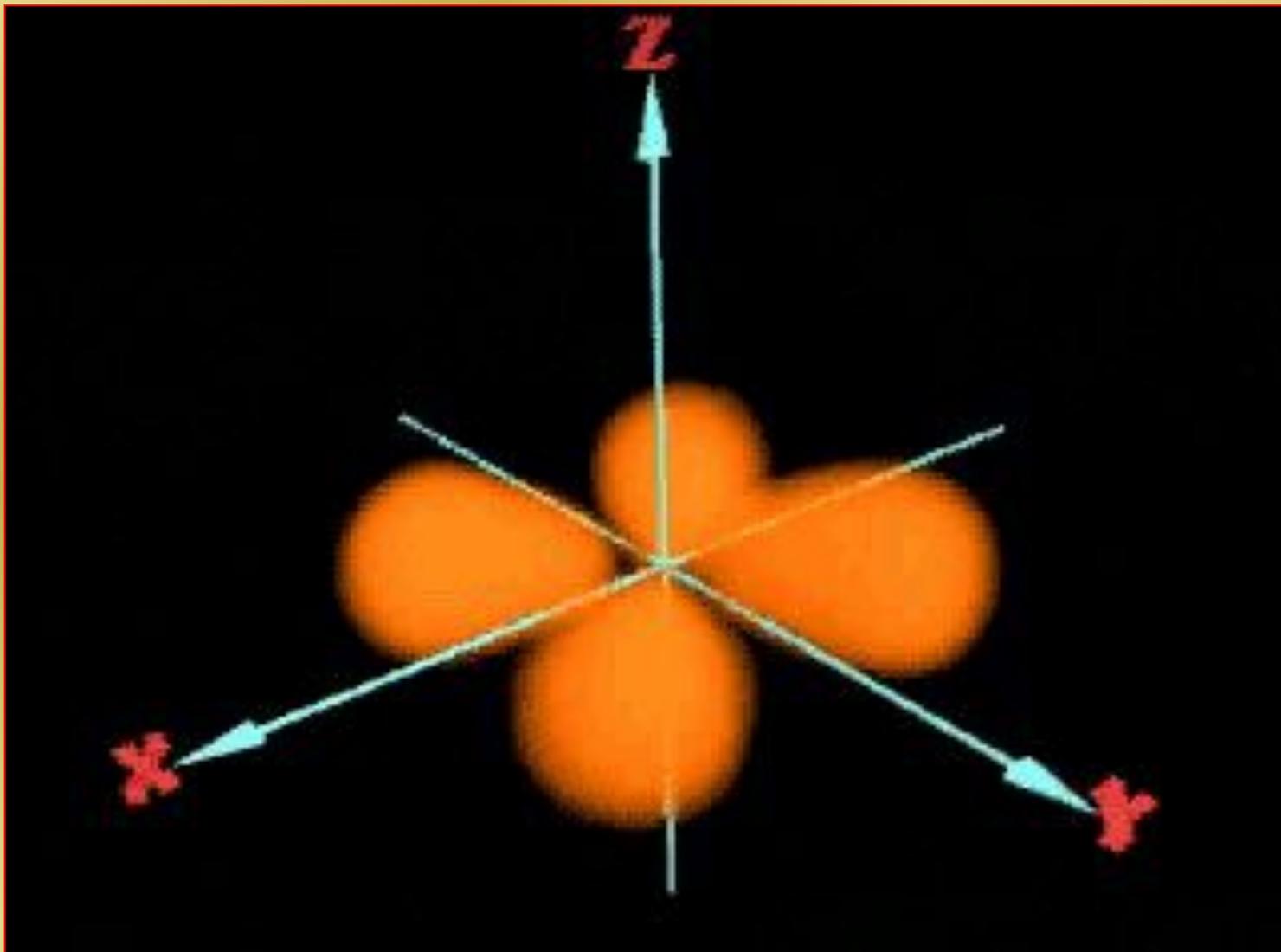


# d-орбитали

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



# $d_{xy}$ -орбиталь

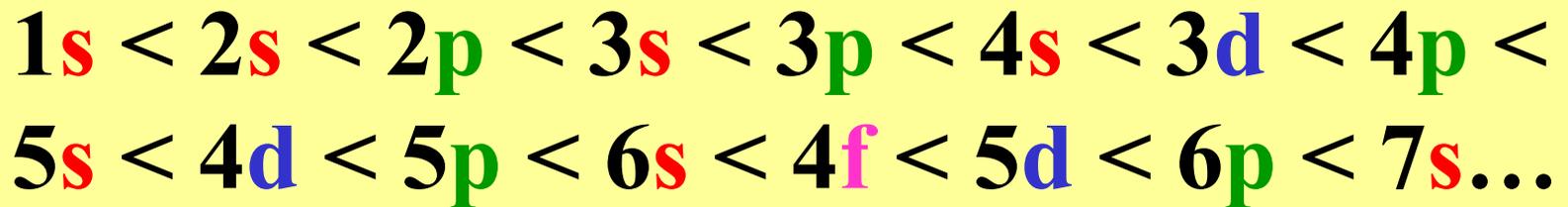


# Многоэлектронный атом



## Фундаментальные закономерности

### Принцип минимума энергии



## ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

## Первое правило Клечковского



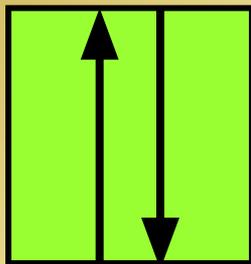
Из двух конкурентных орбиталей первой заполняется та, для которой меньше **сумма значений главного и орбитального квантового числа**

## 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.



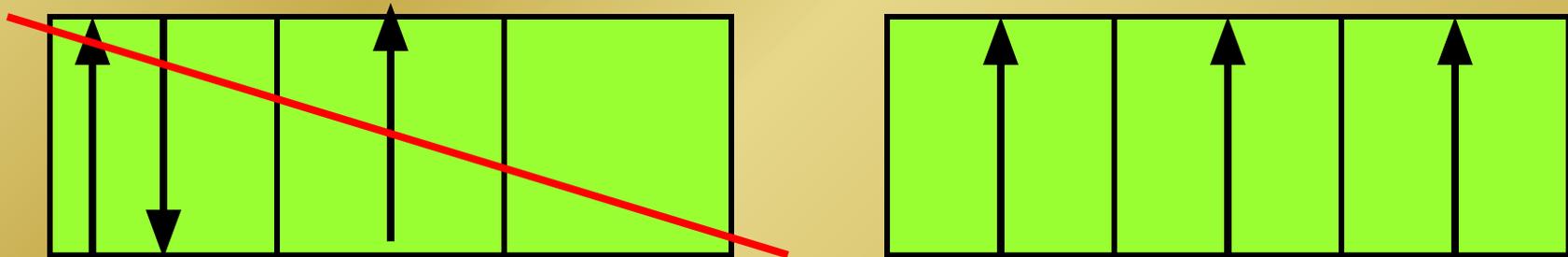
Максимальное число электронов на всех орбиталях данного энергетического подуровня равно:

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

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

# Правило Гунда

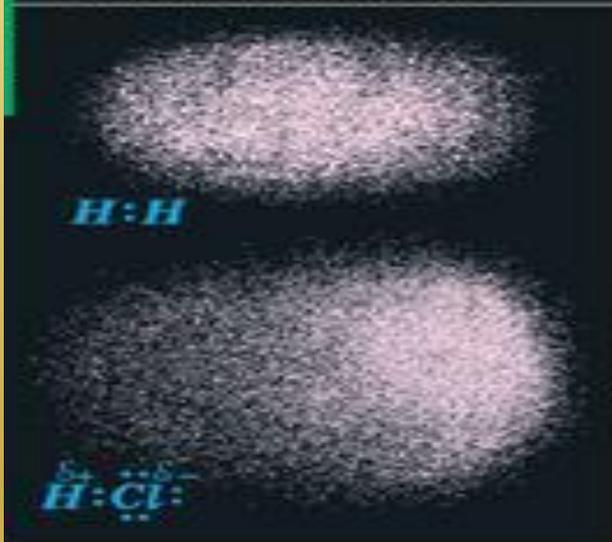
**В невозбужденных атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарное спиновое число максимально**



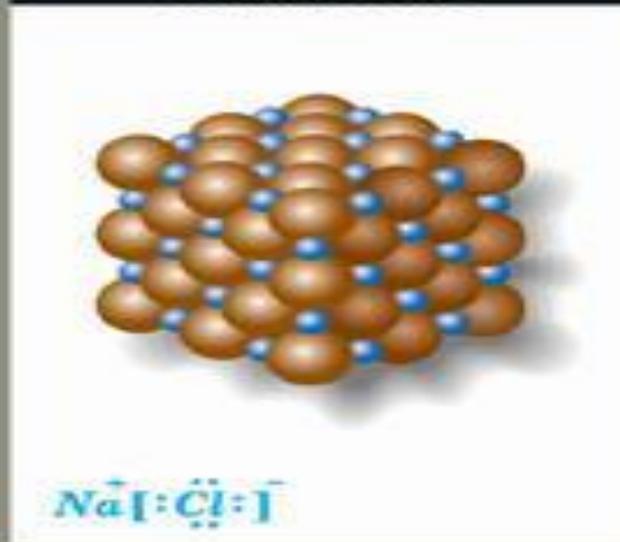
**Два электрона на одной орбитали называются **спаренными**, а одиночный электрон на орбитали – **неспаренный**.**

# Химическая связь

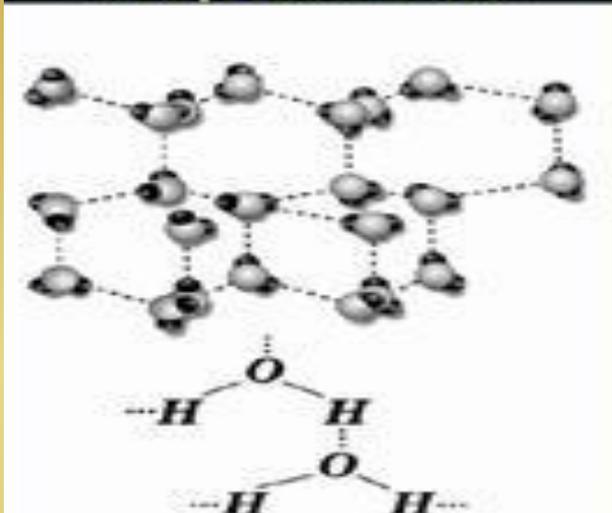
Ковалентная связь



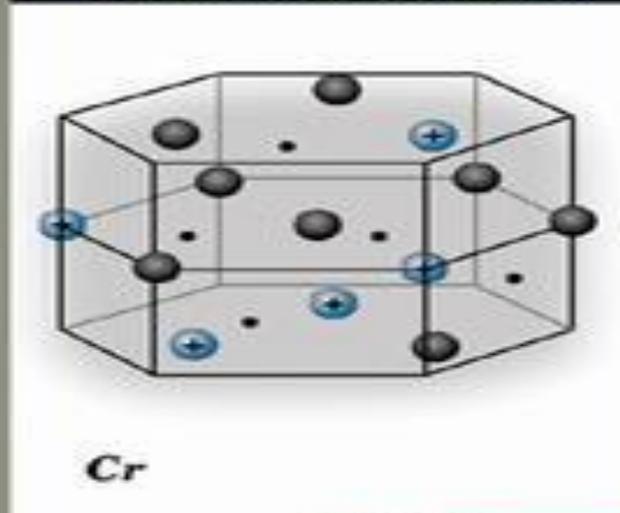
Ионная связь



Водородная связь



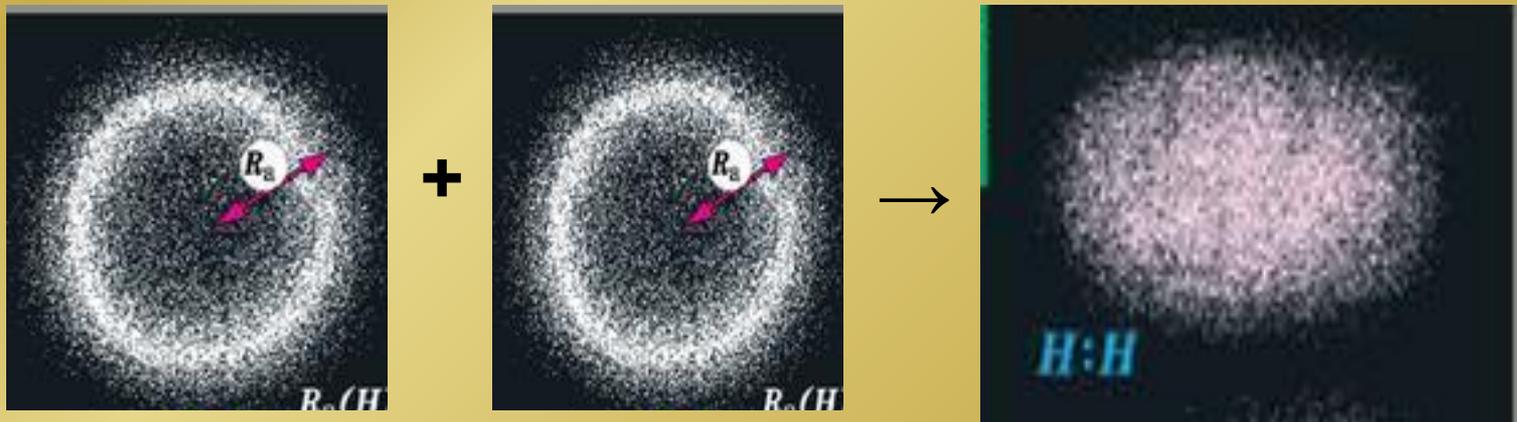
Металлическая связь



# Ковалентная связь



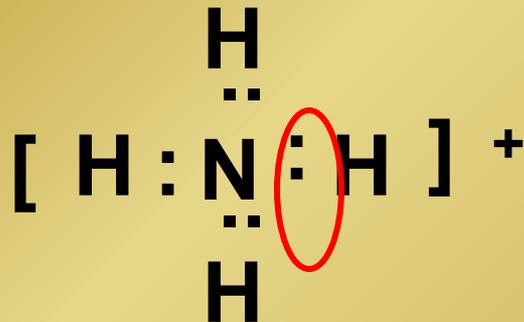
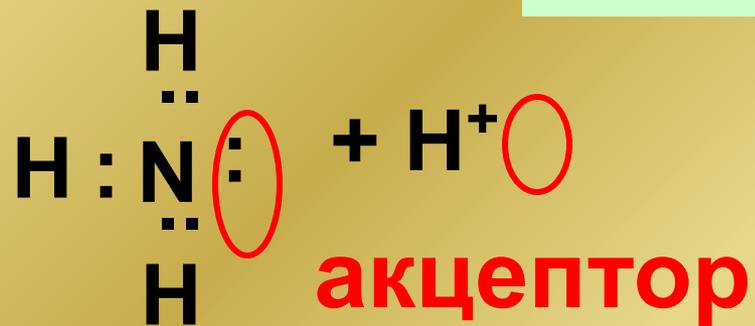
## Обменный механизм



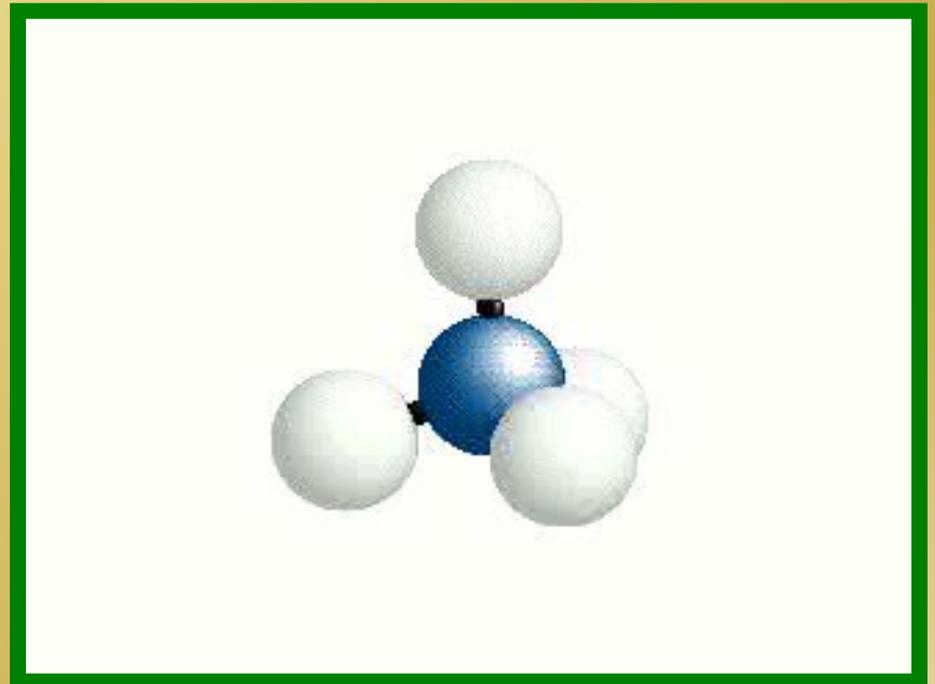
# Ковалентная связь

## Донорно-акцепторный механизм

донор

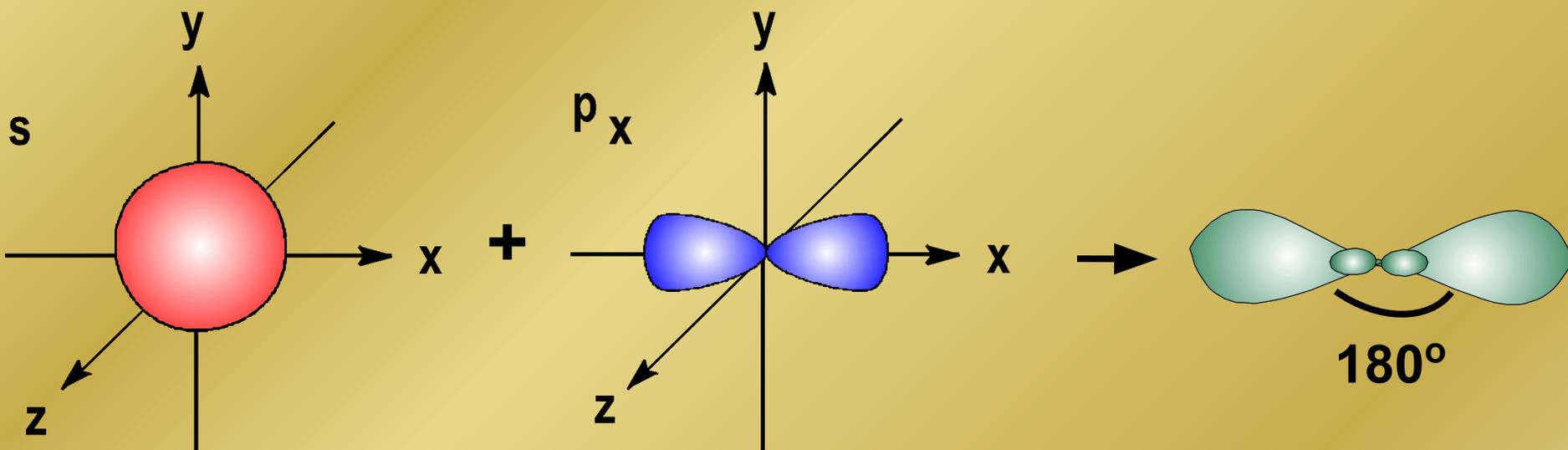


Ион аммония

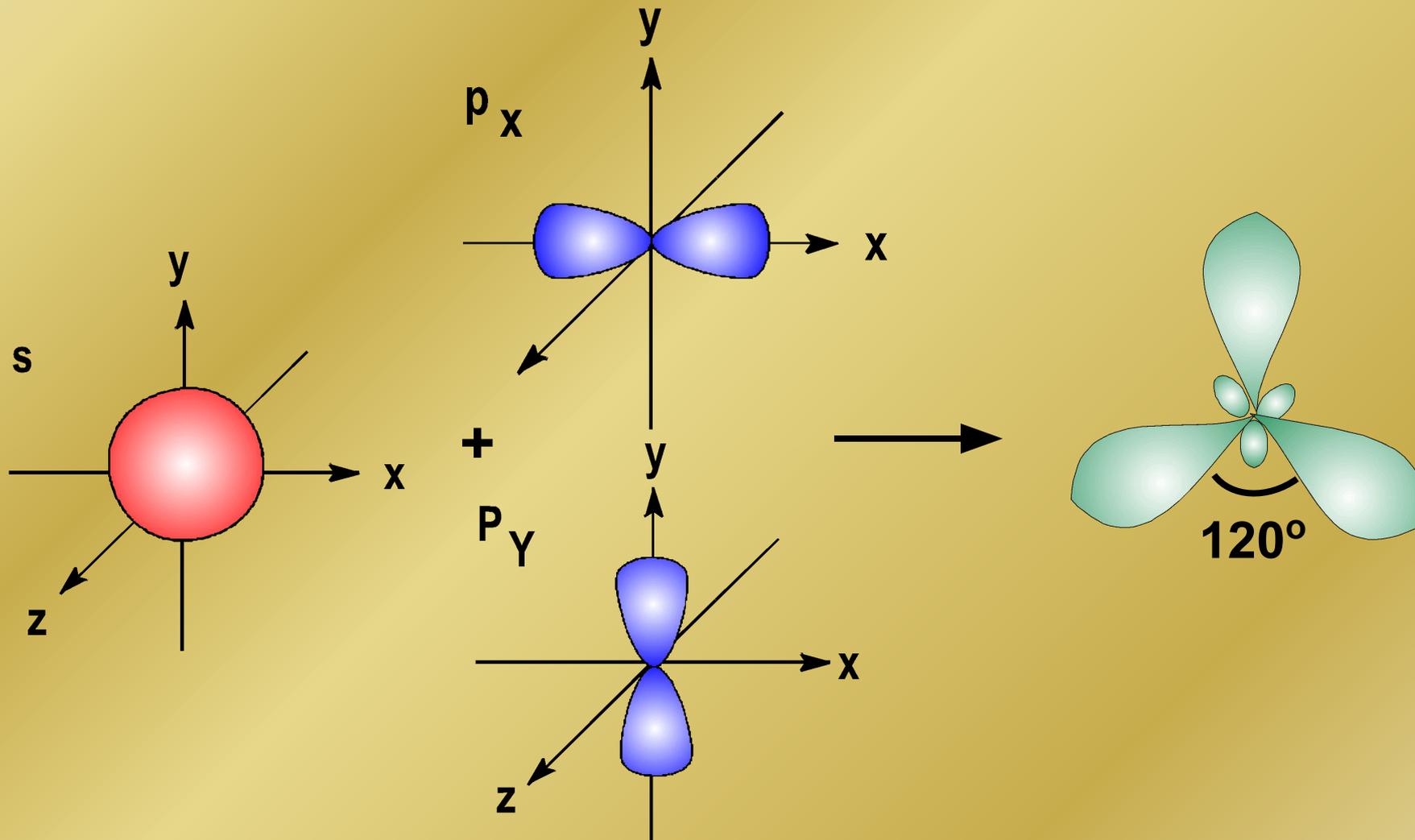


# Гибридизация

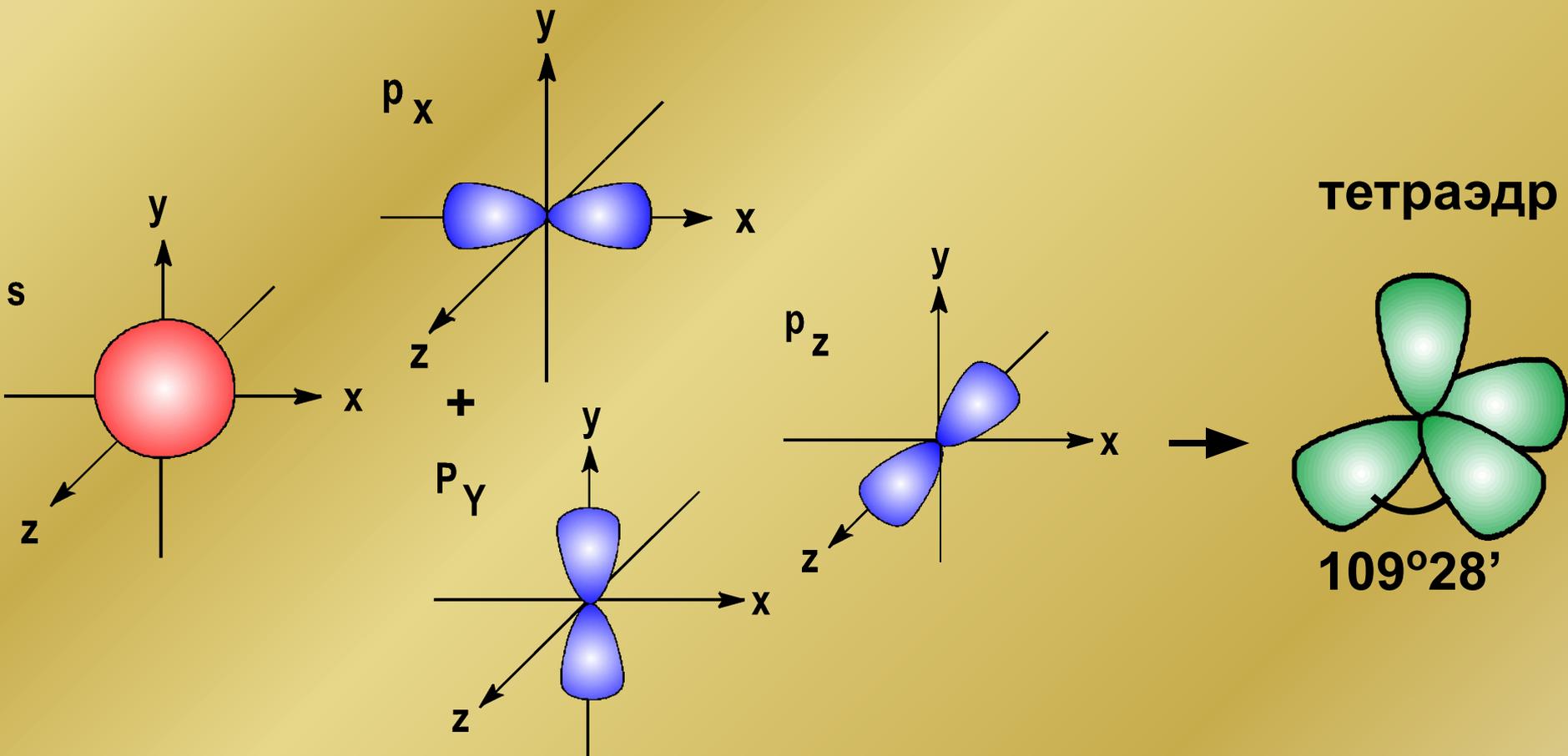
## sp-гибридизация



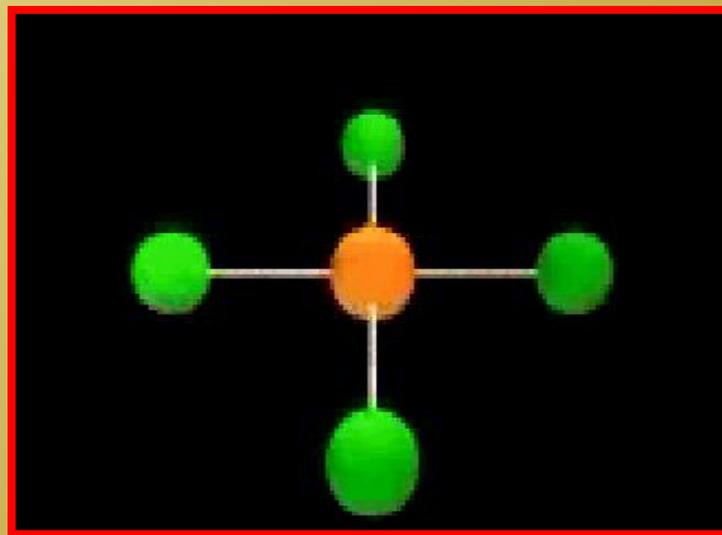
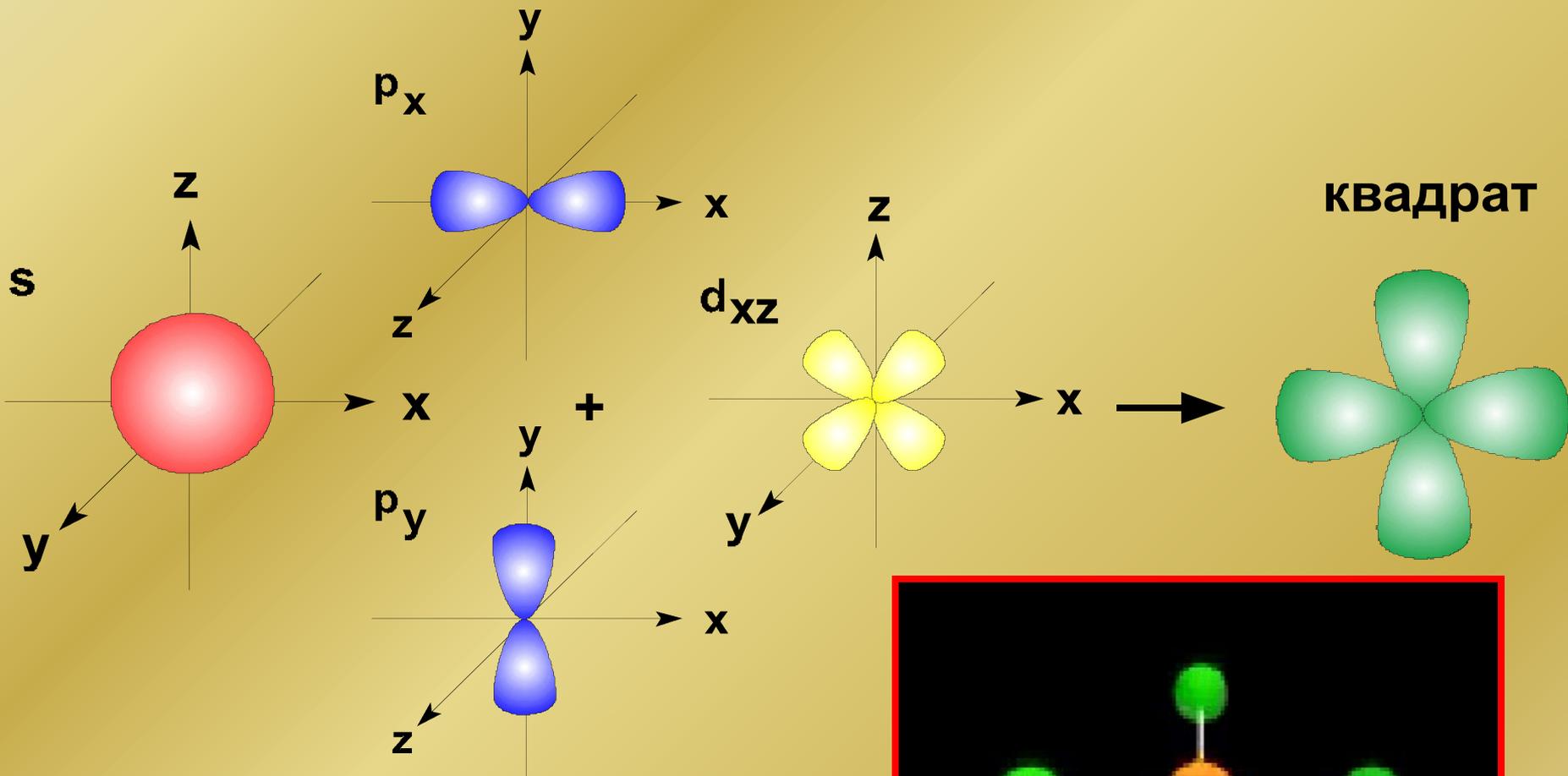
# $sp^2$ -гибридизация



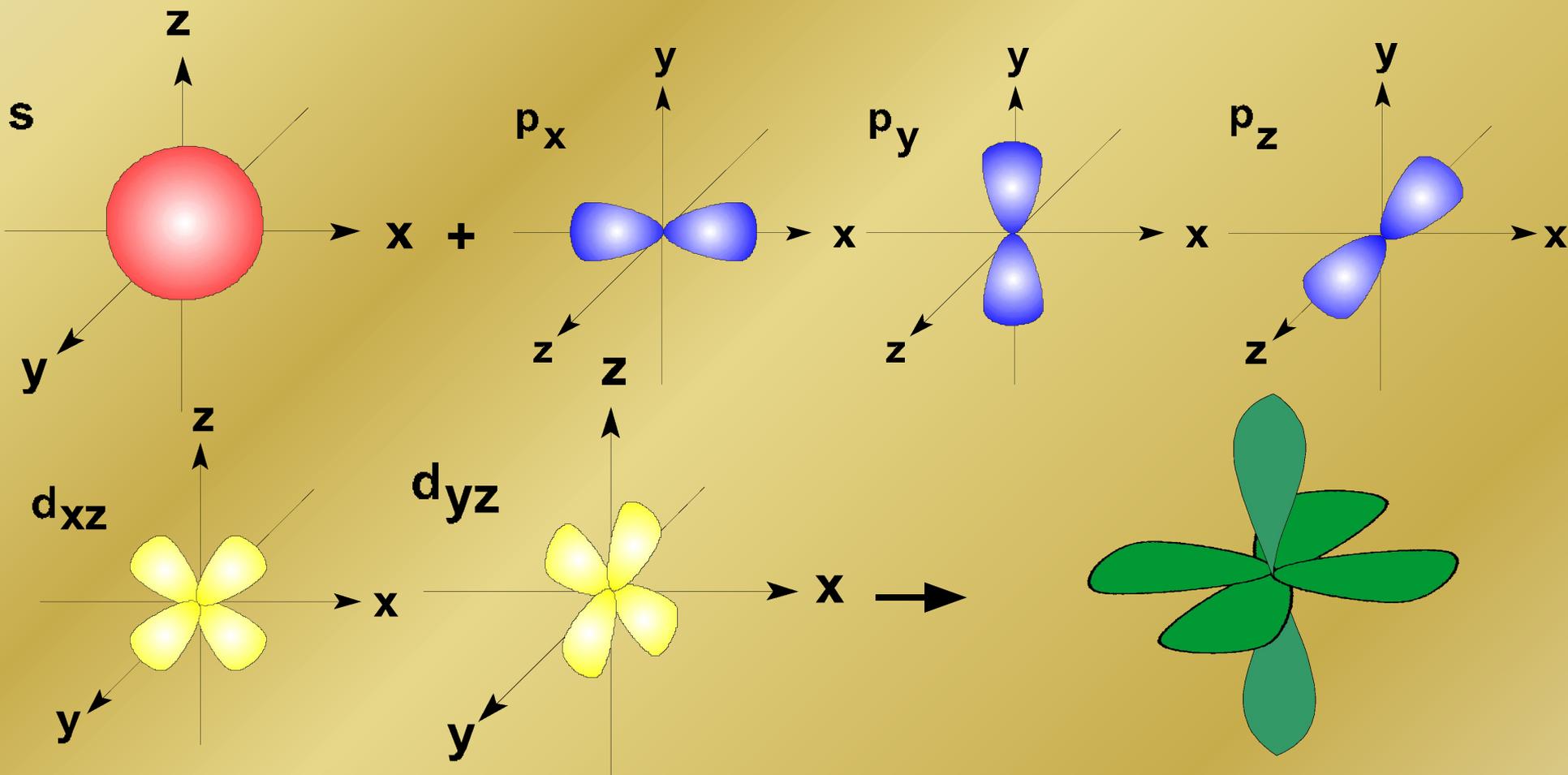
# $sp^3$ -гибридизация



# $sp^2d$ -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,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

**Основания** – вещества, имеющие атом с неподеленной электронной парой.

**Основания – доноры электронных пар**

Основания по Льюису могут не содержать гидроксильных групп, например,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$

**Кислотно-основное взаимодействие – это донорно-акцепторное взаимодействие**



# Состав комплексного соединения

комплексообразователь

лиганд

заряд комплексообразователя



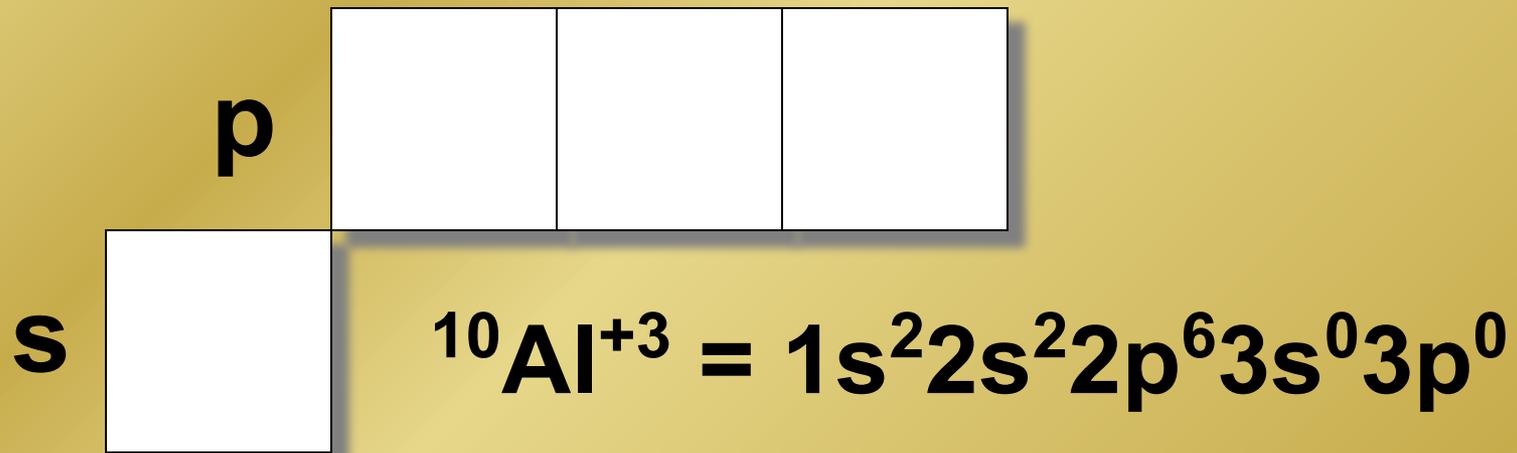
внешняя сфера

внутренняя сфера

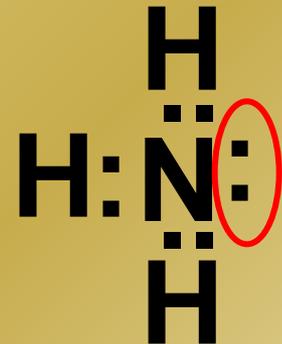
число лигандов

# Комплексообразование по теории Льюиса

Комплексообразователи – кислоты по Льюису..



Лиганды – основания по Льюису.



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

**Комплексообразователь** – акцептор электронных пар

Общее требование к комплексообразователю:  
наличие вакантных орбиталей

**Лиганды:**

1. анионы -  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ...
2. нейтральные молекулы –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,

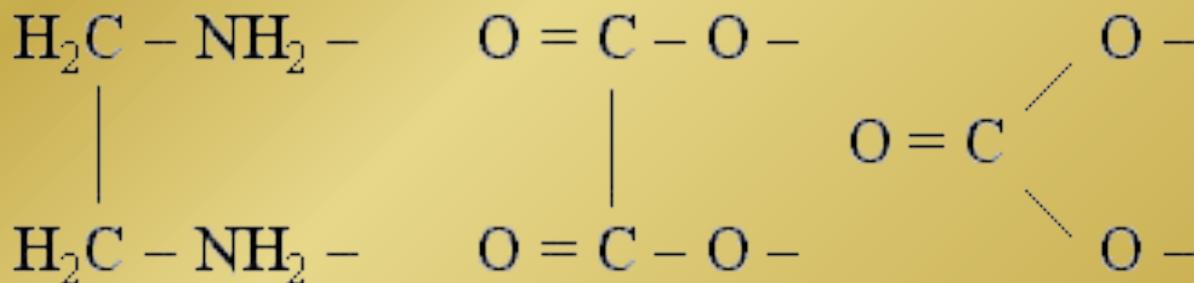
**Лиганд** – донор электронных пар

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:

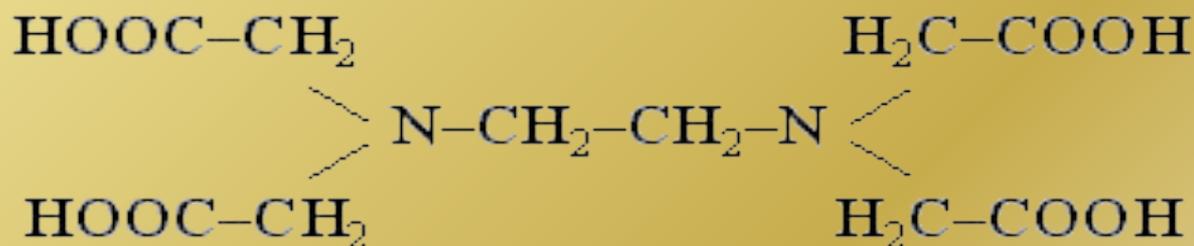


*этилендиамин*

*оксалат-ион*

*карбонат-ион*

## Лиганды полидентатные :



# Классификация комплексных соединений

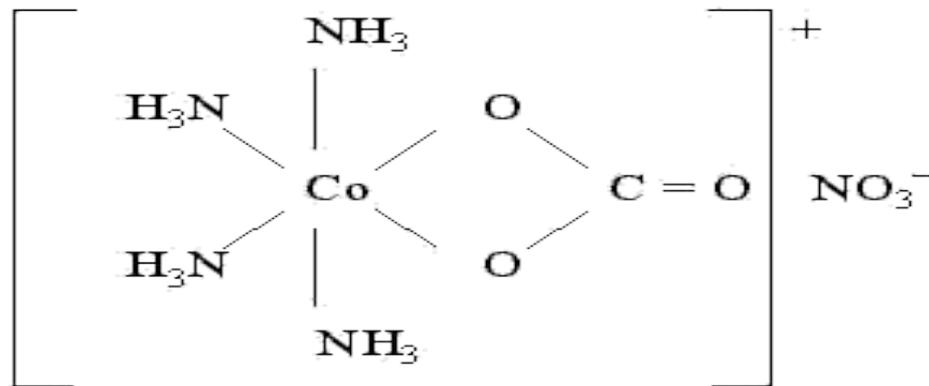
Аквакомплексы- лиганд - **вода**

Амминокомплексы – лиганд **аммиак**

Гидроксокомплексы – лиганд  $\text{OH}^-$

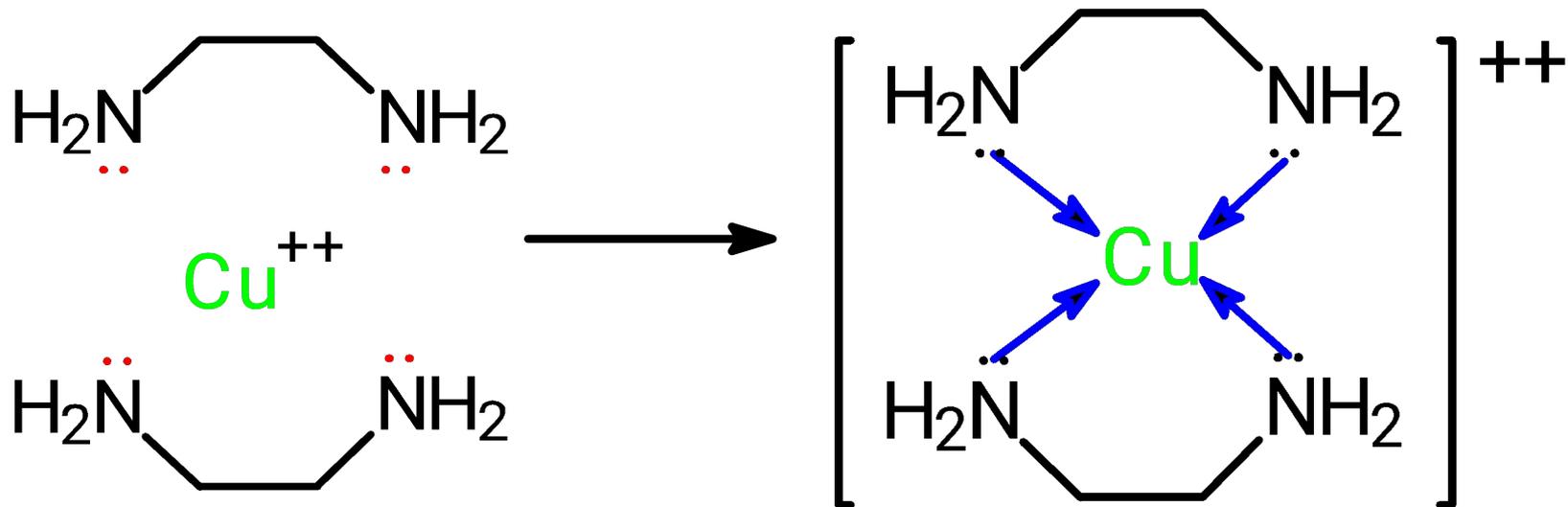
Ацидокомплексы – лиганды анионы кислот –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$

Смешанные - разные лиганды



# Классификация комплексных соединений

## Хелатные комплексы

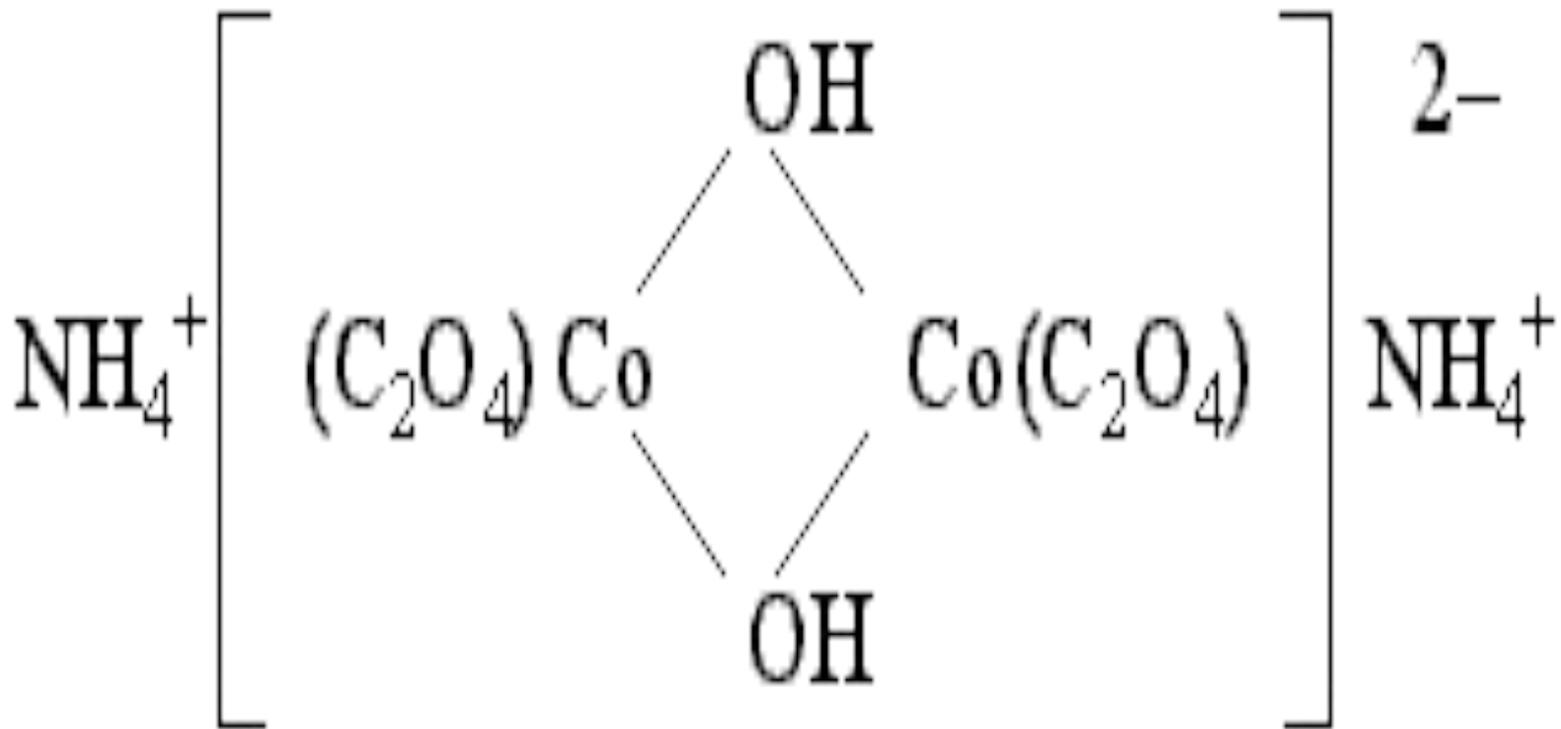


этилендиами



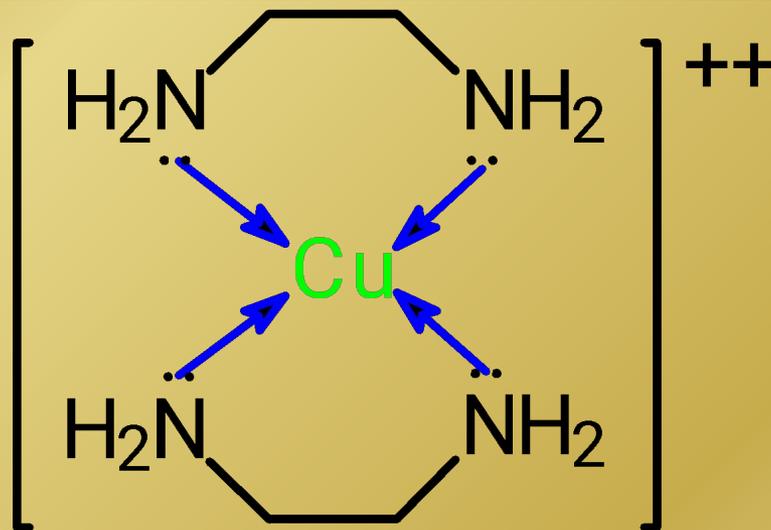
# Классификация комплексных соединений

## 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

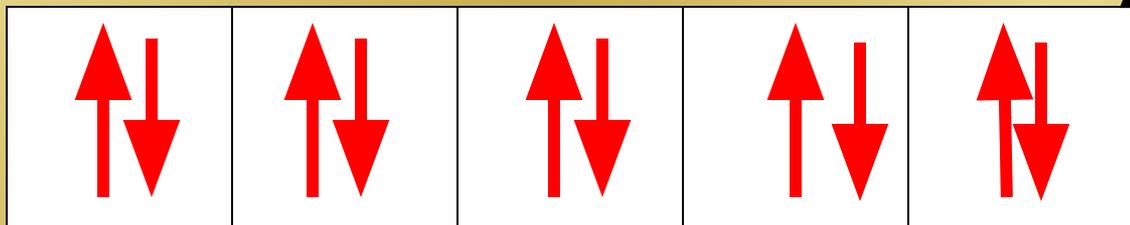
Заряд	I+	II+	III+	IV+
К. ч.	2	4 6	6 4	6
Пример	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

# Строение комплексного иона

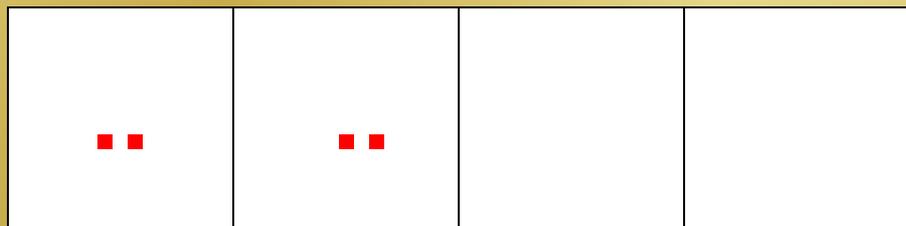
d



4



5



Геометрия линейная



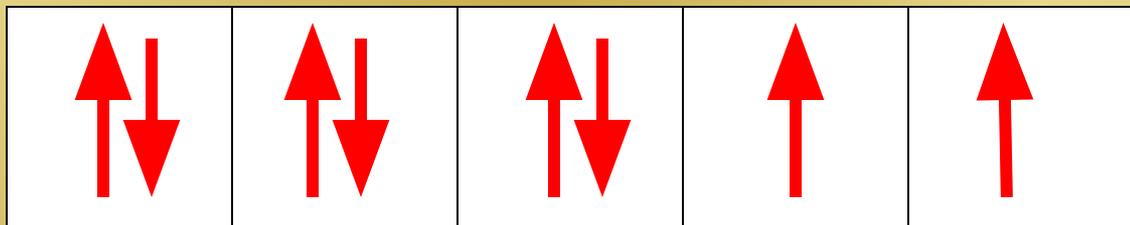
sp-гибридизация

# Строение комплексного иона

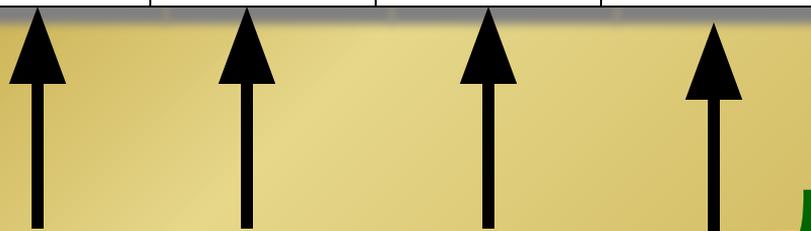
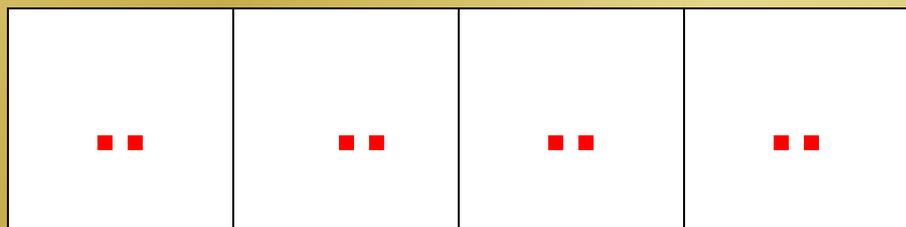
d



3



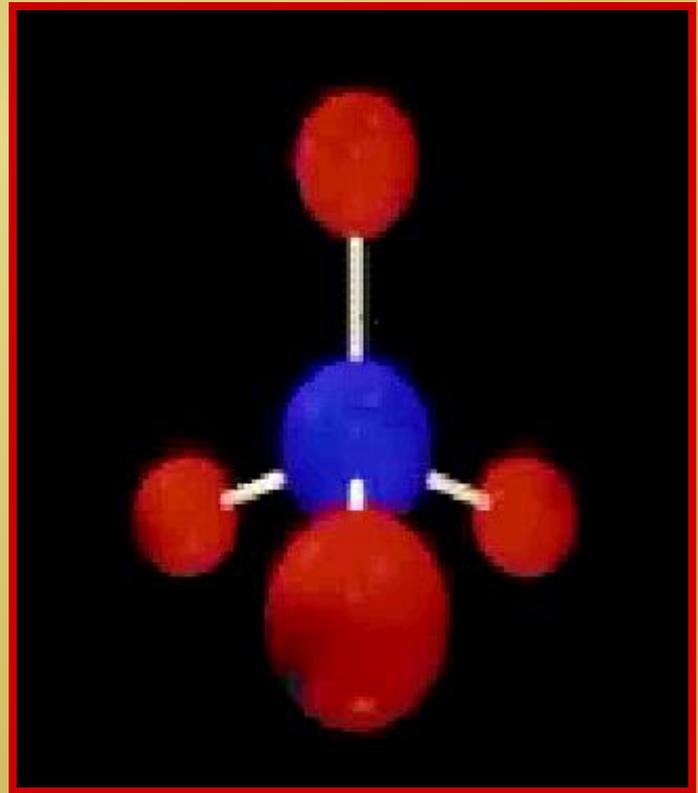
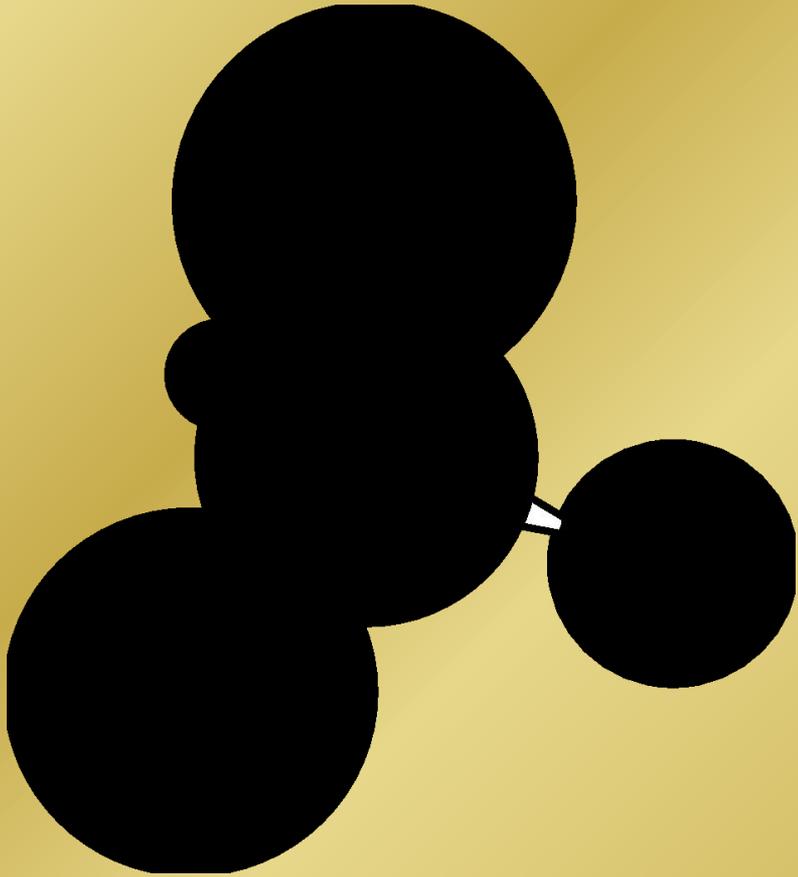
4



$sp^3$ -гибридизация



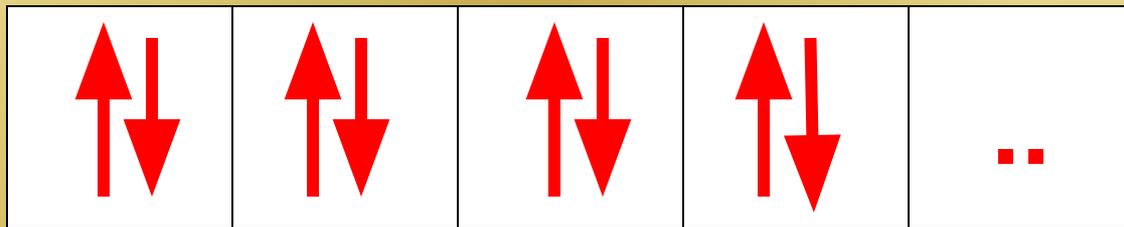
парамагнитный  
тетраэдрический  
комплекс



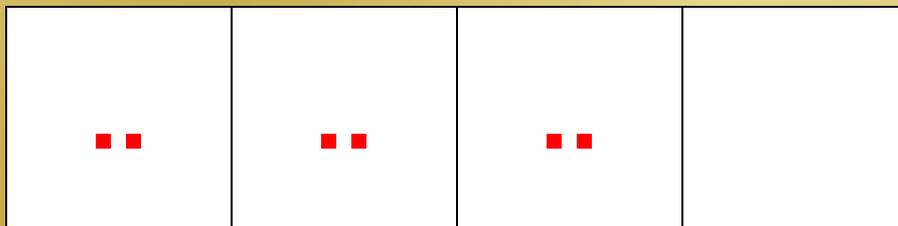
d



3

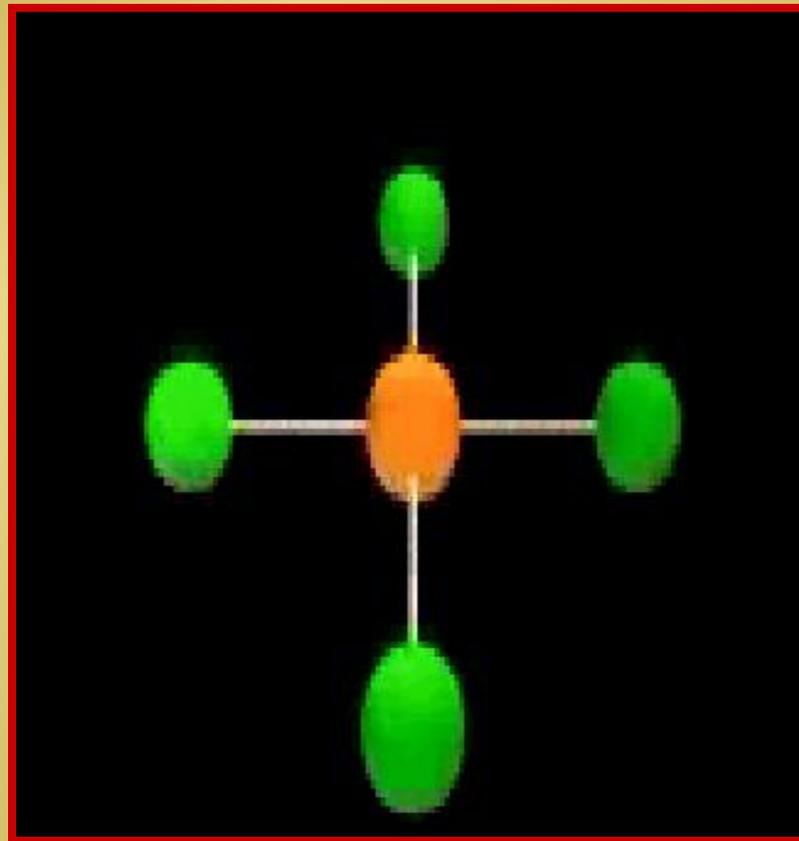
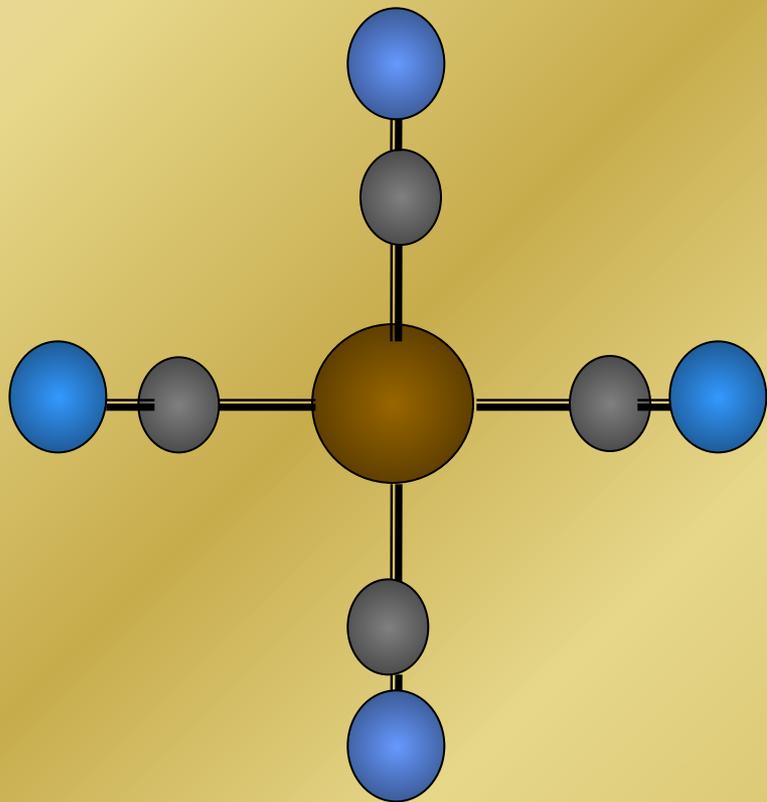


4

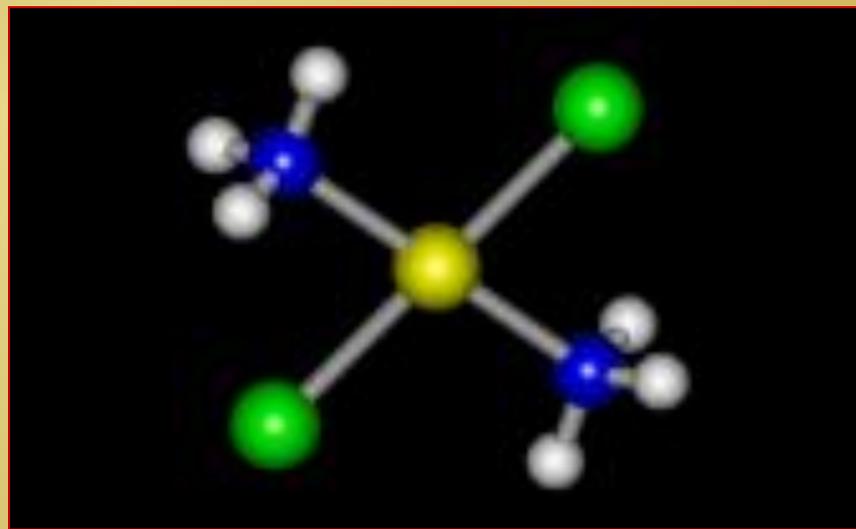
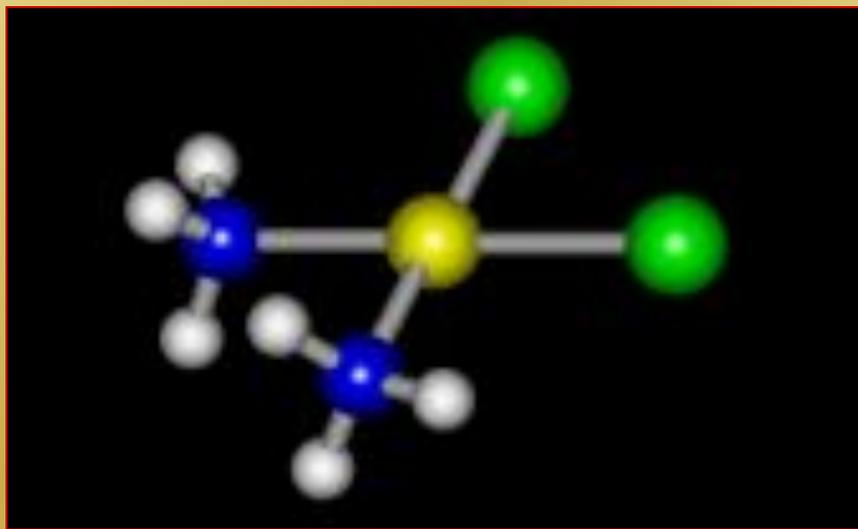


Диамagnetный  
квадратный  
комплекс

$sp^2d$ -гибридизация



**Цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

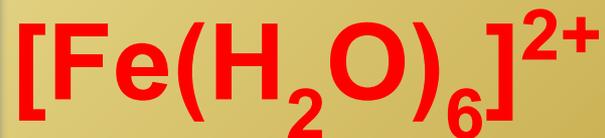
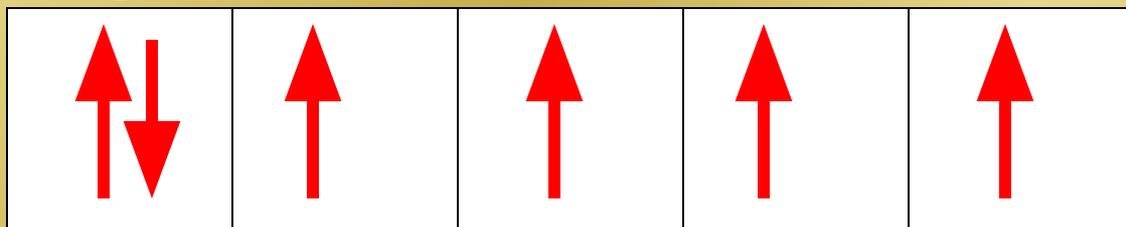


**Транс-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

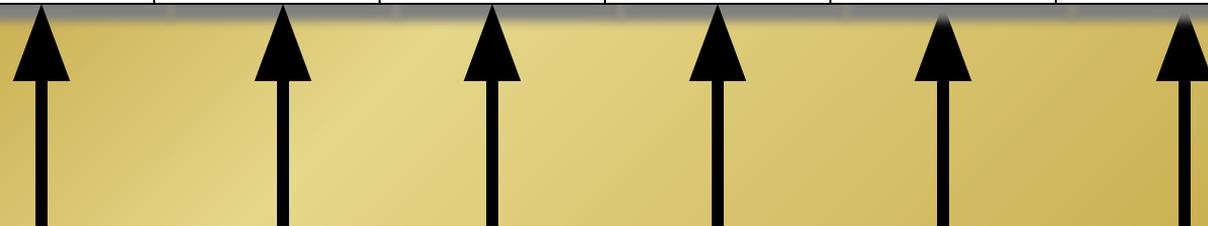
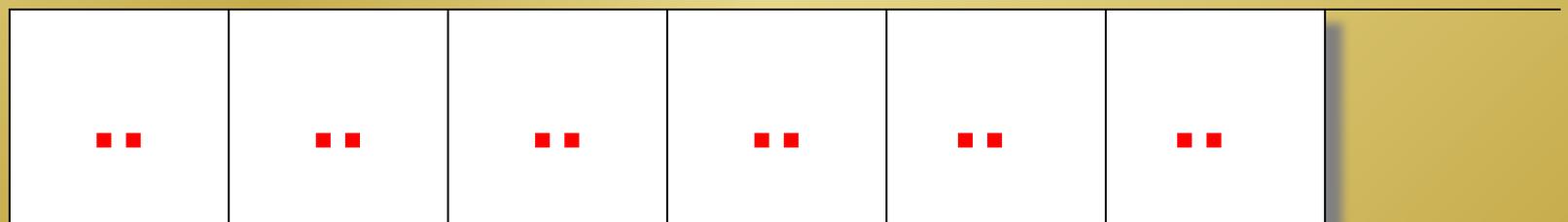
d



3

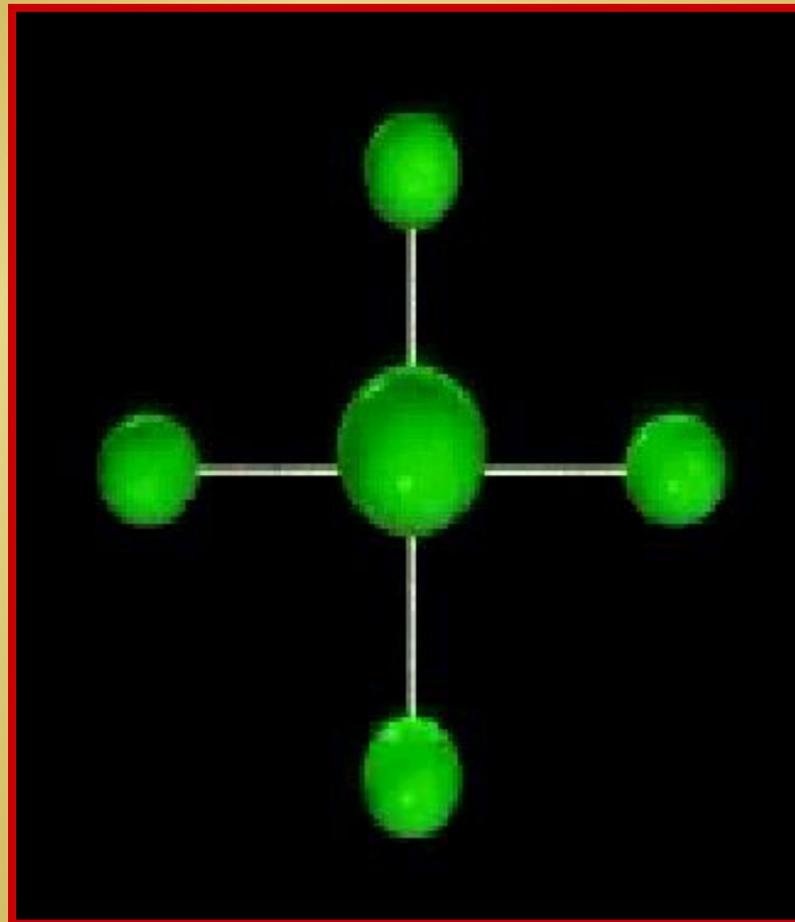
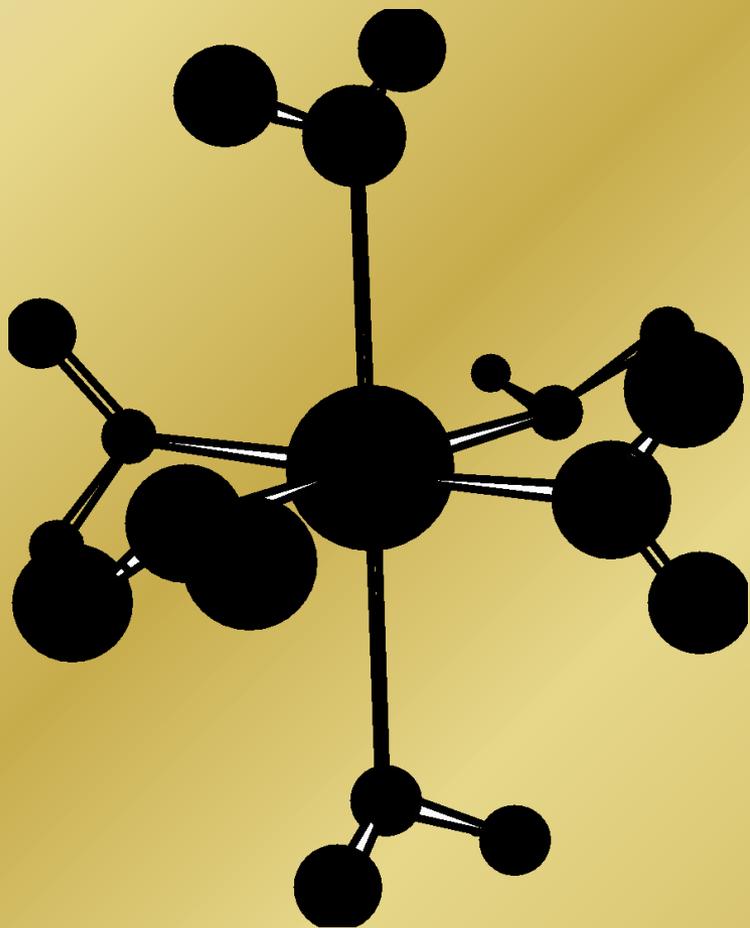
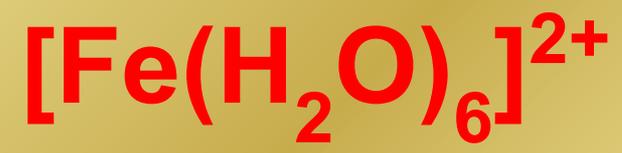


4



Внешняя  $sp^3d^2$ -гибридизация

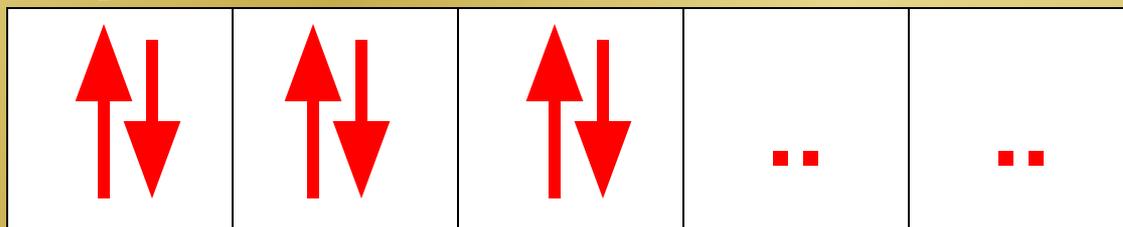
Пара-  
магнитный  
октаэдр



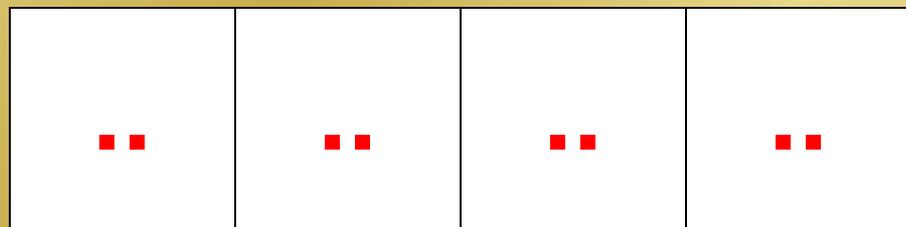
d



3



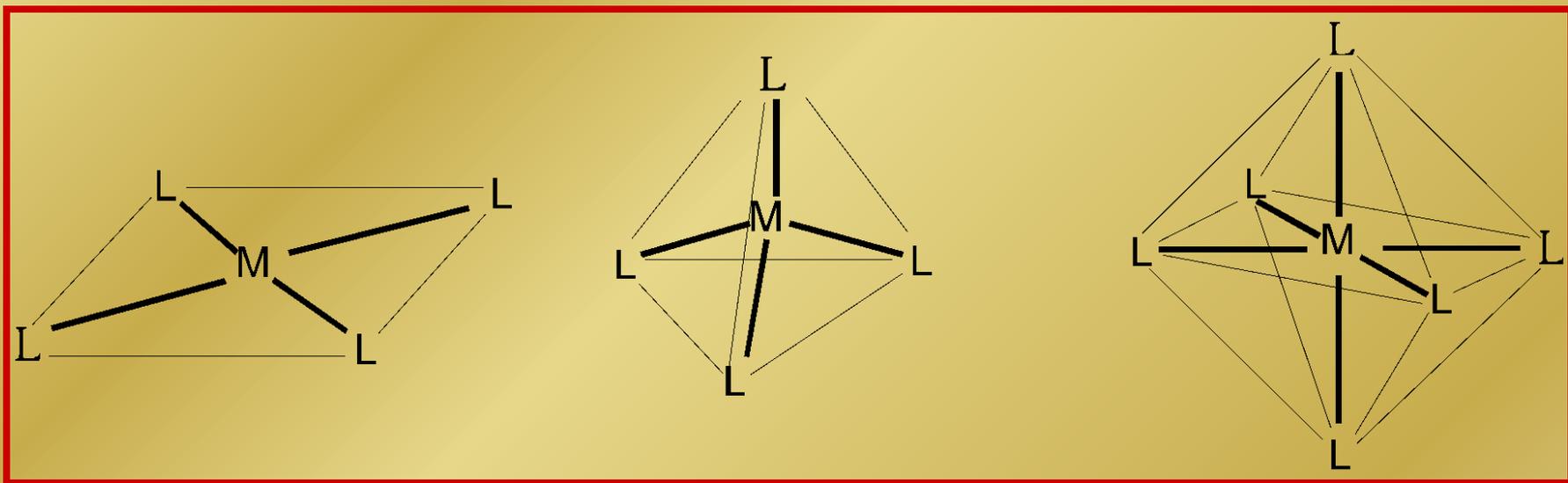
4



Диамгнитный  
октаэдр

Внутренняя  $sp^3d^2$ -гибридизация

# Основные конфигурации комплексов



квадрат

тетраэдр

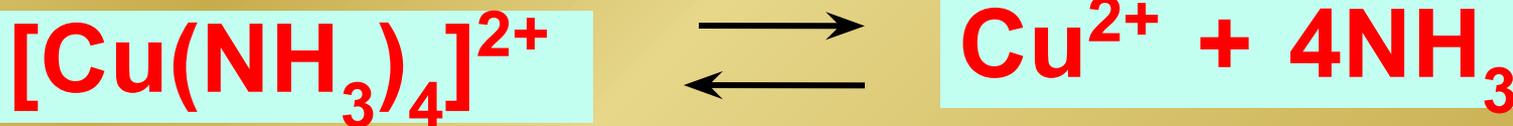
октаэдр

# 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 -  $\text{NH}_3$

Комплексообразователи  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$



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



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



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

# Равновесия в растворах комплексных соединений

Совмещенные, конкурирующие

Конкуренция за комплексообразователь

Лиганды -  
 $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$

Комплексообразователь  
 $\text{Cu}^{2+}$



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



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

# Биокомплексообразователи



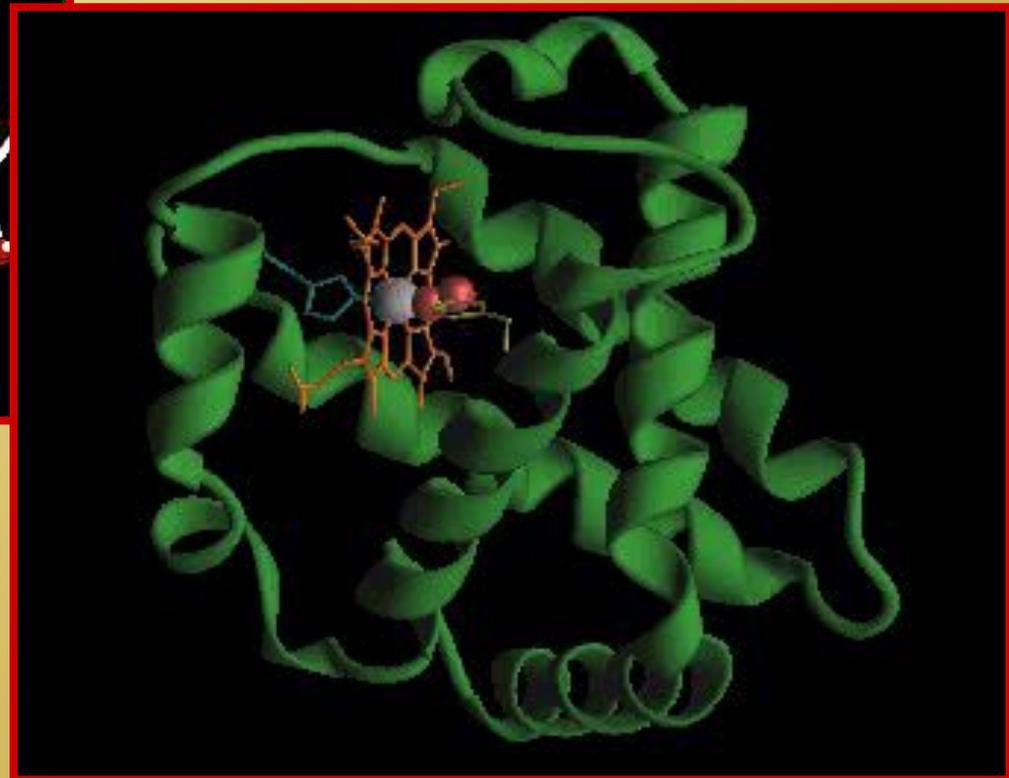
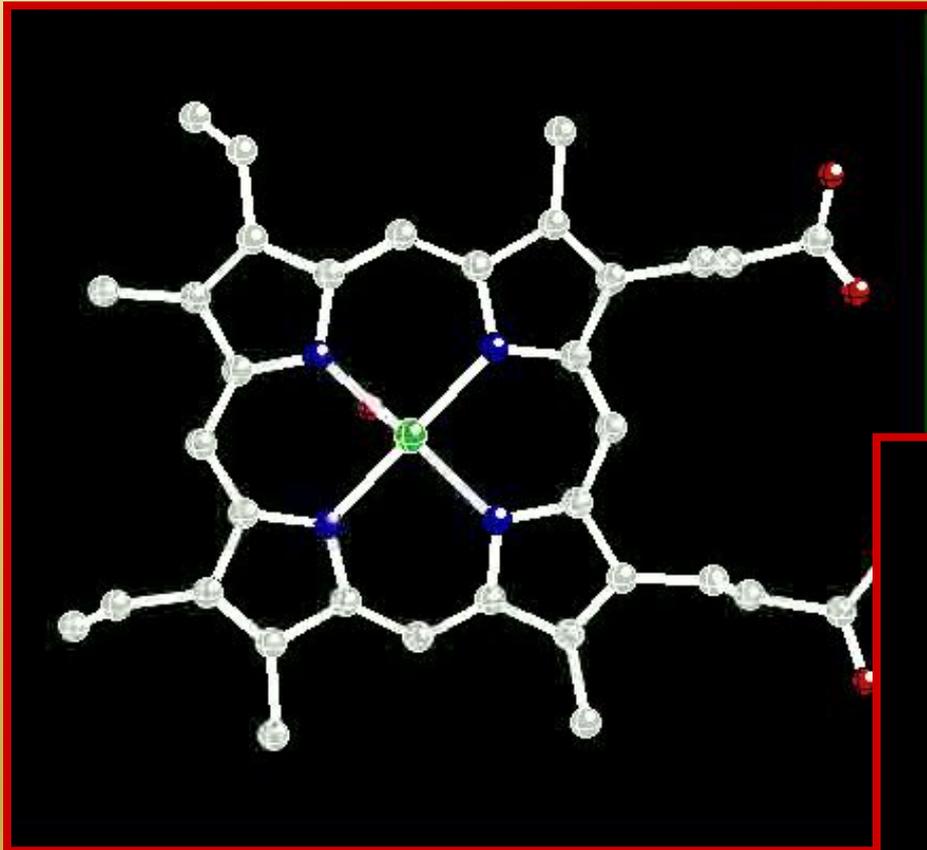
- Fe(II) в составе **миоглобина, гемоглобина, ферментов**
- Fe(III) в составе **цитохромов**
- Co(III) в **витаминах B<sub>12</sub>**
- Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Mo(VI), Mn(II) в составе **ферментов**
- Mg(II) в **хлорофилле**
- K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II) в составе **ионофоров**

# Биолиганды

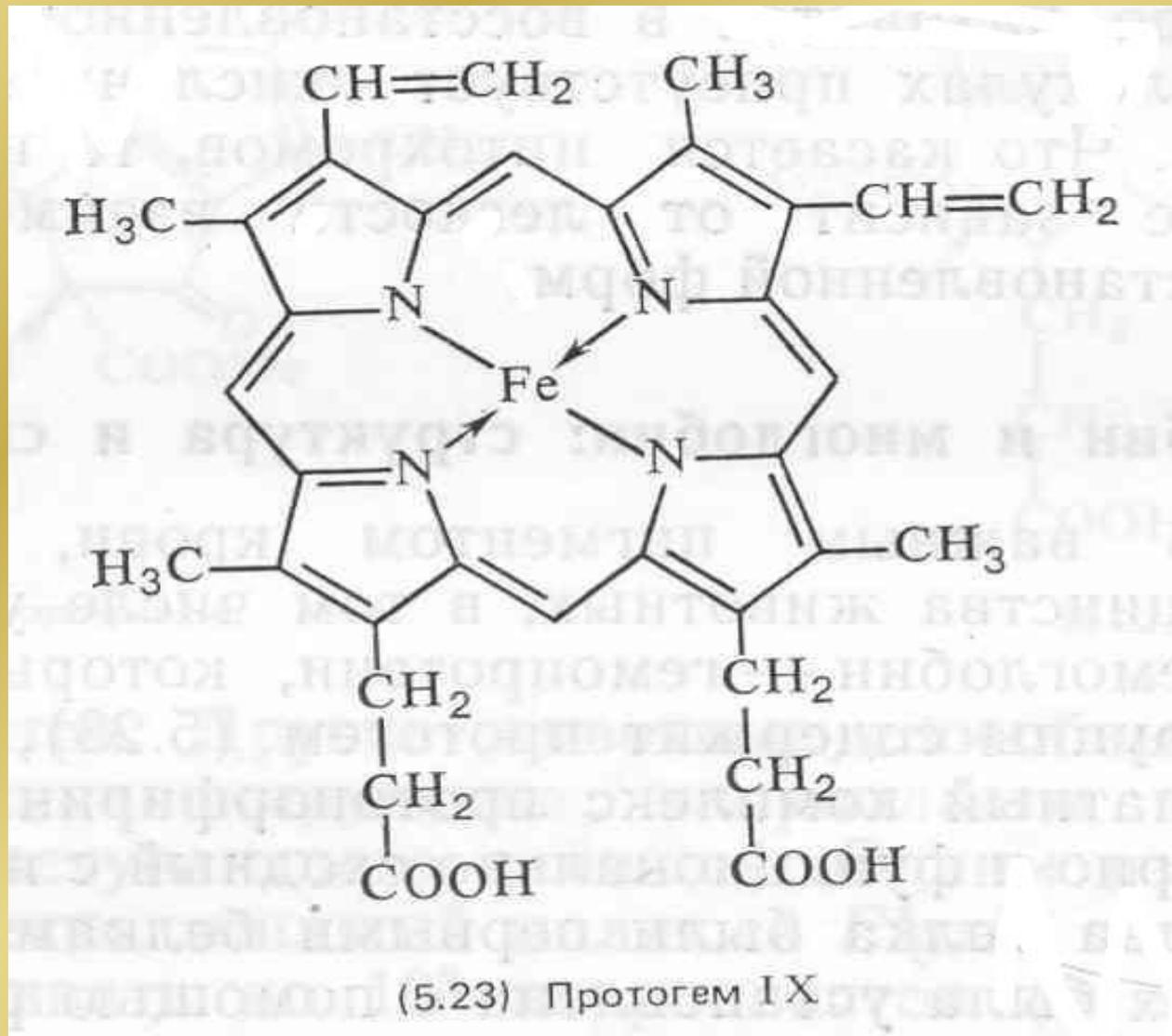
- Кислород
- Оксид углерода(II)
- Азот
- Аминокислоты
- Пептиды
- Нуклеотиды
- Углеводы
- Лекарства
- Метаболиты



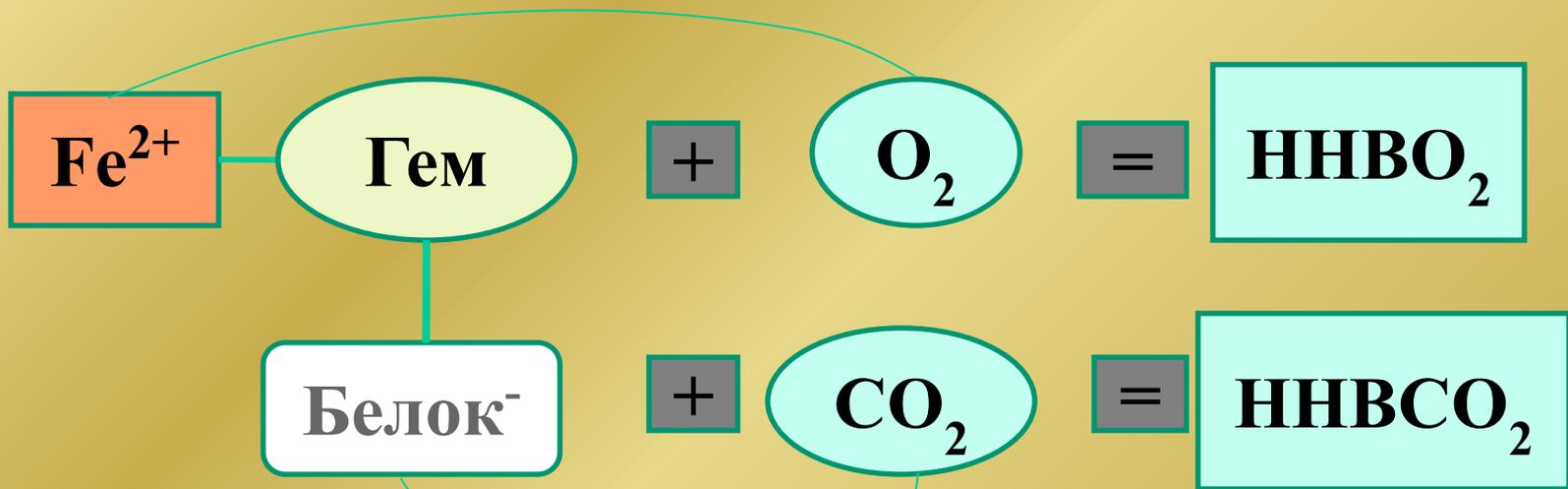
# Гемоглобин



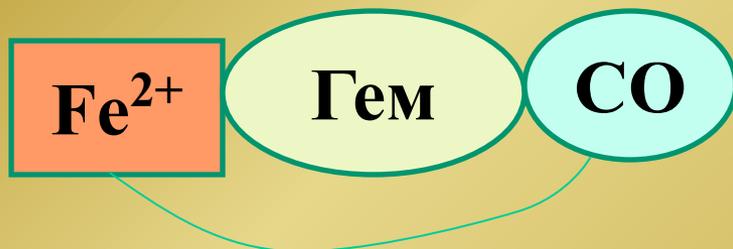
# Гемоглобин



# Гемоглобин



Карбаминогемоглобин



Карбоксигемоглобин

2 мг/л CO

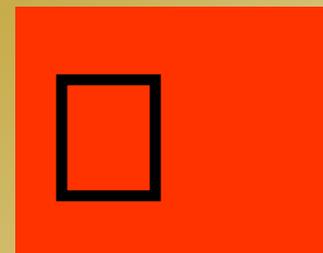


60 мин

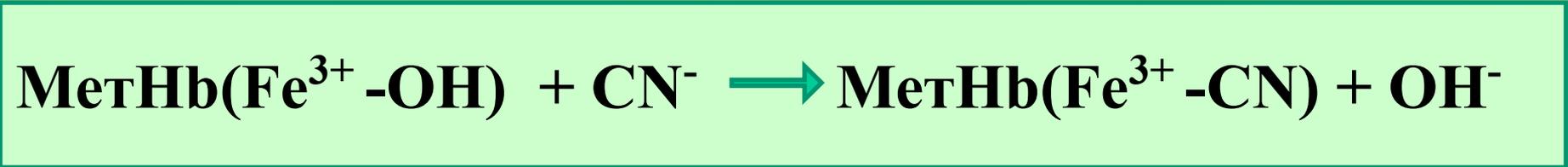
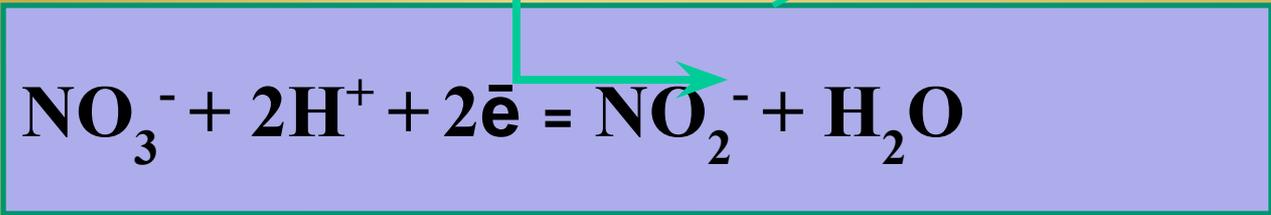
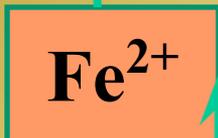
5 мг/л CO



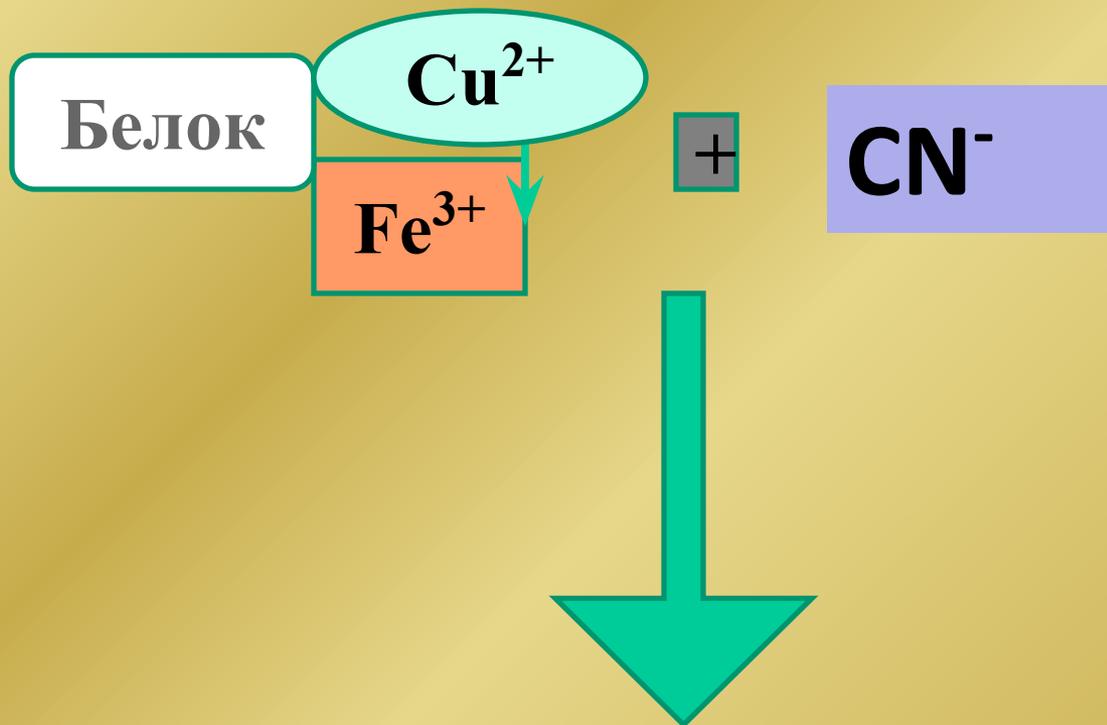
5 мин



# Гемоглобин

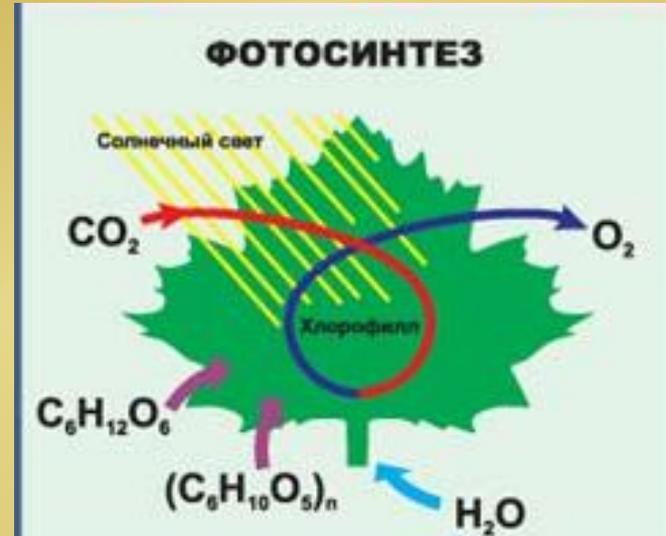


# Цитохромоксидаза



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:  $\text{RH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{R(OH)}_2$

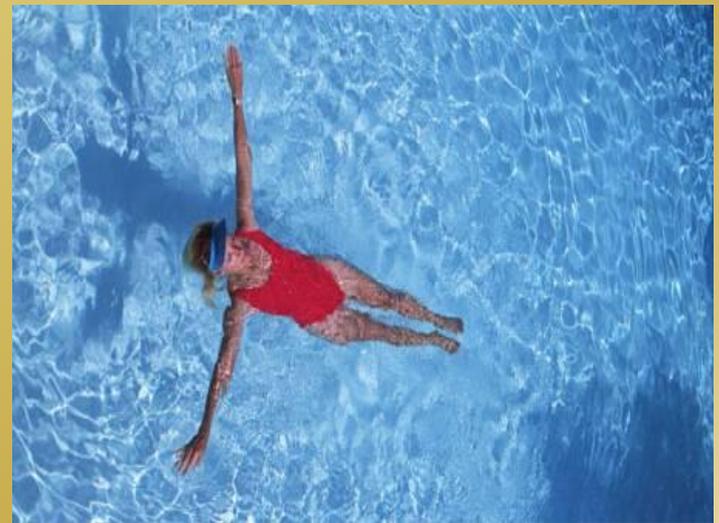
3) свободно-радикальный путь (идет без участия ферментов и АТФ не образуется).

**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  $\text{NaNO}_2$
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,  $\phi_r$ )** – количественная мера окислительно-восстановительной способности.

**Величина  $\phi_r$**  зависит от:

а) природы ОВ-пары;

б) температуры;

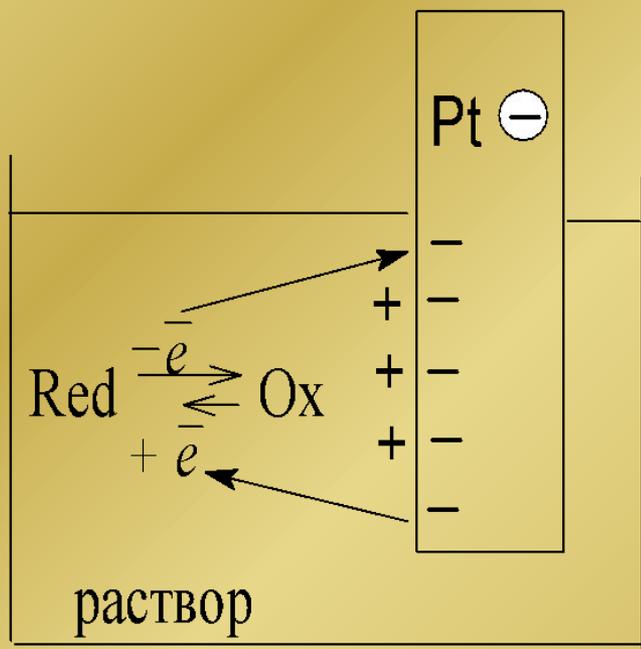
в) соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества;

г) рН раствора.

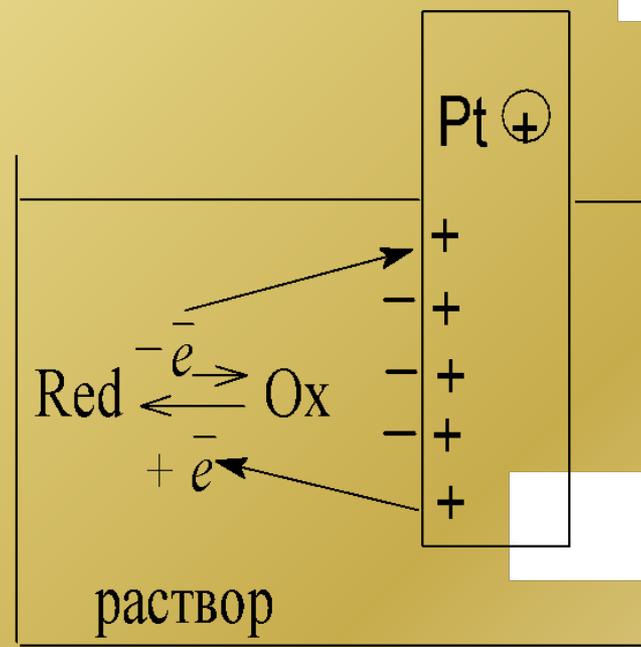
# ОВ (редокс)-электроды

## ОВ (редокс)-потенциалы

**Pt | Ox, Red**



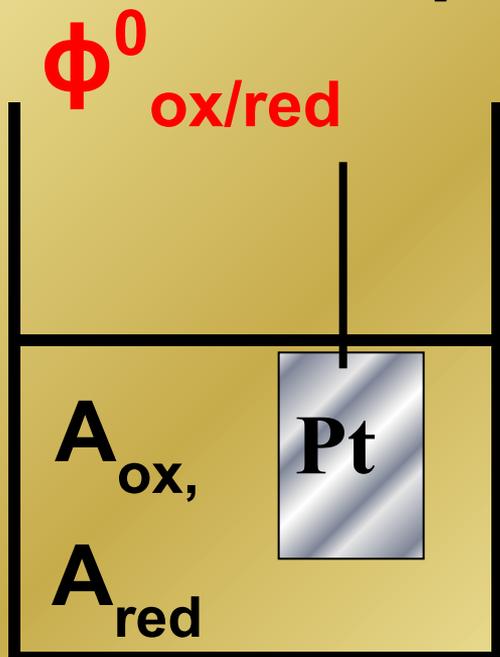
$U(\text{ок-я}) > U(\text{восст-я})$



$U(\text{ок-я}) < U(\text{восст-я})$

# Окислительно-восстановительные электроды

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



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

OX	+ne <sup>-</sup>	RED	$\phi^0$ , В
$\text{Cl}_2$	$2e^-$	$2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Fe}^{+3}$	$e^-$	$\text{Fe}^{+2}$	0,77
$\text{I}_2$	$2e^-$	$2\text{I}^-$	0,53

# Стандартный водородный электрод

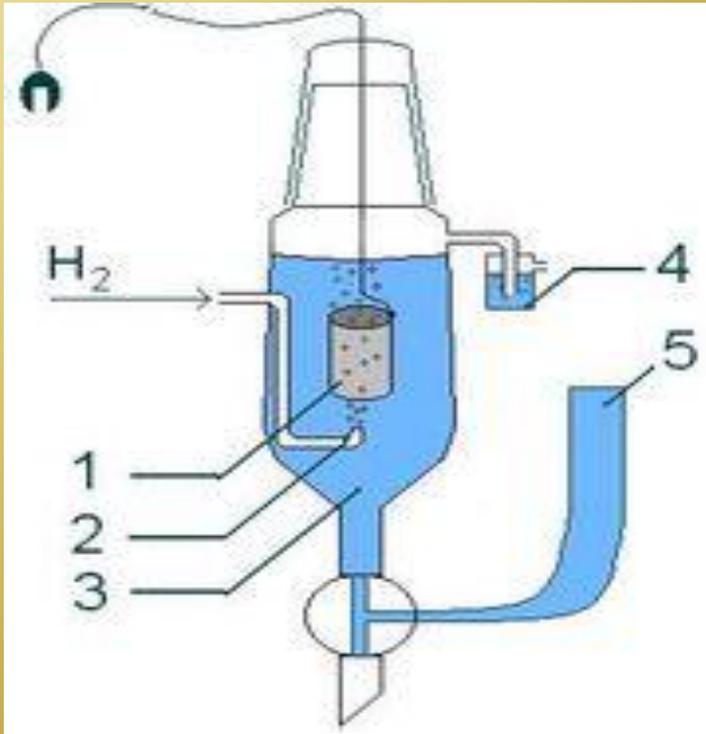


Схема записи:



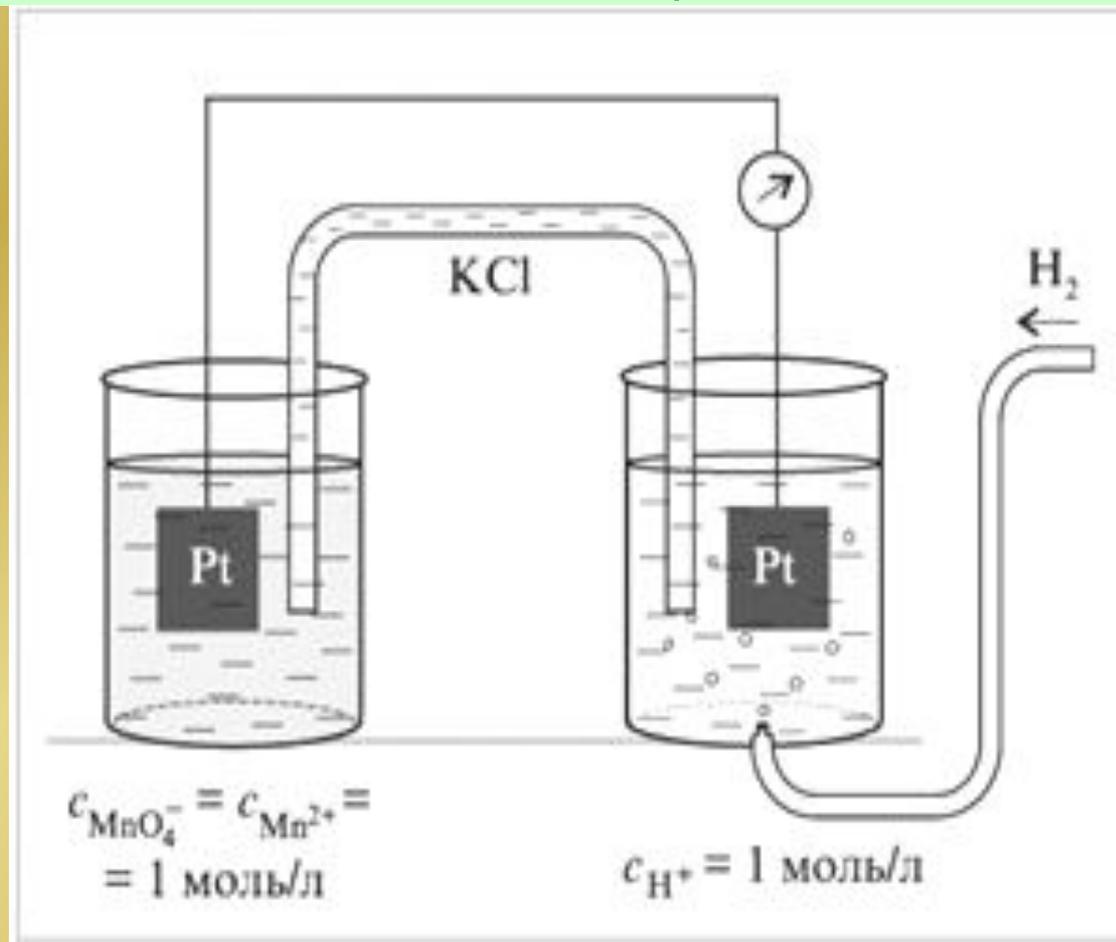
$$p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$$

$$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$$



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

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



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

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

**Уравнение Нернста - Петерса:**

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

# Направление ОВР

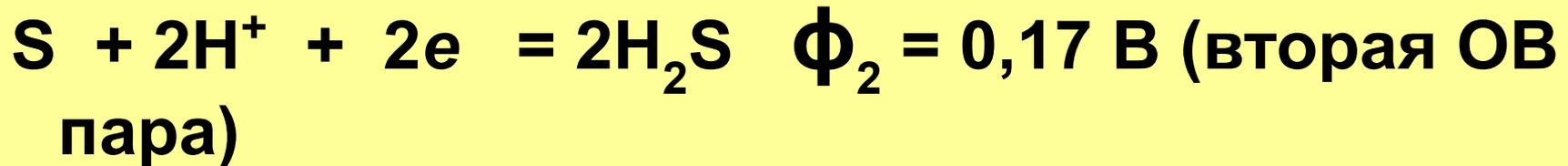
**Сравнивая потенциалы ОВ пар, участвующих в ОВР, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать реакция:**

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

# Направление ОВР



окисленная форма      восстановленная форма



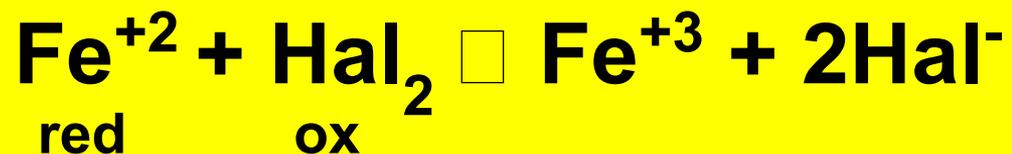
окисленная форма      восстановленная форма

Так как  $\Phi_1 > \Phi_2$ , то первая ОВ пара содержит более сильный окислитель  $\text{I}_2$ , а вторая ОВ пара содержит восстановитель  $\text{H}_2\text{S}$ . Возможная реакция:

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

## Задача:

Действием какого галогена ( $\text{Cl}_2$  или  $\text{I}_2$ ) можно окислить  $\text{Fe}^{+2}$  до  $\text{Fe}^{+3}$ ?



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.**

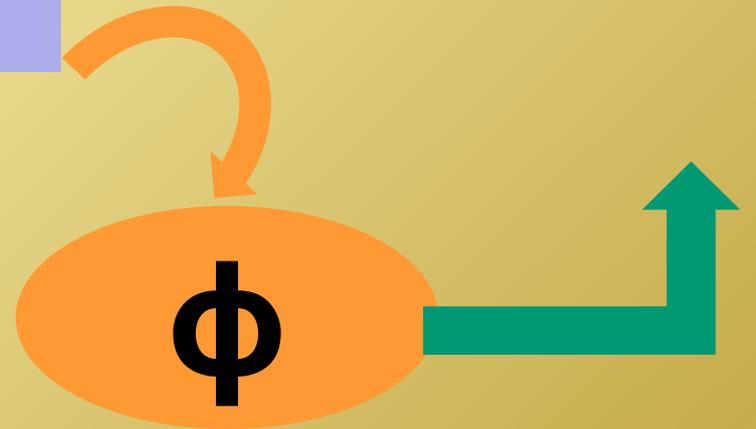
**Степень окисления азота, водорода и серы  
постоянна.**

# Биохимические ОВР

pH

уменьшается

3. В биохимии  
используют нормальный  
восстановительный потенциал



увеличивается

$\Phi^{\circ'}$ , 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  $\phi$  ниже  $-0,42$ В вода восстанавливается до  $H_2$ , при  $\phi$  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

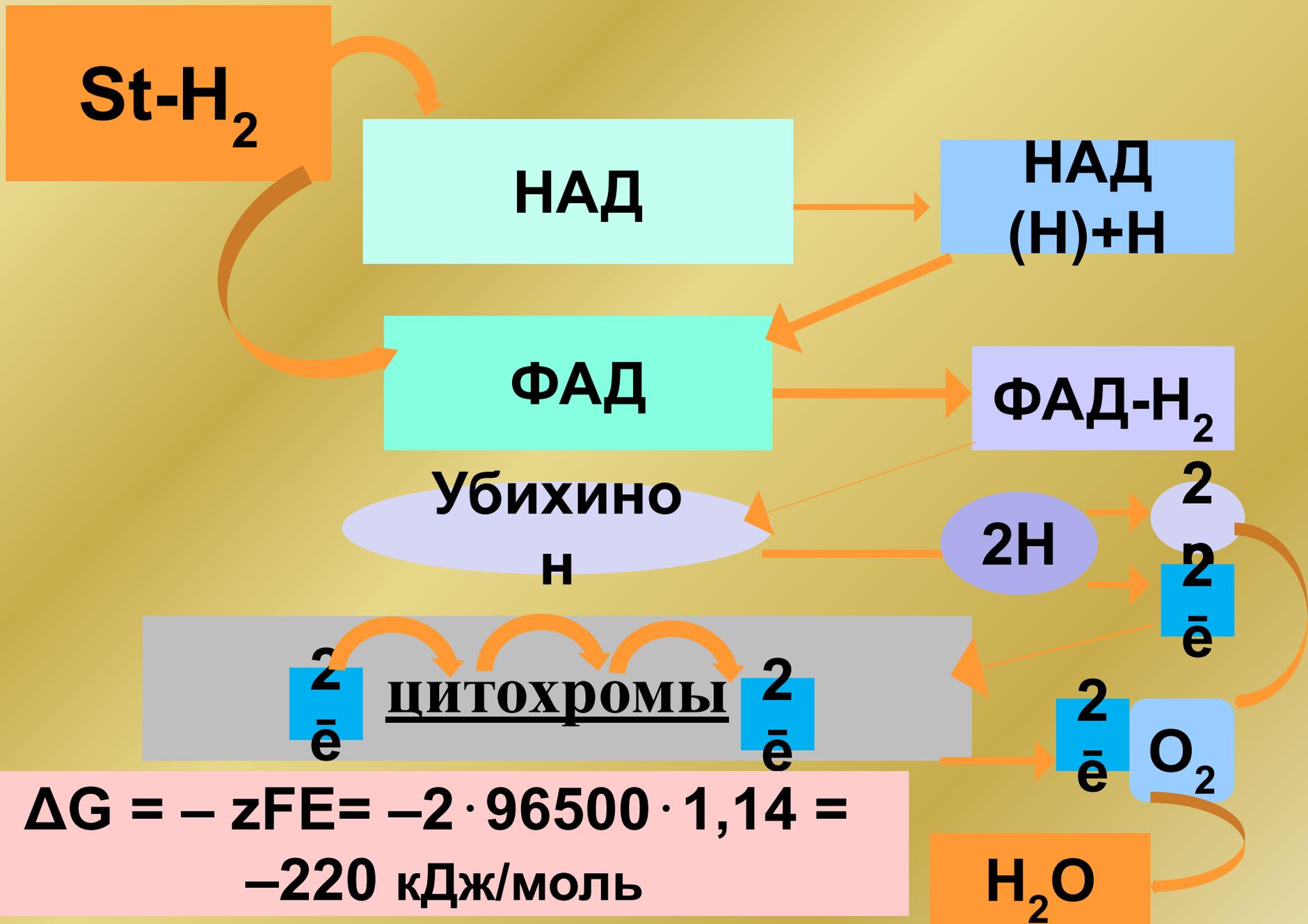
# Редокс-потенциалы дыхательной цепи

## Дыхательная цепь митохондрий

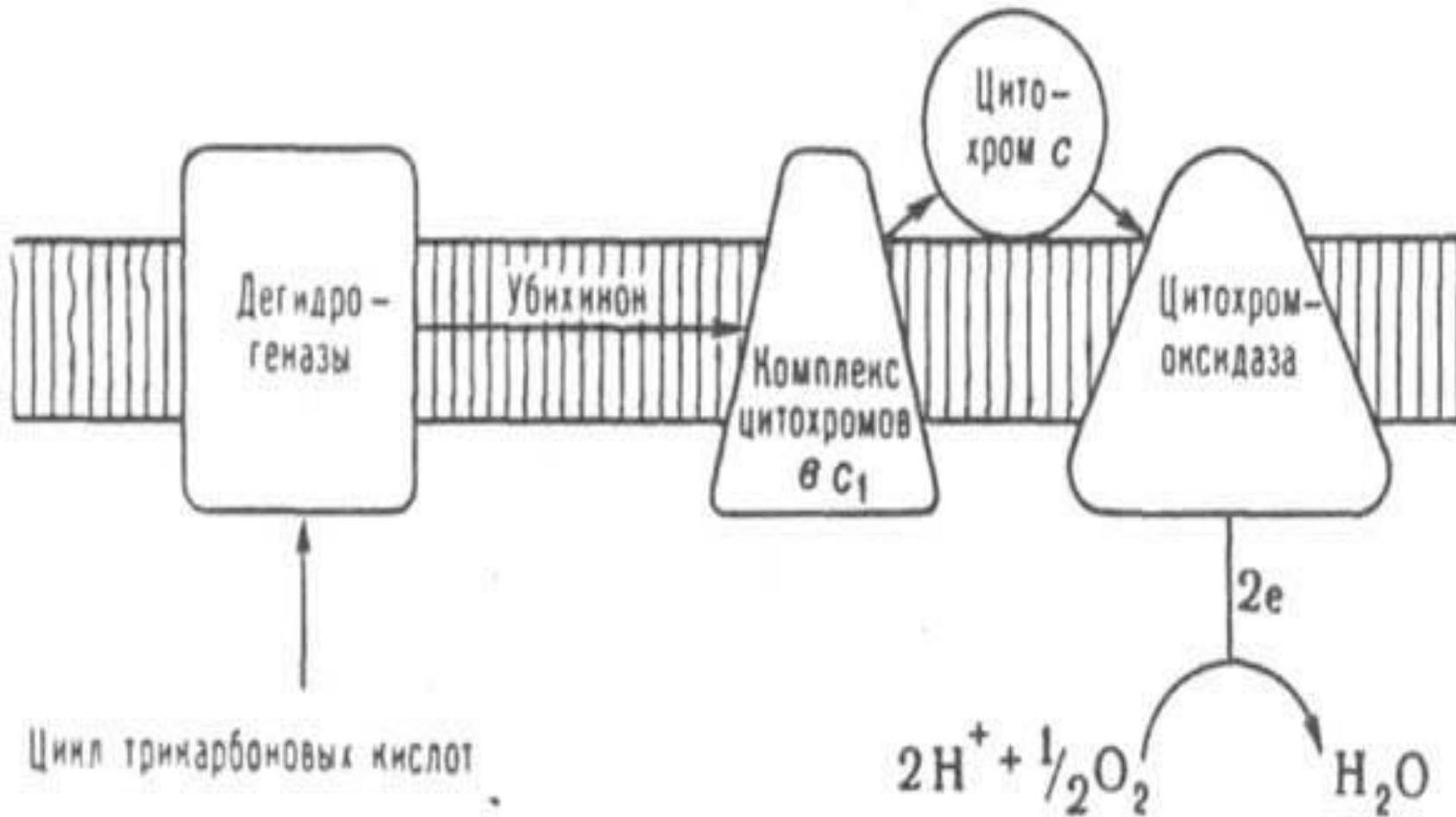
Система	Полуреакция	$\phi'$ , В
НАД <sup>+</sup> /НАДН <sub>2</sub>	НАД <sup>+</sup> + Н <sup>+</sup> + 2e ⇌ НАДН	-0.32
ФАД/ФАДН <sub>2</sub>	ФАД + 2Н <sup>+</sup> + 2e ⇌ ФАДН <sub>2</sub>	-0.30
КоQ/КоQH <sub>2</sub>	КоQ + 2Н <sup>+</sup> + 2e ⇌ КоQH <sub>2</sub>	-0.04
цитохром b		+0.07
цитохром с <sub>1</sub>	Fe <sup>2+</sup> + e ⇌ Fe <sup>3+</sup>	+0.23
цитохром с		+0.25
цитохромоксидаза	Cu <sup>2+</sup> + e ⇌ Cu <sup>1+</sup>	+0.55
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4Н <sup>+</sup> + 4e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+0.82

Перенос электронов

Дыхание



## 5. Ступенчатость биохимических ОВР



# Биохимические ОВР

## 6. Экзэргоничность

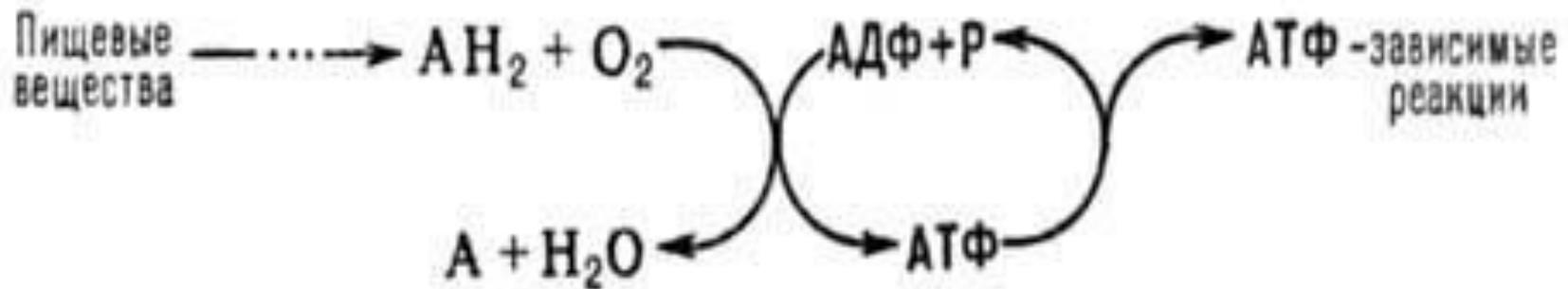
Реакции биологического окисления – источники энергии для различных процессов жизнедеятельности

### Принцип сопряжения

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

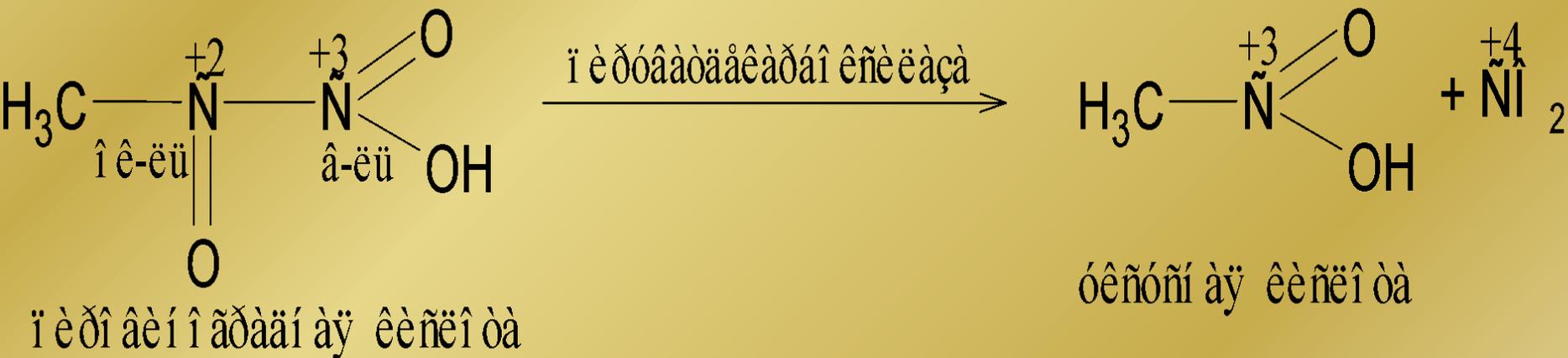


Окисление ( $\Delta G < 0$ ) и восстановление ( $\Delta G > 0$ )



# Классификация биохимических ОВР

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

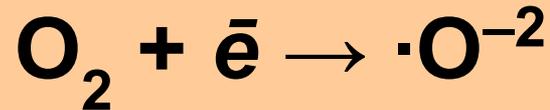




Главный источник радикалов в организме - молекулярный **кислород**, а в случае радиационного воздействия – **вода**.

К активным формам кислорода относятся:

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



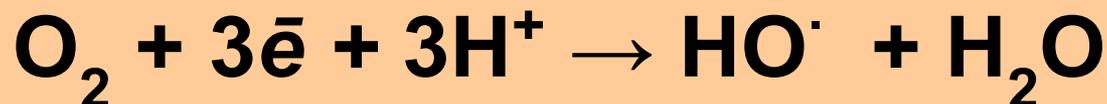
– гидропероксидный радикал  $\text{HO}_2\cdot$



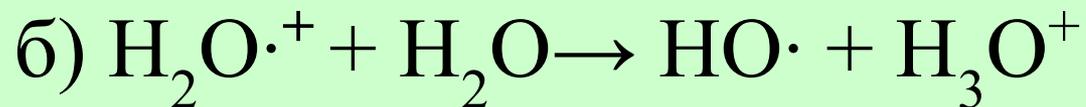
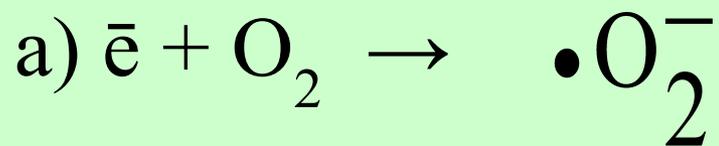
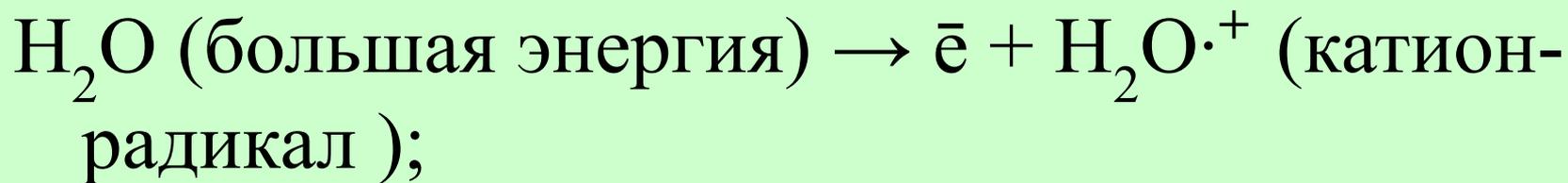
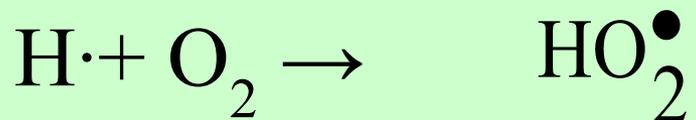
– пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$



– 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,  $\alpha$ -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

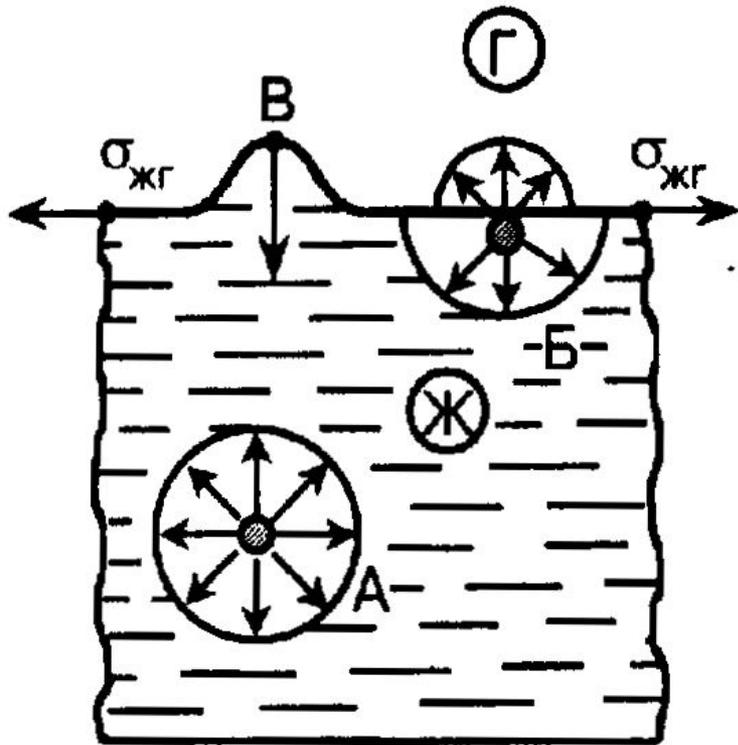


# Модуль «ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ»

## 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/м<sup>2</sup>, н/м)

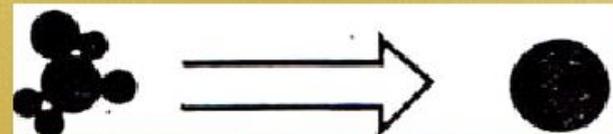
площадь (м<sup>2</sup>)

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

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 м<sup>2</sup>, что примерно в 40 раз больше наружной поверхности тела.**
- **Суммарная поверхность эритроцитов, контактирующих со всеми альвеолами в течение 1 мин – 3750 м<sup>2</sup>.**
- **В печени суммарная площадь внутренней митохондриальной мембраны составляет 40м<sup>2</sup> 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



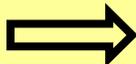
Сорбционный  
комплекс

$$K_{с.р.} = \frac{Kc}{Kd}$$

$K_{с.р.} \gg 1 \rightarrow$

$K_{с.р.} \ll 1 \leftarrow$

# 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

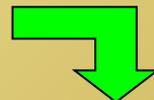
масляная кислота

26,5

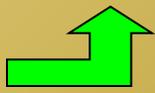
$\sigma \times 10^3$  н/м



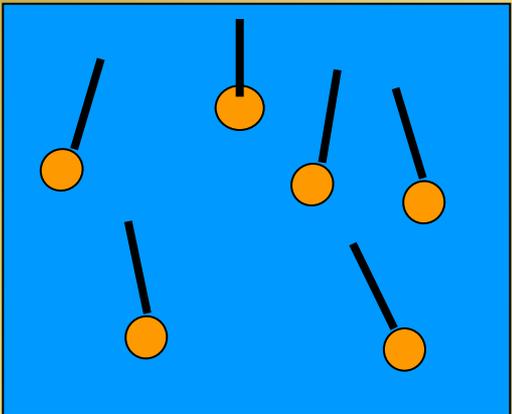
Гидрофобный хвост



Гидрофильная  
головка

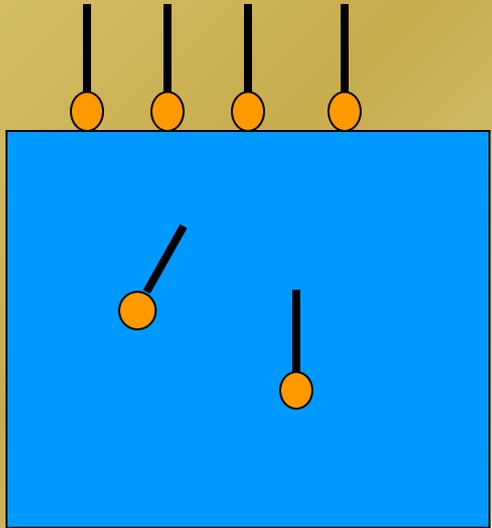


вода  
72,5

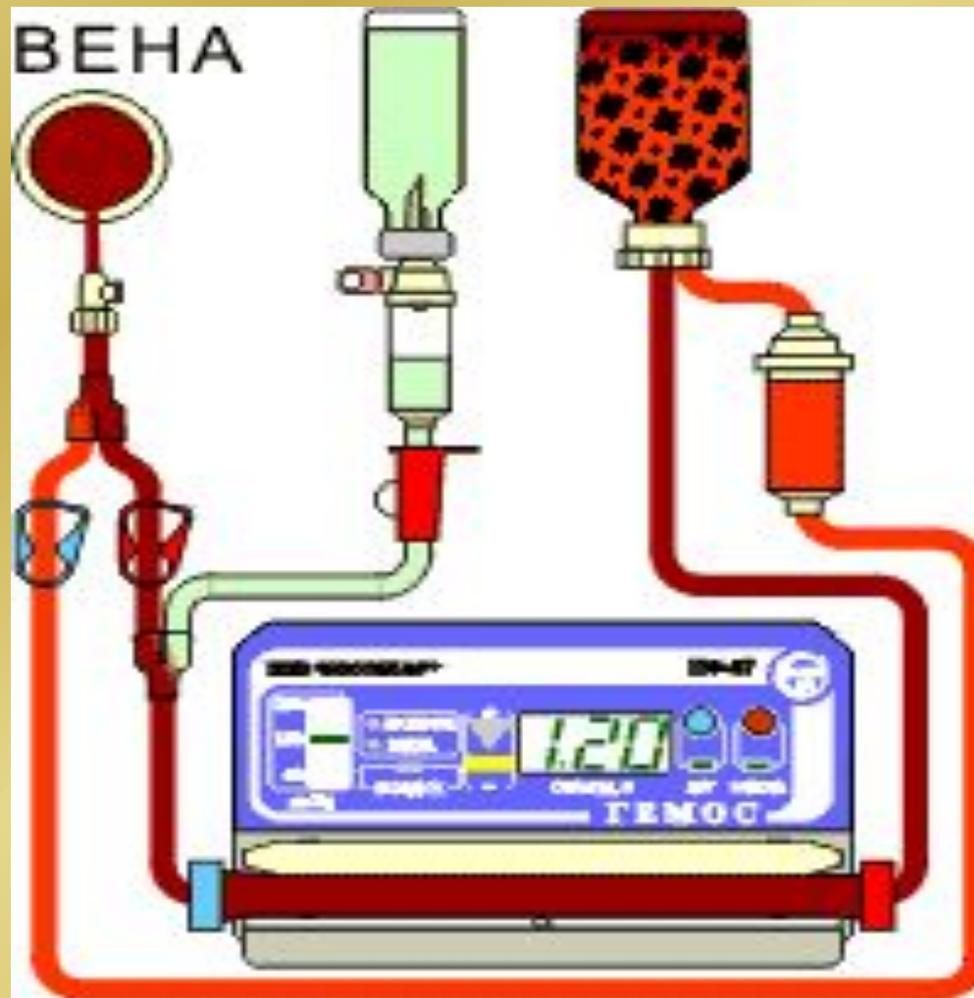


Начальное  
состояние

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:**

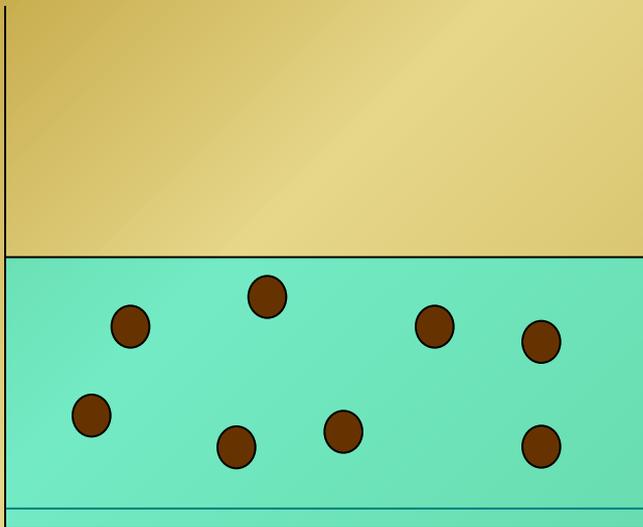
**Аналитическая (качественный и количественный анализ)**

**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]



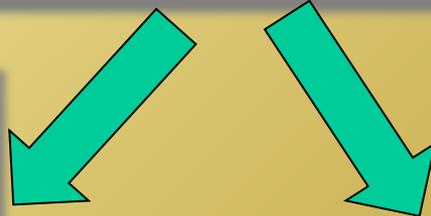
**Дисперсная фаза (д.ф.) –  
мелкораздробленные частицы  
равномерно распределенные в  
дисперсионной среде**

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

**Дисперсная система**

**Дисперсная  
фаза**

**Дисперсионная  
среда**

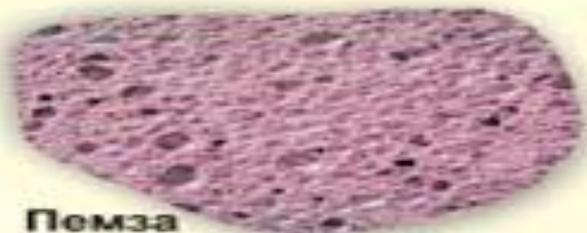


# Классификация по агрегатному состоянию

## КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

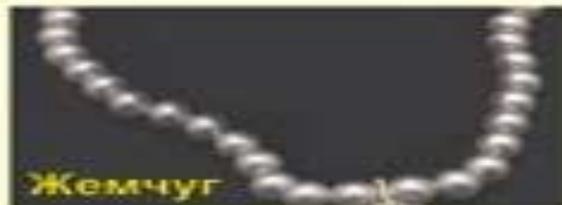
		Дисперсная фаза		
		Газ	Жидкость	Твердое тело
Дисперсионная среда	Газ		Туман	Дым
			Аэрозоль	Аэрозоль
	Жидкость	Пена	Эмульсия	Суспензия
			Золь	Золь
	Твердое тело	Гель	Гель	Сплавы
				Твердый золь

# 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.

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



## 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.

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

# 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:**

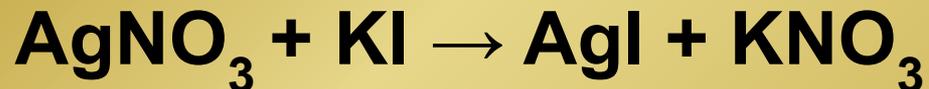
при лечении и диагностики онкологических заболеваний;  
при окрашивании стекольной массы.

# Методы конденсации



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

## Обменные реакции:

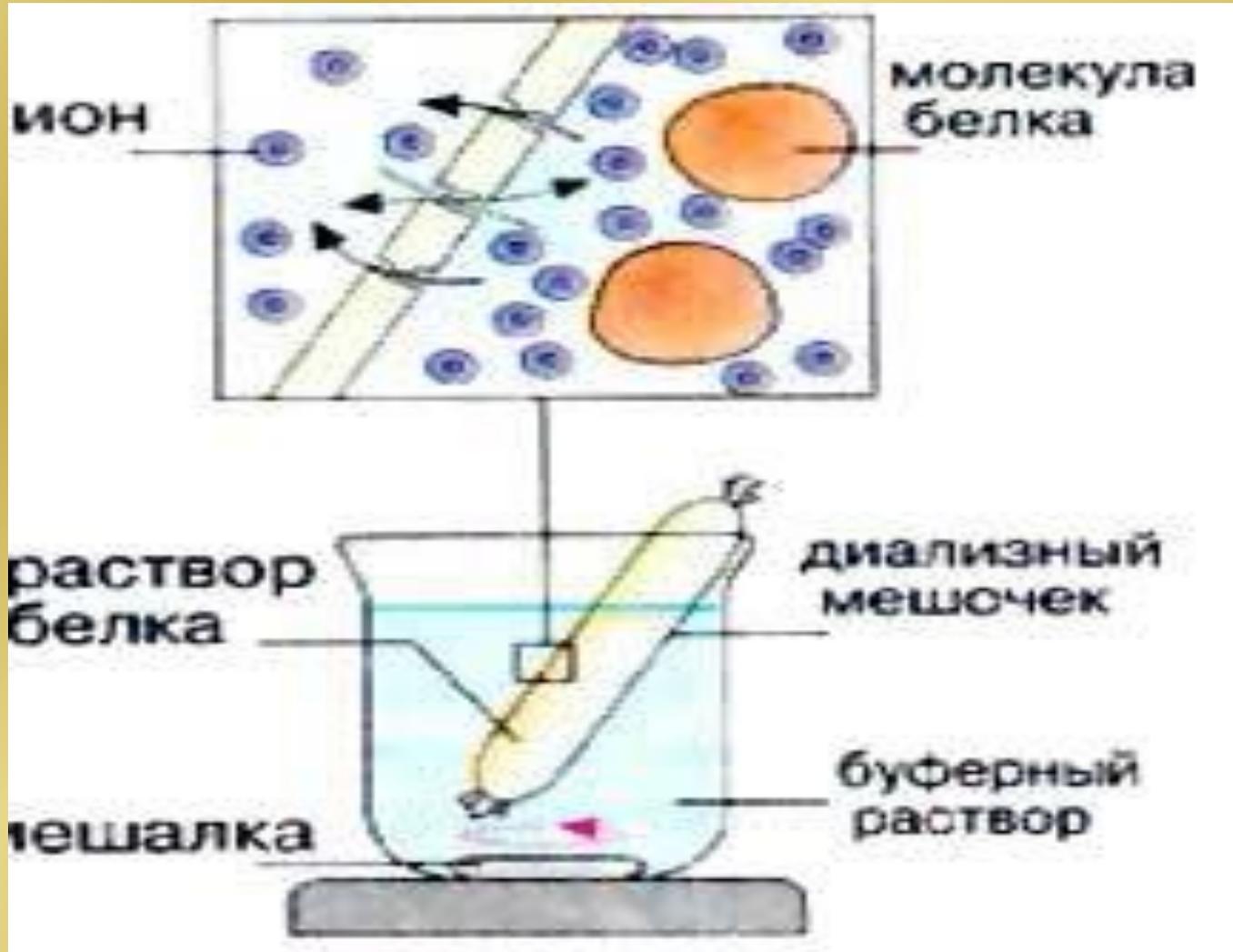


## Реакции гидролиза:

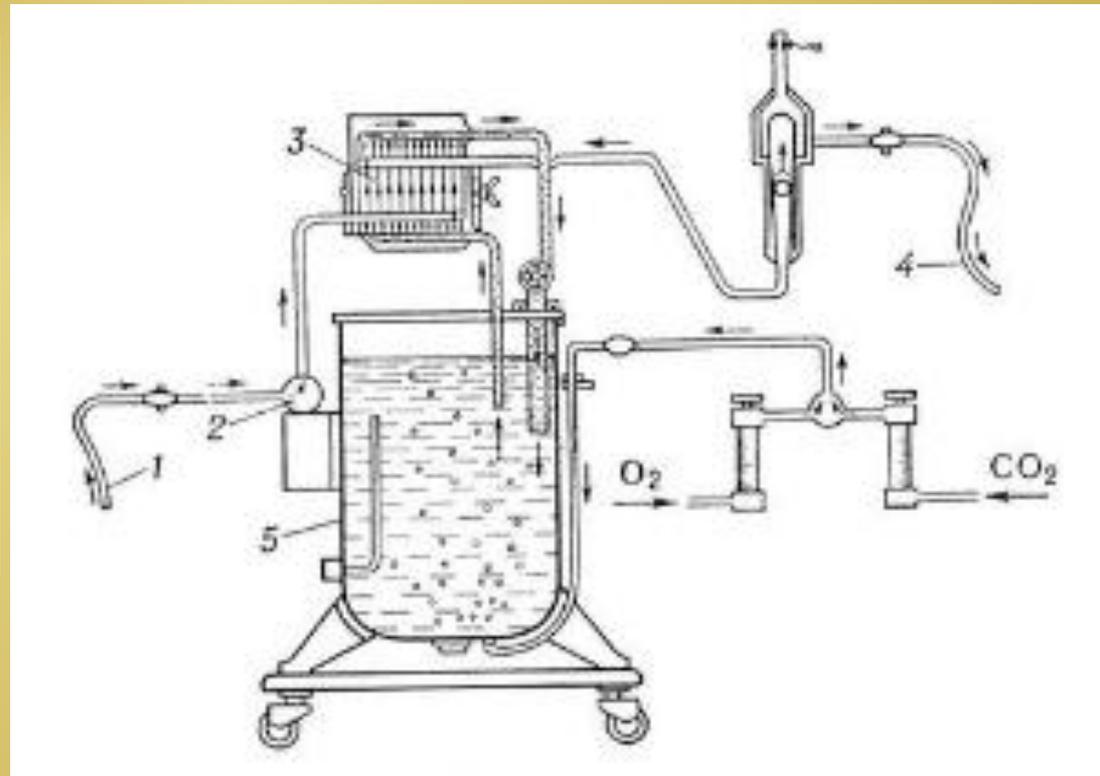
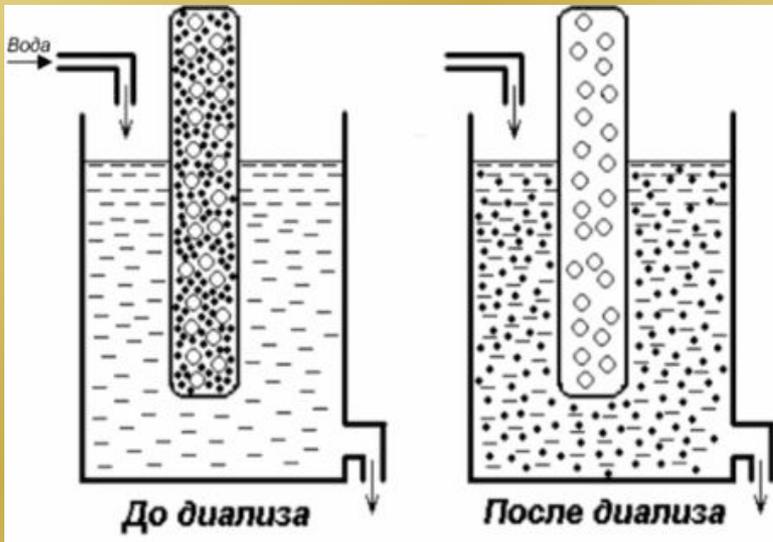


$\text{HCl}$   
Золи гидроксидов железа (III) и алюминия используют для очистки воды.

# Диализ



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



# Современный АИП



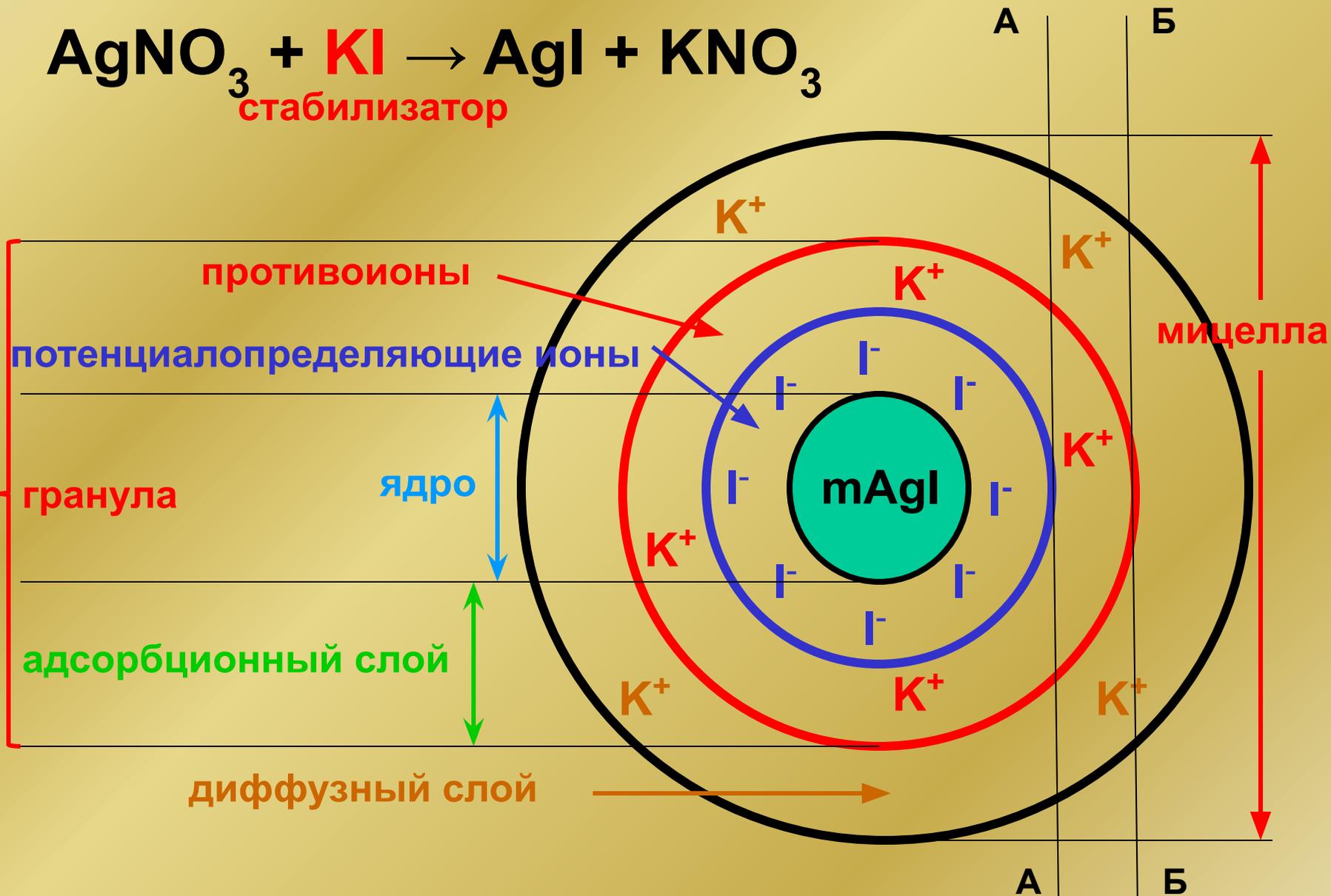
# Строение коллоидной частицы

**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  $\xi$ -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

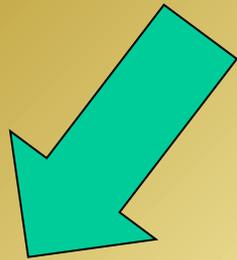
Для видимого света:  $\lambda \ 4 \times 10^{-7} - 7,6 \times 10^{-7} \text{ м}$

# Оптические свойства золей

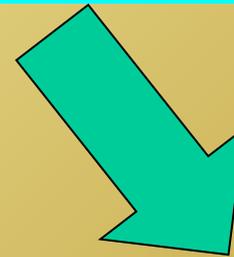
Окраска золей (абсорбция света)

полихромия

Рассеяние света



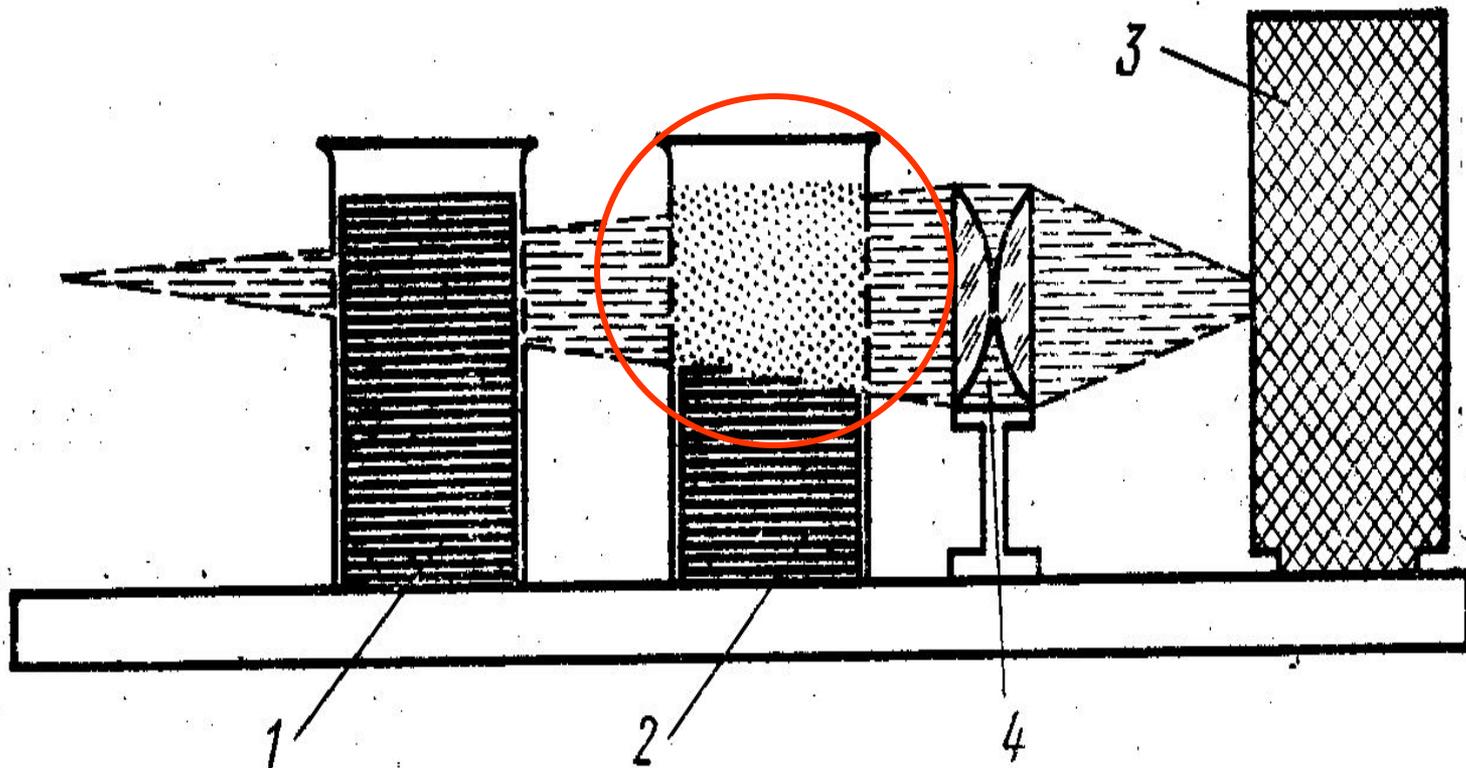
Точечный источник  
света  
Эффект Тиндаля



Боковое освещение  
Голубая опалесценция

# Оптические свойства золей

## Эффект Тиндалля



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

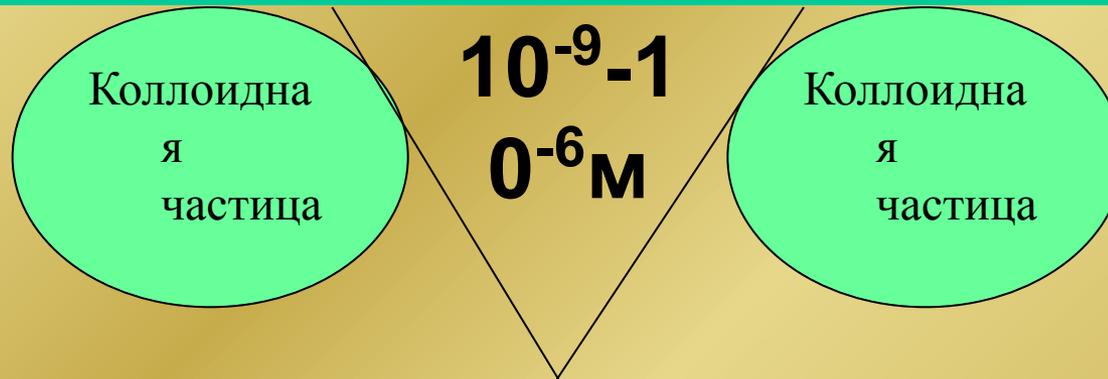


**Эффект Тиндаля**

# **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

$\xi$ -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)

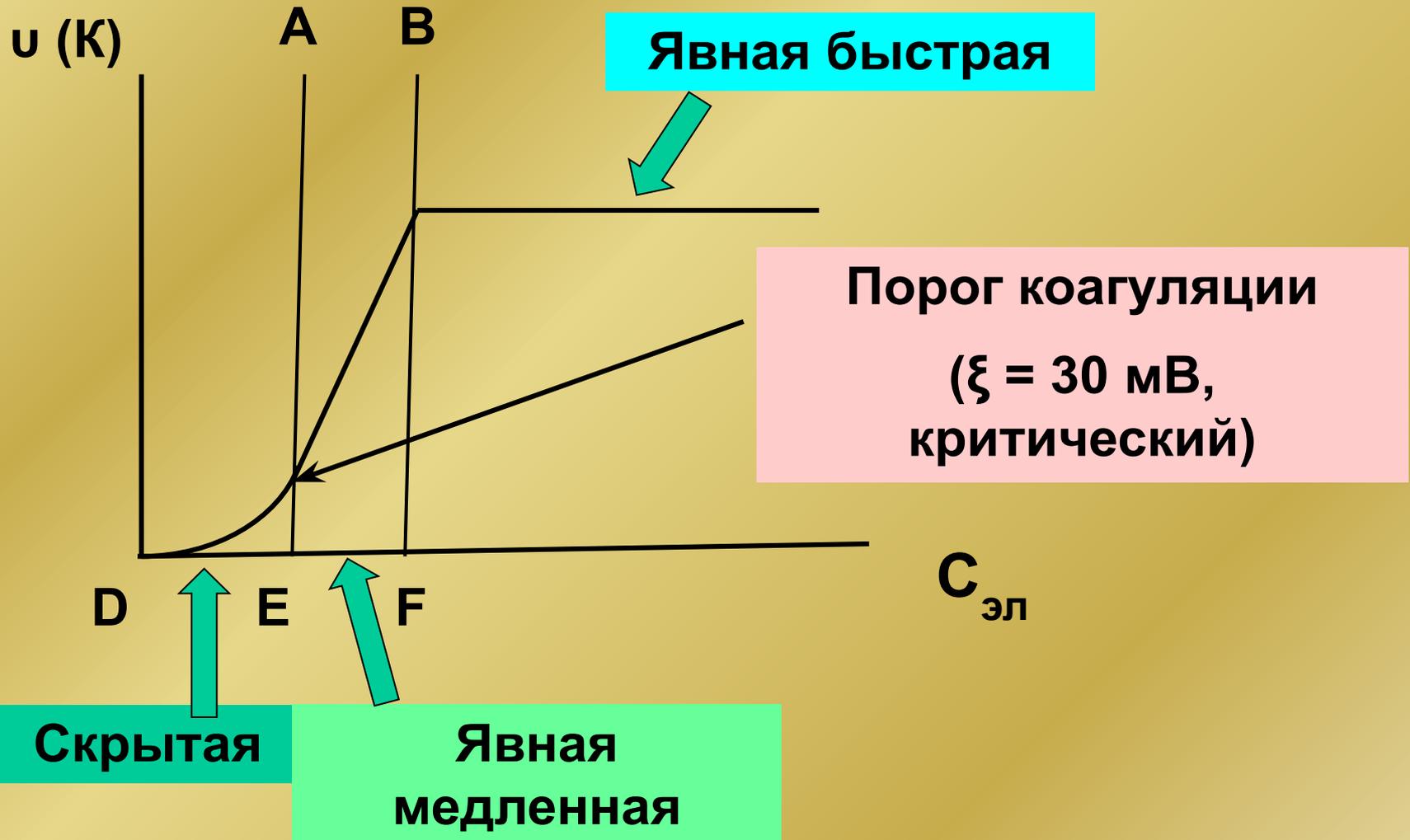
Коагуляцию вызывает ион, заряд которого противоположен заряду гранулы

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

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

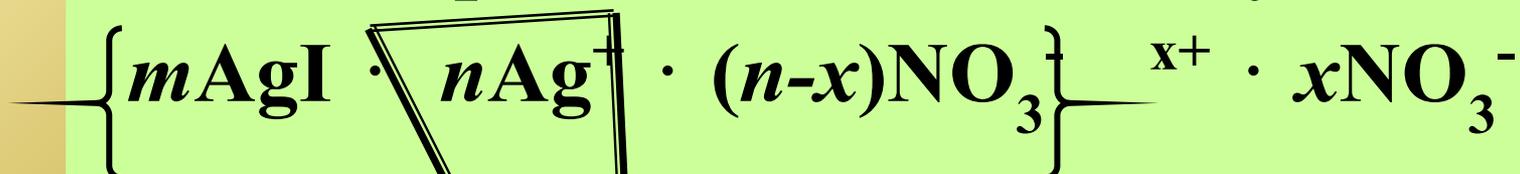
$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729$$

# Кинетика коагуляции



# Механизм коагуляции

## I. Нейтрализационная коагуляция


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

Коагуляция

# Механизм коагуляции

## 2. Концентрационная коагуляция



+ (противоионы)

+ Анионы-  
нитраты

Сжатие  
ионной  
атмосферы

$\xi$ -потенциал  
уменьшается

ИЭС

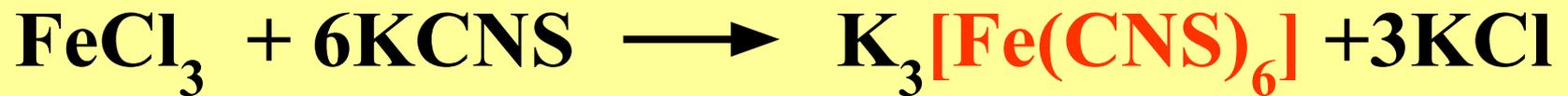


# Коагуляция смесями электролитов

- **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**

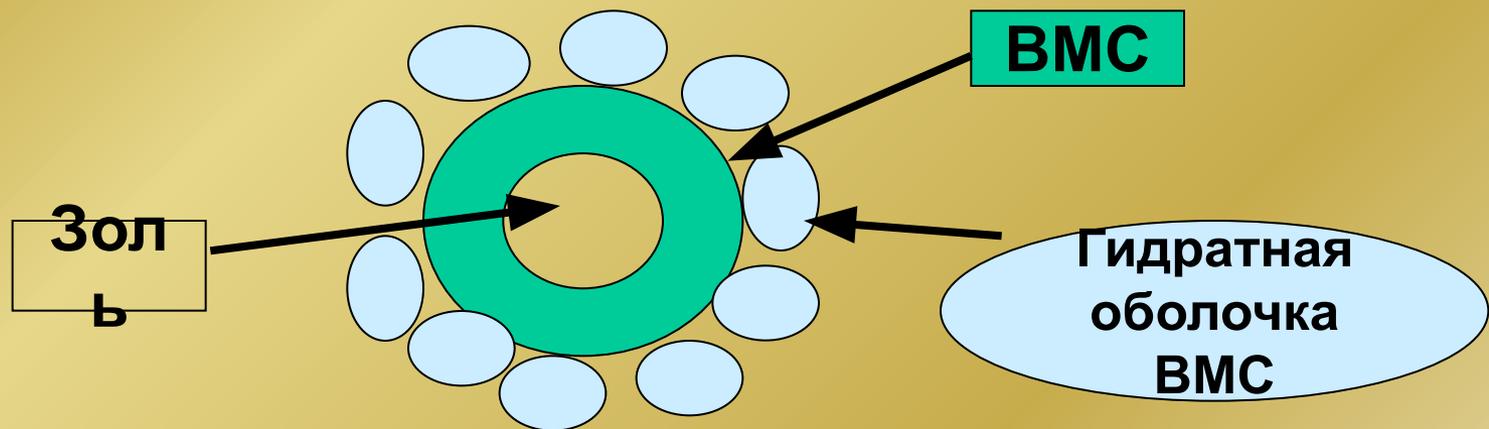
**Повышение свертываемости крови  
при лечении гемофилии,  
в послеоперационный период  
(протамин сульфат – антагонист гепарина,  
фибриноген, тромбин)**

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

# Стабилизация зольей

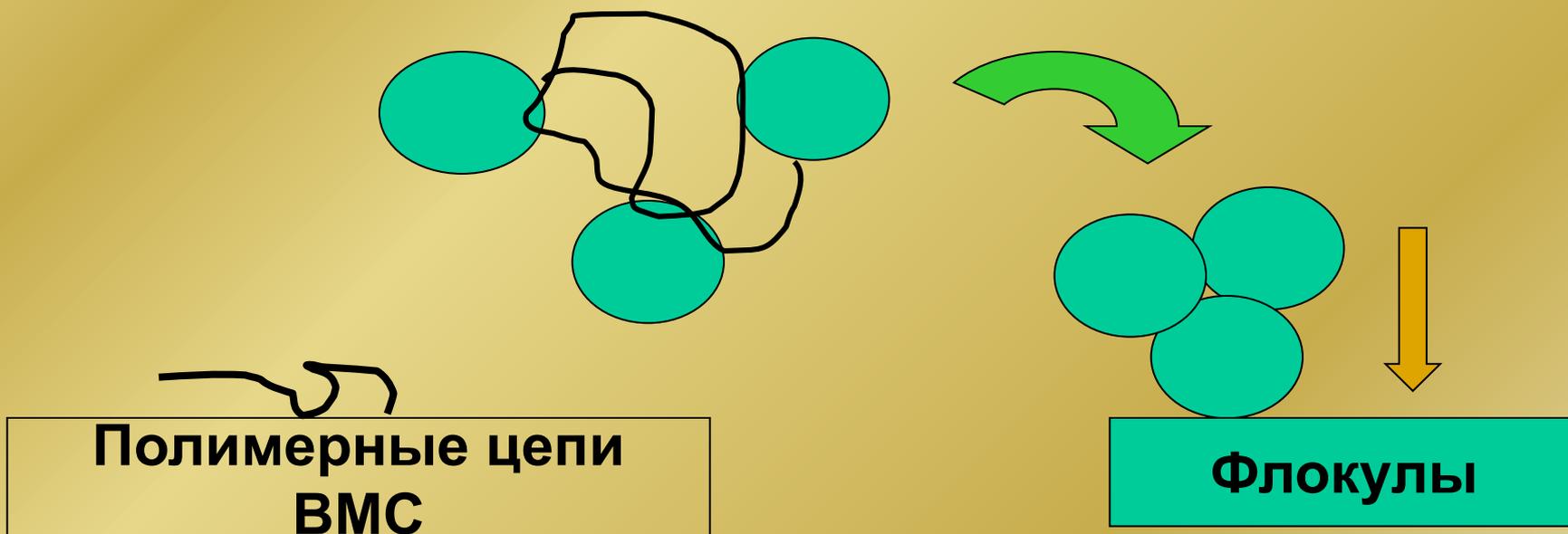
Коллоидная защита – повышение агрегативной устойчивости лиофобных зольей при добавлении к ним ВМС

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



# Флокуляция

**Флокуляция – объединение частиц дисперсной фазы под действием небольших количеств ВМС**



## 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***

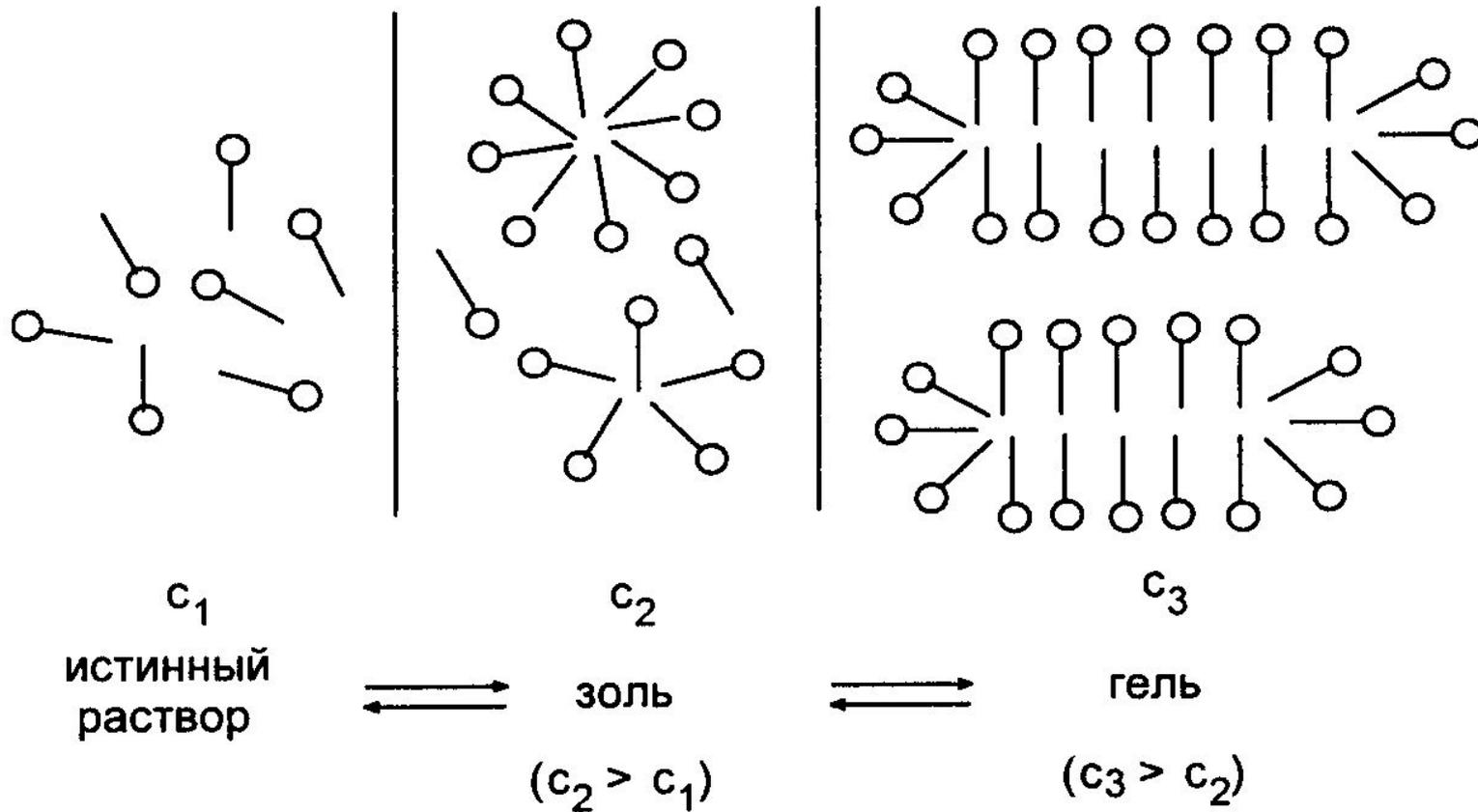
**$10^{-2} - 10^{-3}$  М *ионогенные ПАВ***

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

**ГЛБ: соотношение активностей гидрофобных  
и гидрофильных групп**

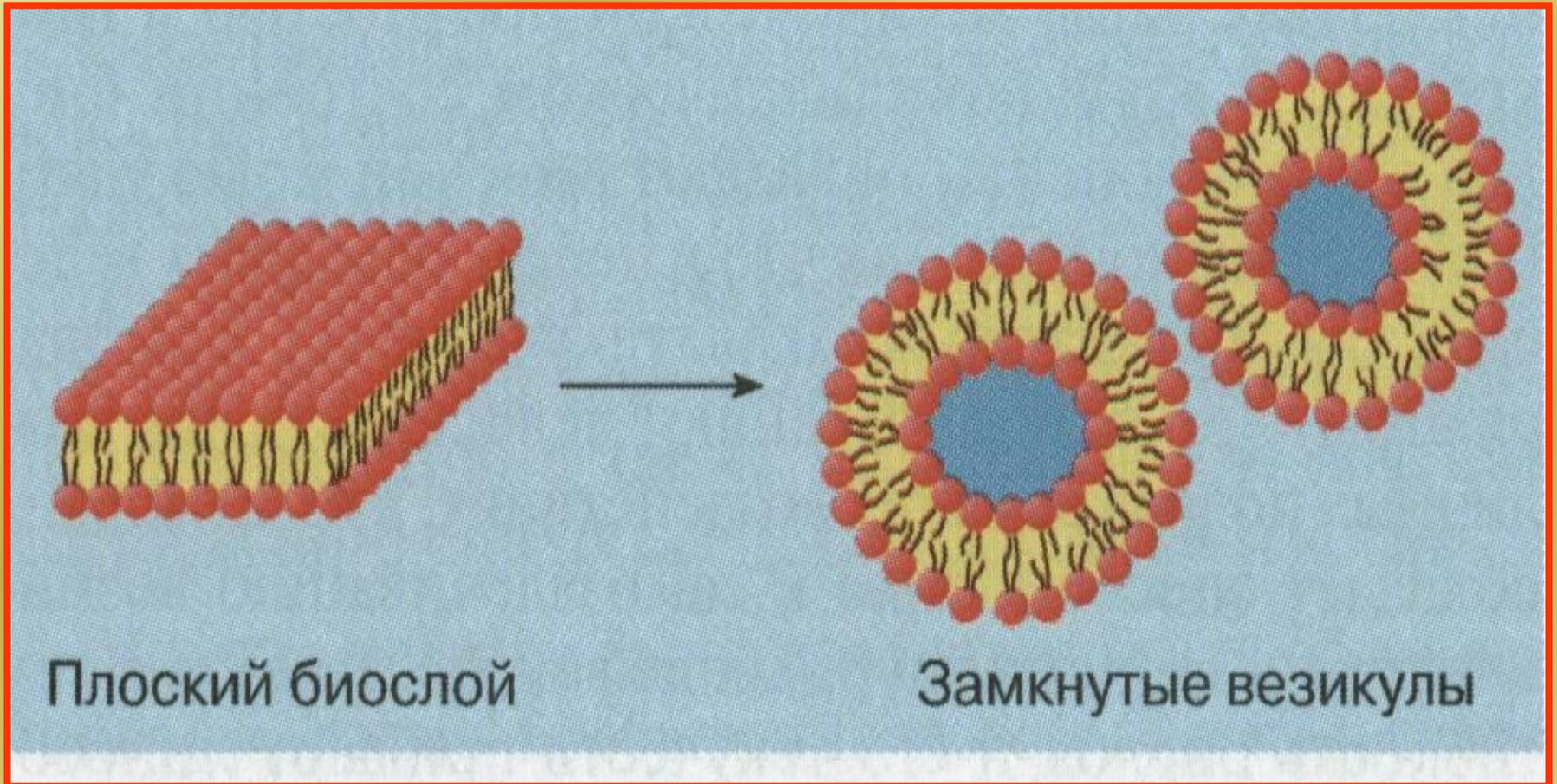
**Соли жирных и желчных кислот**

**Фосфолипиды, гликолипиды, белки, СМС**

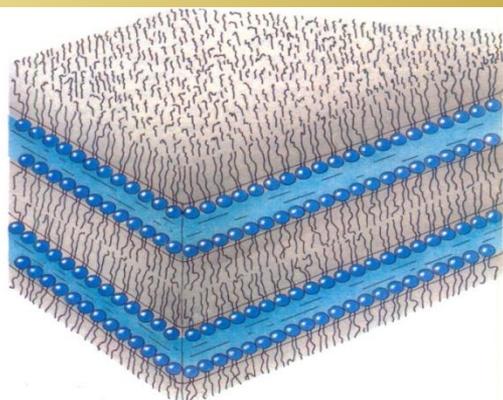


**ККМ (323К) : стеарата кальция -  $5 \times 10^{-4}$  М,**  
**эфиров сахарозы -  $1 \times 10^{-5}$  М**

# Формы агрегации лиофильных коллоидов

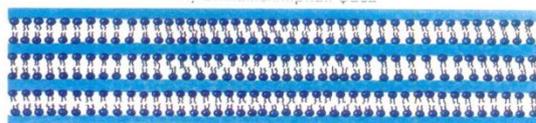


# Липосомы – искусственные мембраны



Вода  
Липид

**Мультиламеллярные  
водно-липидные системы**



Вода

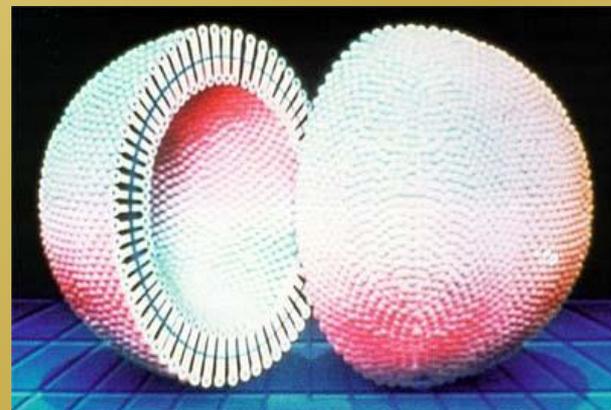
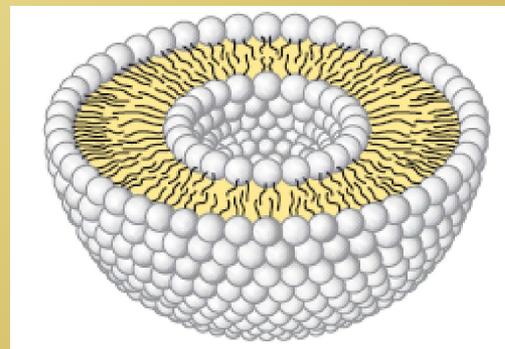


**Многослойные  
липосомы**



**Монослойные липо-  
сомы**

Липосомы – замкнутые липидные бислоиные структуры, имеющие водное содержимое.

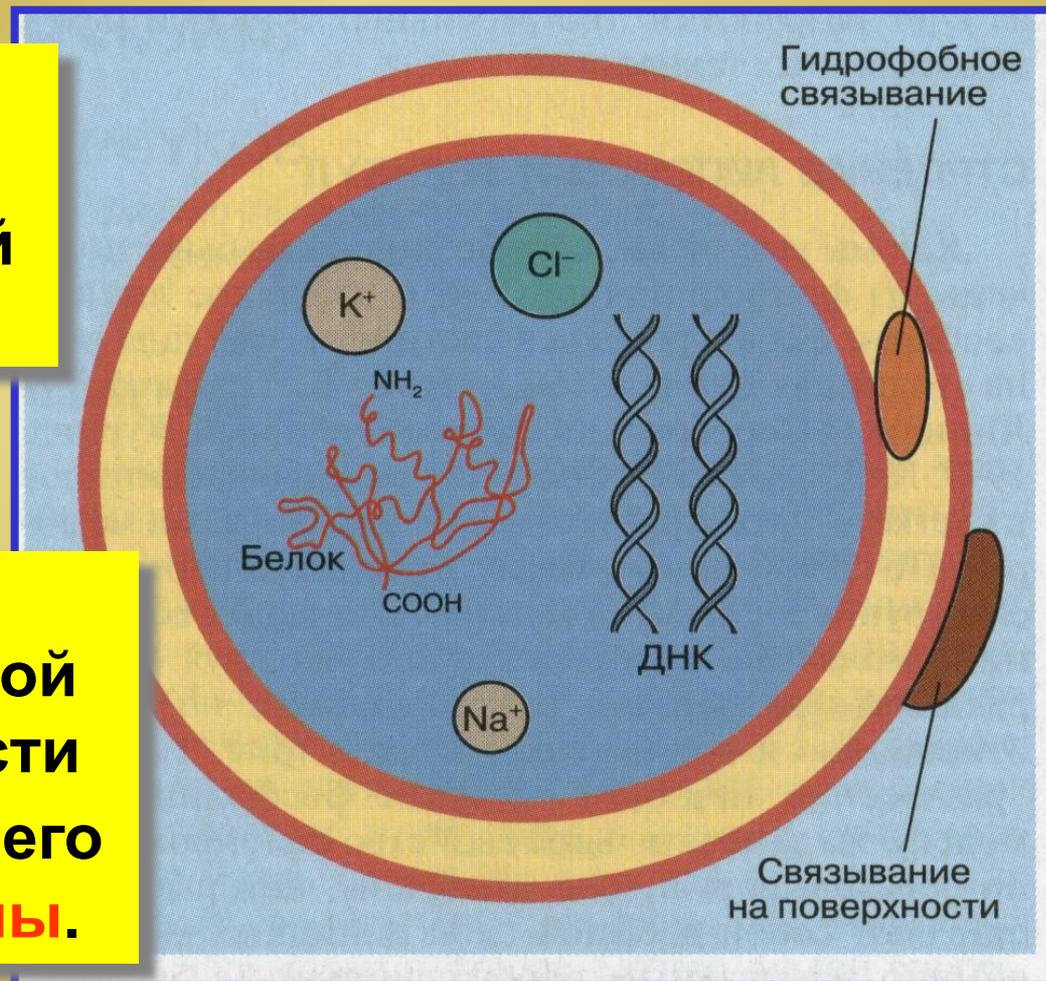


**Липосомы** – замкнутые пузырьки воды, окруженные двумя или несколькими слоями фосфолипидов

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

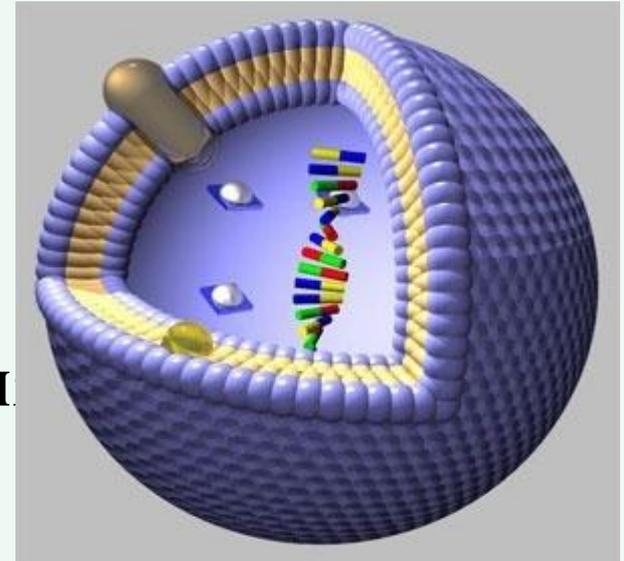
1. **Модельные системы** (включение белков и др.).

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.**



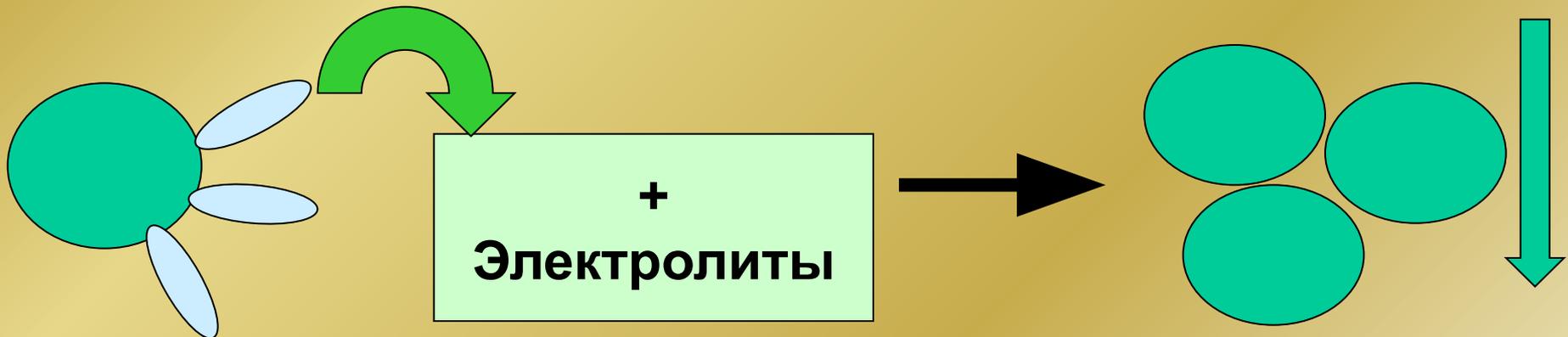
# Лиофильные коллоиды

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.

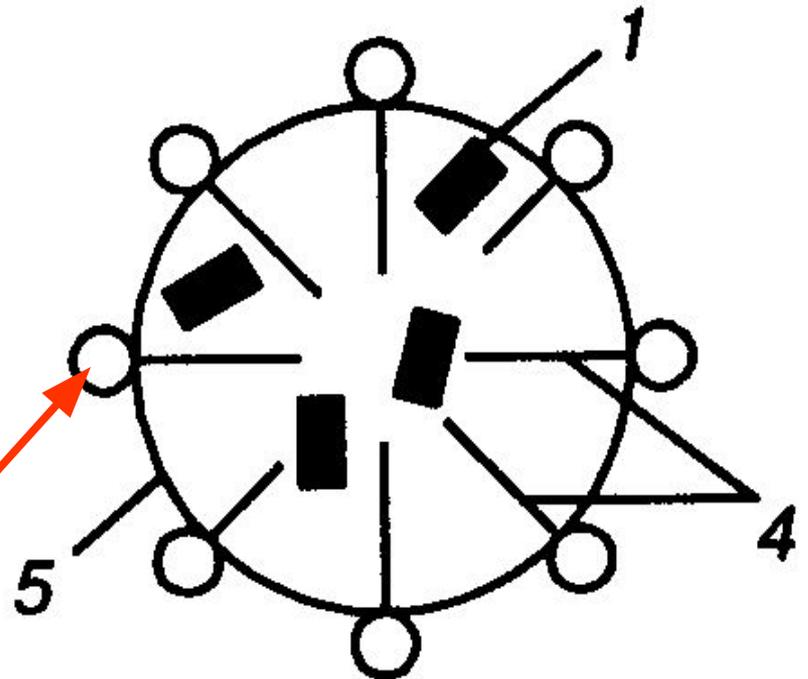
1 – неполярные вещества

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.

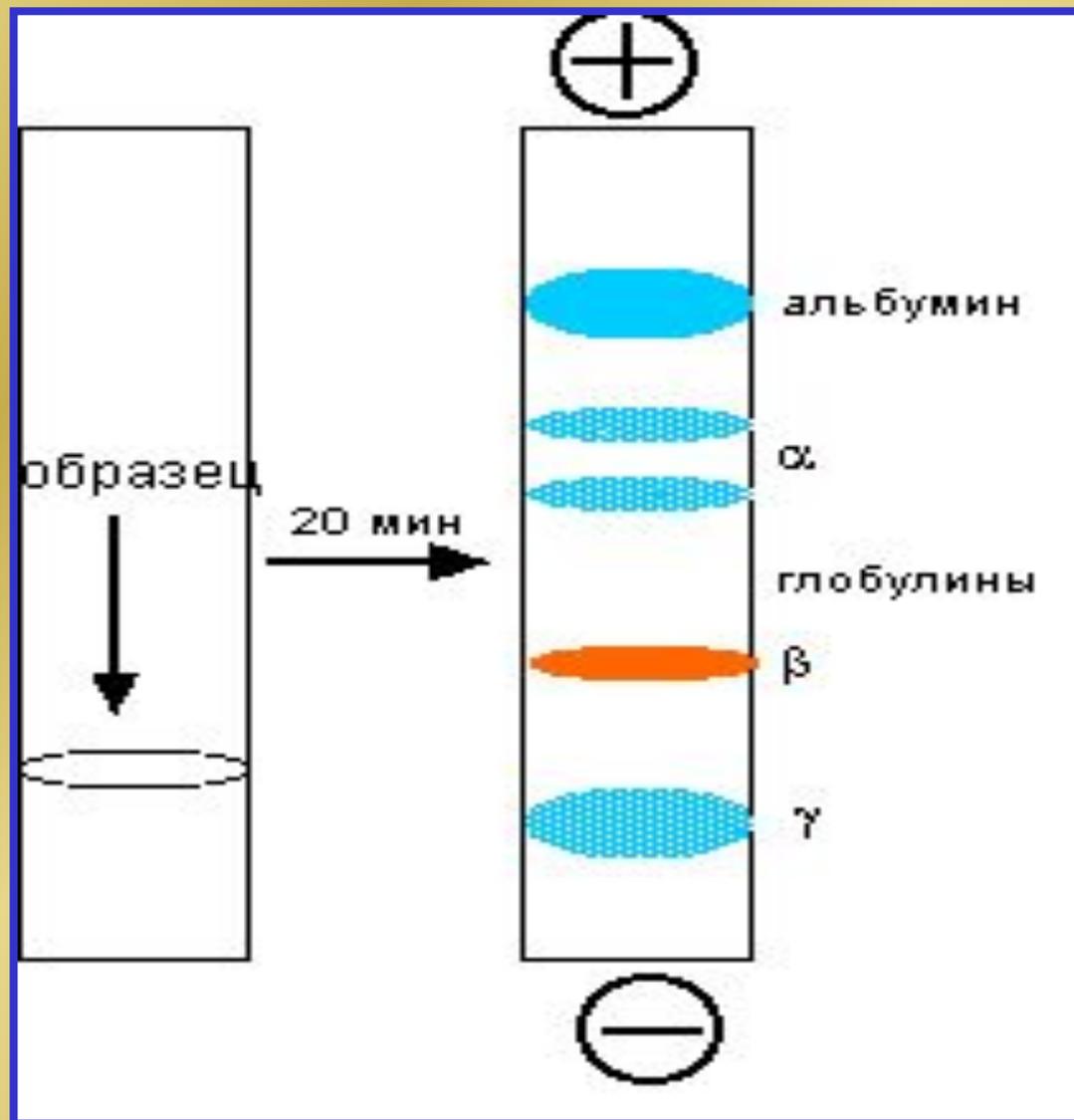
## Медицинское применение

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

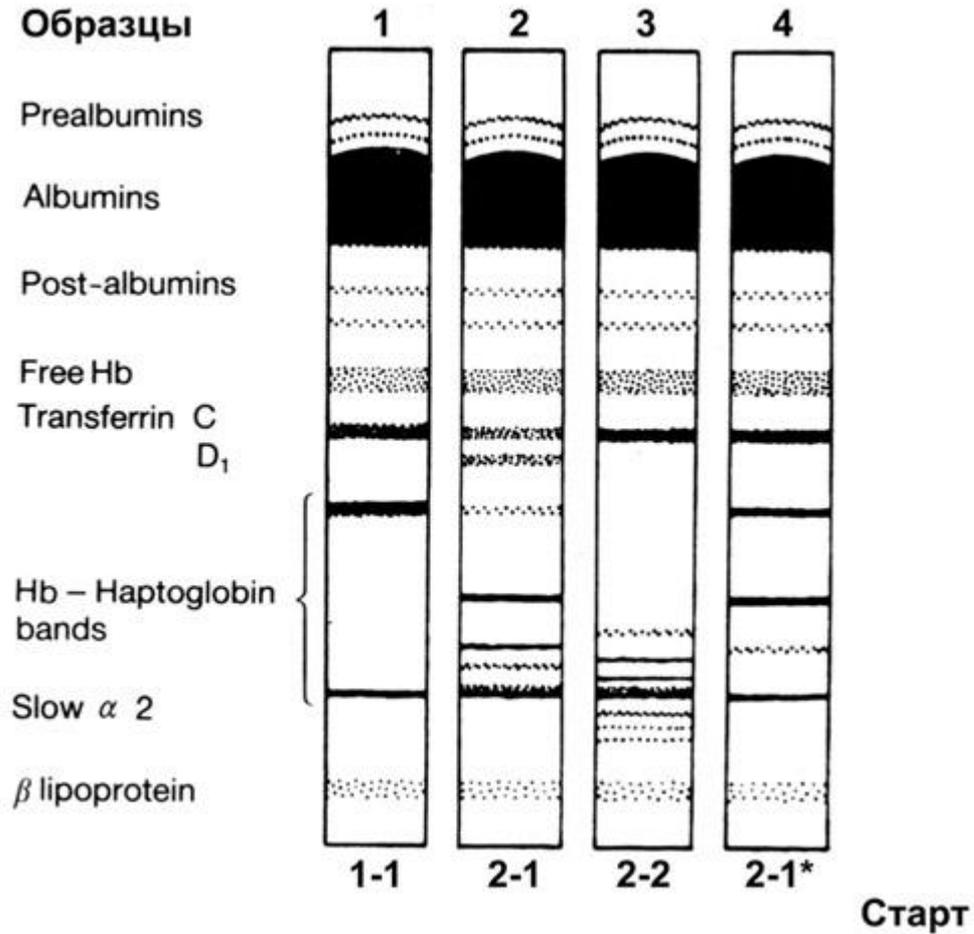
Для качественного и количественного определения состава сыворотки крови. Полученные электрофореграммы используют для диагностики заболеваний.

Разделение клеток, белков, аминокислот

# Электрофорез белков плазмы



# ЭЛЕКТРОФОРЕЗ



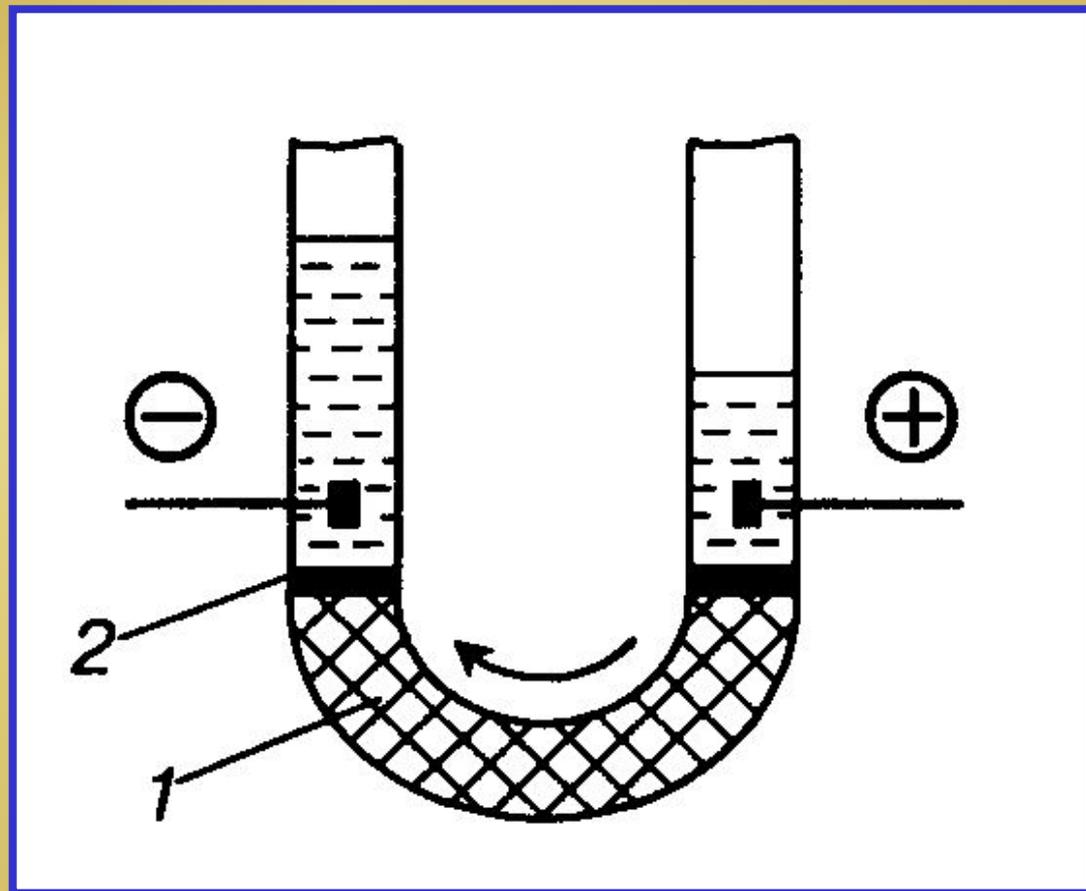
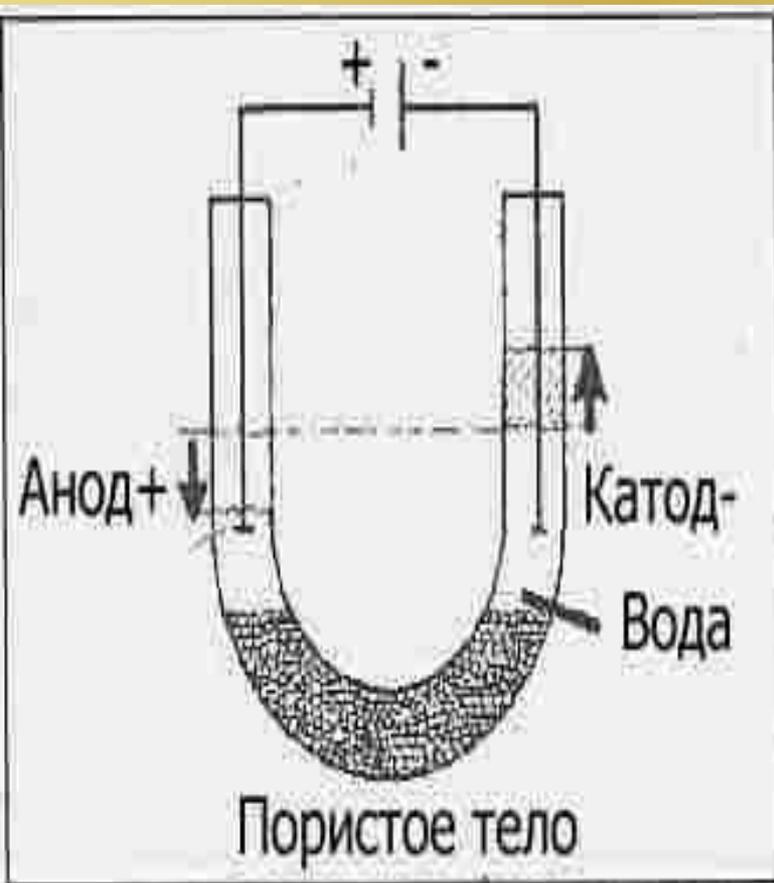
# Электроосмос

**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.**



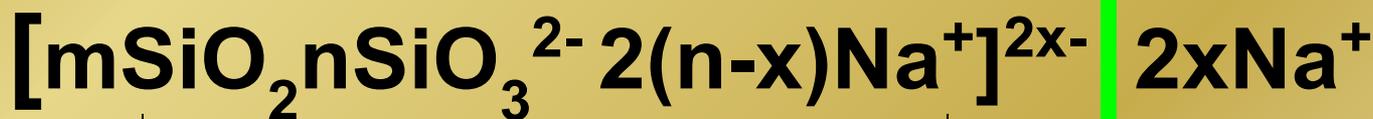
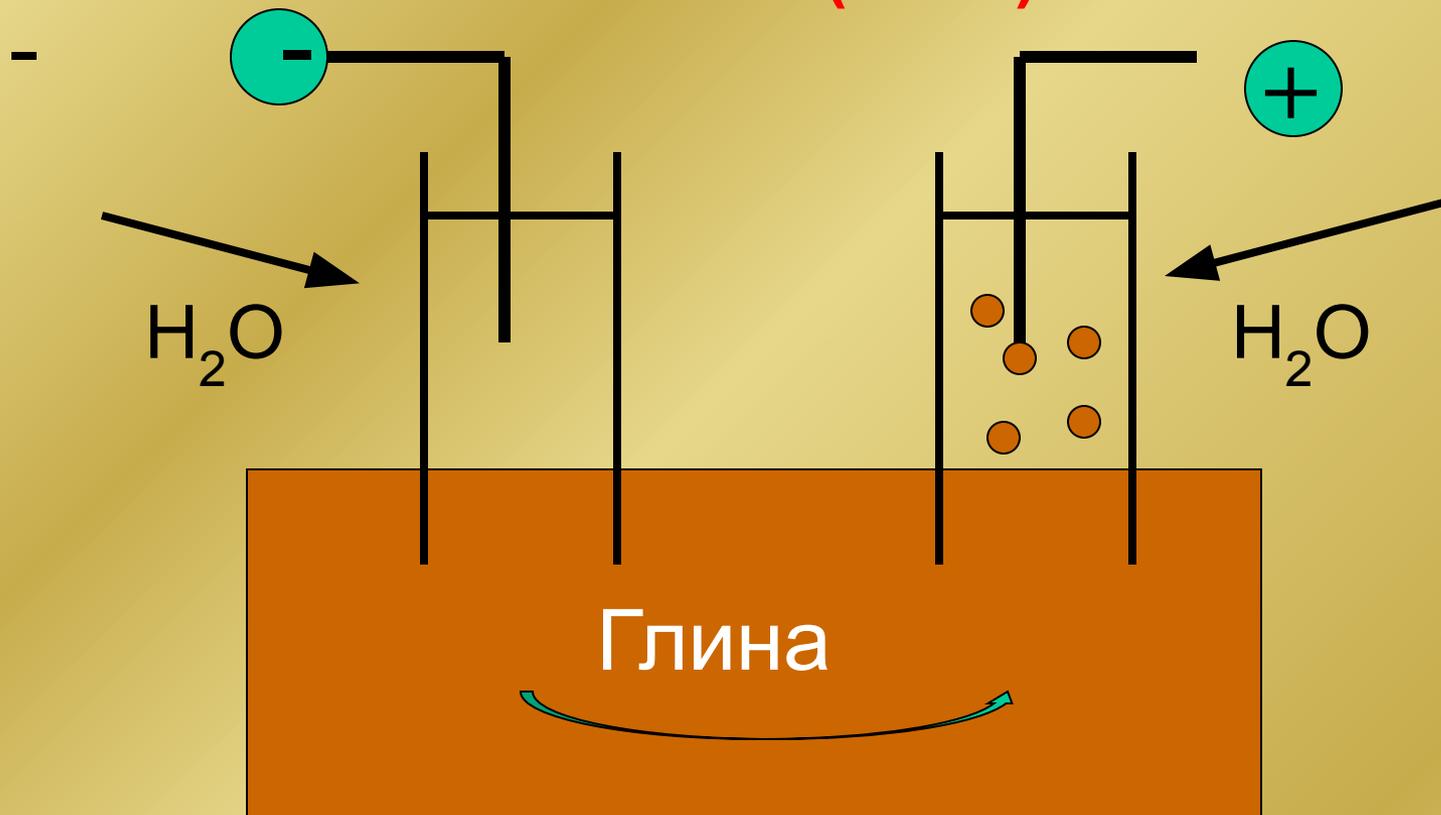
# Электроосмос



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:

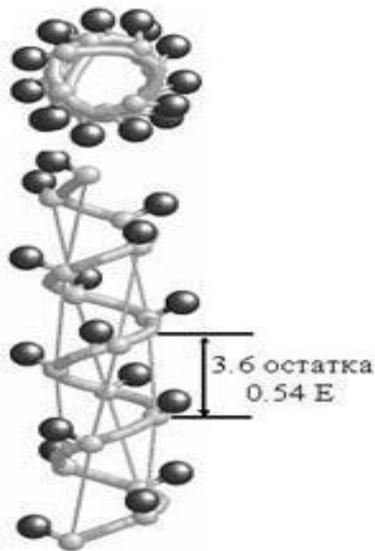
1. Структурная
2. Каталитическая
3. Защитная
4. Регуляторная
5. Сократительная
6. Транспортная

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

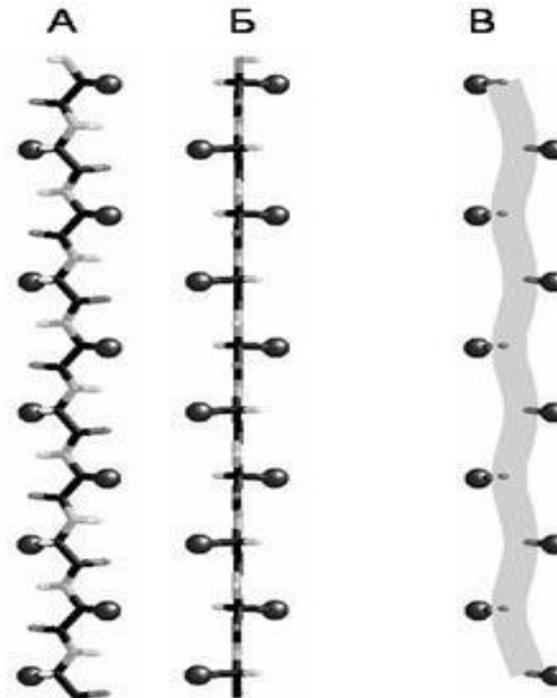
**Конформация** - та или иная пространственная форма молекул. Определяется первичной структурой, характером среды, влиянием внешних факторов: хим. реагенты, поля и др.

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

**Вторичная структура полипептидной цепи**

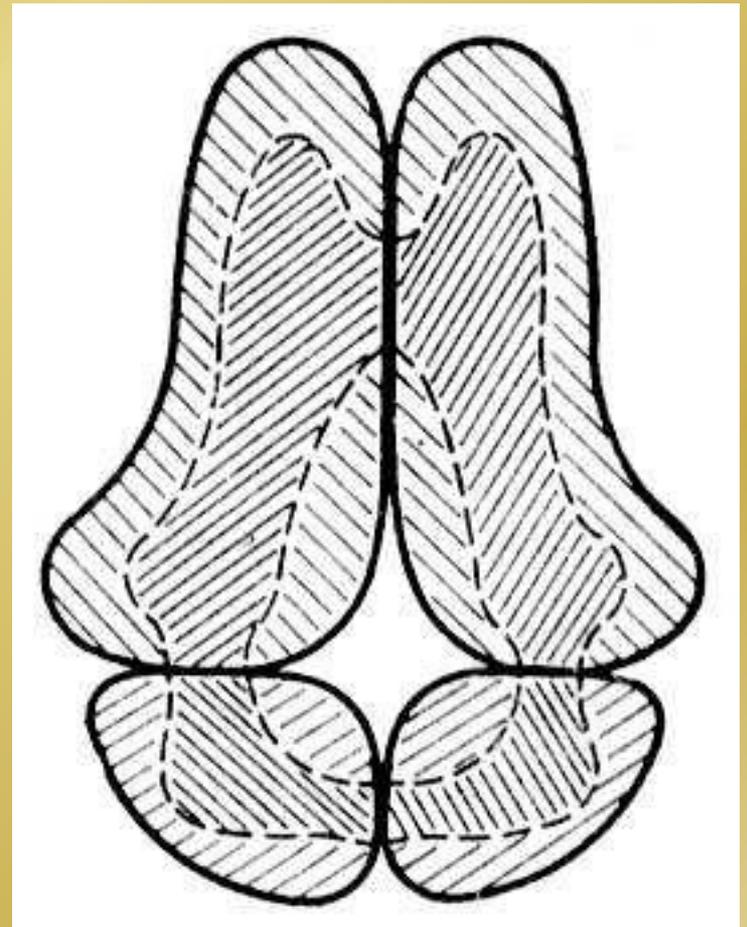
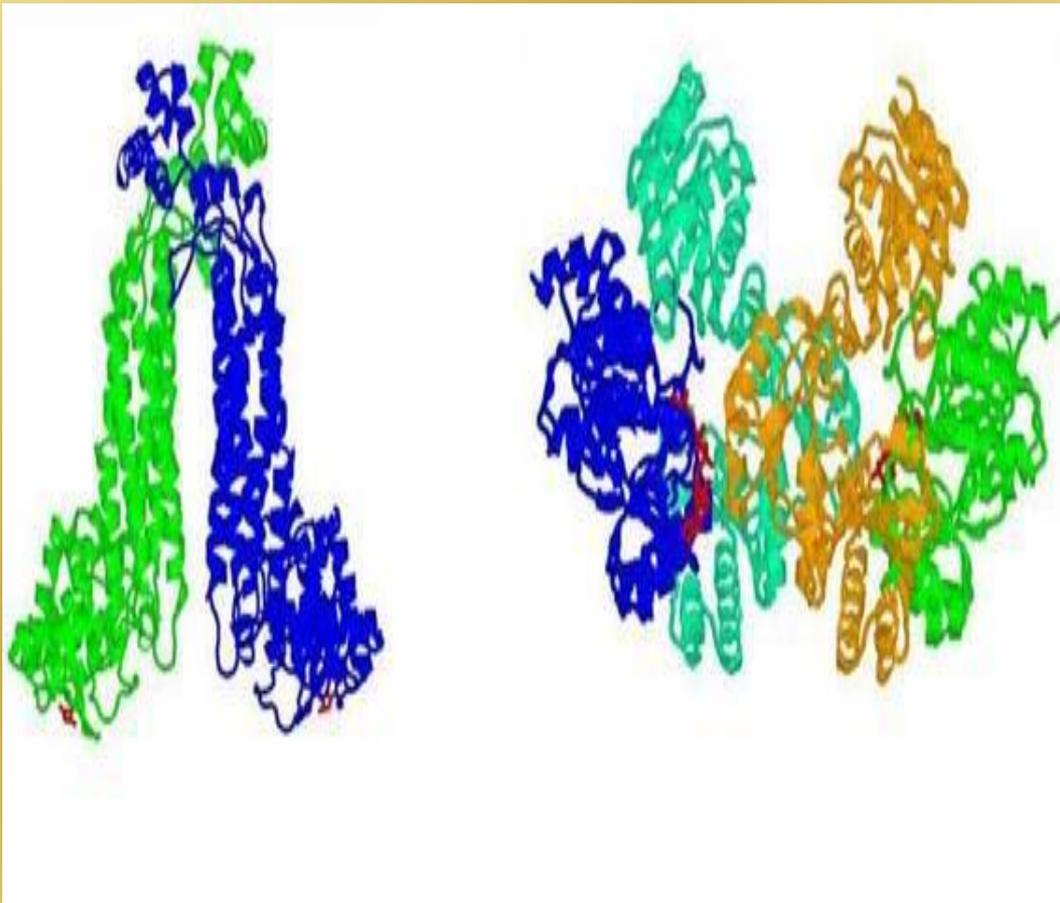


**$\alpha$ - спираль**



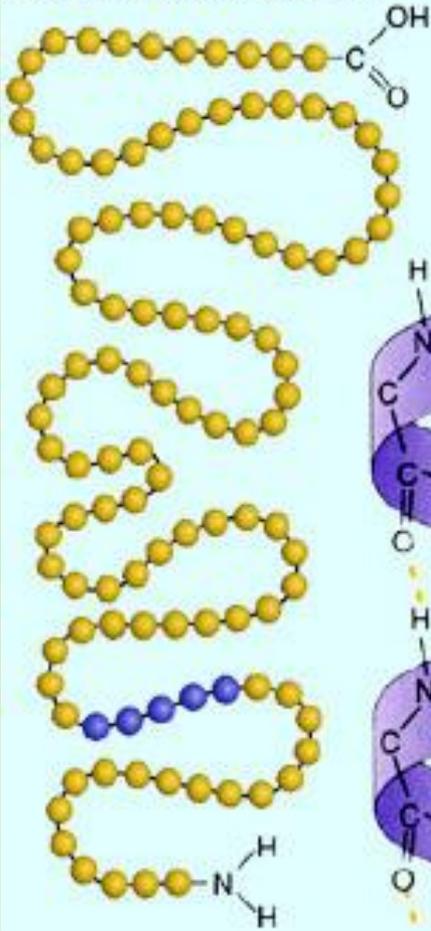
**$\beta$ - структура**

# Третичная, четвертичная структура белка

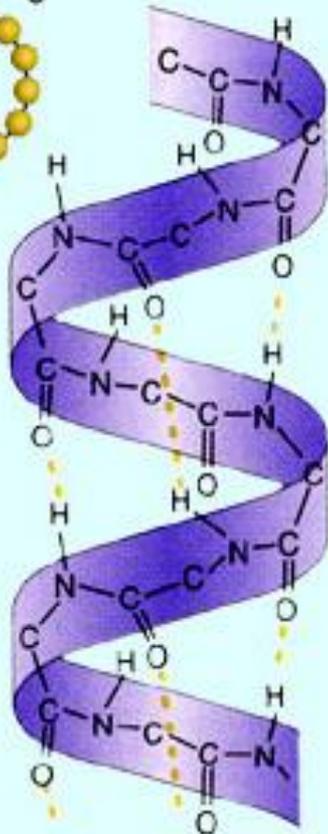


# Структуры белков

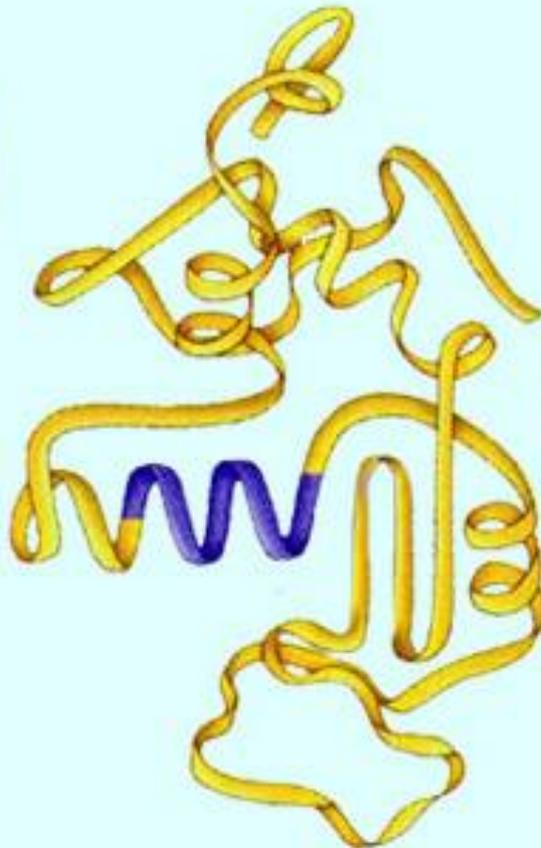
Первичная структура  
(цепочка аминокислот)



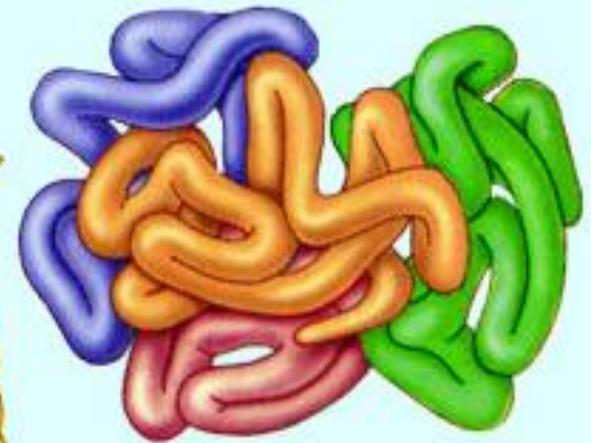
Вторичная структура  
( $\alpha$ -спираль)



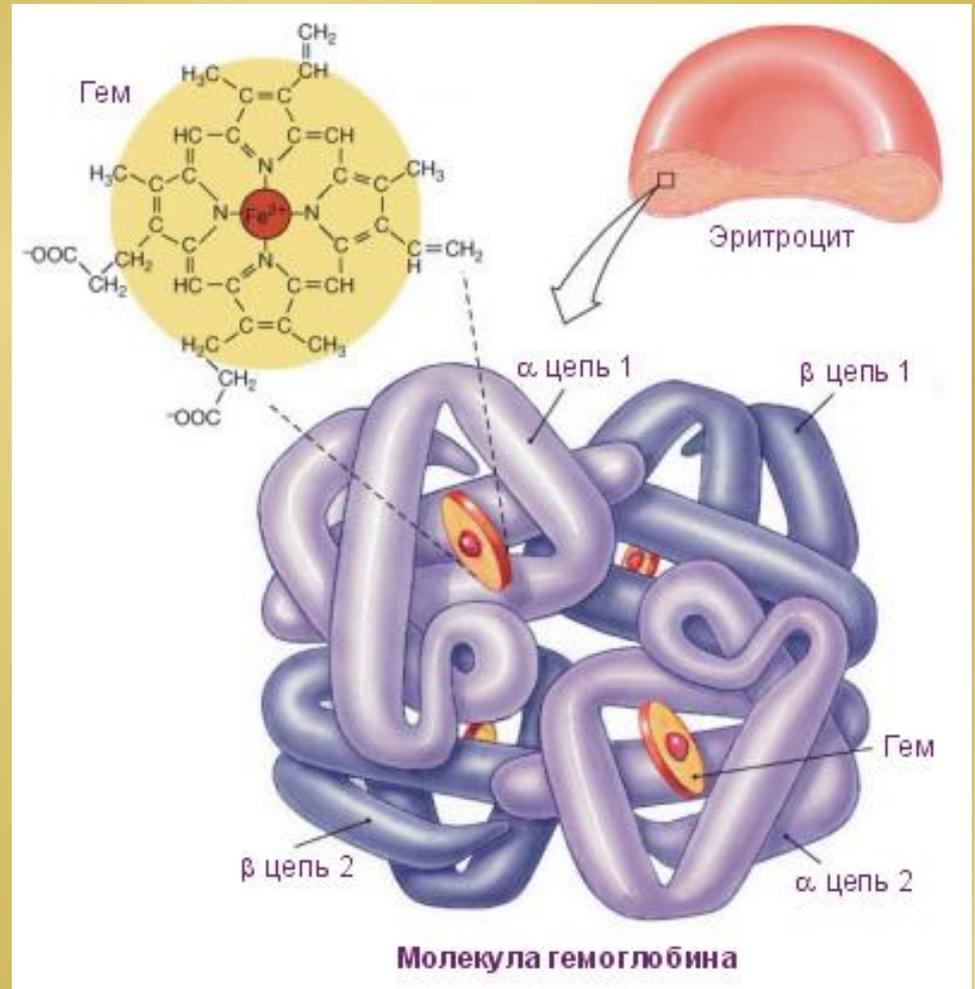
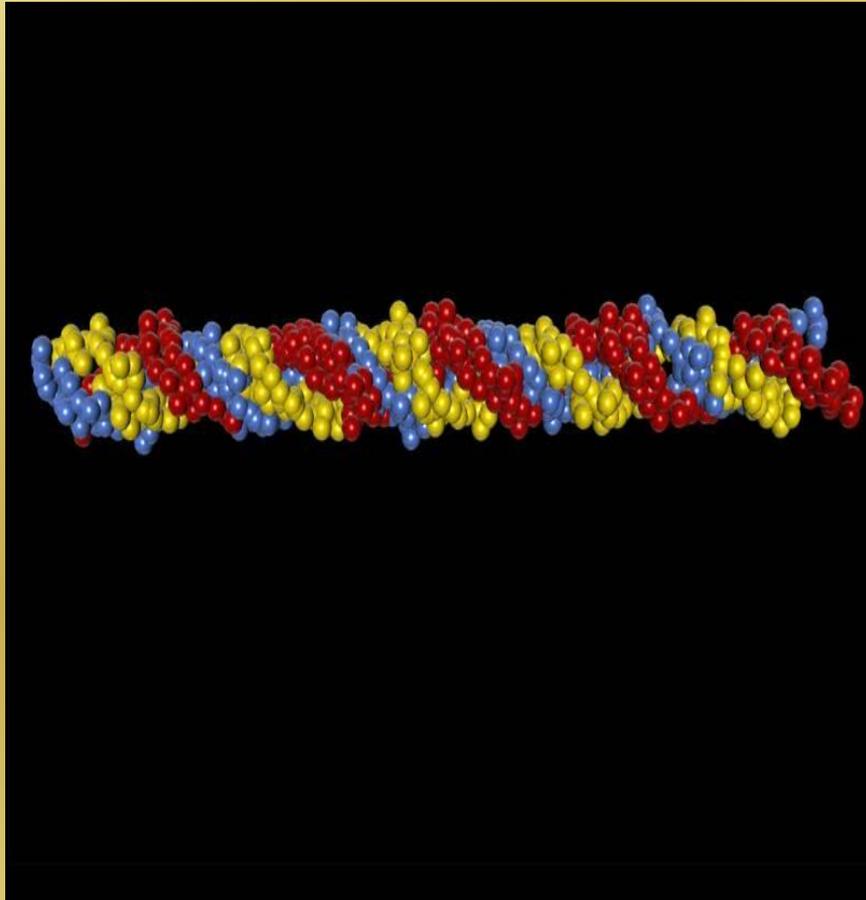
Третичная структура

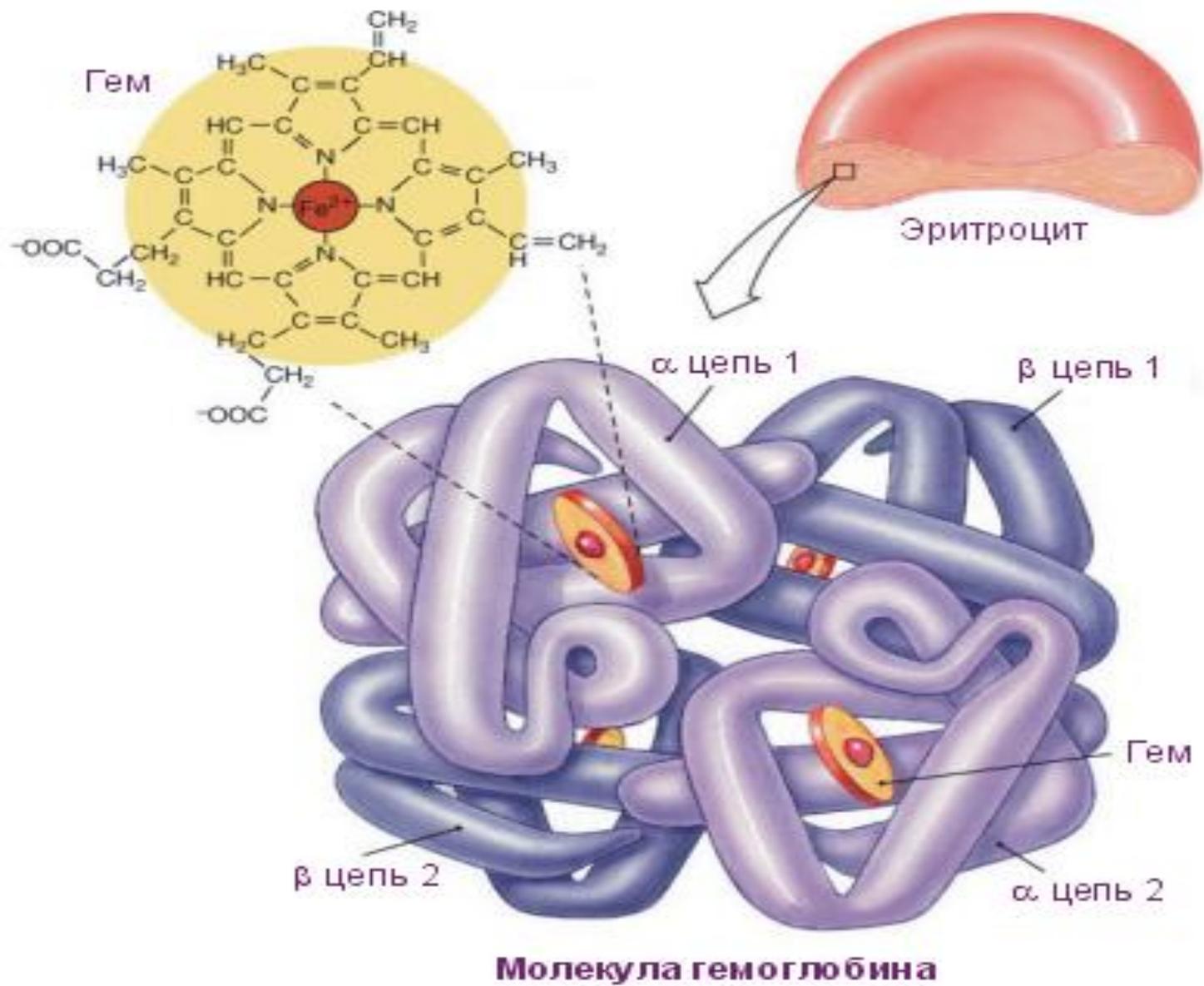


Четвертичная структура  
(клубок белков)



# Белки глобулярные, фибриллярные





## Свойства белков

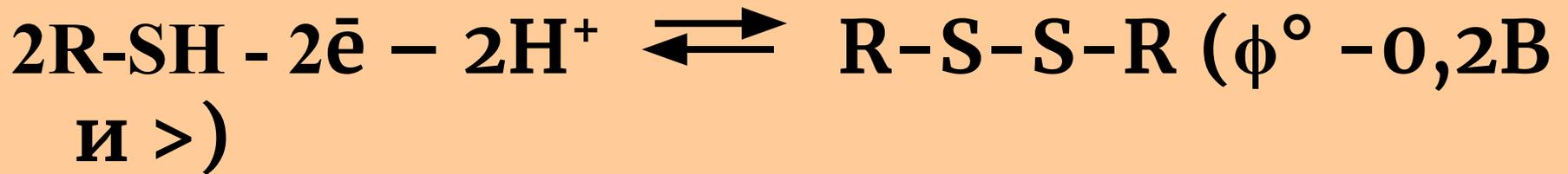
- **Кислотно-основные**
- **Окислительно-восстановительные**
- **Комплексообразующие**
- **Поверхностно-активные**

**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

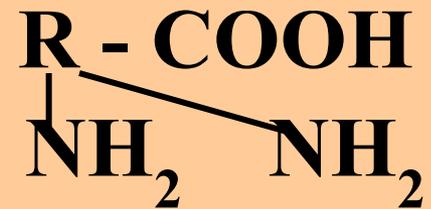
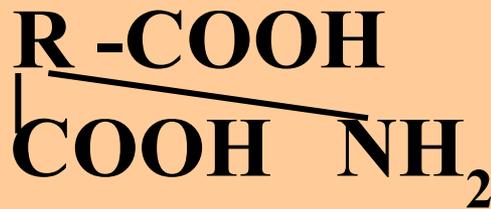


Защитное жесткое окисление



# 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

Донор  
протона



0

Акцептор  
протона  
Донор  
протона

Акцептор  
протона

pH = pI



0



-

pH > pI

Анион  
основание



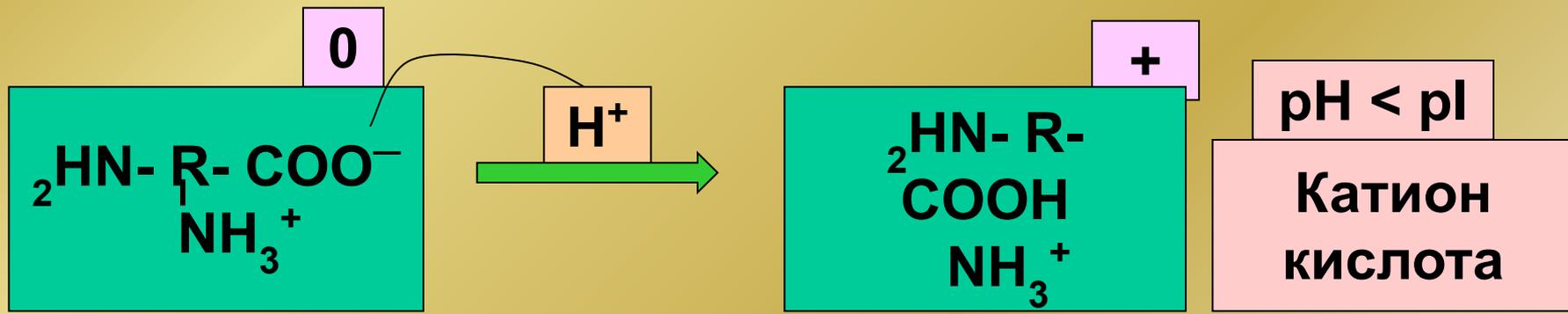
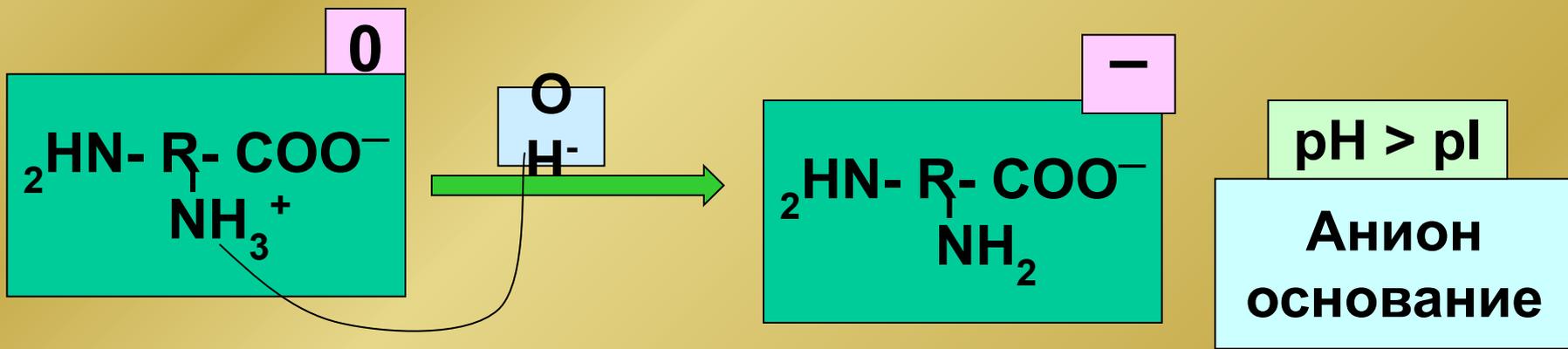
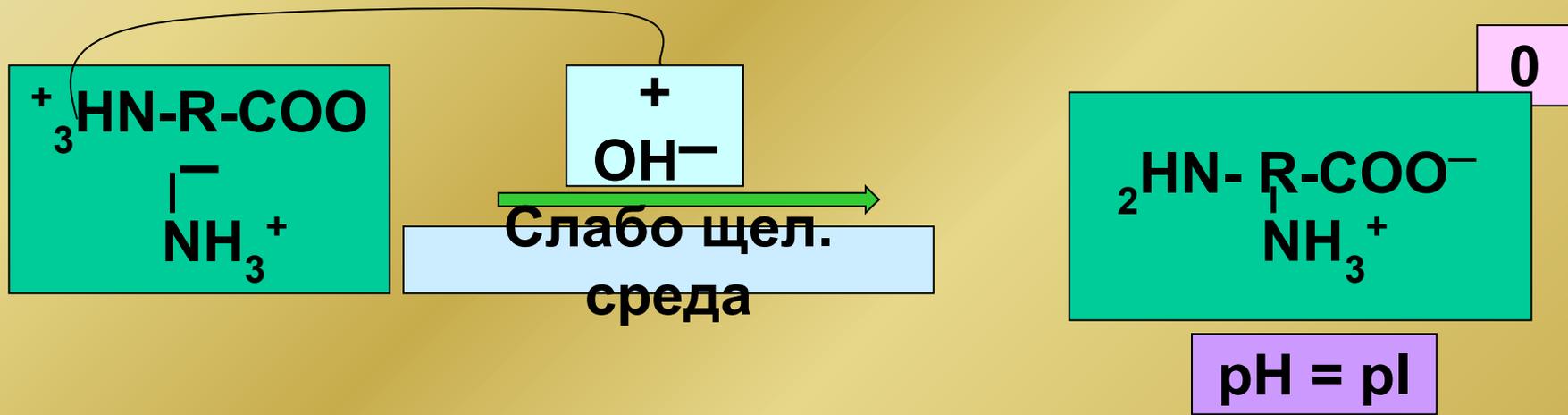
0

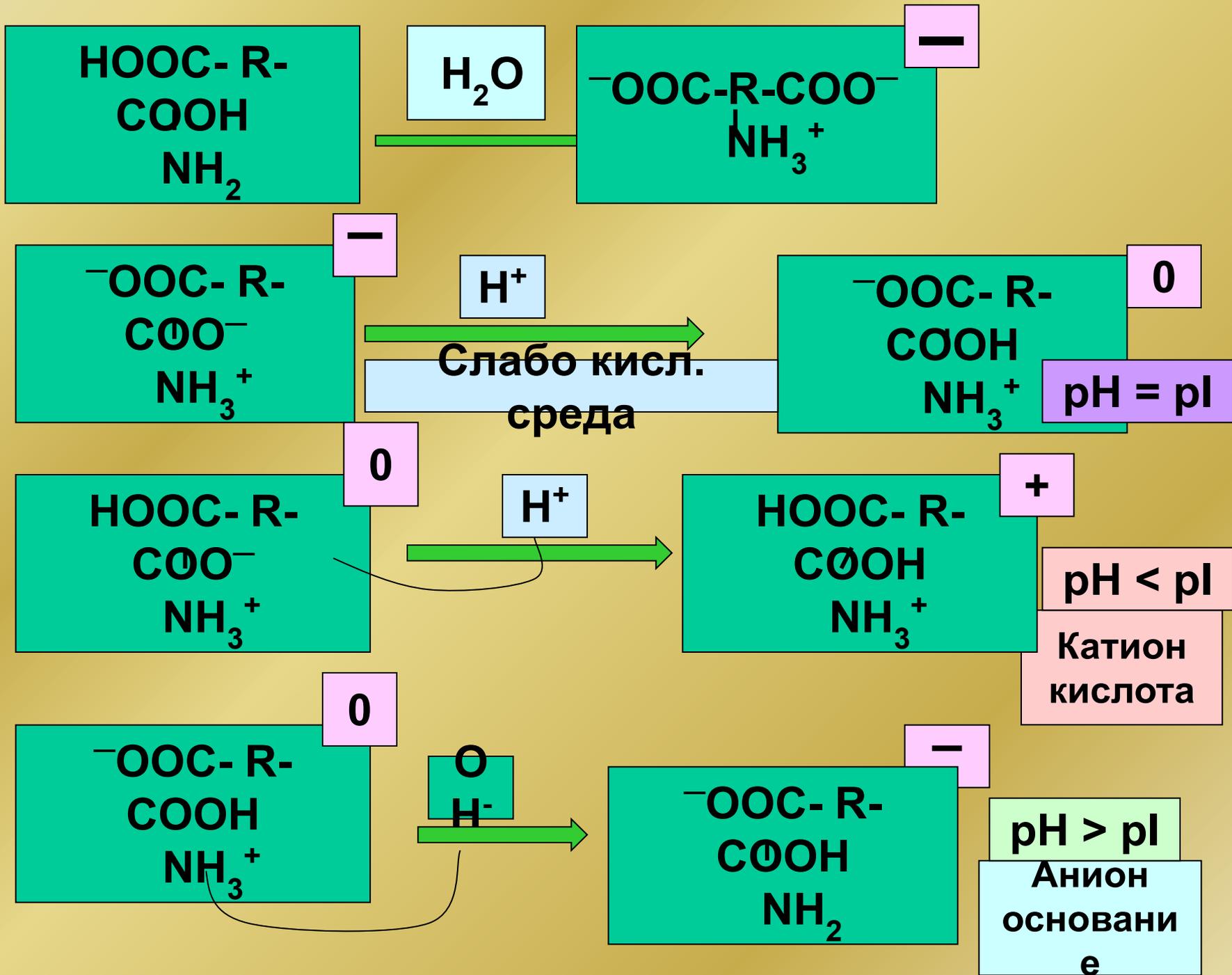


+

pH < pI

Катион  
кислота

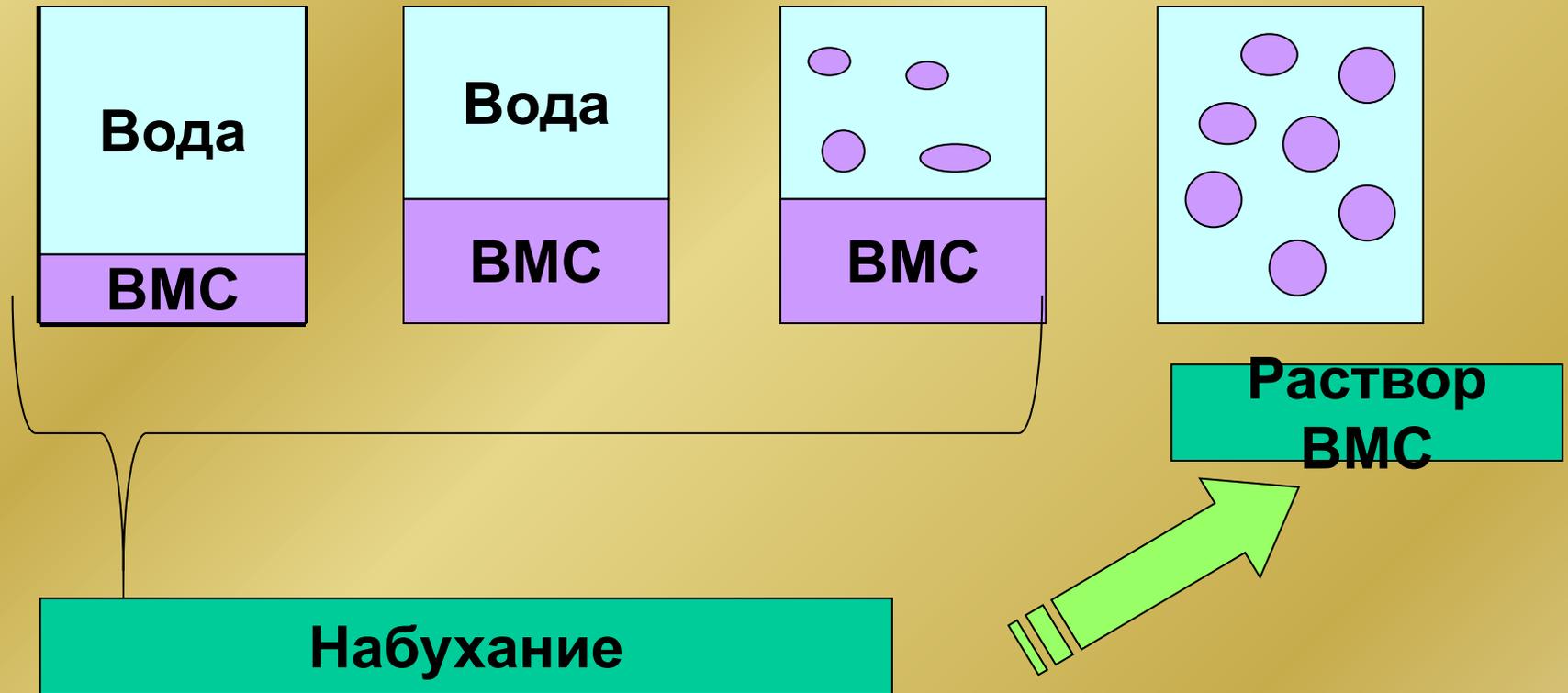




# Изоэлектрические точки различных белков

<b>Белок</b>	<b>ИЭТ</b>
• <b>Казеин</b>	<b>4,6</b>
• <b>Желатин</b>	<b>4,7</b>
• <b>Альбумин яйца</b>	<b>4,8</b>
• <b>Гемоглобин</b>	<b>6,8</b>
• <b>Глобулин</b>	<b>5,4</b>

# Набухание и растворение



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

# 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

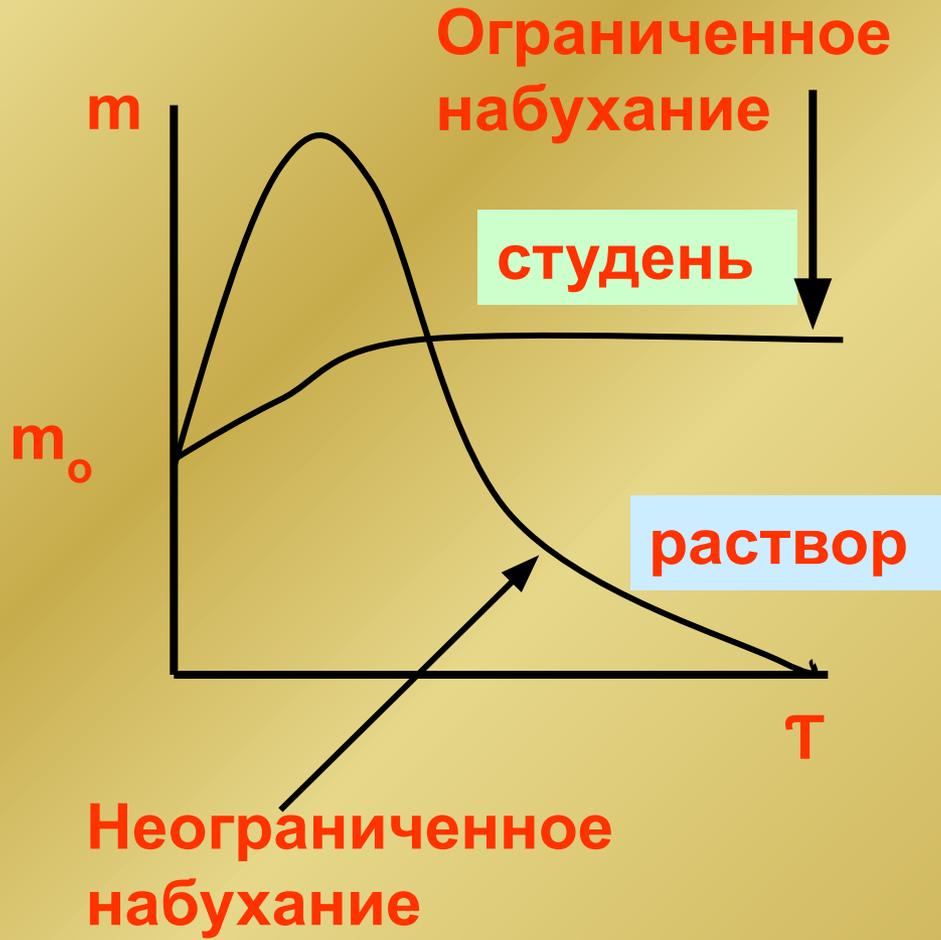
2. Разрыхление структуры ВМС,  $V$  

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

$$\Delta G < 0$$

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

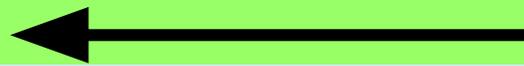
↓ набухание

Набухание ↑

# Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

## 4. pH среды

$pH < pI$



Набухание  
увеличивается

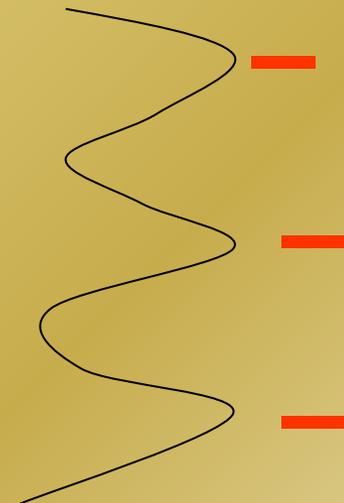
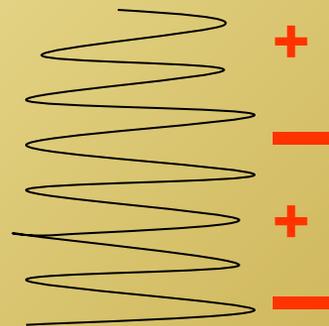
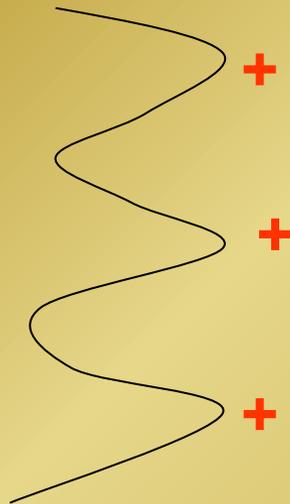
$pH = pI$

Набухание  
Минимально

$pH > pI$



Набухание  
увеличивается



# Факторы, влияющие на НАБУХАНИЕ

## 5. Возраст биополимера



Способность к набуханию уменьшается



6. Температура  $t^\circ$

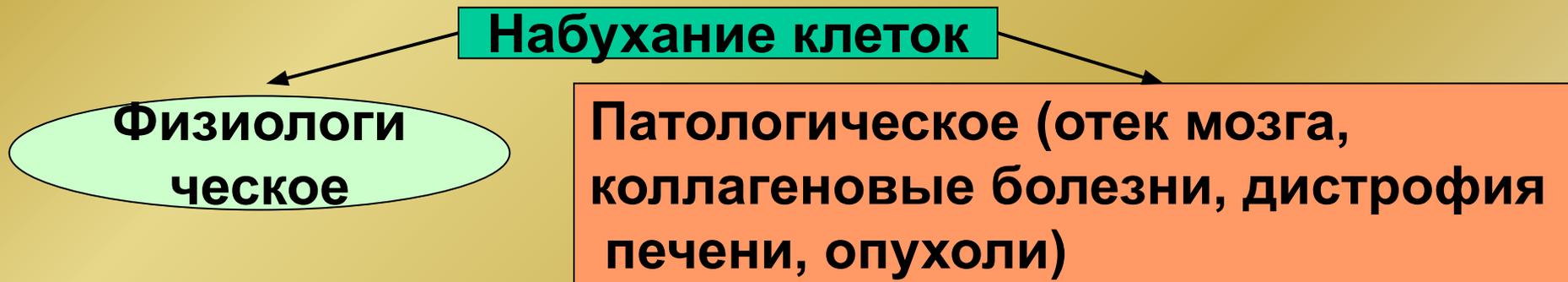


набухание



# 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  $\eta$ , 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* ( $\text{П}$ ), 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 .

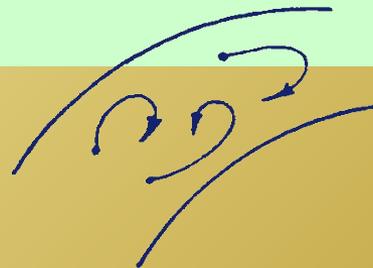
# КРОВЬ – неньютоновская жидкость

**Вязкость воды** при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  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

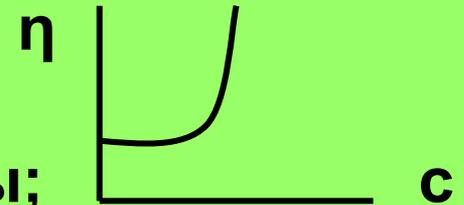


Цепи макромолекул прошивают слои жидкости

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

Вязкость растворов ВМС зависит от :

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



# Вязкость

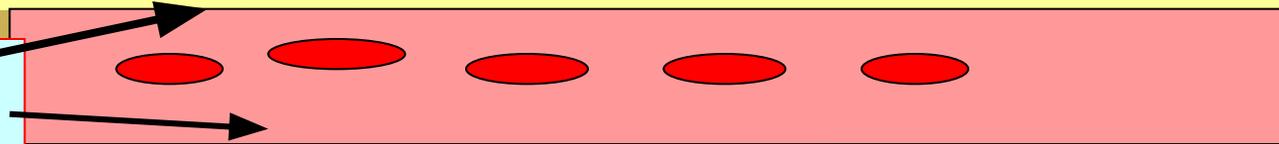
На вязкость крови в живом организме влияют:

**Температура** – зависимость сложная

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

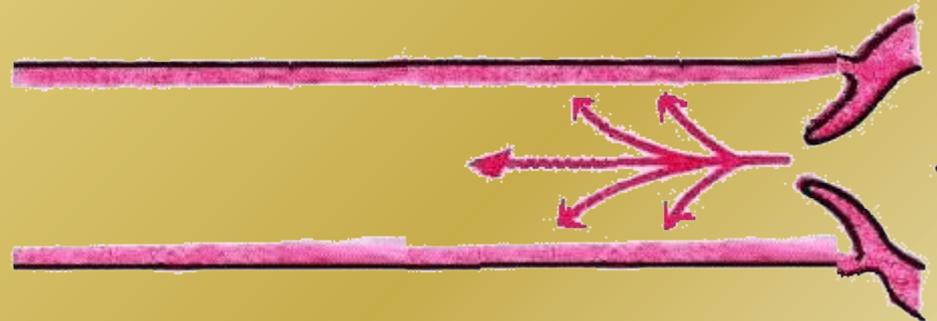
Организация эритроцитов в потоке крови

Пристеночная плазма



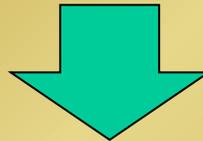
Вязкость крови имеет диагностическое значение, для гемодинамики.

Чем больше вязкость крови, тем быстрее ослабевают пульсовая волна.

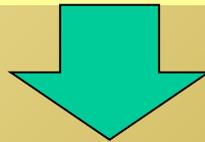


# Осмотическое давление

ВМС – макромолекулы, гибкие цепи,  
конформационные изменения



Кинетический элемент – сегмент  
макромолекулы



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

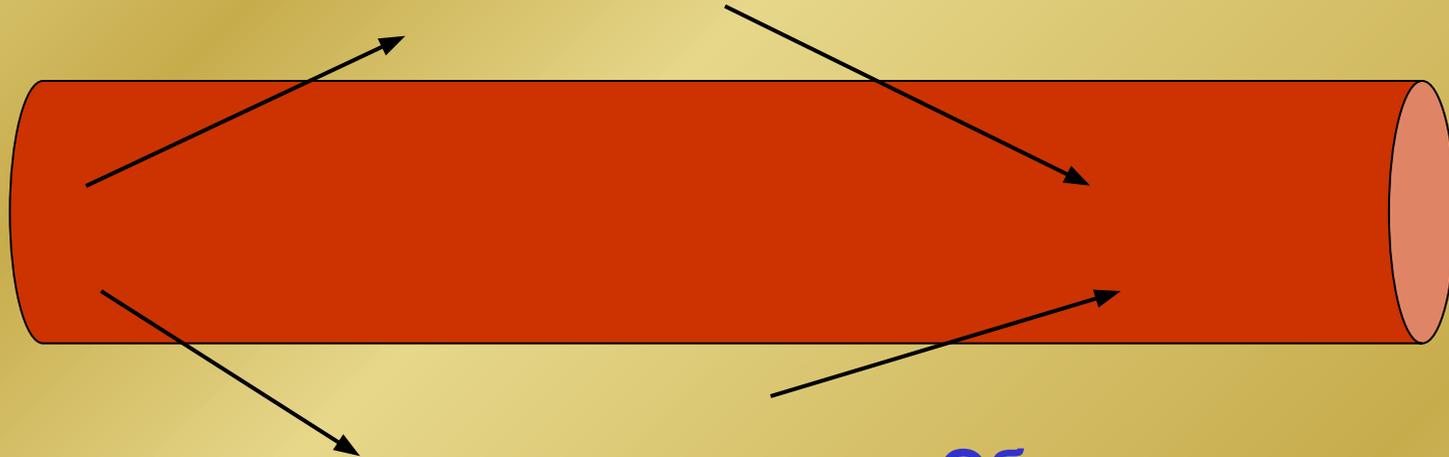
Уравнение  
Галлера

# 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

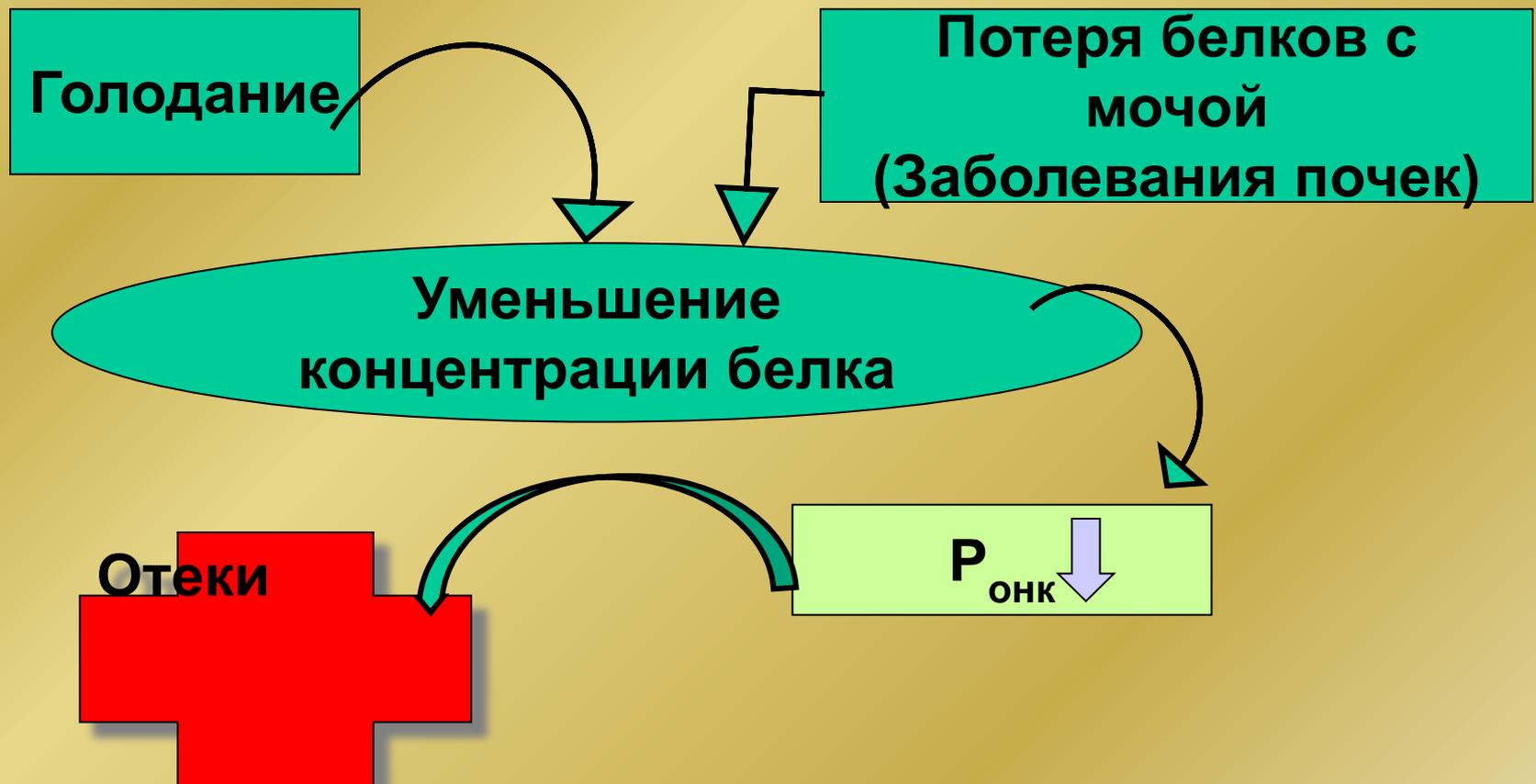
Область всасывания

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

Венозный конец  
капилляра

**Онкотическое давление создается за счет белков плазмы крови**

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



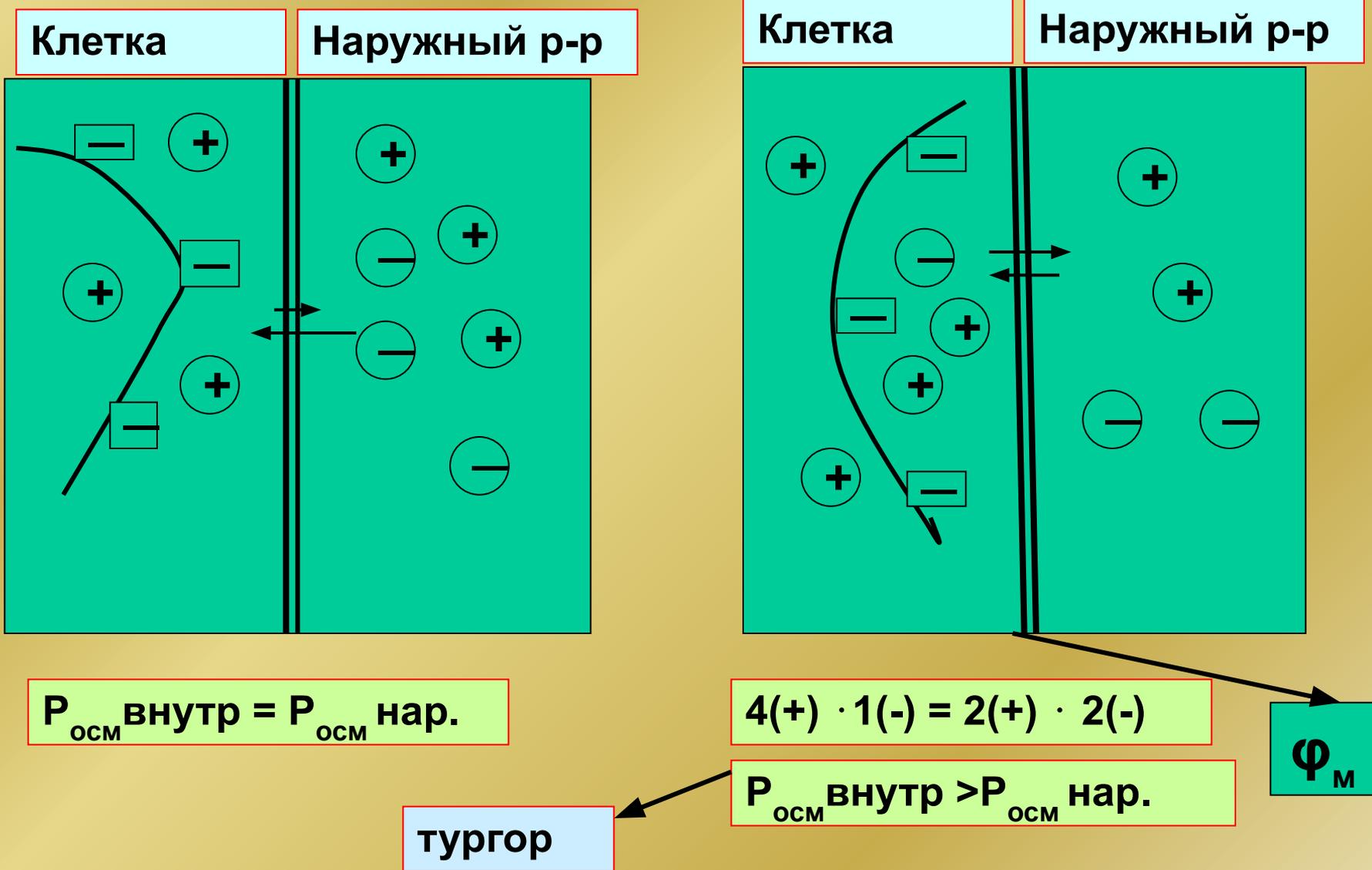
## Мембранное равновесие Доннана

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



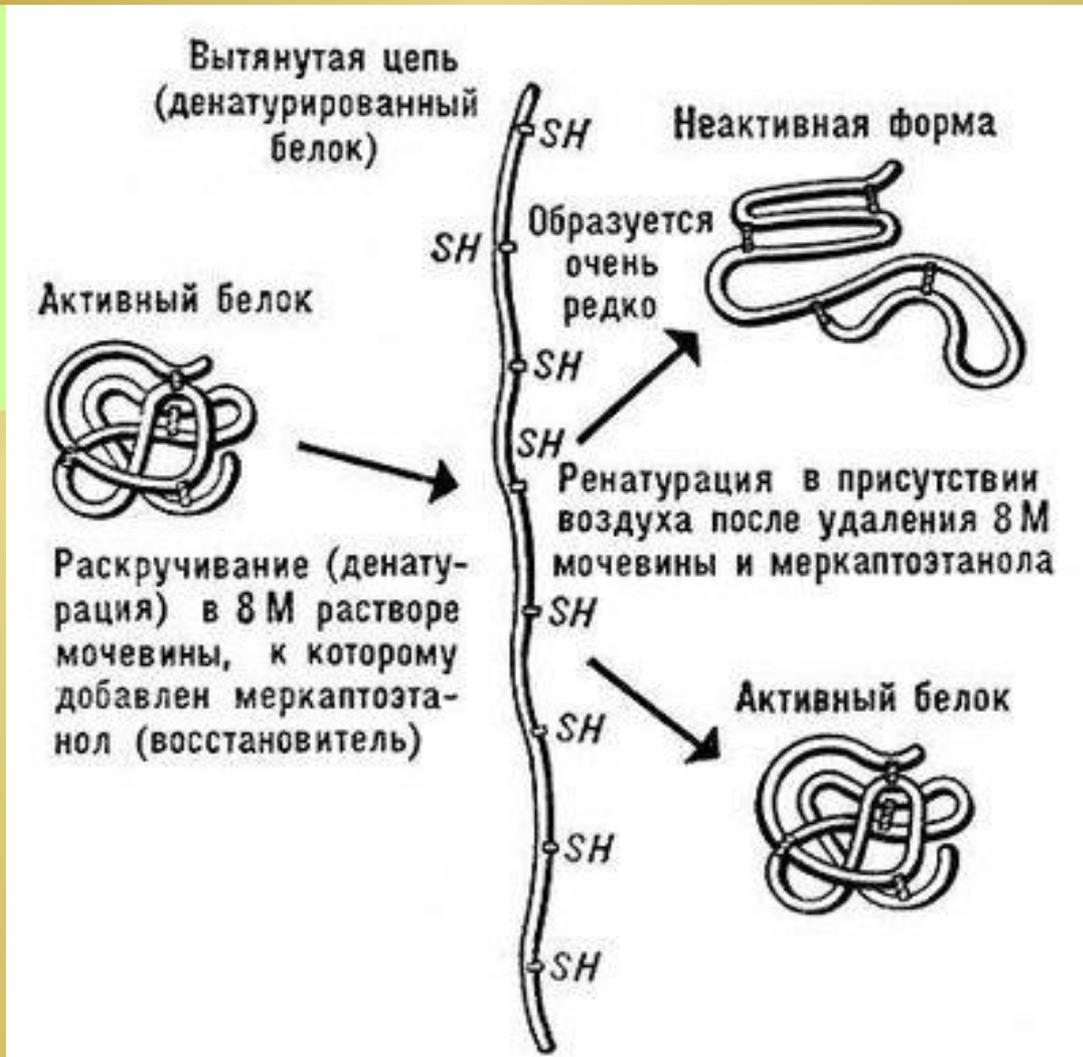
## Уравнение Доннана

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

# Нарушение устойчивости растворов ВМС

- Высаливание
- Денатурация
- Коацервация

Денатурация –  
разрушение  
природной  
конформации  
белков



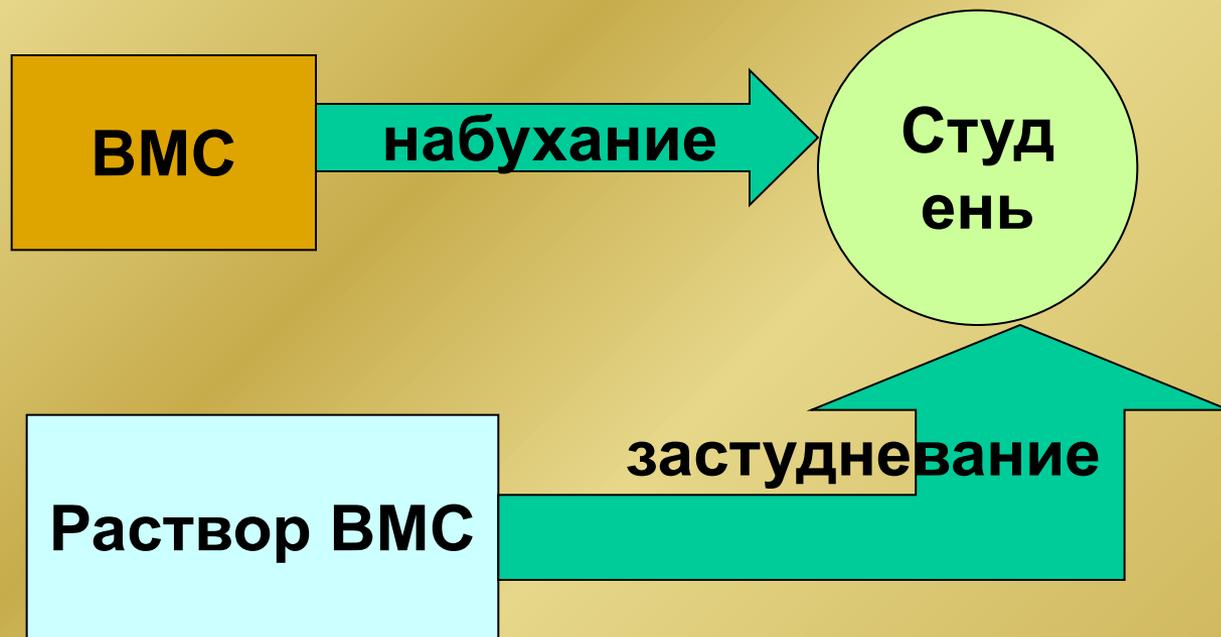
# Коацервация

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



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

## Студни, гели – связнодисперсные системы



**Студни — это структурированные системы со свойствами эластичных твердых тел.**

## Студни, гели – связнодисперсные системы



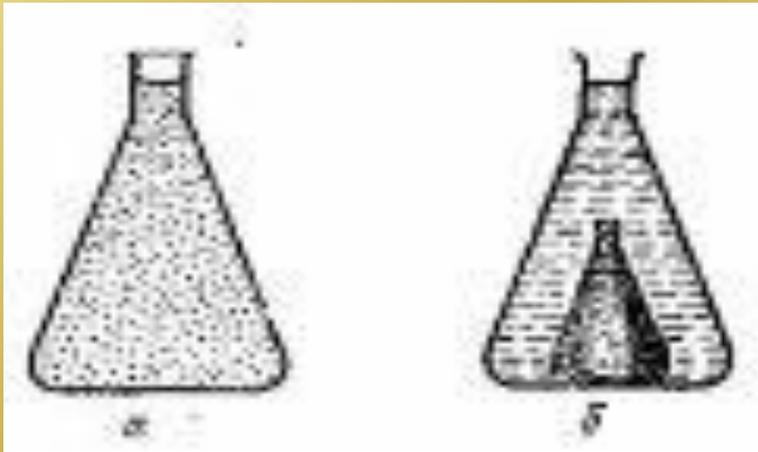
Природа ВМС, его структура, форма макромолекул;  
Концентрация ВМС;  
рН среды,  $pH = pI$ ;  
Температура  $t^\circ$  ↓  
Электролиты (дегидратация макромолекул);  
Время процесса.

# 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

