

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«ГОМЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Кафедра общей и биорганической химии**

**А. В. ЛЫСЕНКОВА, В. А. ФИЛИПШОВА,**  
**Л. В. ЧЕРНЫШЕВА**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Курс лекций  
для студентов 1 курса  
факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран,  
обучающихся на русском языке

Гомель  
ГомГМУ  
2010

УДК 54(075.8)  
ББК 24.1я7  
Л 88

**Рецензенты:**

кандидат биологических наук, доцент,  
заведующая кафедрой медицинской биологии и генетики  
Гомельского государственного медицинского университета  
*Л. П. Гаврилова*

**Лысенкова, А. В.**

Л 88      Общая химия: курс лекций для студентов 1 курса факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран, обучающихся на русском языке / А. В. Лысенкова, В. А. Филиппова, Л. В. Чернышева. — Гомель: учреждение образования «Гомельский государственный медицинский университет», 2010. — 168 с.  
ISBN 978-985-506-317-0

Содержат лекционный материал, охватывающий основные разделы курса общей химии для медицинских вузов.

Предназначены для студентов 1 курса факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран, обучающихся на русском языке.

Утверждено и рекомендовано к изданию Центральным учебно-научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный медицинский университет» 3 апреля 2010 г., протокол № 4.

УДК 54(075.8)  
ББК 24.1я7

ISBN 978-985-506-317-0

© Учреждение образования  
«Гомельский государственный  
медицинский университет», 2010

## **ВВЕДЕНИЕ**

Курс лекций по общей химии подготовит студентов-медиков к восприятию таких дисциплин клинического профиля как фармакология, биохимия, нормальная и патологическая физиология и др.

Данный курс содержит информацию о законах, которые описывают протекание важнейших биохимических процессов в живых организмах. Предложенный курс поможет усвоить материал, необходимый будущему врачу.

Авторы возлагают надежду, что студенты займут активную образовательную позицию. Только такая позиция позволит освоить курс, включающий в себя теоретические основы всех химических наук.

# ЛЕКЦИЯ 1

## ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

**Химическая термодинамика** — это раздел химии, изучающий взаимные превращения энергии, теплоты и работы в термодинамических системах разных типов. Термодинамический метод познания является ведущим в современном естествознании. Он позволяет рассчитать:

- тепловые эффекты химических реакций и физико-химических превращений;
- направление преимущественного протекания процессов;
- максимальный выход продуктов реакции;
- максимальную работу, совершаемую в ходе процесса.

### План

- 1.1 Основные понятия химической термодинамики.
- 1.2 Первый закон термодинамики.
- 1.3 Термохимия.

#### 1.1 Основные понятия химической термодинамики

**Энергия** — это способность совершать работу (кДж, ккал);  
1 ккал = 4,184 кДж.

Виды энергии:

- потенциальная — энергия взаимодействия;
- кинетическая — энергия движения.

Кроме того, по видам совершаемых работ различают:

- химическую;
- электрическую;
- световую;
- механическую;
- звуковую;
- поверхностную и др. виды энергии.

В классической механике **работа (A)** определяется как произведение силы (**f**) на длину пути (**l**):  $A = f \times dl$ . В термодинамике работа имеет более широкое толкование. Различают:

(а) работу расширения газа =  $p \cdot \Delta V$ , где  $\Delta V$  — это изменение объема системы;

(б) полезную работу  $A'$ .

Важнейшими видами полезной работы в организме являются: 1) механическая работа, которая выполняется при сокращении мышц; 2) ос-

моторическая работа почек и цитоплазматических мембран по переносу веществ против градиента концентраций; 3) электрическая работа нервной ткани и мозга по переносу заряженных частиц.

**Теплота (Q)** — это перенос энергии между двумя телами, имеющими разные температуры.

**Термодинамическая система** — это тело или группа тел, отделенных от окружающей среды термодинамической оболочкой, которая может быть реальной (физической) или абстрактной (математической).

Различают три типа термодинамических систем.

**Открытые системы** — это системы, которые обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией (например, живая клетка, человек и другие биосистемы).

**Закрытые системы** — это системы, которые обмениваются с окружающей средой только энергией; обмен веществом отсутствует (например, запаянная ампула).

**Изолированные системы** — это системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Они не существуют в природе, но являются удобными упрощенными моделями реальных процессов.

Термодинамическое описание системы включает:

- набор термодинамических параметров, таких как температура (T), давление (p), объем (V), химическое количество вещества (v), масса (m). Изменение хотя бы одного параметра свидетельствует о протекании термодинамического процесса;

- набор термодинамических функций, описывающих способность системы совершать работу. Термодинамические функции делятся на два вида: функции состояния и функции процесса. **Функции состояния** — это такие функции, изменения которых зависят от начального и конечного состояния системы и не зависят от числа промежуточных стадий процесса. **Функции процесса** зависят от числа промежуточных стадий; к ним относятся теплота (Q) и работа (A).

Примером функции состояния служит **внутренняя энергия системы (U)**, являющаяся совокупностью потенциальной и кинетической энергии всех ее структурных единиц. Независимо от числа промежуточных стадий процесса, изменение внутренней энергии системы равно разности энергии продуктов и реагентов (формула 1.1, рисунок 1.1):

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.1)$$

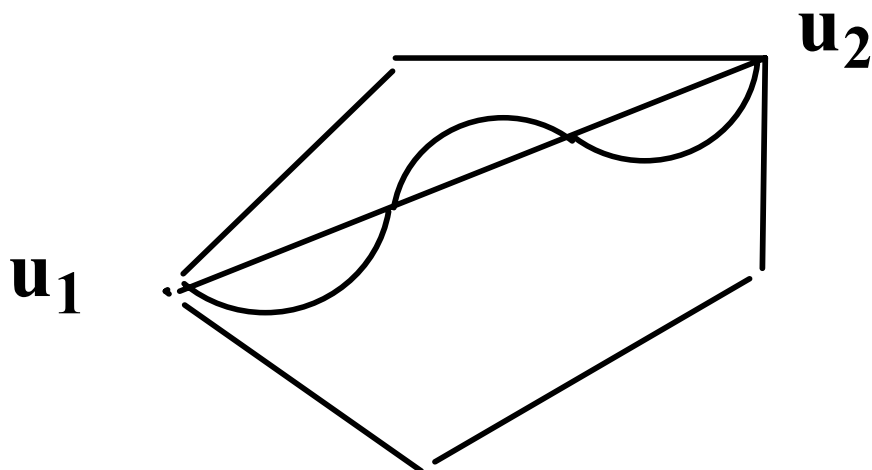


Рисунок 1.1 — Внутренняя энергия системы

## 1.2. Первый закон термодинамики

**Первый закон термодинамики** является выражением всеобщего закона сохранения энергии: **энергия не создается и не разрушается; она превращается из одного вида в другой или переходит из одной системы в другую.**

Закон термодинамики был сформулирован в середине XIX в. Значительный вклад в развитие идей термодинамики внесли Б. Томпсон, Р. Майер и Дж. Джоуль.

В организме человека превращение одного вида энергии в другой сопровождается совершением работы. Например, химическая энергия пищи превращается в механическую энергию, что сопровождается механической работой мышц. Кроме того, химическая энергия превращается в электрическую энергию, при этом выполняется работа нервной ткани. Звуковая энергия трансформируется в электрическую (совершается работа внутреннего уха), и световая энергия превращается в электрическую (выполняется работа сетчатки глаза). Таким образом, **работа есть способ превращения одного вида энергии в другой.**

Первый закон термодинамики не имеет доказательств, но является результатом опыта, накопленного человечеством. Ярким доказательством его справедливости служит невозможность создания вечного двигателя первого рода. **Вечный двигатель первого рода** — это машина, совершающая работу без поглощения энергии из окружающей среды. Первые проекты вечного двигателя появились в XIII в. В 1775 г. Парижская Академия Наук приняла решения не рассматривать заявки на патентование вечного двигателя из-за очевидной невозможности их создания.

## Математическое выражение первого закона термодинамики для различных типов систем:

1. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна:  $U = \text{const}$ ,  $\Delta U = 0$ .

2. Теплота, подводимая к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы:

$$Q = \Delta U + A$$

или

$$Q = \Delta U + A' + p\Delta V$$

Для изобарного процесса ( $p = \text{const}$ ), при условии  $A' = 0$

$$\begin{aligned} Q = \Delta U + p\Delta V &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

где  $U + pV = H$ ,

$H$  — термодинамическая функция состояния, называемая **энтальпией** или **теплосодержанием системы**.

Соответственно (формула 1.2):

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.2)$$

где  $\Delta H$  — тепловой эффект изобарного процесса.

Для *экзотермического процесса*, протекающего с выделением теплоты из системы в окружающую среду,  $\Delta H < 0$ ; для *эндотермического процесса*, протекающего с поглощением теплоты из окружающей среды,  $\Delta H > 0$ .

3. Внутренняя энергия открытой системы возрастает как при ее нагревании, так и при увеличении в ней количества вещества (формула 1.3):

$$\Delta U = Q \pm \mu \Delta \nu - A, \quad (1.3)$$

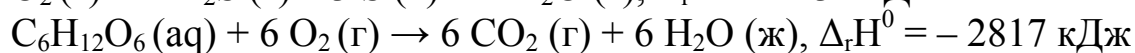
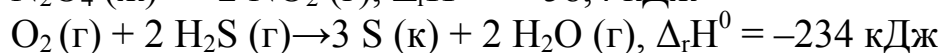
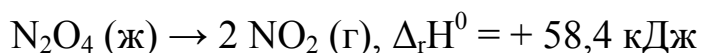
где  $\mu$  — коэффициент пропорциональности, называемый химическим потенциалом;  $\Delta \nu$  — изменение количества вещества, моль.

### 1.3. Термохимия

**Термохимия** — это раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. Тепловые эффекты (теплота) химической реакции обозначается  $\Delta_r H$  и выражаются в кДж или ккал.

$\Delta_r H^0_{298}$  — это обозначение **стандартной теплоты реакции**, т. е. теплоты, измеренной *при стандартных условиях*:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 101,3 \text{ кПа}$ ,  $C_M = 1 \text{ M}$ ,  $pH = 7$ .

Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты и агрегатное состояние веществ, называются *термохимическими уравнениями*. Например:



Центральным законом термохимии является закон, сформулированный в 1840 г. профессором Санкт-Петербургского университета Г. Гессом.

**Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме, зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа промежуточных стадий процесса.**

Закон Гесса есть следствие первого закона термодинамики, так как энтальпия является функцией состояния и ее изменение определяется лишь энергетическим состоянием реагентов и продуктов (формула 1.4):

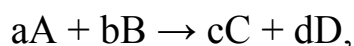
$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (1.4)$$

Следствия из закона Гесса:

1. Расчет теплового эффекта реакции по теплоте образования индивидуальных веществ.

**Теплота образования**, обозначаемая  $\Delta_f H$ , — это тепловой эффект образования одного моль сложного вещества из простых веществ (кДж/моль). Стандартные теплоты образования простых веществ в их наиболее устойчивых формах равны нулю.

Для условной химической реакции:



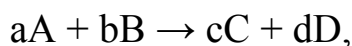
*теплота реакции рассчитывается как сумма теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов:*

$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - a \cdot \Delta_f H(A) - b \cdot \Delta_f H(B)$$

2. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплоте сгорания индивидуальных веществ.

**Теплота сгорания**, обозначаемая  $\Delta_{cr} H$  — это тепловой эффект окисления одного моль вещества в чистом кислороде до высших оксидов.

Для условной химической реакции:



*теплота реакции рассчитывается как сумма теплот сгорания реагентов за вычетом суммы теплот сгорания продуктов:*

$$\Delta_r H = a \cdot \Delta_{cr} H(A) + b \cdot \Delta_{cr} H(B) - c \cdot \Delta_{cr} H(C) - d \cdot \Delta_{cr} H(D)$$



Термохимия является основой диетологии, науки о рациональном питании. Приведенные теплоты сгорания (кДж/г или ккал/г) пищевых продуктов характеризуют их энергетическую ценность (таблица 1.1).

Калорийность важнейших компонентов пищи:

Жиры ~ 9 ккал/г;

Белки ~ 4 ккал/г;

Углеводы ~ 4 ккал/г.

Таблица 1.1 — Химический состав и калорийность некоторых пищевых продуктов

Название продукта	Содержание, %				Калорийность, кДж/моль
	белки	жиры	углеводы	вода	
Хлеб ржаной	6,3	1,3	46,1	43,9	9500
Макаронные изделия	11,0	0,9	74,2	13,6	14980
Сахар	—	—	99,9	0,1	17150
Масло сливочное	0,5	83,0	0,5	16,0	32470
Говядина	18,0	10,5	—	71,3	7150
Картофель	2,0	—	21,0	76	3930
Яблоки	0,4	—	11,3	87	2130

Суточная потребность человека в энергии составляет:

- при легкой мышечной работе — 2500 ккал;
- при умеренной и напряженной мышечной работе (студенты, врачи и др.) — 3500 ккал;
- при тяжелом физическом труде (литейщики, каменщики и др.) — 4500 ккал;
- при особо тяжелом физическом труде (спортсмены) — 7000 ккал.

Высокая физическая активность способствует увеличению энергозатрат организма на 30–50 %. Энергозатраты организма возрастают при различных заболеваниях. Например, при ревматоидном артрите энергетическая прибавка на болезнь составляет ~ 10 %.

Увеличение калорийности пищи при одновременном снижении мышечной активности являются главными причинами ожирения. Ожирение называют неинфекционной эпидемией XXI в. По данным ВОЗ в мире зарегистрировано 300 млн больных ожирением. В развитых странах число страдающих от ожирения составляет 30 % от общего числа населения. Проверить состояние пациента можно, рассчитав индекс массы тела ИМТ (формула 1.5):

$$\text{Индекс массы тела} = \frac{\text{Масса (кг)}}{\text{Рост}^2 (\text{м})} \quad (1.5)$$

Если ИМТ > 30, то имеет место ожирение, которое повышает риск сердечнососудистых заболеваний, диабета и некоторых форм рака.

## ЛЕКЦИЯ 2

### ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. БИОЭНЕРГЕТИКА

#### План

- 2.1 Второй закон термодинамики. Энтропия.
- 2.2 Свободная энергия Гиббса.
- 2.3 Биоэнергетика.

#### 2.1 Второй закон термодинамики. Энтропия

Химические реакции и физико-химические процессы можно разделить на две группы: самопроизвольные (спонтанные) и несамопроизвольные (неспонтанные).

Самопроизвольные процессы протекают без сообщения системе дополнительной энергии из окружающей среды. Самопроизвольными являются процессы растворения, диффузии, осмоса, расширения газа в пустоту. Пределом протекания самопроизвольных процессов является состояние термодинамического равновесия.

**Термодинамическое равновесие** — это такое состояние системы, в котором ее термодинамические параметры ( $T$ ,  $p$ ,  $V$  и др.) не изменяются во времени и имеют одинаковое значение во всех точках объема системы. Система, находящаяся в равновесии, не способна выполнять работу. Термодинамическое равновесие достигается только в закрытых и изолированных системах. Оно не достижимо для открытых систем из-за постоянно изменяющихся внешних условий. Для открытых систем аналогом равновесного является **стационарное состояние**, обусловленное сбалансированностью потоков энергии и вещества в систему и из системы. Стационарное состояние характеризуется длительным постоянством термодинамических параметров системы и одновременной способностью совершать полезную работу.

Для протекания несамопроизвольных процессов необходимо сообщить системе дополнительную энергию. Например, фотосинтез, протекающий под воздействием УФ излучения.

Рассмотрение вопросов о характере протекания процессов выполняется в рамках второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики был сформулирован на основе анализа действия тепловых машин. Тепловая машина — это устройство, в котором тепловая энергия превращается в механическую работу (рисунок 2.1).

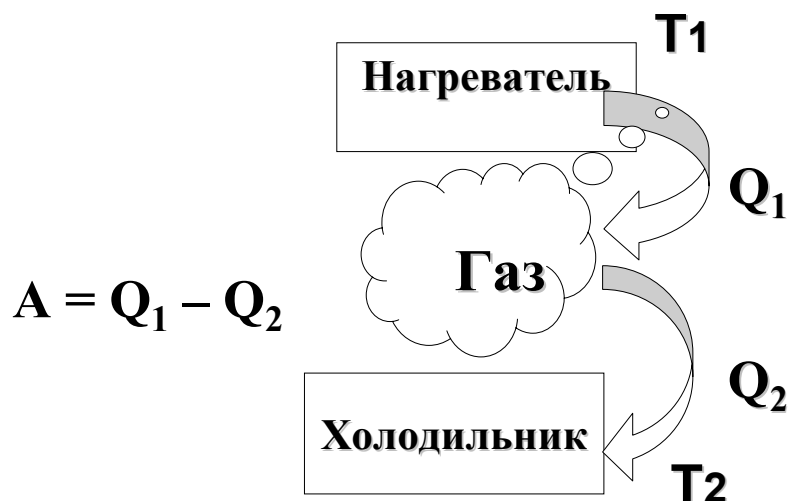


Рисунок 2.1 — Схема идеальной тепловой машины

Большой вклад в изучение теории тепловых машин внес французский инженер С. Карно.

### Теорема Карно:

1. Коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от рода рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя и холодильника.

2. Коэффициент полезного действия тепловой машины всегда меньше единицы (уравнение Карно):

$$\text{к.п.д.} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Поскольку  $T_2 \neq 0$ , (абсолютный нуль не достижим), то к.п.д.  $< 1$ .

Теоретический вывод подтверждается практикой. К.п.д. самых современных тепловых машин невысок: для тепловозов  $\sim 20\%$ , для двигателей внутреннего сгорания  $\sim 30\%$ . К.п.д. превращения химической энергии пищи в организме человека  $\sim 25\%$ , к.п.д. превращения АТФ в работу мышц  $\sim 50\%$ , а к.п.д. здорового сердца составляет  $\sim 43\%$ .

### Формулировки второго закона:

1. Невозможно полностью превратить теплоту в работу (У. Кельвин, 1851).

2. Невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в переходе энергии от холодного тела к горячему (Клаузиус, 1865).

3) Самопроизвольные процессы протекают с ростом энтропии. Максимум энтропии достигается в состоянии равновесия (Л. Больцман).

Для математического описания второго закона термодинамики используется термодинамическая функция состояния, называемая **энтропией** ( $S$ , Дж/К). Термин «энтропия» был предложен Клаузиусом в 1865.

**Энтропия ( $S$ )** — это отношение теплоты, поступающей в систему, к температуре системы (формула 2.1):

$$S = \frac{Q}{T} \quad (2.1)$$

Энтропия является единственной функцией состояния, имеющей два толкования: термодинамическое и статистическое.

**Термодинамическое толкование энтропии:** энтропия является характеристикой тепловых потерь системы в данном интервале температур. Она характеризует ту часть теплоты, которая рассеивается в пространстве, не превращаясь в полезную работу. Чем больше энтропия, тем ниже «качество энергии» (меньше к.п.д. процесса).

Взаимосвязь энтропии, теплоты и температуры описывается неравенством Клаузиуса (формула 2.2):

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (2.2)$$

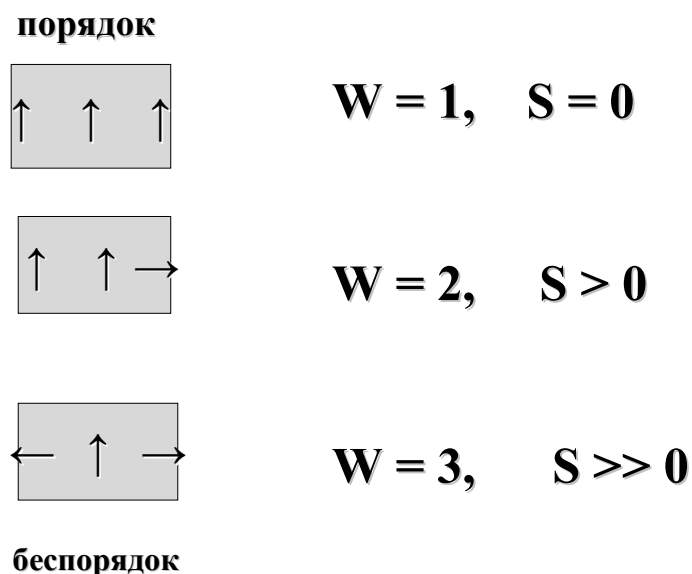
**Статистическое толкование энтропии** было предложено Л. Больцманом в 1904 г. Статистическая термодинамика рассматривает энергетическое состояние системы, исходя из состояния ее структурных единиц.

Уравнение Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W,$$

где  $k$  — константа Больцмана, равная  $1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К;  $W$  — термодинамическая вероятность системы, т. е. число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние.

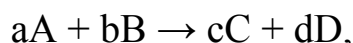
Микросостояние — это скорость, энергия, импульс движения и другие характеристики каждой отдельно взятой структурной единицы. Чем меньше число микросостояний, тем выше упорядоченность системы. Так, если все структурные единицы системы имеют одинаковые энергетические характеристики, то термодинамическая вероятность системы равна 1, а энтропия равна 0. Если структурные единицы системы имеют различные энергетические характеристики, то  $W > 1$ , а  $S > 0$  (рисунок 2.2):



**Рисунок 2.2 — Взаимосвязь термодинамической вероятности системы и ее энтропии**

*Энтропия — количественная мера беспорядка в системе. Чем больше энтропия системы, тем больше беспорядок в ней.*

Расчет энтропии химической реакции ( $\Delta_r S$ ) выполняется на основе закона Гесса. Для условной реакции:



энтропия может быть рассчитана как:

$$\Delta_r S = c \cdot S(C) + d \cdot S(D) - a \cdot S(A) - b \cdot S(B),$$

где  $S$  — мольная энтропия вещества, Дж/моль·К.

Если  $\Delta_r S > 0$  — реакция протекает с увеличением беспорядка;

если  $\Delta_r S < 0$  — реакция протекает с уменьшением беспорядка.

## 2.2 Свободная энергия Гиббса

При протекании химических процессов наблюдаются две противоположные тенденции: (а) стремление отдельных частиц соединиться в более крупные агрегаты, что приводит к уменьшению запаса внутренней энергии системы ( $H \rightarrow \min$ ); (б) стремление агрегатов к разделению на более мелкие частицы, что приводит к увеличению энтропии ( $S \rightarrow \max$ ).

Обе тенденции находят свое отражение в термодинамической функции состояния, называемой **свободной энергией Гиббса** или **изобарно-изотермическим потенциалом (G)**:

$$G = H - TS,$$

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

Физический смысл свободной энергии Гиббса понятен из совместного рассмотрения первого и второго законов термодинамики:

$$\begin{cases} Q = \Delta U + A' + p \cdot \Delta V \\ Q = T \cdot \Delta S \end{cases}$$

Отсюда:

$$A' = T \cdot \Delta S - \Delta U - p \cdot \Delta V = T\Delta S - (\Delta U + p \cdot \Delta V),$$

где  $\Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$

Следовательно:

$$A' = -(\Delta H - T\Delta S),$$

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

Таким образом (формула 2.3):

$$A' = -\Delta G \quad (2.3)$$

Соответственно,  $\Delta G$  имеет смысл **полезной работы, выполненной в системе или над системой. Свободная энергия Гиббса (G)** — это часть внутренней энергии системы, способная превращаться в полезную работу.

Знак  $\Delta G$  (+ или -) является критерием возможности протекания самопроизвольных процессов в закрытых системах. Так, если процесс является самопроизвольным, то при его протекании совершается полезная работа ( $A' > 0$ ); соответственно  $\Delta G < 0$ . В состоянии термодинамического равновесия полезная работа не выполняется ( $A' = 0$ ), следовательно,  $\Delta G = 0$ .

В ходе несамопроизвольного процесса работа выполняется над системой ( $A' < 0$ ), соответственно  $\Delta G > 0$ . Таким образом, самопроизвольно осуществляются те процессы, протекание которых сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса.

Характер процесса иногда можно изменять, варьируя термодинамические параметры системы: температуру, давление или концентрацию реагирующих веществ (таблица 2.1).

Таблица 2.1 — Влияние температуры на характер процесса

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Условия протекания самопроизвольного процесса
-	+	-	Реакция протекает самопроизвольно при любой температуре
-	-	$\pm$	Реакция протекает самопроизвольно при низкой температуре
+	+	$\pm$	Реакция протекает самопроизвольно при высокой температуре
+	-	+	Реакция является несамопроизвольной при всех температурах

Рассчитав  $\Delta G$ , можно определить:

- характер процесса (само- или несамопроизвольный);
- величину полезной работы, совершаемой при протекании самопроизвольного процесса.

### Способы расчета $\Delta G$

1. Свободную энергию химической реакции можно рассчитать по уравнению (формула 2.4):

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad (2.4)$$

где  $T \Delta_r S$  — энтропийный фактор химической реакции.

2. Свободную энергию химической реакции можно рассчитать на основе закона Гесса (формула 2.5):

$$\Delta_r G = c \cdot \Delta_f G (C) + d \cdot \Delta_f G (D) - a \cdot \Delta_f G (A) - b \cdot \Delta_f G (B), \quad (2.5)$$

где  $\Delta_f G$  — свободная энергия образования сложного вещества из простых веществ, кДж/моль.

3. Расчет  $\Delta G$  переноса вещества из одной фазы в другую выполняется по уравнению (формула 2.6):

$$\Delta_r G = -v \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{C_{M2}}{C_{M1}}, \quad (2.6)$$

где  $v$  — количество переносимого вещества, моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;  $C_{M1}$  и  $C_{M2}$  — концентрации вещества в различных фазах, моль/л ( $C_{M1} < C_{M2}$ ).

Данное уравнение можно использовать для расчета осмотической работы, выполняемой почкой.

## 2.3 Биоэнергетика

**Биоэнергетика** — это раздел термодинамики, изучающий превращения энергии, теплоты и работы в живых системах.

С точки зрения биоэнергетики, **человек** — это **открытая стационарная система, главным источником энергии для которой служит химическая энергия пищи (99 %)**. Энергетические затраты человека обеспечиваются за счет:

- углеводов на 55–60 %;
- жиров на 20–25 %;
- белков на 15–20 %.

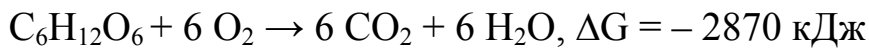
Получаемая энергия расходуется:

- на совершение работы внутренних органов, связанной с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков и т. д.,
- на выполнение внешней работы, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью,
- на нагревание вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи.

Коэффициент полезного действия превращения химической энергии пищи в организме человека составляет ~ 25 %. Таким образом, энтропийные потери организма составляют 75 %. Если сфокусировать теплоту, излучаемую телом человека за сутки, то можно вскипятить 20 л воды.

Биохимическими называются химические реакции, протекающие в биосистемах (*in vivo*). Они могут быть как **экзергоническими** (самопроизвольными)  $\Delta rG < 0$ , так и **эндергоническими** (несамопроизвольными)  $\Delta rG > 0$ .

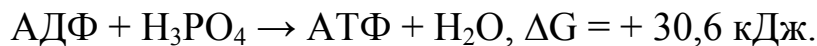
Окисление углеводов и жиров в организме протекает самопроизвольно и сопровождается выделением большого количества энергии:



пальмитиновая к-та

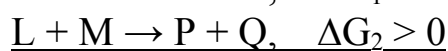
Часть энергии, выделяющаяся при окислении компонентов пищи, накапливается в макроэргических соединениях, таких как АТФ, АДФ, ацетилкофермент А и др.

Получение АТФ из АДФ и фосфата описывается уравнением:



Реакция протекает самопроизвольно, поглощая энергию, выделяющуюся при окислении глюкозы в клетках. Энергия, выделяющаяся при окислении одной молекулы глюкозы, достаточна для синтеза 36 молекул АТФ из АДФ и фосфата. Такие реакции называются **сопряженными**. *Принцип энергетического сопряжения состоит в следующем: эндергонические реакции протекают за счет энергии экзергонических реакций.* Как правило, сопряженные реакции катализируются общим ферментом.

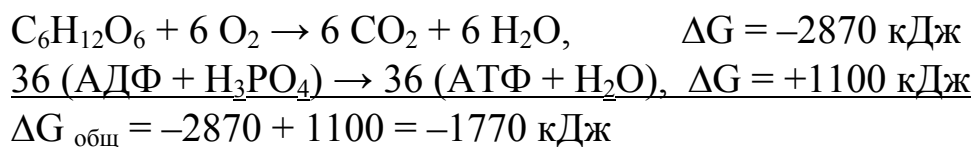
Схема сопряженной реакции:



Таким образом, обе реакции протекают как единый самопроизвольный процесс.



Пример энергетического сопряжения:



Приведенные данные позволяют рассчитать к.п.д. клетки:

выделилось — 2870 кДж,  
аккумулировано — 1100 кДж,  
энтропийные потери — 1770 кДж  
к.п.д =  $1100/2870 = 0,38$  или 38 %.

Таким образом, клетка аккумулирует лишь 38 % химической энергии глюкозы, а оставшиеся 62 % рассеиваются в пространстве как теплота.

В современной медицине широко применяются методы биоэнергетической диагностики и терапии. К биоэнергетическим методам лечения относятся: иглотерапия, гирудотерапия (лечение медицинскими пиявками), массаж, упражнения по системе йоги и др.

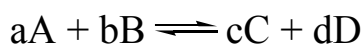
## ЛЕКЦИЯ 3 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### План

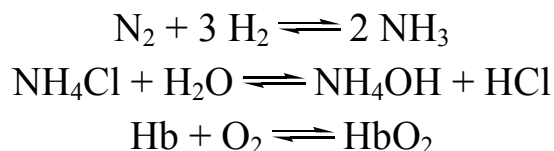
- 3.1 Кинетическое и термодинамическое описание химического равновесия.
- 3.2 Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье).
- 3.3 Равновесие в биологических средах.

### 3.1. Кинетическое и термодинамическое описание химического равновесия

**Обратимыми химическими реакциями** называются химические реакции и физико-химические процессы, самопроизвольно протекающие как в прямом, так и в обратном направлении. Уравнение гипотетической обратимой реакции может быть представлено схемой:



Ниже приведены примеры некоторых обратимых реакций:



Пределом протекания обратимых процессов является состояние химического равновесия. **Химическое равновесие** — это такое состояние обратимого процесса, в котором скорость прямой и обратной реакций равны между собой (рисунок 3.1).

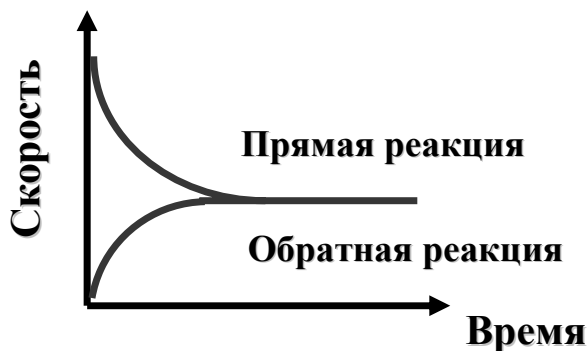


Рисунок 3.1 — Изменение скорости прямой и обратной реакций в ходе обратимого процесса

Признаком химического равновесия является постоянство во времени концентрации всех веществ, участвующих в процессе (рисунок 3.2). Концентрации веществ в состоянии химического равновесия называются **равновесными**:  $[\bar{A}]$ , моль/л.

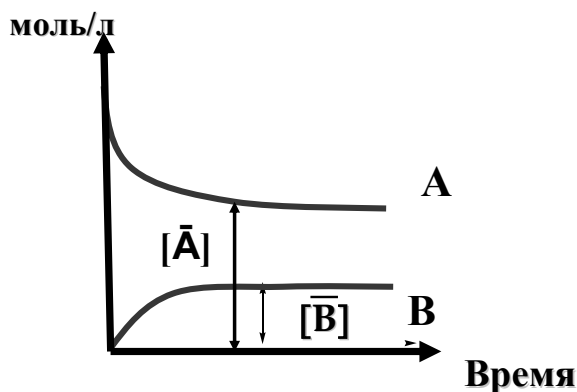


Рисунок 3.2 — Кинетические кривые обратимой реакции  $aA \rightleftharpoons bB$

**Кинетическое описание химического равновесия** основано на законе действующих масс: скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (Гульдберг-Вааге, 1884).

Согласно закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{aligned}v_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b, \\v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d.\end{aligned}$$

где  $v_{\text{пр}}$  — скорость прямой реакции;  $v_{\text{обр}}$  — скорость обратной реакции;  $k_{\text{пр}}$  — константа скорости прямой реакции;  $k_{\text{обр}}$  — константа скорости обратной реакции.

В состоянии равновесия  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ , следовательно можно записать, что:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Отношение констант скорости является постоянной величиной, обозначаемой  $K_c$ :

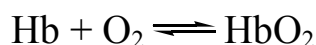
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_c,$$

где  $K_c$  — концентрационная константа равновесия.

Таким образом, закон действующих масс для обратимой реакции записывается так (формула 3.1):

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3.1)$$

Например, для биохимической реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин:



константа химического равновесия равна:

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] [\text{O}_2]} = 1300$$

Если в химической реакции участвуют газообразные, жидкие и твердые вещества, то для расчета  $K_c$  используют только равновесные концентрации газов.

Например, синтез кристаллической мочевины из углекислого газа и аммиака описывается уравнением:



В равновесии участвуют как газообразные, так и твердые вещества, но концентрацию кристаллической мочевины при составлении уравнения для  $K_c$  не учитывают:

$$K_c = \frac{[\overline{\text{H}_2\text{O}}]}{[\overline{\text{CO}_2}] \times [\overline{\text{NH}_3}]^2}$$

Если  $K \gg 1$ , то равновесие смещено вправо, ( $v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$ ); если  $K \ll 1$ , то равновесие смещено влево ( $v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$ ).

В основе термодинамического описания обратимого процесса лежит уравнение изотермы химической реакции (формула 3.2):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3.2)$$

где  $\Delta G$  — это изменение свободной энергии Гиббса в ходе процесса, а  $\Delta G^\circ$  — стандартное изменение свободной энергии.

В состоянии химического равновесия  $\Delta G = 0$ , а концентрации веществ А, В, С и D являются равновесными. Соответственно:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

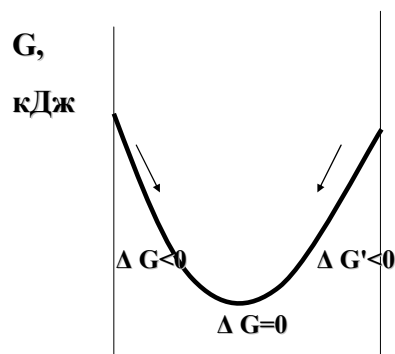
Отсюда (формула 3.3)

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (3.3)$$

Таким образом,  $K$  зависит только от температуры и природы реагирующих веществ.

### 3.2. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)

Состояние химического равновесия является наиболее энергетически выгодным состоянием обратимого процесса, так как характеризуется минимальным запасом внутренней энергии системы ( $G \min$ ) (рисунок 3.3).



Координата реакции

Рисунок 3.3 — Энергетическая диаграмма обратимой реакции

Таким образом, любой обратимый процесс стремится к равновесию. В 1884 г. французский физико-химик и металлург Ле Шателье сформулировал общий закон смещения химического равновесия.

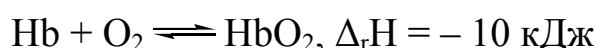
**Принцип Ле Шателье:** «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие (изменив температуру, давление или концентрации веществ), то положение равновесия сместится таким образом, чтобы ослабить внешнее воздействие».

Этот принцип позволяет предсказать качественные изменения в равновесной системе при изменении условий.

### Частные случаи принципа Ле Шателье

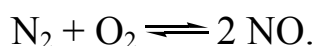
1) Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической, а понижение температуры — в сторону экзотермической реакции.

Рассмотрим влияние температуры на равновесие обратимой биохимической реакции:



При повышении температуры равновесие смещается влево (кровь отдает кислород тканям), при понижении температуры равновесие смещается вправо (кровь обогащается кислородом).

2) При повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего количества газообразных веществ, а при понижении давления — в сторону их большего количества. Изменение давления не влияет на смещение химического равновесия, если: (а) в реакции не участвуют газы; (б) реакция протекает без изменения количества газообразных веществ. Например:



Используя данный принцип, можно рассмотреть влияние давления на равновесие обратимой реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин.

Венозная кровь поступает в легкие, где испытывает повышенное давление кислорода  $\text{O}_2$ . В результате равновесие смещается вправо (кровь насыщается кислородом). Артериальная кровь, поступающая в ткани, оказывается при пониженном давлении кислорода, в результате чего равновесие смещается влево (кровь отдает кислород тканям).

3) При увеличении концентрации вещества, участвующего в обратимом превращении, равновесие смещается в сторону той реакции, которая протекает с убылью этого вещества (и наоборот).

Например, при увеличении содержания гемоглобина в крови равновесие смещается вправо (ткани обогащаются кислородом). При недостатке гемоглобина (анемия) равновесие смещается влево (больной страдает от кислородной недостаточности).

### 3.3 Равновесие в биологических средах

Важнейшей биологической средой является вода. Описание процессов, протекающих в водных растворах, возможно с позиций теории химического равновесия. Многие процессы, играющие важную роль в метаболизме живых организмов, связаны с обратимым переносом протонов (протолитические равновесия).

К важнейшим протолитическим равновесиям относится диссоциация воды, протекающая по уравнению:



Вода — очень слабый электролит; при комнатной температуре из 5 млн молекул воды только одна молекула диссоциирует на ионы. Поскольку молярная концентрация молекул воды значительно превышает молярную концентрацию ионов ( $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}^+]$ ), то можно считать, что концентрация молекул воды является величиной постоянной ( $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ). Применяв закон действующих масс, напишем выражение для концентрационной константы равновесия рассматриваемого процесса:

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

Умножив левую и правую части уравнения на  $[\text{H}_2\text{O}]$ , получим уравнение

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где  $K_c [\text{H}_2\text{O}] = K_w$

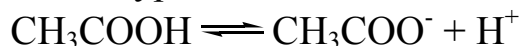
$K_w$  — **ионное произведение воды**; эта величина является константой равновесия, описывающей обратимую диссоциацию воды. При стандартной температуре ( $t = 25^\circ\text{C}$ )  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

Для воды и водных растворов:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Не менее важным является *протолитическое равновесие*, устанавливающееся при диссоциации слабых кислот и оснований.

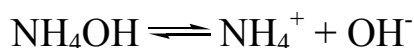
Уксусная кислота является слабым электролитом. Ее диссоциация протекает обратимо по уравнению:



Константа равновесия, описывающая данный обратимый процесс обозначается  $K_a$  и называется константой кислотности:

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

Аммоний гидроксид является слабым электролитом. Его диссоциация протекает обратимо по уравнению:



Константа равновесия, описывающая данный обратимый процесс обозначается  $K_b$  и называется константой основности:

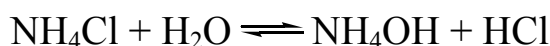
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Чем больше  $K_a$  и  $K_b$ , тем сильнее диссоциируют кислоты и основания в водных растворах.

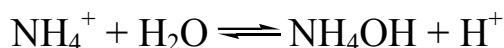
К протолитическим равновесиям, играющим важную биологическую роль, относятся реакции гидролитического разложения веществ. Гидролиз солей — это реакция ионного обмена между составными частями соли и воды, протекающая с изменением кислотности раствора. Гидролизу подвергаются растворимые соли, в состав которых входят катионы слабых оснований или анионы слабых кислот.

### **Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой**

Примером такой соли является аммоний хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Эта соль образована слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ . Гидролиз соли всегда протекает по иону слабого электролита, в данном случае — по катиону аммония:



или в ионном виде

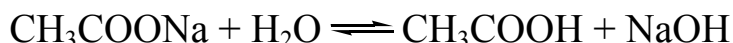


Данное равновесие описывается при помощи константы равновесия, называемой константой гидролиза ( $K_r$ ). В соответствии с законом действующих масс  $K_r$  равна:

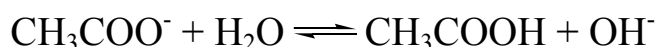
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_w}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

### **Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием**

Примером такой соли является натрий ацетат  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Эта соль образована сильным основанием  $\text{NaOH}$  и слабой кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Гидролиз соли протекает по аниону уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :



или в ионном виде

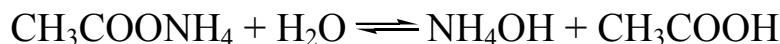


В соответствии с законом действующих масс, константа гидролиза данной соли равна:

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

### **Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой**

Примером такой соли является аммоний ацетат  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Ее гидролиз протекает как по катиону  $\text{NH}_4^+$ , так и по аниону  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :



В соответствии с законом действующих масс константу гидролиза этой соли можно рассчитать по уравнению (формула 3.4):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (3.4)$$

Способность соли к гидролизу характеризуется при помощи степени гидролиза ( $h$ ) (формула 3.5):

$$h = \frac{\text{Количество гидролизуемой соли}}{\text{Общее количество соли в растворе}} \quad (3.5)$$

Взаимосвязь константы и степени гидролиза дается уравнением (формула 3.6):



$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{M}}}} \quad (3.6)$$

Из уравнения следует, что чем больше константа гидролиза, тем сильнее гидролизуется соль.

Биологическая роль гидролиза солей заключается в том, что он является одним из факторов, регулирующих кислотность внутренней среды организма.

Гидролиз солей — это частный случай гидролиза вообще. Гидролизу подвергаются не только соли, но и многие органические вещества: сложные эфиры, амиды, алкоголяты и др. Трудно переоценить роль гидролиза в биохимических процессах. Прежде всего, это ферментативный гидролиз, благодаря которому три основных компонента пищи: жиры, белки и углеводы расщепляются водой на более мелкие фрагменты в желудочно-кишечном тракте. Без гидролиза не возможно усвоение пищи, так как всасываться в кишечнике способны только относительно небольшие молекулы. Например, усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после их полного гидролиза до моносахаридов.

Для роста и нормального функционирования всем живым организмам необходима энергия. Основным источником энергии для многих биохимических процессов — биосинтеза белка, сокращения мышц, электрической проводимости нервных клеток — является аденозинтрифосфат (АТФ). Энергия, необходимая для жизнедеятельности организма, выделяется при гидролизе АТФ.

## ЛЕКЦИЯ 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

### План

- 4.1. Растворы и их классификация.
- 4.2. Термодинамика растворения.
- 4.3. Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде.

### 4.1 Растворы и их классификация

**Растворы — это гомогенные устойчивые системы переменного состава, состоящие минимум из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества.**

С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны; растворителем принято считать тот компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора. Если нельзя определить растворитель по этому признаку, то им считается компонент с большей массой.

Существует несколько способов классификации растворов. Рассмотрим некоторые из них:

а) по агрегатному состоянию:

- газообразные: воздух, смесь  $O_2$  и  $CO_2$  (карбоген) для активации дыхательного центра;

- жидкие: биологические жидкости человека (кровь, плазма, лимфа и др.);

- твердые: сплавы металлов, растворы  $H_2$  в платиновых металлах.

б) по размеру частиц растворенного вещества:

- истинные (молекулярные)  $\alpha < 10^{-9}$  м;

- коллоидные  $10^{-9} < \alpha < 10^{-7}$  м (кровь);

- грубодисперсные  $\alpha > 10^{-7}$  м,

где  $\alpha$  — диаметр частицы растворенного вещества, м.

Растворы играют важнейшую роль в биосфере. Известно, что жизнь зародилась в мировом океане, вот почему современные животные и человек унаследовали от океанических предков неорганический состав крови, сходный с составом морской воды. Усвоение питательных веществ и лекарственных препаратов происходит в растворенном виде. В растворах (кровь, плазма крови, лимфа, моча, слюна, пот) протекают биохимические реакции в организме человека. Многие физиологические процессы осуществляются лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. Так, усвоение пищи представляет собой процесс перехода питательных веществ в растворенное состояние.

Важнейшим биогенным растворителем является вода. Вода — самое распространенное на земле вещество. Общий объем воды в биосфере составляет  $1,5 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>. В живых организмах —  $2,3 \cdot 10^3$  км<sup>3</sup>. Считают, что большая часть воды имеет биогенное происхождение, т. е. проходит через метаболические превращения организмов. Суточное потребление воды составляет около 2 л.

Содержание воды в организме новорожденного составляет около 80 %, а в организмах мужчин и женщин — 60 и 55 % соответственно. Содержание воды в органах и тканях человека составляет: в печени — 96 %, в легких — 86 %, в крови и почках — 83 %, в тканях мозга и мышечной ткани — 75 %, а в костях — 22 %.

Вода в организме делится на два бассейна:

1) внеклеточная жидкость:

а) интерстициальная жидкость (окружает клетки);

- б) внутрисосудистая (плазма крови);
- в) трансцеллюлярная жидкость (в полых формах ЖКТ).

## 2) внутриклеточная:

потеря 2/3 объема внеклеточной жидкости смертельно опасна. Избыток воды также опасен для здоровья, вызывая отеки, водянки, набухание клеток.

Вода, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, выполняет многочисленные функции в организме человека:

(а) ее высокая полярность (молекулы воды являются диполями) делает воду одним из лучших растворителей, как для неорганических, так и для многих органических веществ;

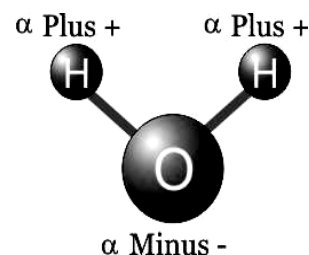
(б) ее высокая теплоемкость обеспечивает температурный гомеостаз организма;

(в) большая теплота испарения воды защищает тело человека от перегрева;

(г) способность воды диссоциировать на ионы позволяет ей участвовать в кислотно-основном равновесии;

(д) вода является субстратом многих биохимических реакций (гидролиз, гидратация);

е) вода влияет на активность ферментов, регулируя скорость биохимических реакций.



## 4.2 Термодинамика растворения

**Растворение** — это самопроизвольный обратимый физико-химический процесс, включающий три основные стадии:

1. Стадия атомизации — разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества; процесс эндотермический ( $\Delta_{ат}H > 0$ ).

2. Стадия сольватации (гидратации) — образование сольватных (гидратных) оболочек вокруг частиц растворенного вещества; процесс экзотермический, ( $\Delta_{сол}H < 0$ ).

3. Стадия диффузии — равномерное распределение растворенного вещества по всему объему раствора, ( $\Delta_{диф}H \approx 0$ ).

Таким образом, теплота растворения ( $\Delta_pH$ ) является величиной интегральной (формула 4.1):

$$\Delta_pH = \Delta_{ат}H + \Delta_{сол}H + \Delta_{диф}H \quad (4.1)$$

**Теплота растворения** — это тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.

Растворение большинства твердых веществ в воде — процесс эндотермический ( $\Delta_pH > 0$ ), т. к. теплота, поглощаемая на стадии атоми-

зации, не компенсируется теплотой, выделяющейся на стадии сольватации. При растворении газов теплота выделяется ( $\Delta_r H < 0$ ), т. к. их растворение не включает стадию атомизация (газообразные вещества не образуют кристаллических решеток). Растворение жидкостей друг в друге протекает без заметного теплового эффекта ( $\Delta_r H \approx 0$ ), т. к. главной стадией их растворения является диффузия.

Как любой обратимый процесс, растворение доходит до равновесия. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным**. В состоянии равновесия скорость растворения равна скорости кристаллизации.

По степени насыщения растворы бывают:

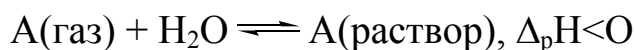
- **ненасыщенные**: содержат меньше растворенного вещества, чем насыщенные,
- **насыщенные**,
- **пересыщенные**: содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные (они неустойчивы).

### 4.3 Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде

**Растворимость (S)** — это способность вещества растворяться в данном растворителе. Она равна содержанию растворенного вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.

Растворимость зависит от природы веществ и термодинамических параметров системы. Влияние природы веществ на растворимость описывается правилом: «**Подобное растворяется в подобном**». Другими словами, полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Например: поваренная соль NaCl хорошо растворима в воде и плохо в бензоле; I<sub>2</sub> хорошо растворим в бензоле и плохо в воде.

Растворение газов в воде можно представить схемой:



В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается влево, т.е. растворимость уменьшается, а при понижении температуры — вправо, растворимость увеличивается (таблица 4.1).

Таблица 4.1 — Растворимость газов (л/1л H<sub>2</sub>O) при p = 1 атм.

Газ	Температура, °C		
	0	20	100
N <sub>2</sub>	0,0235	0,0154	0,0095

O <sub>2</sub>	0,0489	0,0310	0,0172
NH <sub>3</sub>	1150	690	95

В соответствии с принципом Ле Шателье при увеличении давления равновесие смещается вправо, т.е. растворимость газов растет. Количественная зависимость растворимости газа от давления описывается уравнением Генри (1803 г.) (формула 4.2):

$$S = k \cdot p, \quad (4.2)$$

где  $k$  — константа Генри;  $p$  — давление газа над раствором.

Закон Генри позволяет вскрыть причины возникновения **кессонной болезни**. Она возникает у водолазов, летчиков и представителей других профессий, которые по роду деятельности быстро переходят из среды с высоким давлением в среду с низким давлением.

В период пребывания человека в среде с высоким давлением его кровь и ткани насыщаются азотом (N<sub>2</sub>) и частично углекислым газом (CO<sub>2</sub>). Накопления кислорода не происходит, так как он расходуется на физиологические процессы в организме. При быстром переходе человека в среду с низким давлением происходит выделение избыточных количеств растворенных газов, которые не успевают диффундировать через легкие и образуют газовые пробки в тканях и кровеносных сосудах. Это приводит к закупорке и разрыву кровеносных капилляров, накоплению пузырьков газа в подкожной жировой клетчатке, в суставах, в костном мозге. Симптомами кессонной болезни являются головокружение, зуд, мышечные и за грудины боли, нарушение дыхания, паралич и смерть.

На растворимость газов влияет присутствие электролитов в растворе. Эта зависимость описывается уравнением Сеченова (1859 г.) (формула 4.3):

$$S = S_0 \cdot e^{-kc}, \quad (4.3)$$

где  $S$  и  $S_0$  — растворимость газа в растворе электролита и чистой воде;  $c$  — концентрация электролита;  $k$  — константа Сеченова.

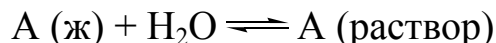
Из уравнения Сеченова следует, что чем выше концентрация электролита в растворе, тем ниже растворимость газов. Вот почему растворимость газов в воде больше, чем в плазме (таблица 4.2).

Таблица 4.2 — Растворимость газов в чистой воде и плазме крови при 38 °С

Газ	Растворимость, объемные доли	
	в воде	в плазме
N <sub>2</sub>	0,0137	0,0135

O <sub>2</sub>	0,0263	0,0255
CO <sub>2</sub>	0,387	0,381

Растворение жидкости в воде можно представить схемой:

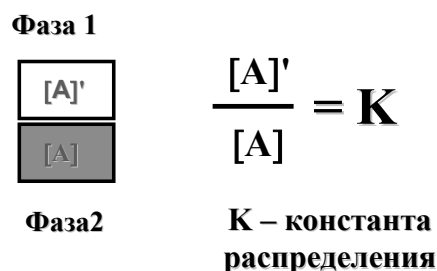


Основной стадией растворения жидкости в жидкости является диффузия, скорость которой возрастает с увеличением температуры. Соответственно, взаимная растворимость жидкостей усиливается с ростом температуры.

Различают три типа жидкостей:

- а) неограниченно растворимые друг в друге: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / H<sub>2</sub>O;
- б) ограниченно растворимые: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> / H<sub>2</sub>O
- в) абсолютно нерастворимые: Hg / H<sub>2</sub>O.

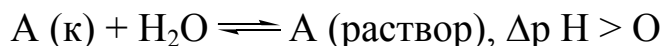
Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей добавить третий компонент, то отношение его концентраций в каждой жидкости есть величина постоянная при данной температуре (закон распределения Нернста-Шилова) (рисунок 4.1).



**Рисунок 4.1 — Закон распределения Нернста-Шилова**

Закон Нернста-Шилова — теоретическая основа экстракции, одного из способов разделения смесей.

Растворение твердых веществ в воде описывается схемой:



Если растворяется труднорастворимый электролит (соль, основание или кислота), то гетерогенное равновесие между твердым веществом и его ионами в насыщенном растворе можно представить схемой:



Данное равновесие характеризуется при помощи константы растворимости K<sub>s</sub>, являющейся константой гетерогенного равновесия:

$$K_s = [A^+]^n \cdot [B^-]^m$$

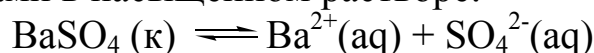
Для бинарных электролитов  $n = m = 1$ , следовательно

$$K_s = [A^+] \cdot [B^-].$$

Соответственно (формула 4.4)

$$S^2 = K_s, \text{ и } S = \sqrt{K_s}. \quad (4.4)$$

Например, при растворении труднорастворимой соли  $BaSO_4$  в воде устанавливается гетерогенное равновесие между кристаллами вещества и его ионами в насыщенном растворе:



Согласно закону действующих масс:  $K_s = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

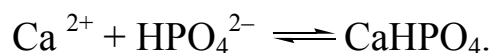
Отсюда:  $S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ .

Чем меньше  $K_s$ , тем ниже растворимость вещества и легче формируется осадок труднорастворимого электролита.

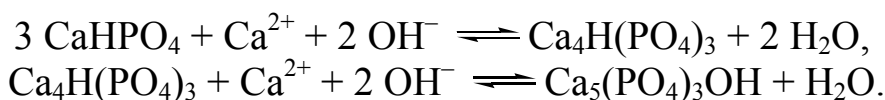
Условие образования осадка труднорастворимого электролита можно сформулировать следующим образом: осадок выпадает из насыщенных и пересыщенных растворов. В насыщенном растворе  $[A^+] \cdot [B^-] = K_s$ , а в пересыщенном растворе —  $[A^+] \cdot [B^-] > K_s$

Одним из наиболее важных гетерогенных процессов *in vivo* является образование костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является кальций гидроксофосфат (гидроксоапатит)  $Ca_5(PO_4)_3OH$ .

Процесс формирования костной ткани можно представить следующим образом. В крови при  $pH = 7,4$  в приблизительно равных количествах находятся анионы  $HPO_4^{2-}$  и  $H_2PO_4^-$ , а также катионы  $Ca^{2+}$ . После сравнения констант растворимости  $CaHPO_4$  ( $K_s = 2,7 \cdot 10^{-7}$ ) и  $Ca(H_2PO_4)_2$  ( $K_s = 1 \cdot 10^{-3}$ ), становится очевидным, что менее растворимой является соль  $CaHPO_4$ . Вследствие этого, именно  $CaHPO_4$  образуется на первой стадии формирования костной ткани:



Дальнейшее формирование гидроксоапатита протекает в соответствии с уравнениями:



Константа растворимости гидроксоапатита очень мала ( $K_s = 10^{-58}$ ), что свидетельствует о высокой устойчивости костной ткани.

При избытке ионов  $Ca^{2+}$  в крови равновесие сдвигается вправо, что приводит к обызвествлению костей. При недостатке  $Ca^{2+}$  равнове-

сие сдвигается влево; происходит разрушение костной ткани. У детей это приводит к **рахиту**, у взрослых развивается **остеопороз**.

При недостатке кальция в костной ткани его место могут занять ближайшие электронные аналоги: бериллий и стронций. Их накопление вызывает соответственно **бериллиевый и стронциевый рахит** (повышенная ломкость и хрупкость костей). При инкорпорации радиоизотопа Sr-90 в костную ткань происходит облучение костного мозга, что может привести к лейкозу и другим онкологическим заболеваниям. Кальций блокирует накопление организмом радиоактивного стронция.

## **ЛЕКЦИЯ 5**

### **КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

#### **План**

- 5.1 Первый закон Рауля.
- 5.2 Эбулиоскопический закон Рауля.
- 5.3 Криоскопический закон Рауля.
- 5.4 Осмос. Осмотическое давление.

Коллигативными (общими) называются свойства растворов, зависящие только от их концентрации, точнее от соотношения числа частиц растворителя и растворенного вещества. Коллигативные свойства не зависят от природы веществ.

Важнейшими коллигативными свойствами растворов являются:

- 1) понижение давления пара над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора;
- 3) понижение температуры замерзания раствора;
- 4) осмос и осмотическое давление.

Франсуа Мари Рауль, работавший в университете в Гренобле, был первым ученым-экспериментатором, сделавшим достаточно точные измерения, позволившие описать влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

#### **5.1 Первый закон Рауля**

**Первый закон Рауля: давление пара над раствором нелетучего вещества меньше давления пара над чистым растворителем.** Это явление объясняется тем, что нелетучее растворенное вещество связывает часть молекул растворителя в виде сольватов (гидратов), тормозя процесс испарения.



Математическое описание первого закона Рауля для бинарной системы зависит от того, электролитом или неэлектролитом является растворенное вещество:

(а) для неэлектролитов (формула 5.1)

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n(\text{в-во})}{\nu(\text{в-во}) + \nu(\text{р-ль})} \quad (5.1)$$

где  $P_0$  — давление насыщенного пара над чистым растворителем;  
 $P$  — давление пара над раствором нелетучего вещества;

$\nu(\text{в-во})$  — химическое количество растворенного вещества, моль;

$\nu(\text{р-ль})$  — химическое количество растворителя, моль;

$P_0 - P$  — относительное понижение давления пара над раствором.

(б) для электролитов (формула 5.2)

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i \cdot n(\text{в-во})}{i \cdot \nu(\text{в-во}) + \nu(\text{р-ль})} \quad (5.2)$$

где  $i$  — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

$P$  — давление пара над раствором нелетучего вещества;

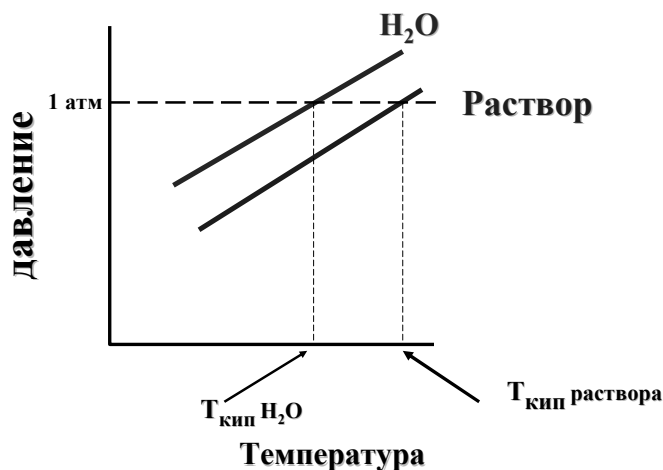
$\nu(\text{в-во})$  — химическое количество растворенного вещества, моль;

$\nu(\text{р-ль})$  — химическое количество растворителя, моль;

$P_0 - P$  — относительное понижение давления пара над раствором.

## 5.2 Эбулиоскопический закон Рауля

Эбулиоскопический закон Рауля: **раствор нелетучего вещества кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.** Температура кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно атмосферному давлению (рисунок 5.1).



### Рисунок 5.1 — Давление водяного пара над водой и раствором нелетучего вещества

Математическое описание эбулиоскопического закона:

(а) для неэлектролитов (формула 5.3):

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad (5.3)$$

где

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-р}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ль})$$

$C_m$  — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

$E$  — эбулиоскопическая константа растворителя;  $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ .

$$C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), \text{г}}$$

(б) для электролитов (формула 5.4):

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m \quad (5.4)$$

где  $i$  — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-р}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ль});$$

$C_m$  — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

$E$  — эбулиоскопическая константа растворителя.

### 5.3 Криоскопический закон Рауля

Криоскопический закон Рауля: **раствор нелетучего вещества замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель.** Температура замерзания ( $T_{\text{зам}}$ ) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению над твердым растворителем.

Математическое описание криоскопического закона:

(а) для неэлектролитов (формула 5.5):

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m, \quad (5.5)$$

где

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ль}) - T_{\text{зам}}(\text{р-р}).$$

Для плазмы крови человека  $\Delta T_{\text{зам}} = 0,56$  °С, а для плазмы животных  $\Delta T_{\text{зам}} = 0,58$  °С;

$K$  — криоскопическая константа растворителя;  $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ ;

$C_m$  — моляльная концентрация раствора, моль/кг.

(б) для электролитов (формула 5.6):

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m, \quad (5.6)$$

где  $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{p-ль}) - T_{\text{зам}}(\text{p-p})$ ;

$K$  — криоскопическая константа растворителя;

$C_m$  — молярная концентрация раствора, моль/кг;

$i$  — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы.

Эбулиоскопия и криоскопия — это методы, позволяющие экспериментально определить молярные массы растворенных веществ, а также некоторые другие характеристики растворов. Определение молярной массы лекарственных препаратов криоскопическим методом широко применяется в фармакопейных анализах.

#### 5.4 Осмос. Осмотическое давление

Все растворы обладают способностью к диффузии. **Диффузия** — это равномерное распределение вещества по всему объему раствора, протекающая по всем направлениям. Ее движущая сила — стремление системы к максимуму энтропии. Можно создать условие, при котором диффузия протекает только в одном направлении. Для этого раствор и растворитель разделяют **полупроницаемой мембраной**, через которую могут проходить только молекулы (ионы) небольшого размера.

**Осмос** — это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из разбавленного раствора — в более концентрированный. Движущей силой осмоса является стремление к выравниванию концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны. Процесс протекает самопроизвольно и сопровождается увеличением энтропии. Пределом его протекания является состояние равновесия.

Давление, которое оказывает растворитель на мембрану, называется **осмотическим давлением ( $p_{\text{осм}}$ )**. Осмотическое давление описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$(a) \text{ для неэлектролитов (формула 5.7): } p_{\text{осм}} = C_m \cdot R \cdot T; \quad (5.7)$$

$$(б) \text{ для электролитов (формула 5.8): } p_{\text{осм}} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T; \quad (5.8)$$

где

$R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,13 Дж/моль·К;

$T$  — абсолютная температура, К;

$C_m$  — молярная концентрация раствора, моль/л;

$i$  — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы.

Клеточные мембраны животных и растительных организмов являются проницаемыми для воды и небольших ионов. Проходя через них, вода создает осмотическое давление. Давление плазмы в норме составляет 740–780 кПа (37 °С). Осмотическое давление плазмы и других биологических жидкостей обусловлено, главным образом, присутствием электролитов. В меньшей степени, давление создается коллоидными частицами белков, не проходящими через мембрану. Осмотическое давление, создаваемое белками, называется **онкотическим**. Оно составляет всего 3–4 кПа. Осмотический гомеостаз обусловлен работой почек, легких, кожи. Работа по переносу вещества против градиента концентрации называется осмотической.

Осмоз лежит в основе целого ряда физиологических процессов: усвоение пищи, выделение продуктов жизнедеятельности, активный транспорт воды.

В медицинской практике используют растворы, изотоничные с кровью (физиологические растворы). Например, NaCl (0,9 %), глюкоза (4,5 %). Введение физиологических растворов в кровь, спинномозговую жидкость и другие биологические жидкости человека не вызывает осмотического конфликта (рисунок 5.2).

При введении гипотонического раствора ( $p_{осм} < 740$  кПа) в кровяное русло наблюдается **набухание эритроцитов вплоть до разрыва клеточной оболочки (гемолиз)**. Начальная стадия гемолиза наблюдается при падении осмотического давления до 360–400 кПа, а полный гемолиз происходит при понижении давления до 260–300 кПа.

**Плазмолиз (сморщивание эритроцитов)** имеет место при введении в кровяное русло гипертонического раствора ( $p_{осм} > 780$  кПа).

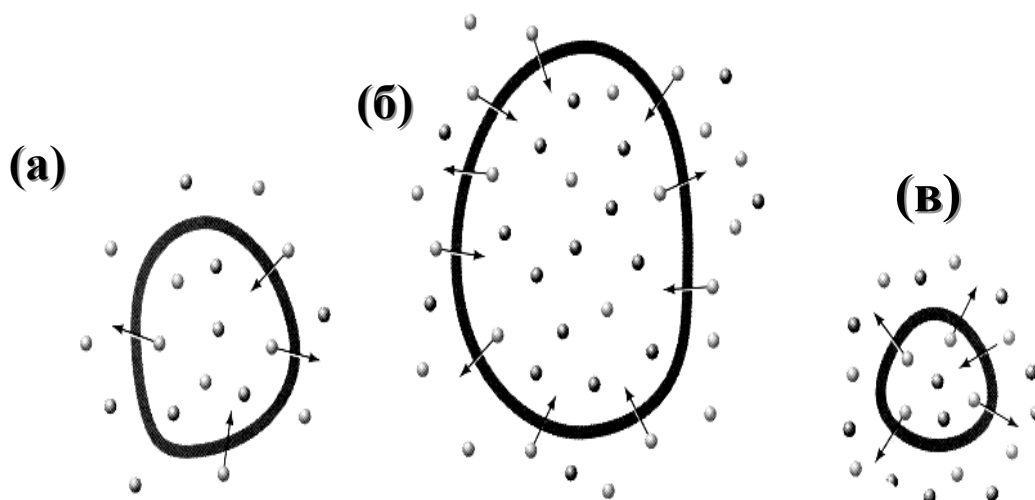


Рисунок 8 — Клетка в растворе (а) изотоническом,

**(б) гипотоническом, (в) гипертоническом**

Применение гипертонических растворов в медицине:

(а) 10 %-ный раствор NaCl используется для лечения гнойных ран;

(б) 25 %-ный раствор MgSO<sub>4</sub> применяется как гипотензивное средство;

(в) различные гипертонические растворы используются для лечения глаукомы.

Важной характеристикой растворов, применяемых для внутривенных инъекций, является их *осмолярность* и *осмоляльность*. Они характеризуют содержание частиц, не способных диффундировать через клеточную мембрану.

## **ЛЕКЦИЯ 6 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

### **План**

6.1 Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.

6.2 Теории слабых и сильных электролитов.

6.3 Электропроводность растворов электролитов.

6.4 Роль электролитов в жизнедеятельности организма.

### **6.1 Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса**

**Электролиты** — это вещества, способные в растворах и расплавах диссоциировать на ионы. К ним относятся соединения с ионным и ковалентным полярным типом связи: соли, кислоты, основания, вода.

Самопроизвольный распад электролитов на ионы, протекающий под воздействием растворителя, называется **электролитической диссоциацией**, теория которой была создана в 1884–1887 гг. шведским ученым С. Аррениусом.

#### **Основные положения теории С. Аррениуса**

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад (диссоциация) молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным.

**Степень диссоциации электролита ( $\alpha$ )** определяет электропроводность раствора (формула 6.1):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%, \quad (6.1)$$

где  $n$  — число молекул, распавшихся на ионы;  $N$  — общее число молекул растворенного вещества в растворе.

2. Осмотическое давление, температура кипения и плавления, а также другие свойства растворов, зависят не только от их концентрации, но и от степени диссоциации электролитов (формула 6.2):

$$\delta = \frac{i-1}{n-1}, \quad (6.2)$$

где  $n$  — число ионов, на которые распадается молекула электролита:

NaCl	$n = 2$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$n = 3$
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$n = 4$ ,

$i$  — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа). В бесконечно разбавленных растворах степень диссоциации стремится к единице ( $\alpha \rightarrow 1$ ), а изотонический коэффициент стремится к числу ионов ( $i \rightarrow n$ ).

3. В зависимости от степени диссоциации, электролиты делятся на сильные и слабые. Однако, это деление условно, т. к. одно и то же вещество в зависимости от природы растворителя, может быть как сильным, так и слабым электролитом. Например, NaCl в воде — сильный электролит, а в бензоле — слабый электролит. В дальнейшем будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

Современные воззрения на процесс электролитической диссоциации объединяют идеи С. Аррениуса и учение Д. И. Менделеева о растворе, как химической системе продуктов взаимодействия растворенного вещества и растворителя (рисунок 6.1).

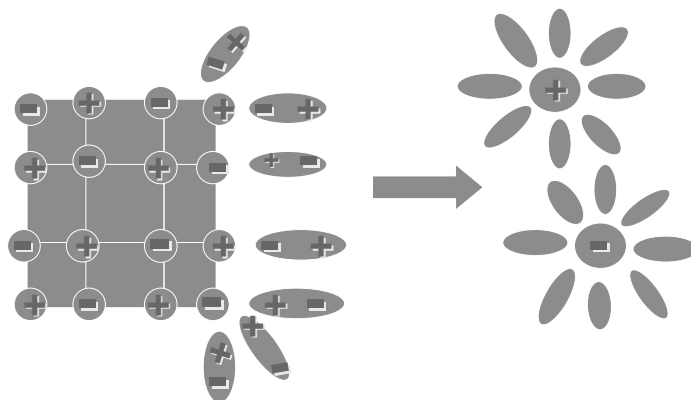


Рисунок 6.1 — Схема диссоциации электролита ионного строения в воде

Роль растворителя в процессе диссоциации описывается законом Кулона (формула 6.3):

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2}$$

где

F — сила электростатического притяжения ионов;

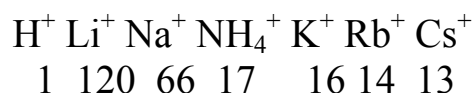
$q_1$  и  $q_2$  — заряды ионов;

r — расстояние между ними;

$\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная растворителя, показывающая во сколько раз взаимодействие между ионами в данной среде меньше, чем в вакууме.

При стандартной температуре  $\varepsilon(\text{H}_2\text{O})$  равно 81. Для сравнения,  $\varepsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  составляет 24, а для большинства органических растворителей  $\varepsilon$  принимает значения от 2 до 2,5. Таким образом, в воде сила взаимодействия между ионами понижается в 80 раз и собственные колебания частиц в узлах кристаллической решетки ведут к ее разрушению. Вода является лучшей средой для диссоциации электролитов.

Экспериментальным путем определяются *числа гидратации*, показывающие, сколько молекул воды связано с одним ионом:



Число молекул воды, образующих гидратную оболочку иона, уменьшается с увеличением ионного радиуса.

## 6.2 Теории слабых и сильных электролитов

### Теория слабых электролитов

К слабым электролитам относятся ковалентные соединения, обратимо (частично) диссоциирующие в водных растворах. К ним относятся:

а) почти все органические и многие неорганические кислоты:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , и др;

б) труднорастворимые в воде основания, а также  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

в) некоторые соли  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ;

г) вода.

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между молекулами веществ и их ионами:



Данные равновесия описываются с помощью констант равновесия, называемых константами диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ). Согласно закону действующих масс (формула 6.40):

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Кат}] \cdot [\text{Ан}]}{[\text{КатАн}]} \quad (6.4)$$

Частными случаями констант диссоциации являются:

- константы кислотности  $K_{\text{а}}$ ;
- константы основности  $K_{\text{б}}$ ;
- константы нестойкости  $K_{\text{н}}$ , (характеризует диссоциацию комплексных соединений).

Слабые электролиты подчиняются **закону разбавления Оствальда**: при разбавлении раствора водой степень электролитической диссоциации электролита увеличивается. Ниже приведено математическое выражение данного закона (формула 6.5):

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_{\text{М}} \quad (6.5)$$

Если  $\alpha \ll 1$ , то  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_{\text{М}}}}$ .

где

$\alpha$  — степень диссоциации электролита;

$C_{\text{М}}$  — молярная концентрация электролита, моль/л.

### Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля (1923)

Сильными электролитами называются соединения с ионным или ковалентным полярным типом связи, необратимо (полностью) диссоциирующие в водных растворах. К сильным электролитам относятся:

- а) некоторые неорганические кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.;
- б) щелочи:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и др.;
- в) соли.

Диссоциацию сильного электролита можно представить схемой:



Из-за высокой концентрации ионов в растворе сильного электролита создается собственное электромагнитное поле, интенсивность которого определяется величиной **ионной силы раствора (I)**. Ионная сила раствора рассчитывается по уравнению (формула 6.6):



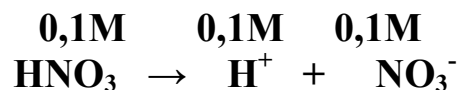
$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (6.6)$$

где

$C_i$  — молярная концентрация каждого иона, моль/л;

$Z_i$  — заряд каждого иона.

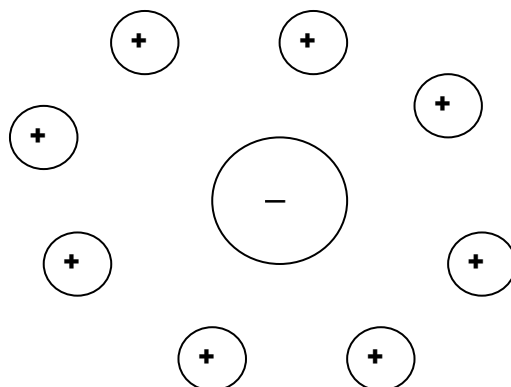
*Пример.* Рассчитайте ионную силу 0,1 М раствора азотной кислоты.



$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

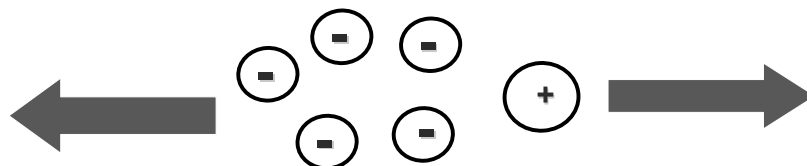
$$I = \frac{1}{2} [0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2] = 0,1 \text{ моль/л}$$

В растворе сильного электролита вокруг каждого иона создается ионная атмосфера, состоящая из ионов противоположного знака (рисунок 6.2):



**Рисунок 6.2 — Модель ионной атмосферы в растворе сильного электролита**

Во внешнем электрическом поле ион и его атмосфера приобретают разнонаправленное движение, вследствие чего происходит электрофоретическое торможение ионов и уменьшение электропроводности раствора (рисунок 6.3).



**Рисунок 6.3 — Электрофоретическое торможение ионов вследствие деформации ионной атмосферы**

Из-за уменьшения электропроводности, вызванной взаимным торможением ионов, создается впечатление, что концентрация ионов в растворе меньше, чем истинная. Эта «кажущаяся» концентрация называется активностью (a) Активность ионов рассчитывается по уравнению (формула 6.7):

$$a = \gamma \cdot C_M \quad (6.7)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности иона, характеризующий отклонение физических свойств растворов от идеальных свойств ( $\gamma < 1$ ).

В растворах сильных электролитов ионы проявляют свои свойства не в соответствии с их концентрацией, а в соответствии с их активностью.

### 6.3 Электропроводность растворов электролитов

Растворы электролитов являются **проводниками второго рода**; тип проводимости ионный. Если в раствор электролита опустить электроды и подключить к источнику постоянного тока, то ионы приобретут направленное движение: катионы будут перемещаться к катоду, а анионы — к аноду.

Электропроводность растворов при постоянной температуре зависит от количества ионов и их подвижности (U), т.е. скорости перемещения к электродам при напряжении тока 1 В.

Удельная электропроводность растворов ( $\kappa$ ) рассчитывается по уравнению (формула 6.8):

$$\kappa = \alpha \cdot C_M \cdot (U_+ + U_-), \quad (6.8)$$

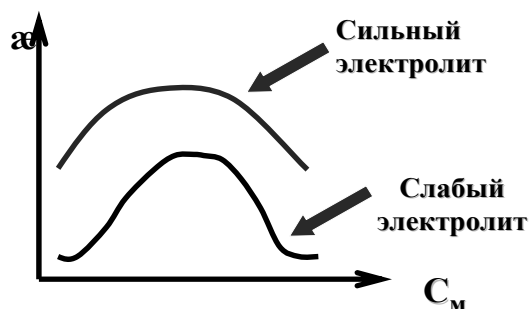
где

$\kappa$  — удельная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;

$C_M$  — молярная концентрация электролита, моль/л;

$\alpha$  — степень диссоциации электролит.

В области разбавленных растворов рост концентрации электролитов приводит к увеличению электропроводности растворов, что связано с увеличением числа ионов. В области концентрированных растворов увеличение концентрации электролитов приводит к уменьшению электропроводности растворов (рисунок 6.4). Для слабых электролитов данная зависимость обусловлена уменьшением степени диссоциации (закон Оствальда), а для сильных — усилением электрофоретического торможения ионов и уменьшением их подвижности.



**Рисунок 6.4 — Зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации электролитов**

Органы и ткани организма электропроводны, т.к. содержат растворенные электролиты. Изменение проводимости тканей и клеток свидетельствует о протекании патологических процессов. Электрическая проводимость тканей лежит в основе таких физиотерапевтических методов лечения как ионофорез, электростимуляция, ультравысокочастотная терапия.

Для физико-химических исследований широко применяется молярная электропроводность растворов ( $\lambda$ ) (формула 6.9):

$$\lambda = \frac{\alpha}{C_m} \quad (6.9)$$

где  $\lambda$  — молярная электропроводность растворов,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

$\alpha$  — удельная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;

$C_m$  — молярная концентрация раствора электролита, моль/л;

Молярную электропроводность можно рассчитать по уравнению (формула 6.10):

$$\lambda = \alpha \cdot (U^+ + U^-), \quad (6.10)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации электролита;

$U^+$  и  $U^-$  — подвижности катионов и анионов соответственно.

При бесконечно большом разбавлении раствора  $\alpha$  стремится к 1, поэтому (формула 6.11):

$$\lambda^\infty = U_{\infty+} + U_{\infty-} \quad (6.11)$$

где  $\infty$  — знак бесконечного большого разбавления раствора.

По данным электропроводности можно определить степень диссоциации электролитов ( $\alpha$ ) (формула 6.12) и растворимость трудно-растворимых электролитов ( $S$ ) (формула 6.13):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}; \quad (6.12)$$

$$S = \frac{\alpha - \alpha_{(H_2O)}}{\lambda^\infty} \quad (6.13)$$

## 6.4 Роль электролитов в жизнедеятельности организма

Электролиты играют важную роль в жизнедеятельности организма. Содержание катионов и анионов в плазме крови составляет около 154 ммоль/л. К важнейшим катионам относятся  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а к важнейшим анионам —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , а также макроанионы белков. Ионная сила плазмы крови составляет  $\sim 0,15$  моль/л. Каждый ион выполняет свои особые функции и, кроме того, существуют общие функции электролитов в организме.

Электролиты в организме:

- а) удерживают воду в виде гидратов;
- б) создают осмотическое давление биологических жидкостей. Существование перепадов осмотического давления является причиной активного транспорта воды;
- в) влияют на растворимость газов, а также белков, аминокислот и других органических соединений.

В разбавленных растворах наблюдается **солевой эффект** — увеличение растворимости веществ в присутствии электролитов. В концентрированных растворах имеет место **эффект высаливания** — уменьшение растворимости веществ в присутствии электролитов.

## ЛЕКЦИЯ 7

### КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ

#### План

- 7.1 Кислотность водных растворов и биологических жидкостей.
- 7.2 Буферные растворы.
- 7.3 Буферные системы крови.

#### 7.1 Кислотность водных растворов и биологических жидкостей

Кислотность является важной характеристикой, как водных растворов, так и биологических жидкостей. Она определяется соотношением концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Для характеристики кислотности используется **водородный показатель (рН)**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ для слабых электролитов,}$$
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \text{ для сильных электролитов,}$$

где

$[H^+]$  — молярная концентрация катионов водорода, моль/л;

$a_{H^+}$  — активность катионов водорода.

Реже для характеристики реакции среды используется **гидроксильный показатель (pOH):**

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

$$pOH = - \lg a_{OH^-} \text{ для сильных электролитов,}$$

где

$[OH^-]$  — молярная концентрация гидроксид-ионов,

$a_{OH^-}$  — активность гидроксид-ионов, моль/л.

Для одного раствора  $pH + pOH = 14$ .

Используя уравнение:  $K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$ , рассчитаем концентрации ионов в нейтральном растворе:

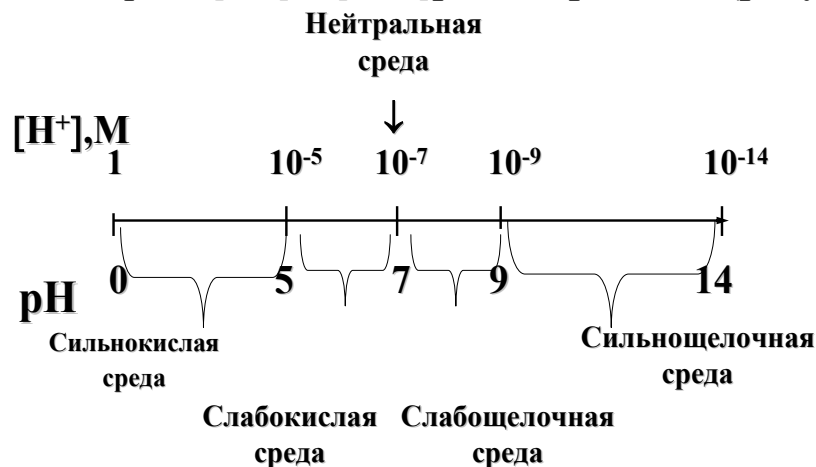
$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{Соответственно: } pH = - \lg 10^{-7} = 7$$

$$pOH = - \lg 10^{-7} = 7$$

В кислой среде:  $[H^+] > [OH^-]$   $pH < 7$ ,  $pOH > 7$

В щелочной среде:  $[H^+] < [OH^-]$   $pH > 7$ ,  $pOH < 7$  (рисунок 7.1)



**Рисунок 7.1 — Шкала pH**

Водородный показатель является важной характеристикой биологических жидкостей человека (таблица 7.1).

**Таблица 7.1 — Кислотность биологических жидкостей человека**

Биологические жидкости	Среднее значение	Возможные колебания
Кровь (плазма)	7,36	7,25–7,44
Спинномозговая жидкость	7,6	7,35–7,80

Желудочный сок	1,65	0,9–2,0
Моча	5,8	5,0–6,5
Слюна	6,75	5,6–7,9
Пот	7,4	4,2–7,8
Кожа	6,8	6,2–7,5

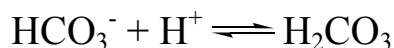
Для биологических жидкостей характерен кислотно-основной гомеостаз (постоянство значений рН), обусловленный действием биологических буферных систем. Нарушение гомеостаза чрезвычайно опасно для здоровья человека. Наиболее опасными видами нарушения кислотно-основного равновесия в организме являются:

- **ацидоз** — увеличение кислотности крови,
- **алкалоз** — увеличение щелочности крови.

Опасность изменения кислотности связана: 1) со снижением активности ферментов и гормонов, активных лишь в узком диапазоне рН; 2) с изменением осмотического давления биологических жидкостей; 3) с изменением скорости биохимических реакций, катализируемых катионами  $H^+$ .

Изменение рН крови на 0,3 единицы вызывает тяжелое коматозное состояние, а при изменении кислотности на 0,4 единицы возможен летальный исход.

Для коррекции ацидоза используют внутривенное введение 4%-ного раствора натрий гидрокарбоната  $NaHCO_3$ :



$NaHCO_3$  является антацидным (гипоцидным) препаратом. Антацидными называются лекарственные препараты, снижающие кислотность биологических жидкостей.

Одним из способов коррекции алкалоза является внутривенное введение растворов аскорбиновой кислоты (5 или 15 %).

К основным методам определения кислотности растворов следует отнести:

1. Кислотно-основное титрование.
2. Кислотно-основные индикаторы.
3. Потенциометрический метод.

## 7.2 Буферные растворы

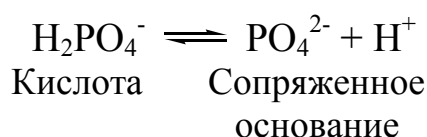
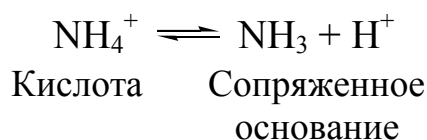
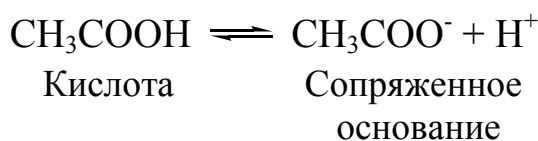
**Буферными** называют растворы, рН которых не изменяется при добавлении небольших количеств кислот или щелочей, а также при разбавлении их водой.

Механизм буферного действия можно объяснить при помощи основных положений протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури (1923). Согласно этой теории, **кислота — это донор протонов, а основание — их акцептор.**

С точки зрения протолитической теории различают:

- кислоты-молекулы ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),
- кислоты-катионы ( $\text{NH}_4^+$ ),
- кислоты-анионы ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).

Кислота отдает протон и превращается в сопряженное с ней основание. Ниже приведены примеры нескольких сопряженных пар:



Буферный раствор содержит как кислоту, так и сопряженное с ней основание. Именно поэтому он способен нейтрализовывать как добавленную кислоту, так и добавленное основание.

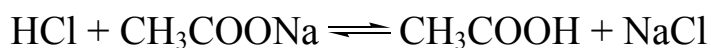
### Классификация буферных растворов

#### 1. Слабая кислота/ ее соль

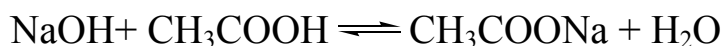
Например, ацетатный буфер:  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ .

#### Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи

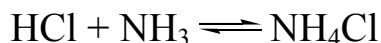


#### 2. Слабое основание/его соль

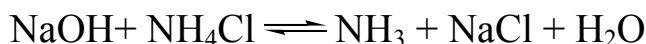
Например, аммиачный буфер:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

#### Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи

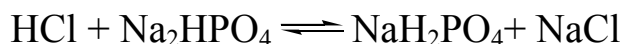


3. Две кислые соли

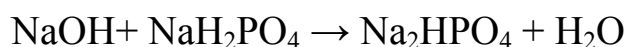
Например, гидрофосфатный буфер:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи

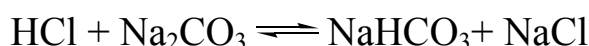


4. Кислая соль/средняя соль

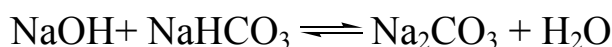
Например, гидрокарбонатный буфер:  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи



Уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет рассчитать рН буферного раствора (формула 7.1):

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сопряженное основание}]}, \quad (7.1)$$

где  $\text{pK}_a = -\lg K_a$ .

Важной характеристикой растворов является их буферная емкость. **Буферная емкость раствора** ( $B$ , ммоль/л) — это количества сильных кислот или щелочей, при прибавлении которых к 1 л буферного раствора, происходит изменение рН на единицу (формула 7.2):

$$B = \frac{C_n \cdot V}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V_{\text{б.р.}}} \quad (7.2)$$

где

$C_n$  — нормальность добавляемых кислот или щелочей, моль/л;

$V$  — их объем, мл;

$V_{\text{б.р.}}$  — объем буферного раствора, л.



Буферная емкость зависит: (1) от концентрации раствора: чем концентрированнее раствор, тем больше его буферная емкость; (2) от соотношения концентраций компонентов (формула 7.3):

$$B_{\max} \text{ при } \frac{[\text{КОМП. 1}]}{[\text{КОМП. 2}]} = 1 \quad (7.3)$$

Чем больше буферная емкость раствора, тем эффективнее он поддерживает кислотно-основное равновесие.

Характеристиками биологических буферных систем являются буферная емкость по кислоте ( $B_k$ ) и буферная емкость по щелочи ( $B_{щ}$ ). Как правило,  $B_k > B_{щ}$ . Это объясняется тем, что в организме человека количество кислотных метаболитов значительно превышает количество метаболитов щелочных. Например, в теле человека в спокойном состоянии ежедневно образуется такое количество кислоты, которое эквивалентно 2,5 л концентрированной соляной кислоты HCl.

### 7.3 Буферные системы крови

Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови. Они распределены между эритроцитами и плазмой (рисунок 7.2).

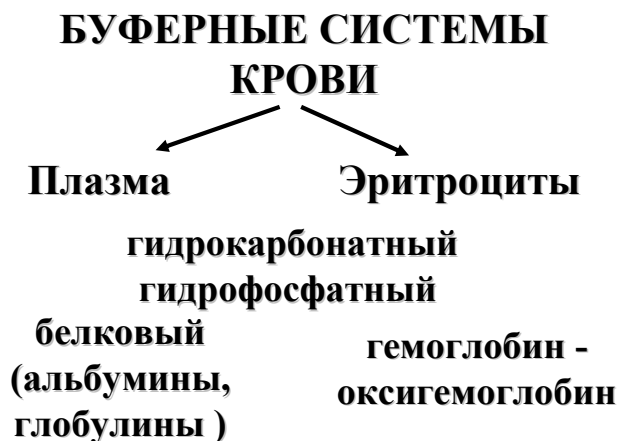
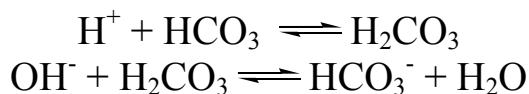


Рисунок 7.2 — Буферные системы крови

**Гидрокарбонатный (водокарбонатный) буфер:**  $H_2CO_3/HCO_3^-$   
Его образование описывается схемой:



Механизм буферного действия можно представить следующим образом:



В крови отношение концентрации угольной кислоты и гидрокарбонат-иона составляет:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{40}{1}$$

Избыток гидрокарбоната создает **щелочной резерв крови**. Для данного буфера  $V_k = 40$  ммоль/л, а  $V_{щ} = 1-2$  ммоль/л.

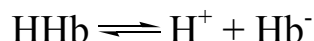
Гидрокарбонатный буфер связан со всеми буферными системами вне- и внутриклеточных жидкостей. Всякие изменения в них сказываются на концентрации составляющих данного буфера. Анализируя содержание  $\text{HCO}_3^-$  в крови можно диагностировать наличие дыхательных и метаболических нарушений.

**Гидрофосфатная буферная система:**  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

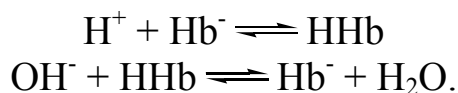
Механизм ее буферного действия рассмотрен в разделе 7.2. Для этого буфера  $V_k = 1-2$  ммоль/л, а  $V_{щ} = 0,5$  ммоль/л. Его низкая буферная емкость объясняется низкой концентрацией ионов в крови. Однако эта система играет решающую роль в других биологических жидкостях: в моче, соках пищеварительных желез, а также во внутриклеточных жидкостях.

**Гемоглобин-оксигемоглобин:**  $\text{HHb}/\text{Hb}^-$

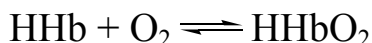
Гемоглобин  $\text{HHb}$  — это слабая кислота ( $K_a = 6,37 \cdot 10^{-9}$ ), обратимо диссоциирующая в водном растворе:



Механизм буферного действия гемоглобина описывается следующими уравнениями:

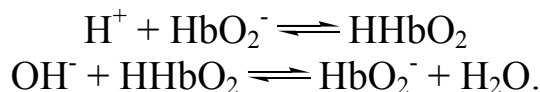


В эритроцитах гемоглобин окисляется до оксигемоглобина:



Оксигемоглобин так же является слабой кислотой ( $K_a = 1,17 \cdot 10^{-7}$ ), поэтому в состав оксигемоглобинового буфера входят  $\text{HHbO}_2$  и анион  $\text{HbO}_2^-$ .

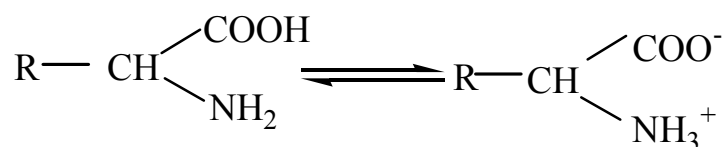
Механизм буферного действия оксигемоглобина описывается следующими уравнениями:



Буферная система гемоглобин-оксигемоглобин обеспечивает 75 % буферной емкости крови.

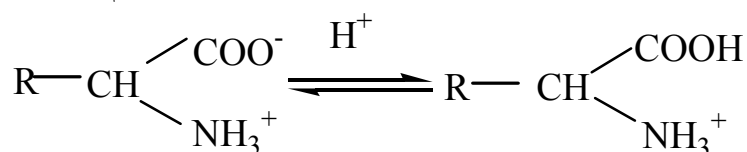
**Белковая буферная система** (альбумины, глобулины).

Белки являются амфотерными полиэлектролитами, существующими в виде биполярных ионов:

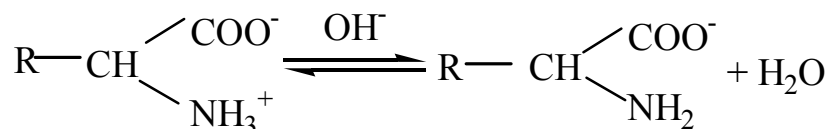


Механизм буферного действия:

(а) нейтрализация кислот:



(б) нейтрализация оснований:



$V_k$  (альбуминов) = 10 ммоль/л, а  $V_k$  (глобулинов) = 3 ммоль/л. Белковые буферы содержатся не только в крови, но практически во всех биологических жидкостях.

## ЛЕКЦИЯ 8 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### План

- 8.1 Термодинамика окислительно-восстановительных реакций.
- 8.2 Устройство и принцип действия гальванических элементов.
- 8.3 Потенциометрические методы анализа.

**Электрохимия** — это раздел химической науки, изучающий электрохимические процессы. Электрохимическими называются процессы:

а) протекающие в растворе под воздействием электрического тока (электролиз);

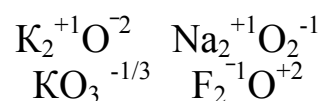
б) протекающие в растворе и приводящие к возникновению электрического тока во внешней цепи (гальванический элемент).

Большинство электрохимических процессов являются окислительно-восстановительными (ОВР).

## 8.1 Термодинамика окислительно-восстановительных реакций

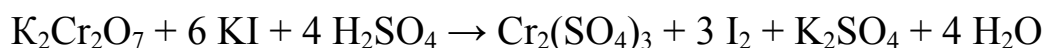
**Окислительно-восстановительные реакции** — это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

**Степень окисления** — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из допущения, что вещество состоит из ионов. Степень окисления принимает любые значения: целые, дробные, положительные, отрицательные:



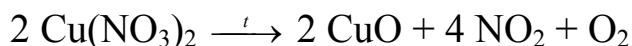
### Типы окислительно-восстановительных реакций

1. **Межмолекулярные ОВР** — окислитель и восстановитель, разные вещества. Например:

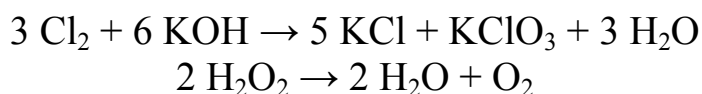


ок-ль      вос-ль

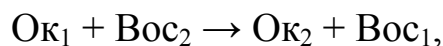
2. **Внутримолекулярные ОВР** — атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одного вещества. Например:



3. **Реакции диспропорционирования** — атом одного химического элемента является и окислителем, и восстановителем. Например:



Схему межмолекулярной ОВР можно представить следующим образом:



где пары  $\text{Oк}_1 / \text{Вос}_1$  и  $\text{Oк}_2 / \text{Вос}_2$  — сопряженные пары окислителей и восстановителей.

Например, в химической реакции



сопряженными парами являются:  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ .

Если ОВР протекает в водном растворе, то характеристикой каждой сопряженной пары служит **окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)**, обозначаемый  $\varphi_{\text{ок/вос}}$  и измеряемый в вольтах (В).

В справочниках приводятся значения стандартных ОВП ( $\varphi^0_{\text{ок/вос}}$ ), то есть потенциалов, измеренных при стандартных условиях. Стандартные ОВП изменяются в диапазоне от  $-3$  до  $+3$  В. Например,

$$\begin{aligned}\varphi^0(\text{Li}^+ / \text{Li}) &= -3,045 \text{ В} \\ \varphi^0(\text{F}_2 / 2\text{F}^-) &= +2,87 \text{ В}\end{aligned}$$

Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель. Так, Li — самый сильный восстановитель,  $\text{Li}^+$  — самый слабый окислитель. Чем больше ОВП, тем сильнее окислитель и слабее сопряженный с ним восстановитель. Так,  $\text{F}_2$  — самый сильный окислитель,  $\text{F}^-$  — самый слабый восстановитель. Зная ОВП, можно сравнивать силу окислителей и восстановителей. Например, можно сравнить окислительную способность  $\text{KMnO}_4$  в различных средах:

$$\begin{aligned}\varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) &= 1,51 \text{ В} \\ \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) &= 0,60 \text{ В} \\ \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) &= 0,56 \text{ В}.\end{aligned}$$

Очевидно, что окислительная способность  $\text{KMnO}_4$  сильнее всего выражена в кислой среде.

Сила окислителей и восстановителей зависит от: а) природы; б) концентрации; в) температуры; г) иногда от pH.

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889) (формула 8.1):

$$\varphi_{\text{ок/вос}} = \varphi^0_{\text{ок/вос}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ок.}]}{[\text{Восст.}]} \quad (8.1)$$

где

F — постоянная Фарадея, 95500 Кл/моль;

n — число отданных или принятых электронов;

R — универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/ моль·К;

T — температура, К;

[Ок] — молярная концентрация окисленной формы, моль/л;

[Восст] — молярная концентрация восстановленной формы, моль/л;

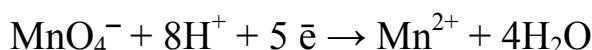
При  $T = 298$  К, можно рассчитать параметр данного уравнения, равный:

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,0592$$

Соответственно, уравнение Нернста примет вид:

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi_{\text{Ок/Вос}}^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ок.}]}{[\text{Восст.}]},$$

Например, потенциал полуреакции:



можно рассчитать следующим образом:

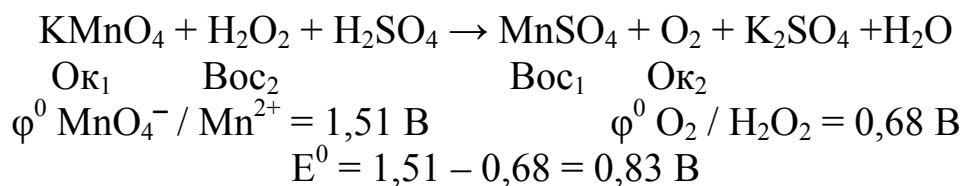
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Если ОВП описывает полуреакцию, то характеристикой всей окислительно-восстановительной реакции является ее **электродвижущая сила (ЭДС или E)**, измеряемая в В.

ЭДС рассчитывается по уравнению (формула 8.2):

$$E = \varphi_{\text{Ок}_1/\text{Вос}_1} - \varphi_{\text{Ок}_2/\text{Вос}_2} \quad (8.2)$$

Например, для реакции:



Рассчитав электродвижущую силу ОВ реакции, можно определить ее характер (само- или несамопроизвольный). Для этого необходимо установить взаимосвязь между ЭДС и изменением свободной энергии Гиббса ( $\Delta_r G$ ).

Электрическую работу, выполняемую при переносе электронов от восстановителя к окислителю  $A_{\text{эл}}$ , можно рассчитать двумя способами:

$$\begin{cases} A_{\text{эл}} = n \cdot F \cdot E \\ A_{\text{эл}} = - \Delta_r G \end{cases}$$

Соответственно (формула 8.3):

$$\Delta_r G = - n \cdot F \cdot E, \quad (8.3)$$

Таким образом, если  $E > 0$ , то  $\Delta_r G < 0$  (реакция протекает самопроизвольно), а если  $E < 0$ , то  $\Delta_r G > 0$  (реакция протекает несамопроизвольно).

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа химического равновесия (K). Согласно уравнению химического сродства  $\Delta_r G^0 = - RT \cdot \ln K$ , а с дру-

гой стороны изменение свободной энергии Гиббса можно рассчитать как  $\Delta_r G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$ .

Следовательно,  $n \cdot F \cdot E^0 = RT \cdot \ln K$ , откуда следует, что:

$$\ln K = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{RT}$$

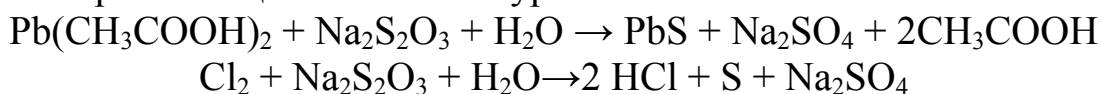
Соответственно (формула 8.4):

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}} \quad (8.4)$$

При  $T = 298 \text{ K}$  константу равновесия можно рассчитать как  $K = 10^{\frac{nE^0}{0,0592}}$ .

Большинство биохимических реакций являются окислительно-восстановительными. Они играют важную роль в организме, выполняя две важнейшие функции: 1) пластическую — синтез сложных органических молекул; 2) энергетическую — выделение энергии при окислении сложных высокомолекулярных веществ (углеводов, жиров и белков). Энергоснабжение организма на 99 % обеспечивается протеканием в нем окислительно-восстановительных процессов. Причем, 90 % всей энергии выделяется при окислении углеводов и жиров, и лишь 10 % — при окислении белков.

Фармакологическое действие ряда лекарственных препаратов основано на их окислительно-восстановительных свойствах. Известно, что такие окислители как  $I_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$  обладают бактерицидными свойствами. Например, натрий тиосульфат  $Na_2S_2O_3$  — это универсальное противоядие, применяемое при отравлениях тяжелыми металлами и хлором. Механизм действия этого препарата можно объяснить при помощи химических уравнений:

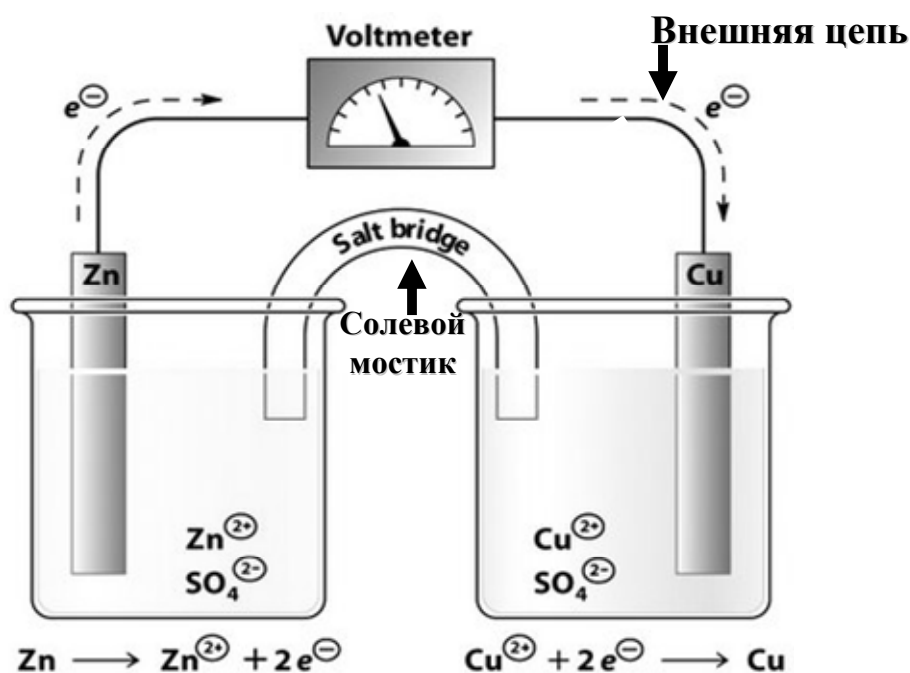


Под воздействием  $Na_2S_2O_3$  происходит связывание тяжелых металлов и выведение их из организма, а токсичный хлор превращается в соляную кислоту.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов позволяет разобраться в закономерностях многих биохимических процессов в организме, в частности, в процессах биологического окисления, и установить энергетические характеристики окислительно-восстановительных процессов.

## 8.2 Устройство и принцип действия гальванических элементов

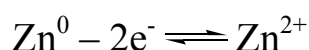
**Гальванический элемент (ГЭ)** — это устройство для превращения химической энергии в электрическую. ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов). Простейший полуэлемент состоит из металлической пластинки, опущенной в раствор своей соли. **Более активный металл называется анодом.** На его поверхности протекает процесс окисления. При работе ГЭ анод заряжается отрицательно. **На менее активном металле, называемом катодом,** протекает процесс восстановления. При работе гальванического элемента катод заряжается положительно. На рисунке 8.1 представлена схема медно-цинкового гальванического элемента Якоби-Даниеля.



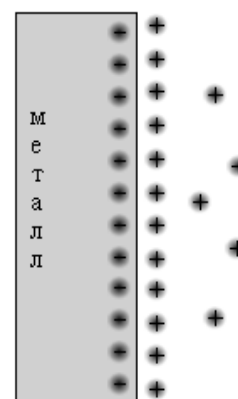
**Рисунок 8.1 — Медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля**

Медный и цинковый электроды соединены металлическим проводником, образующим внешнюю цепь гальванического элемента. Растворы солей  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента. Солевой мостик (электролитический ключ) — это стеклянная трубка, заполненная раствором электролита.

Цинковый электрод является анодом; на нем протекает процесс окисления:



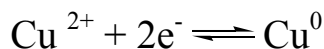
Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод — отрицательный.





Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к меди.

Медный электрод является катодом; на нем протекает процесс восстановления:



Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  принимают электроны, поступающие из внешней цепи, восстанавливаются и осаждаются на медном электроде. В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод — положительный.

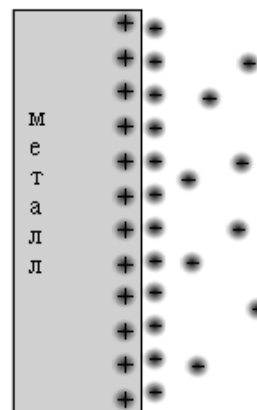


Схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:

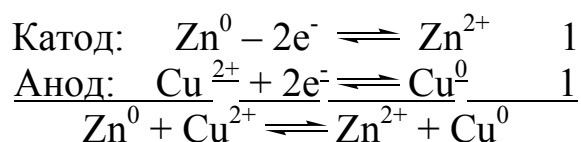


где

/ обозначает поверхность раздела металл-раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода вследствие того, что металл и раствор имеют разноименные заряды;

// обозначают границу раздела двух растворов, а так же диффузионный потенциал, возникающий из-за их разноименных зарядов.

Суммируя уравнения окислительно-восстановительных полуреакций, получаем уравнение суммарной токообразующей реакции:



ЭДС гальванического элемента рассчитывают как разность окислительно-восстановительных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{(\text{катод})} - \varphi_{(\text{анод})}.$$

Помимо окислительно-восстановительных и диффузионных потенциалов, возникновение электрического тока в гальваническом элементе происходит за счет мембранных потенциалов, возникновение которых обусловлено неравномерным распределением заряженных частиц (например, ионов) по обе стороны мембраны. Именно такое распределение ионов характерно для клеток человека (таблица 8.1).

Таблица 8.1 — Ионный состав нервной клетки

Ионы	Внутренняя среда	Внешняя среда
K <sup>+</sup>	400 ммоль/л	20 ммоль/л
Na <sup>+</sup>	50 ммоль/л	440 ммоль/л
Cl <sup>-</sup>	120 ммоль/л	550 ммоль/л

Для каждого проникающего иона мембранный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста (формула 8.5):

$$\varphi = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[X]_{\text{внешн.среда}}}{[X]_{\text{внутр.среда}}} \quad (8.5)$$

где

$[X]_{\text{внешн. среда}}$  и  $[X]_{\text{внутр. среда}}$  — это концентрации иона во внешней и внутренней средах соответственно, моль/л;

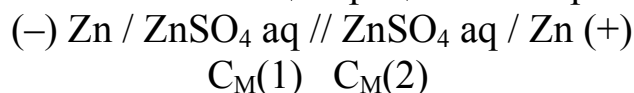
$n$  — заряд иона.

Мембранные потенциалы клеток называют *биопотенциалами*. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма), в ряде случаев, позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы.

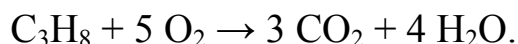
#### Классификация гальванических элементов по устройству

Различают три типа гальванических элементов: химические, концентрационные и топливные.

Химические гальванические элементы состоят из различных электродов. Примером является медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля. Концентрационные элементы состоят из одинаковых электродов и отличаются только концентрацией электролитов них:



В топливных элементах энергия, выделяющаяся при горении топлива, превращается в электрическую энергию:



#### Классификация гальванических элементов по назначению

Различают элементы, используемые как химические источники тока, и элементы, применяемые для потенциометрических методов анализа.

### **8.3 Потенциометрические методы анализа**

**Потенциометрия** — это совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении ЭДС специально составленных гальванических элементов.

Электрохимические методы исследований широко применяются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. Так, с помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) в биологических жидкостях и тканях. При применении специальных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов можно вести контроль над состоянием воздушной среды.

Различают потенциометрию двух видов:

а) прямая потенциометрия: например, определение рН различных биологических жидкостей;

б) косвенная потенциометрия; к ней относят различные формы потенциометрического титрования.

#### Типы электродов, применяемых в потенциометрии

1. **Электрод 1-го рода** — это металл, опущенный в раствор своей соли. Например,  $Cu^0 / Cu^{2+}_{aq}$ ;  $Zn^0 / Zn^{2+}_{aq}$ . Для электродов 1-го рода уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg [Me^{n+}]$$

где  $Me^{n+}$  — потенциалопределяющий ион.

2. **Электрод 2-го рода** — это металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения и опущенный в раствор соли. Самым распространенным электродом этого вида является **хлорсеребряный электрод**, состоящий из серебряной проволоки, покрытой слоем соли  $AgCl$  и опущенной в насыщенный раствор  $KCl$ .

Схема хлорсеребряного электрода:  $Ag, AgCl / KCl$  (нас).

При его работе протекает ОВ полуреакция:  $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ .

Потенциал данного электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,0592 \lg [Cl^-].$$

3. **Газовые электроды** — это электроды, в которых газы выступают в роли окислителей или восстановителей. Важнейшим является **водородный электрод**, состоящий из платиновой пластинки, опущенной в раствор соляной или серной кислоты. Водород, подаваемый в раствор под давлением 1 атм, адсорбируется на платине (рисунок 8.2).

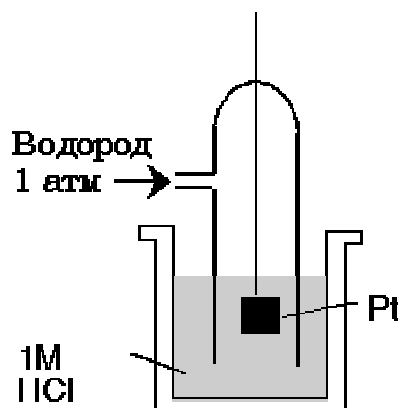
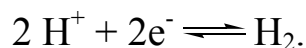


Рисунок 8.2 — Устройство водородного электрода  
Pt,  $H_2/2H^+_{aq}$

При работе электрода протекает следующая полуреакция:

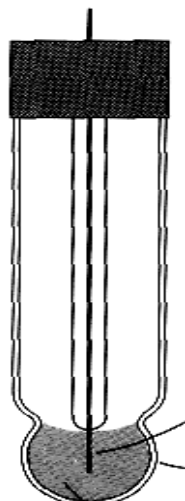


Рассчитать ОБ потенциал водородного электрода можно по уравнениям:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,0592 \cdot \lg [H^+] \text{ или } \varphi = -0,0592 \text{ рН},$$

т.к. стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю ( $\varphi^\circ = 0$ ).

4. **Ионоселективные электроды (ИСЭ)** — это электроды, позволяющие определять содержание определенного иона в исследуемом растворе, содержащем смесь различных ионов. Примером является **стеклянный электрод с водородной функцией**, применяемый для потенциометрического определения рН растворов (рисунок 8.3). Главной частью данного электрода является стеклянная мембрана, проницаемая только для катионов водорода  $H^+$ . Внутри содержится миниатюрный хлорсеребряный электрод, выполняющий роль токовода.



**Рисунок 8.3 — Устройство стеклянного электрода с водородной функцией**

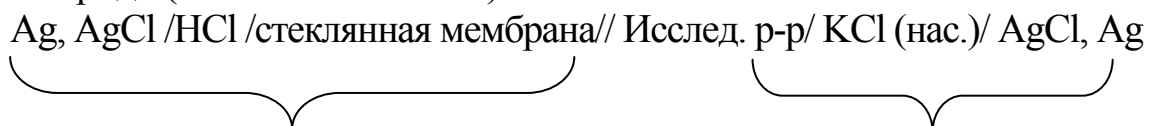
Схема стеклянного электрода с водородной функцией выглядит следующим образом: Ag, AgCl /HCl /стеклянная мембрана.

Из-за различного содержания катионов водорода  $H^+$  во внутреннем и исследуемом растворах на поверхности мембраны возникает потенциал, равный:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg [H^+] \text{ или } \varphi = \varphi^{\circ} - 0,059 \text{ рН.}$$

#### Потенциометрическое определение рН растворов

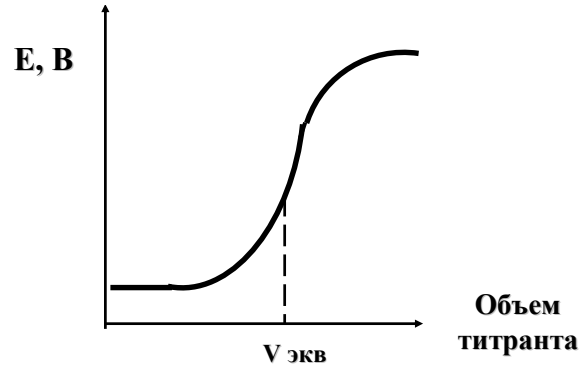
Гальванический элемент, предназначенный для измерения рН, состоит из стеклянного электрода (измерительного) и хлорсеребряного электрода (вспомогательного):



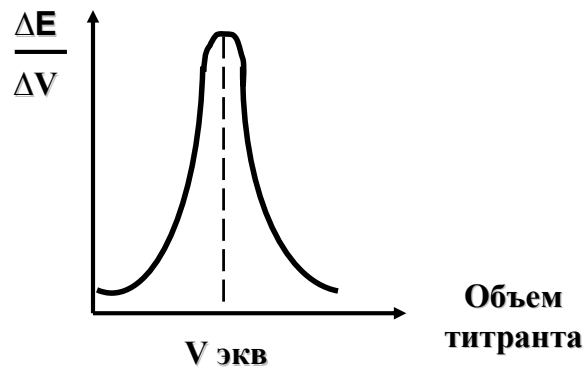
Стеклянный электрод с хлорсеребряной водородной функцией электрод

ЭДС данного гальванического элемента зависит от концентрации ионов  $H^+$  в исследуемом растворе. Величина ЭДС фиксируется при помощи потенциометра, называемого рН-метром.

**Потенциометрическое титрование** — это любой метод титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению ЭДС гальванического элемента, опущенного в исследуемый раствор. Определение точки эквивалентности выполняется графическим способом при помощи интегральной или дифференциальной кривых титрования (рисунок 8.4, 8.5).



**Рисунок 8.4 — Интегральная кривая потенциметрического титрования**



**Рисунок 8.5 — Дифференциальная кривая потенциметрического титрования**

Потенциметрические методы анализа позволяют:

- анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели;
- получать точные результаты в короткое время (экспресс-анализ);
- исследовать состав биологических жидкостей человека без их разрушения, путем введения электродов в пораженные органы и ткани.

## ЛЕКЦИЯ 9

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Химическая кинетика** — это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химических реакций. Кинетический метод исследования, наряду с термодинамическим и квантово-механическим, широко применяется в современном естествознании.

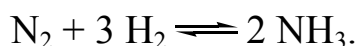
#### План

- 9.1. Понятие о скорости и механизме химических реакций.
- 9.2. Кинетические уравнения простых и сложных реакций.
- 9.3. Влияние температуры на скорость химических реакций.

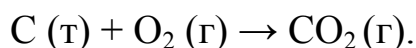
#### 9.1 Понятие о скорости и механизме химических реакций

Химические реакции можно подразделять на два вида: гомогенные и гетерогенные.

**Гомогенные реакции** протекают в одной фазе, например:



**Гетерогенные реакции** протекают на границе раздела двух фаз, например:



Средняя скорость гомогенной реакции ( $v$ ) равна изменению концентрации вещества в единицу времени (формула 9.1):

$$v = \pm \frac{[A] - [A]_0}{\tau}, \quad (9.1)$$

где

$[A]_0$  и  $[A]$  — исходная и конечная концентрация вещества, моль/л;

$\tau$  — время реакции, с или мин.;

знак (+) свидетельствует, что вещество образуется;

знак (–) свидетельствует, что вещество расходуется.

На рисунке 9.1 представлены кинетические кривые химической реакции, показывающие, что следить за ходом процесса можно как по изменению концентрации реагента (кривая а), так и по изменению концентрации продукта (кривая б).

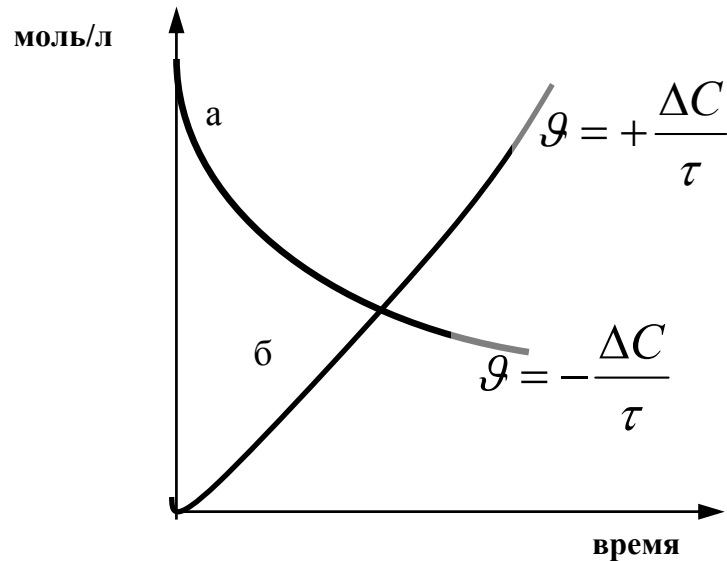


Рисунок 9.1 — Кинетические кривые химических реакций

Скорость гетерогенной реакции равна изменению количества вещества в единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз (формула 9.2):

$$\mathcal{G} = \pm \frac{V - V_0}{S \cdot \tau}, \quad (9.2)$$

где

$V_0$  и  $V$  — количество вещества в начальный и конечный момент времени, моль;

$S$  — площадь поверхности раздела фаз,  $\text{м}^2$ .

Большинство биохимических реакций являются гомогенными. Они протекают в организме человека с различной скоростью. Например, химические реакции, лежащие в основе передачи нервного импульса, протекают практически мгновенно. Полное обновление костной ткани осуществляется за 4–7 лет. Время обновления белков на половину составляет около 70 дней.

На скорость химических реакций влияет: а) природа реагирующих веществ; б) их агрегатное состояние; в) природа растворителя (если реакция протекает в растворе); г) площадь поверхности реагирующих веществ (для гетерогенных реакций); д) концентрация реагирующих веществ; е) давление (для газофазных реакций); ж) температура; з) катализатор.

Чтобы произошла химическая реакция, необходимо взаимодействие между молекулами веществ, вступающих в реакцию. Это взаимодействие происходит в форме столкновения молекул. Во всем многообразии столкновений выделяют элементарные стадии процесса.



**Элементарная стадия** — это столкновение молекул реагирующих веществ, приводящее к образованию молекул продуктов.

**Механизм химической реакции** — это число и последовательность элементарных стадий процесса. Характеристикой механизма является молекулярность элементарных стадий. **Молекулярность** — это число частиц, участвующих в элементарном превращении. Различают:

- а) мономолекулярные превращения:  $I_2 \rightarrow 2I$ ;
- б) бимолекулярные превращения:  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ;
- в) тримолекулярные превращения:  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ .

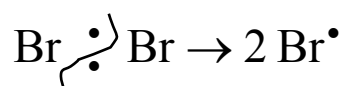
Молекулярность не может быть больше трех, т.к. вероятность столкновения четырех и более частиц ничтожно мала.

Химическая реакция является **простой по механизму**, если представляет собой многократное чередование одной элементарной стадии. Например:  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ .

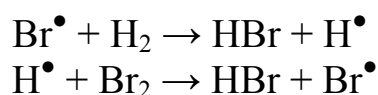
Если химическая реакция протекает в несколько стадий, то она является **сложной по механизму**. К наиболее сложным относятся радикальные (цепные) реакции, протекающие с участием радикалов. **Радикал** — это атом или группа атомов, имеющий неспаренный электрон. Радикалы образуются в результате термоллиза, фотолиза и ОВР.

Рассмотрим механизм радикальной реакции взаимодействия водорода с бромом:  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ .

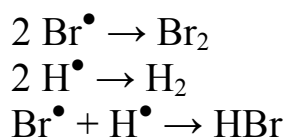
Первая стадия процесса называется **стадией инициирования**. Молекула брома поглощает энергию, распадаясь при этом на два атома. Атомы брома являются одновременно радикалами, так как содержат неспаренные электроны. Молекулярность стадии равна единице:



Вторая стадия процесса называется **ростом цепи**. Она включает два элементарных превращения, молекулярность которых равна двум:



Заключительная стадия процесса называется **обрывом цепи**. На этой стадии радикалы соединяются в молекулы, в результате чего содержание радикалов в реакционной смеси резко уменьшается и процесс постепенно затухает:



Радикальные реакции протекают *in vivo* под действием  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ,  $\text{ROO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$  и других радикалов. Ученые считают, что накопление радикалов во внутриклеточных жидкостях — одна из причин старения. Реакция пероксидного окисления липидов, скорость которой резко возрастает даже под воздействием малых доз радиации, приводит к разрушению клеточных мембран, нарушению обмена веществ в клетке, снижению клеточного иммунитета. Для снижения скорости пероксидного окисления используются антиоксиданты, к которым относятся витамины А, Е, С и соединения селена.

## 9.2 Кинетические уравнения простых и сложных реакций

**Кинетическими** называют уравнения, описывающие влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций. Кинетические уравнения составляют на основе закона действующих масс (Гульдберг и Вааге, 1867): *скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые показатели степени.*

Математическое выражение закона действующих масс для условной реакции:  $\mathbf{aA} + \mathbf{bB} + \mathbf{cC} \rightarrow \mathbf{P}$  записывается следующим образом (формула 9.3):

$$g = k [A]^x [B]^y [C]^z, \quad (9.3)$$

где

$k$  — константа скорости, являющаяся фундаментальной кинетической характеристикой реакций. Она зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации;

$[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  — концентрации реагирующих веществ, моль/л;

$x$ ,  $y$  и  $z$  — порядок реакции по веществам.

Общий порядок реакции ( $n$ ) равен:  $n = x + y + z$ .

Порядок реакции определяется только экспериментально. Он является величиной формальной и может принимать любые значения: положительные, отрицательные, целые, дробные, а также 0. Например, для радикальной реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ , кинетическое уравнение записывается следующим образом:  $g = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$ .

Только для простых реакций порядок и молекулярность совпадают. Так, для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ , кинетическое уравнение имеет вид:  $g = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$ .

### Кинетическое описание простых реакций

1) **Реакции нулевого порядка** ( $n = 0$ ). К ним относятся фотохимические, каталитические и ферментативные реакции (при высокой

концентрации субстрата), то есть такие реакции, скорость которых не зависит от концентрации реагирующих веществ (рисунок 9.2).

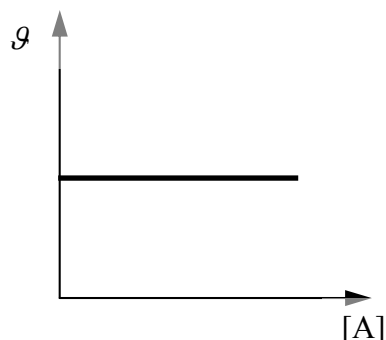


Рисунок 9.2 — Кинетическая кривая реакций нулевого порядка

Условное уравнение реакции нулевого порядка:  $A \rightarrow P$ .

Кинетическое уравнение:  $g = k [A]^0 = k$ .

Константа скорости рассчитывается по уравнению (формула 9.4):

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{\tau} \quad (9.4)$$

**Время полуреакции** ( $\tau^{1/2}$ ) — это время, необходимое для уменьшения концентрации исходного вещества в два раза. Для реакций нулевого порядка оно составляет (формула 9.5):

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (9.5)$$

2) **Реакции первого порядка** ( $n = 1$ ). К ним относятся каталитические и ферментативные реакции (при низкой концентрации субстрата), радиоактивный распад, выведение лекарственных препаратов из организма человека (рисунок 9.3). Условное уравнение реакции первого порядка:  $A \rightarrow P$ .

Кинетическое уравнение:  $g = k [A]$

Константа скорости рассчитывается по уравнению (формула 9.6):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (9.6)$$

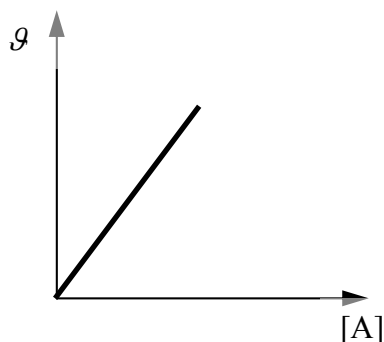


Рисунок 9.3 — Кинетическая кривая реакции первого порядка

Время полуреакции для реакций первого порядка составляет:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Период полураспада некоторых радионуклидов:

$$\tau_{1/2}(\text{I}^{131}) = 8 \text{ дней};$$

$$\tau_{1/2}(\text{Sr}^{90}) = 27 \text{ лет};$$

$$\tau_{1/2}(\text{Cs}^{137}) = 26,6 \text{ года}.$$

3) **Реакции второго порядка** ( $n = 2$ ). К ним относятся гидролиз белков, жиров, углеводов и других биологически активных соединений.

Условные уравнения реакции второго порядка:  $2\text{A} \rightarrow \text{P}$  или  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$

Кинетические уравнения:  $g = k \cdot [\text{A}]^2$  или  $g = k [\text{A}] \cdot [\text{B}]$

Константа скорости рассчитывается по уравнению (формула 9.7):

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]}{[\text{A}]_0 \cdot [\text{A}]} \quad (9.7)$$

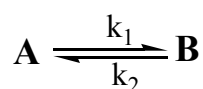
Время полуреакции для реакций второго порядка составляет (формула 9.8):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k[\text{B}]_0} \quad (9.8)$$

### Кинетическое описание сложных реакций

#### 1) Обратимые реакции.

Условное уравнение обратимой реакции:



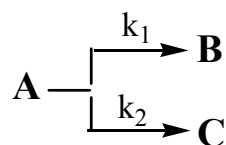
Кинетическое уравнение (формула 9.9)

$$g = k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}], \quad (9.9)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной реакции.

#### 2) Параллельные реакции.

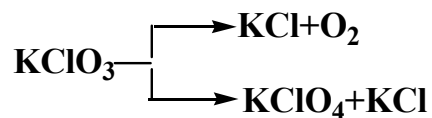
Условное уравнение параллельной реакции:



Кинетическое уравнение (формула 9.10)

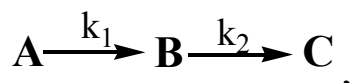
$$g = k_1 ([\text{A}]_0 - [\text{B}]) + k_2 ([\text{A}]_0 - [\text{C}]). \quad (9.10)$$

Например, термическое разложение калий хлората можно представить как:



### 3) Последовательные реакции.

Условное уравнение последовательной реакции:



где

$k_1$  — константа первой стадии процесса;

$k_2$  — константа второй стадии процесса.

Скорость реакции равна скорости ее медленной (лимитирующей) стадии. Если лимитирующей является первая стадия процесса, то кинетическое уравнение записывается как:  $\rho = k_1 [\text{A}]$ , а если медленно протекает вторая стадия, то  $\rho = k_2 [\text{B}]$

### 9.3 Влияние температуры на скорость химических реакций

На рисунках 9.5–9.7 представлена зависимость скорости химических реакций разных типов от температуры.

У большинства химических реакций скорость увеличивается при повышении температуры (рисунок 9.4).

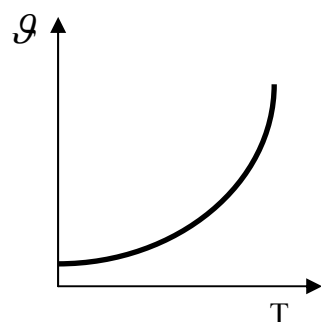


Рисунок 9.4 — Влияние температуры на скорость большинства химических реакций

Скорость тримолекулярных реакций при повышении температуры уменьшается (рисунок 9.5).

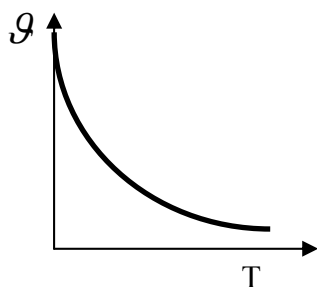


Рисунок 9.5 — Влияние температуры на скорость тримолекулярных реакций

Скорость радикальных (цепных) реакций с ростом температуры постепенно увеличивается вплоть до достижения взрывного режима. Взрывной режим соответствует резкому увеличению скорости процесса при постоянной температуре (рисунок 9.6).

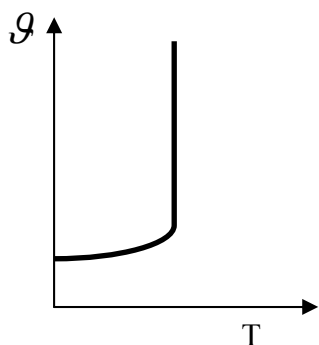


Рисунок 9.6 — Влияние температуры на скорость радикальных реакций

Увеличение скорости ферментативных реакций с ростом температуры наблюдается приблизительно до 60 °С, а затем повышение температуры приводит только к понижению скорости процесса. Такая закономерность объясняется особенностями поведения ферментов (веществ белковой природы). При повышенной температуре происходит денатурация белка и понижение каталитической активности ферментов (рисунок 9.7).

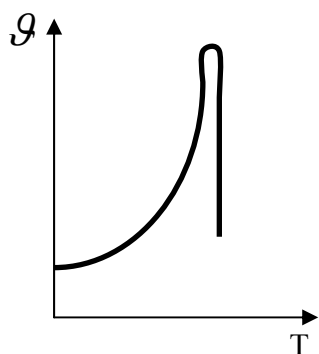


Рисунок 9.7 — Влияние температуры на скорость ферментативных реакций

Для большинства химических реакций выполняется правило Вант-Гоффа: *при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции возрастает в 2–4 раза*. Данное правило можно представить в виде уравнения (формула 9.11):

$$\mathcal{G}_{T_2} = \mathcal{G}_{T_1} \times \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (9.11)$$

где

$T_1$  и  $T_2$  — начальная и конечная температура;

$\gamma$  — температурный коэффициент реакции ( $2 < \gamma < 4$ ).

Для биохимических реакций  $1,5 < \gamma < 3$ , поэтому при повышении температуры больного до  $39,5\text{ }^\circ\text{C}$  скорость биохимических реакций возрастает в 1,13–1,39 раза (увеличивается на 13–19 %).

Значительно точнее зависимость скорости и температуры описывается уравнением Аррениуса (формула 9.12):

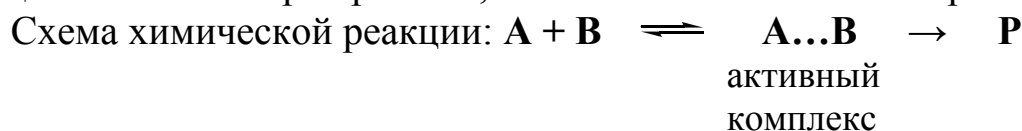
$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad k = k_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (9.12)$$

где

$\mathcal{G}_0$  и  $k_0$  — коэффициенты пропорциональности, называемые предэкспоненциальными множителями;

$E_a$  — энергия активации, кДж/моль.

С точки зрения теории активного комплекса, *энергия активации* — это энергия образования активного комплекса из реагирующих веществ. Активный комплекс — это промежуточная частица, в которой старые связи еще не полностью разорвались, а новые — не полностью образовались.



Другими словами, химическая реакция протекает тогда, когда молекулы реагирующих веществ преодолевают энергетический барьер реакции.

Энергетические изменения, имеющие место при протекании химической реакции, отображаются при помощи энергетических диаграмм (рисунок 9.8).

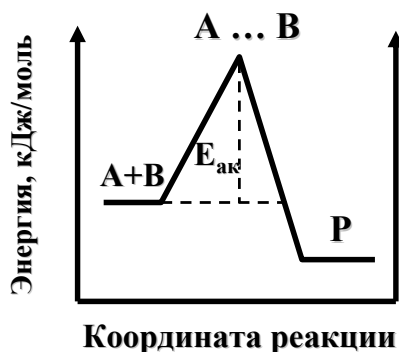


Рисунок 9.8 — Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и не зависит от температуры. С повышением температуры в реакционной смеси возрастает доля **активных молекул**, способных преодолеть энергетический барьер химической реакции, что приводит к увеличению ее скорости. Кроме термических, существуют нетермические способы активации молекул: фотохимические, электрические и радиационные.

# ЛЕКЦИЯ 10

## КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

### План

10.1 Катализ и катализаторы.

10.2 Кинетика ферментативных реакций.

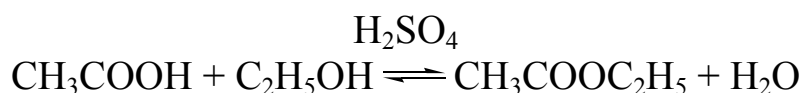
### 10.1 Катализ и катализаторы

**Катализ** — это явление изменения скорости реакции под влиянием веществ, называемых катализаторами.

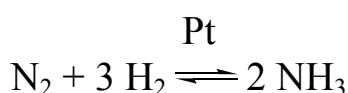
**Катализаторы** — это вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не изменяющиеся в ходе процесса ни качественно, ни количественно. Они не входят в состав продуктов реакции. Небольшие количества катализаторов способны существенно изменить скорость взаимодействия большого количества реагирующих веществ.

Катализаторы бывают: а) гомогенные; б) гетерогенные. Гомогенные катализаторы находятся в одной фазе с реагирующими веществами.

Пример гомогенного катализа:



Гетерогенные катализаторы находятся в разных фазах с реагирующими веществами. Пример гетерогенного катализа:



С точки зрения теории активного комплекса механизм действия катализаторов в том, что они изменяют высоту энергетического барьера химической реакции, так как изменяют маршрут протекания реакции.

Без катализатора реакция протекает как:  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A...B} \rightarrow \text{AB}$

В присутствии катализатора как:  $\text{A} + \text{B} + \text{K} \rightleftharpoons \text{A...K...B} \rightarrow \text{AB} + \text{K}$ .  
В соответствии с этим, катализаторы делятся на а) положительные; б) отрицательные.

**Положительные катализаторы** увеличивают скорость реакции, так как понижают высоту энергетического барьера реакции, что приводит к возрастанию доли активных молекул в реакционной смеси при данной температуре (рисунок 10.1).



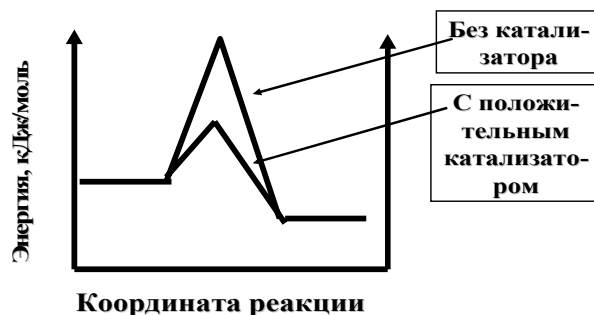


Рисунок 10.1 — Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции

**Отрицательные катализаторы** уменьшают скорость химических реакций, так как увеличивают высоту энергетического барьера реакции, что приводит к понижению доли активных молекул в реакционной смеси при данной температуре (рисунок 10.2).

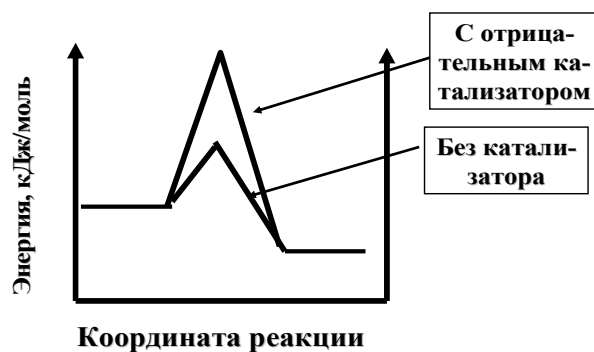


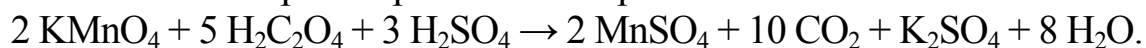
Рисунок 10.2 — Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер реакции

Влияние катализаторов на энергетический барьер реакций показано в таблице 10.1.

Таблица 10.1 — Влияние катализаторов на энергетический барьер некоторых реакций

Реакция	E <sub>ак</sub> , кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	180	40	Pt
	—	8	Cu на угле
2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2 H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	750	55	I <sub>2</sub>
	—	20	каталаза

Частным случаем катализа является **автокатализ**. В автокаталитических реакциях катализатором служит один из продуктов реакции. Примером автокаталитической реакции является реакция окисления щавелевой кислоты раствором калий перманганата:

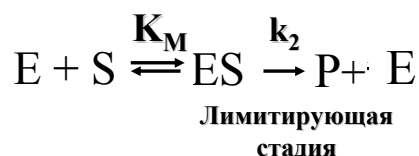


Катализатором процесса является катион  $\text{Mn}^{2+}$ .

## 10.2 Кинетика ферментативных реакций

Практически все биохимические реакции являются ферментативными. **Ферменты** (биокатализаторы) — это вещества белковой природы, активированные катионами металлов. Известно около 2000 различных ферментов, а примерно 150 из них выделены, причем некоторые используются в качестве лекарственных препаратов. Трипсин и химотрипсин применяются для лечения бронхитов и пневмонии; пепсин — для лечения гастрита; плазмин — для лечения инфаркта; панкреатин — для лечения поджелудочной железы. Ферменты отличаются от обычных катализаторов: а) более высокой каталитической активностью; б) высокой специфичностью, т. е. избирательностью действия.

Механизм односубстратной ферментативной реакции можно представить схемой:



где

E — фермент;

S — субстрат;

ES — фермент-субстратный комплекс,

P — продукт реакции.

Характеристикой первой стадии ферментативной реакции является **константа Михаэлиса ( $K_M$ )**.  $K_M$  является величиной, обратной константе равновесия (формула 10.1):

$$K_M = \frac{[S][E]}{[ES]} \quad (10.1)$$

Константа Михаэлиса ( $K_M$ ) характеризует устойчивость фермент-субстратного комплекса (ES). Чем меньше константа Михаэлиса ( $K_M$ ), тем устойчивее комплекс.

Скорость ферментативной реакции равна скорости ее лимитирующей стадии (формула 10.2):

$$v = k_2 [ES], \quad (10.2)$$

где  $k_2$  — константа скорости, называемая **числом оборотов** или **молекулярной активностью фермента**.

**Молекулярная активность фермента ( $k_2$ )** равна числу молекул субстрата, претерпевающих превращение под воздействием одной молекулы фермента за 1 минуту при 25 °С. Данная константа принимает значения в диапазоне:  $1 \cdot 10^4 < k_2 < 6 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ .

Для уреазы, ускоряющей гидролиз мочевины:  $k_2 = 1,85 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ ; для аденозинтрифосфатазы, ускоряющей гидролиз: АТФ,  $k_2 = 6,24 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ ; для каталазы, ускоряющей разложение:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $k_2 = 5 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ .

Однако, кинетическое уравнение ферментативной реакции в той форме, в которой оно приведено выше, практически невозможно использовать из-за невозможности экспериментального определения концентрации фермент-субстратного комплекса ( $[\text{ES}]$ ). Выразив  $[\text{ES}]$  через другие величины, легко определяемые экспериментальным путем, получаем кинетическое уравнение ферментативных реакций, называемое уравнением Михаэлиса-Ментен (1913):

$$g = k_2 \frac{[\text{E}]_{\text{общ}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]},$$

где

произведение  $k_2[\text{E}]_{\text{общ}}$  является величиной постоянной, которую обозначают  $g_{\text{max}}$  (максимальная скорость).

Соответственно (формула 10.3):

$$g = \frac{g_{\text{max}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \quad (10.3)$$

Рассмотрим частные случаи уравнения Михаэлиса-Ментен.

1) При низкой концентрации субстрата  $K_M \gg [\text{S}]$ , поэтому (формула 10.4):

$$g = \frac{g_{\text{max}}}{K_M} [\text{S}] \quad (10.4)$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции первого порядка.

2) При высокой концентрации субстрата  $K_M \ll [\text{S}]$ , поэтому (формула 10.5):

$$g = g_{\text{max}} \quad (10.5)$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции нулевого порядка.

Таким образом, при низкой концентрации субстрата скорость ферментативной реакции возрастает с увеличением содержания субстрата в системе, а при его высокой концентрации — кинетическая кривая выходит на плато (скорость реакции не зависит от концентрации субстрата) (рисунок 10.3).

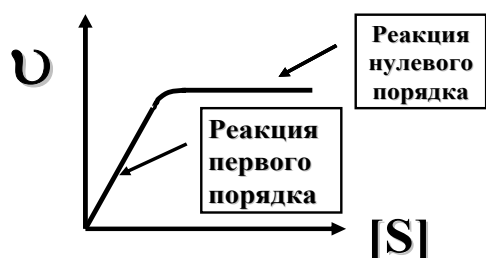
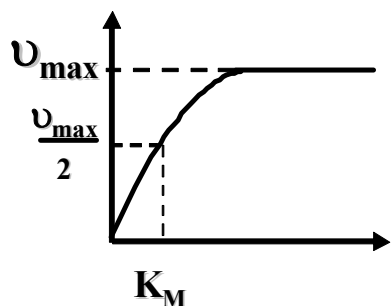


Рисунок 10.3 — Кинетическая кривая ферментативной реакции

Если  $[S] = K_M$ , то (формула 10.6):

$$g = \frac{g_{\max}}{2}, \quad (10.6)$$

что позволяет графически определять константу Михаэлиса  $K_M$  (рисунок 10.4).



**[S]** Рисунок 10.4 — Графическое определение константы Михаэлиса

На активность ферментов оказывают влияние: а) температура; б) кислотность среды; в) наличие ингибиторов. Влияние температуры на скорость ферментативной реакции рассмотрено в лекции 9, в разделе 9.3.

Влияние кислотности среды на скорость ферментативной реакции представлено на рисунке 10.5. Максимальная активность фермента соответствует оптимальному значению водородного показателя ( $pH_{\text{опт}}$ ).

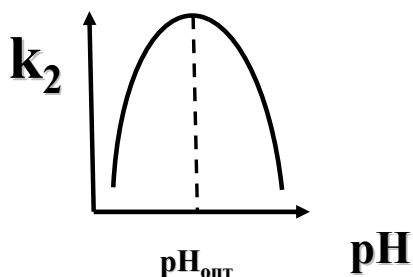


Рисунок 10.5 — Влияние кислотности растворов на активность ферментов

Для большинства ферментов оптимальные значения pH совпадают с физиологическими значениями (7,3–7,4). Однако существуют ферменты, для нормального функционирования которых нужна сильноокислая (пепсин — 1,5–2,5) или достаточно щелочная среда (аргиназа — 9,5–9,9).

**Ингибиторы ферментов** — это вещества, занимающие часть активных центров молекул фермента, в результате чего скорость ферментативной реакции уменьшается. В роли ингибиторов выступают катионы тяжелых металлов, органические кислоты и другие соединения.

# ЛЕКЦИЯ 11

## СТРОЕНИЕ АТОМА

Существуют два определения понятия «атом». **Атом** — это мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства.

**Атом** — это электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

Учение об атоме прошло длительный путь развития. К основным этапам развития атомистики относят:

1) натурфилософский этап — период формирования концепции об атомном строении материи, не подтвержденной экспериментом (V в. до н.э. — 16 в. н.э.);

2) этап формирования гипотезы об атоме как мельчайшей частице химического элемента (XVIII–XIX вв.);

3) этап создания физических моделей, отражающих сложность строения атома и позволяющих описать его свойства (начало XX в.)

4) современный этап атомистики называется квантово-механическим. **Квантовая механика** — это раздел физики, изучающий движение элементарных частиц.

### План

11.1 Строение ядра. Изотопы.

11.2 Квантово-механическая модель электронной оболочки атома.

11.3 Физико-химические характеристики атомов.

#### 11.1 Строение ядра. Изотопы

**Ядро атома** — это положительно заряженная частица, состоящая из протонов, нейтронов и некоторых других элементарных частиц.

Принято считать, что основными элементарными частицами ядра являются протоны и нейтроны. **Протон (p)** — это элементарная частица, относительная атомная масса которой равна 1 а.е.м, а относительный заряд составляет + 1. **Нейтрон (n)** — это элементарная частица, не имеющая электрического заряда, масса которой равна массе протона.

В ядре сосредоточено 99,95 % массы атома. Между элементарными частицами действуют особые ядерные силы протяжения, значительно превосходящие силы электростатического отталкивания.

Фундаментальной характеристикой атома является **заряд его ядра**, равный числу протонов и совпадающий с порядковым номером элемента в периодической системе химических элементов. Совокупность (вид) атомов с одинаковым зарядом ядра называется **химическим элементом**. В природе найдены элементы с номерами от 1 до 92.

**Изотопы** — это атомы одного химического элемента, содержащие одинаковое количество протонов и разное количество нейтронов в ядре.

### Обозначение изотопа



где массовое число ( $A$ ) — это масса ядра,  $z$  — заряд ядра.

Каждый химический элемент представляет собой смесь изотопов. Как правило, название изотопов совпадает с названием химического элемента. Однако, для изотопов водорода введены особые названия. Химический элемент водород представлен тремя изотопами:

Изотоп водорода	Число $p$	Число $n$
Протий (H)	1	0
Дейтерий (D)	1	1
Тритий (T)	1	2

Изотопы химического элемента могут быть как стабильными, так и радиоактивными. Радиоактивные изотопы содержат ядра, самопроизвольно разрушающиеся с выделением частиц и энергии. Стабильность ядра определяется его нейтронно-протонным отношением.



Попадая в организм, радионуклиды нарушают протекание важнейших биохимических процессов, снижают иммунитет, обрекают организм на болезни. Организм защищает себя от воздействия радиации, избирательно поглощая элементы из окружающей среды. Ста-

бильные изотопы имеют приоритет перед радиоактивными изотопами. Другими словами, стабильные изотопы блокируют накопление радиоактивных изотопов в живых организмах (таблица 11.1).

В книге С. Шеннон «Питание в атомном веке» приводятся следующие данные. Если блокирующую дозу стабильного изотопа йода, равную ~100 мг, принять не позднее чем через 2 часа после попадания I-131 в организм, то поглощение радиойода в щитовидной железе снизится на 90 %.

Радиоизотопы применяются в медицине:

- для диагностики некоторых заболеваний;
- для лечения всех форм онкологических заболеваний;
- для патофизиологических исследований.

Таблица 11.1 — Блокирующее действие стабильных изотопов

Стабильный изотоп, блокирующий накопление радиоизотопов	Радиоактивный изотоп
Ca	Sr-90
K	Cs-137
I	I-131
Fe	Pu-238,239

## 11.2 Квантово-механическая модель электронной оболочки атома

Протекание химических реакций сопровождается изменениями в электронной оболочке атома. Главным постулатом квантовой механики является постулат о невозможности точного определения местоположения электрона в атоме (принцип неопределенности Гейзенберга). Однако квантово-механический метод с большой точностью позволяет рассчитать вероятность пребывания электрона в околоядерном пространстве.

**Атомная орбиталь (АО)** — это область околоядерного пространства, в которой вероятность обнаружения электрона составляет не менее 90 %. Атомные орбитали отличаются по форме, энергии и удаленности от ядра. Математическим описанием орбитали является **волновая функция** ( $\psi$ ). Физический смысл волновой функции заключается в том, что произведение  $\psi^2 dV$  равно вероятности нахождения электрона в элементарном объеме  $dV$ . Радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме имеет волновой характер (рисунок 11.1).

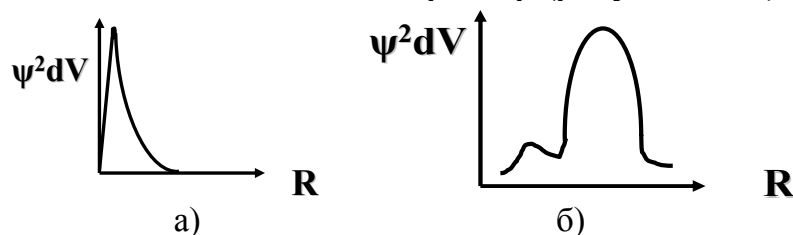
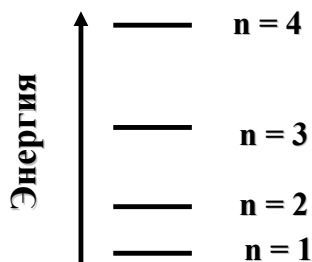


Рисунок 1.1 — Радиальное распределение электронной плотности  
а) 1s; б) 2s-электрона

Волновой характер радиального распределения вероятности нахождения электрона, а также наличие у него массы покоя отличной от нуля (относительная атомная масса электрона составляет  $\sim 1/2000$  от массы протона) дает основание считать электрон одновременно и частицей, и волной. Энергетическое состояние электрона в атоме описывается при помощи набора из четырех квантовых чисел.

### Квантовые числа

1) **Главное квантовое число ( $n$ )** определяют общий запас энергии орбитали и ее удаленность от ядра. Оно принимает целочисленные значения от нуля до бесконечности ( $n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$ ). Орбитали с одинаковым значением главного квантового числа образуют **энергетический уровень** или **электронный слой**. С увеличением  $n$  возрастает энергия орбиталей и их удаленность от ядра:



2) **Орбитальное (побочное) квантовое число ( $\ell$ )** характеризует форму орбитали, а так же число подуровней на энергетическом уровне. Оно принимает целочисленные значения от нуля до  $(n - 1)$  ( $\ell = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$ ). Орбитали с одинаковым значением  $n$ , но разными значениями  $\ell$  образуют подуровни данного энергетического уровня:

$\ell$	0	1	2	3	4
Название подуровня	s	p	d	f	g

Если  $n = 1$ , то  $\ell = 0$ . Данное орбитальное число соответствует s-подуровню, на котором располагается s-орбиталь, имеющая сферическую симметрию (рисунок 11.2):

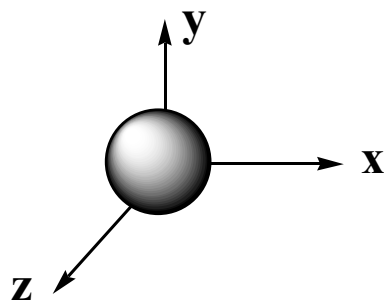


Рисунок 11.2 — s-Орбиталь



Если  $n = 2$ , то  $\ell = 0$  и  $1$ . Орбитальное квантовое число равное единице ( $\ell = 1$ ) соответствует р-подуровню, на котором располагаются р-орбитали, имеющие форму объемной восьмерки (рисунок 11.3):

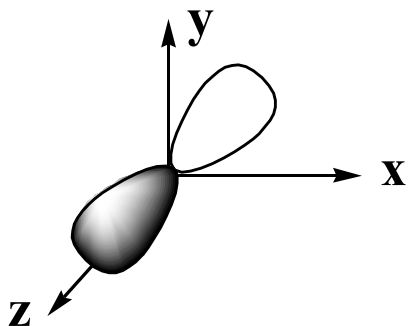


Рисунок 11.3 — р-Орбиталь

Если  $n = 3$ , то  $\ell = 0, 1, 2$ . Орбитальное квантовое число равное двум ( $\ell = 2$ ) соответствует d-подуровню, на котором располагаются d-орбитали (рисунок 11.4):

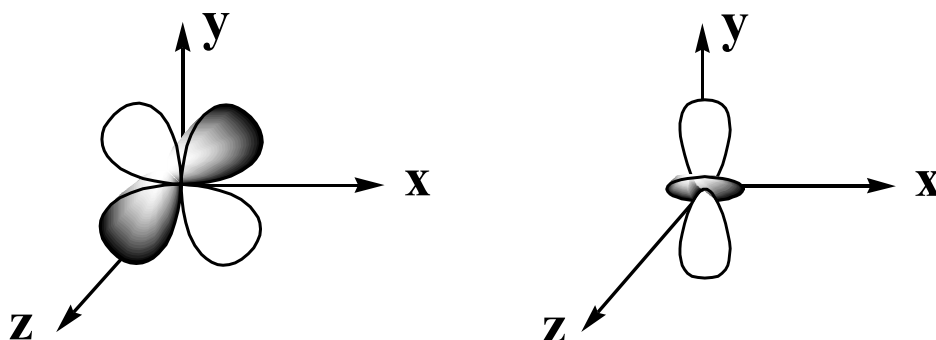
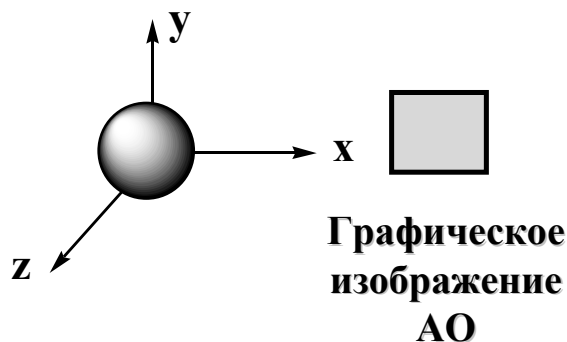


Рисунок 11.4 — d-Орбитали

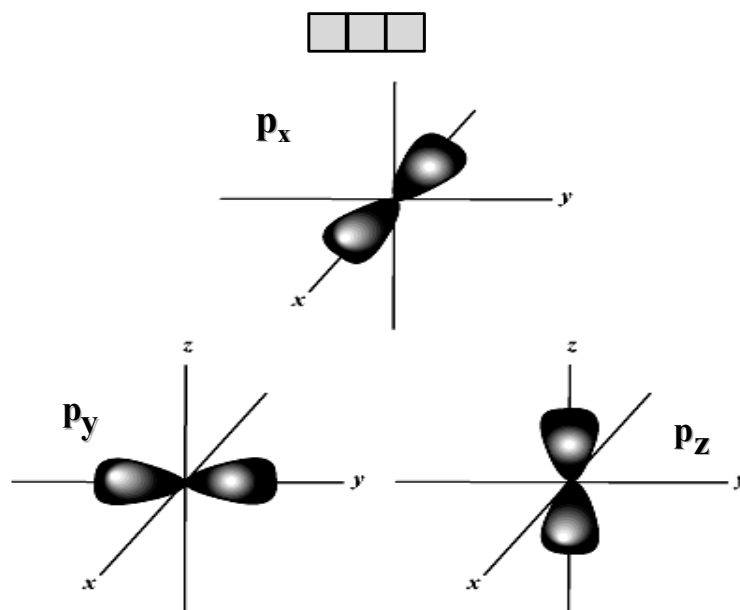
Если  $n = 4$ , то  $\ell = 0, 1, 2, 3$ . Орбитальное квантовое число, равное трем ( $\ell = 3$ ) соответствует f-подуровню, на котором располагаются f-орбитали.

3) **Магнитное квантовое число** ( $m_\ell$ ) характеризует ориентацию орбитали в пространстве, а так же число орбиталей на подуровне. Оно принимает целочисленные значения от минус  $\ell$  до плюс  $\ell$  ( $m_\ell = -\ell \dots \text{через } 0 \dots +\ell$ ).

Для s-подуровня ( $\ell = 0$ ) магнитное квантовое число  $m_s$  равно 0, следовательно, на s-подуровне находится только одна s-орбиталь:



Для p-подуровня ( $\ell = 1$ ) магнитное число принимает три значения:  $m_p = -1, 0, +1$ , следовательно, на p-подуровне находятся три орбитали, отличающиеся друг от друга ориентацией в пространстве:



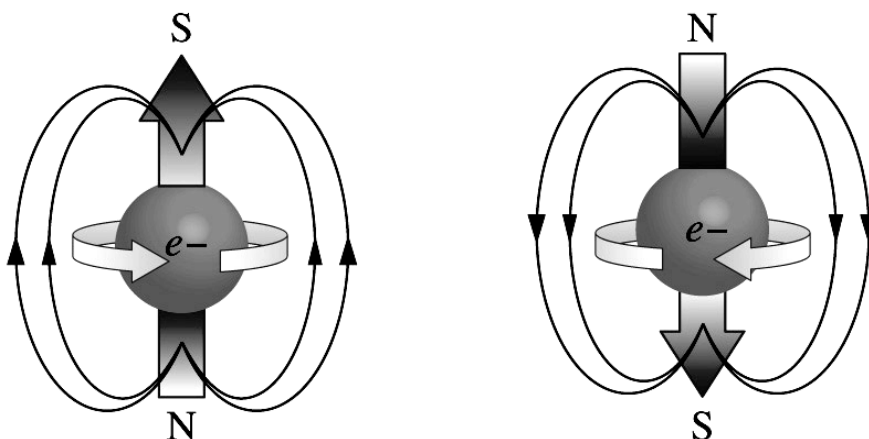
Для d-подуровня ( $\ell = 2$ ) магнитное число принимает пять значений:  $m_d = -2, -1, 0, 1, 2$ , следовательно, на d-подуровне находятся пять орбиталей:



Для f-подуровня ( $\ell = 3$ ) магнитное число принимает семь значений:  $m_f = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ , следовательно, на f-подуровне находятся семь орбиталей:



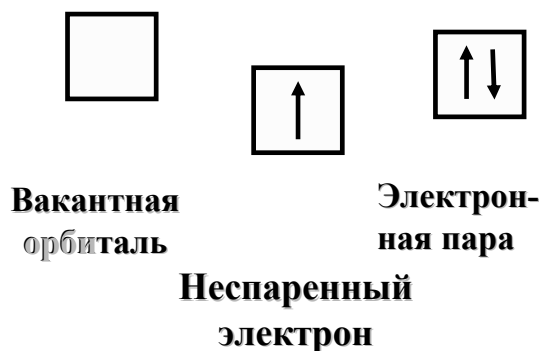
4) **Спиновое квантовое число ( $s$ )** принимает только два значения:  $s = \pm 1/2$ . Оно характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (по или против часовой стрелки):



## Распределение электронов в многоэлектронном атоме

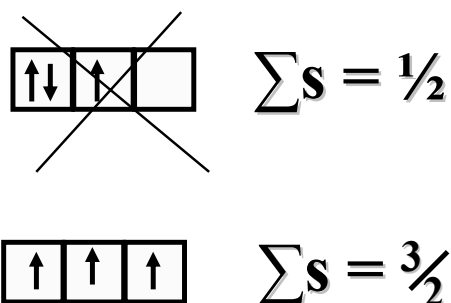
1. **Принцип минимальной энергии:** электрон занимает орбиталь с наименьшим запасом энергии.

2. **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Как следствие, на одной орбитали располагается не более двух электронов с антипараллельными спинами (рисунок 11.5).



**Рисунок 11.5** — Разрешенные варианты заполнения орбиталей электронами

3. **Правило Хунда:** электроны на подуровне располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным (рисунок 11.6).



**Рисунок 11.6** — Разрешенные варианты заполнения электронами р-подуровня. Заполнение, соответствующее максимальной сумме спиновых чисел, считается энергетически наиболее выгодным

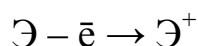
4. **Правила Клечковского:** атомные орбитали заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы  $(n+l)$  (1-е правило). При одинаковых значениях этой суммы — в порядке последовательного увеличения главного квантового числа (2-е правило).

### **11.3 Физико-химические характеристики атомов**

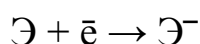
1) **Заряд ядра и относительная атомная масса** являются фундаментальными характеристиками атома.

2) **Орбитальные атомные радиусы** ( $R$ , нм) — это теоретически рассчитанное расстояние от ядра до максимума электронной плотности внешней орбитали.

3) **Энергия ионизации** ( $I$ ) — это минимальная энергия, достаточная для удаления электрона из атома, кДж/моль или эВ:



4) **Сродство к электрону** ( $F$ ) — это энергетический эффект присоединения электрона к атому, кДж/моль или эВ:



5) **Электроотрицательность** ( $\text{ЭО}$ ) — это способность атома притягивать к себе электроны при образовании химической связи. Она является универсальной энергетической характеристикой атома, так как включает в себя как энергию ионизации, так и сродство к электрону:

$$\text{ЭО} \approx \frac{1}{2}(I + F)$$

Как правило, для сравнения способности атомов притягивать к себе электроны пользуются шкалой относительной электроотрицательности, предложенной Л. Полингом в 1932.

## ЛЕКЦИЯ 12

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Проблема химической связи — это центральная проблема химии, т. к. любой химический процесс включает разрыв старых и образование новых связей между атомами.

#### План

12.1 Химическая связь и ее типы.

12.2 Ковалентная связь.

12.3 Водородная связь.

#### 12.1 Химическая связь и ее типы

**Химическая связь** — результат взаимодействия двух или более атомов, приводящий к образованию устойчивой многоатомной системы. Частным случаем таких систем является молекула. **Молекула** — это устойчивая электронейтральная система, состоящая из взаимодействующих электронов и ядер.

Силы, действующих в многоатомных системах, имеют электрическую природу: притяжение разноименно заряженных частиц. Носителями зарядов в веществе являются ядра и электроны. По характеру распределения заряженных частиц в веществе различают несколько типов химической связи.

Важнейшей характеристикой химической связи является ее энергия. **Энергия связи (E)** — это энергия, необходимая для разрыва химической связи в одном моль вещества, находящегося в газообразном состоянии. Чем больше энергия связи, тем прочнее химическая связь (таблицы 12.1 и 12.2).

Таблица 12.1 — Типы химической связи

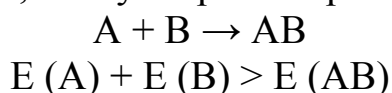
Тип связи	Примеры	Энергия связи, кДж/моль
Ковалентная	H - H H - Cl	200–800
Ионная	Na + Cl-	40–400
Металлическая	Fe Fe Al Al	—

Таблица 12.2 — Силы межмолекулярного взаимодействия

Тип межмолекулярного взаимодействия	Пример	Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль
Водородная связь	$\begin{array}{ccc} \dots\text{H}-\text{O} & \dots\text{H}-\text{O} & \dots\text{H}-\text{O} \dots \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	4–40
Ион — дипольное взаимодействие	$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$	4–40
Диполь — дипольное взаимодействие	$\text{SO}_2 \cdots \text{SO}_2$	0,4–4
Дисперсионные силы	$\text{He} \cdots \text{He}$	4–40

### Энергетический подход к описанию химической связи

Образование химической связи энергетически выгодно, так как энергия связанной системы меньше, чем суммарная энергия изолированных атомов:



Квантово-механические расчеты позволяют определить зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ними. Оказалось, что энергия системы зависит от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов (рисунок 12.1, кривая а) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы, т.е. связывание атомов не происходит. При противоположно направленными спинами (рисунок 12.1, кривая б) сближение атомов до расстояния 0,074 нм сопровождается уменьшением энергии системы. При расстоянии 0,074 нм система обладает наименьшей потенциальной энергией, что соответствует связыванию атомов водорода в молекулу  $\text{H}_2$ . Дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии.

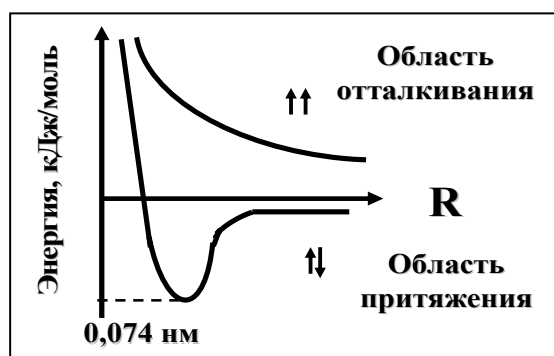


Рисунок 12.1 — Кривая потенциальной энергии молекулы  $\text{H}_2$

Расстояние между атомами в молекуле называется **длиной связи**. Длина связи в молекуле  $\text{H}_2$  составляет 0,074 нм.

## 12.2 Ковалентная связь

**Ковалентная связь (КС)** — самый распространенный тип химической связи. В органических соединениях практически все связи являются ковалентными. Существует два квантово-механических подхода к описанию КС: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Оба метода разработаны в 30-е гг. XX в. и имеют свои достоинства и недостатки.

### 12.2.1 Основные положения метода ВС

1. В образовании КС участвуют только валентные электроны. **Валентными** являются электроны, наиболее удаленные от ядра. Валентность атома равна числу ковалентных связей, образованных им в молекуле. Валентные возможности атома можно предсказать по числу неспаренных электронов в его стационарном и возбужденных состояниях. Рассмотрим валентные возможности атома серы (рисунки 12.2, 12.3, 12.4).

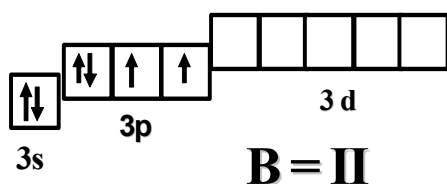


Рисунок 12.2 — Стационарное состояние атома серы

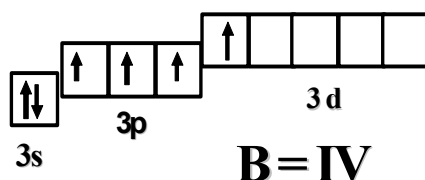


Рисунок 12.3 — Возбужденное состояние атома-серы

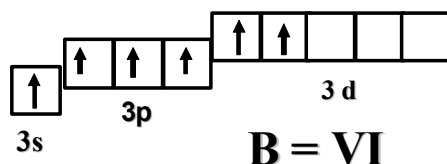
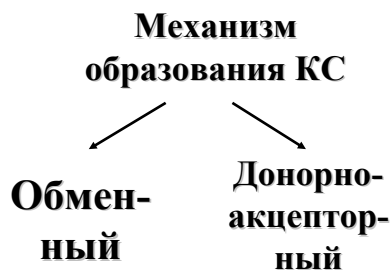
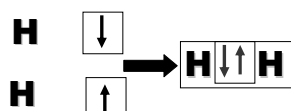


Рисунок 12.4 — Возбужденное состояние атома серы

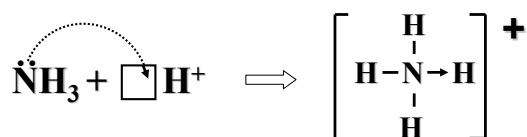
2. Единичную КС образуют 2 электрона с антипараллельными спинами, принадлежащими двум атомам (общая электронная пара). **Ковалентная связь** — это химическая связь, образованная при помощи общих электронных пар, принадлежащих двум или более атомам.



**Обменный механизм** — обобществление неспаренных электронов взаимодействующих атомов.



**Донорно-акцепторный механизм** — атом-донор отдает неподеленную электронную пару на вакантную орбиталь атома-акцептора. Например, атом азота в молекуле аммиака содержит неподеленную электронную пару, способную переходить на вакантную орбиталь катиона водорода  $\text{H}^+$ . В результате образуется катион аммония  $\text{NH}_4^+$ :

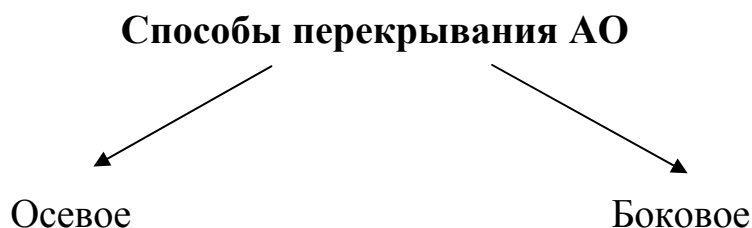


**Кратность связи (n)** равна числу общих электронных пар, связывающих два атома:



Чем больше кратность связи, тем связь прочнее. Вот почему молекула  $\text{N}_2$  имеет высокую устойчивость и низкую реакционную способность.

**3.** С точки зрения волновых представлений, образованию общей электронной пары соответствует перекрывание атомных орбиталей (АО) взаимодействующих атомов (рисунок 12.5, 12.6).



**Ось молекулы** — это условная линия, соединяющая ядра атомов в молекуле.



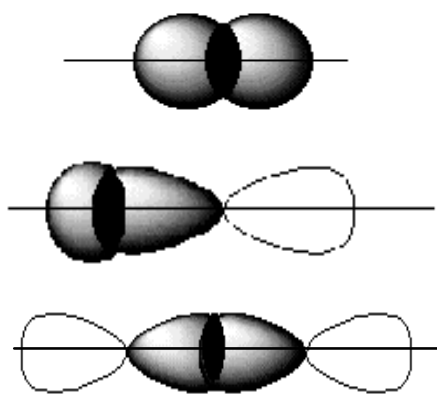


Рисунок 12.5 — Способы осевого перекрывания атомных орбиталей

При осевом перекрывании орбиталей образуется разновидность ковалентной связи, называемая  **$\sigma$ -связью**.

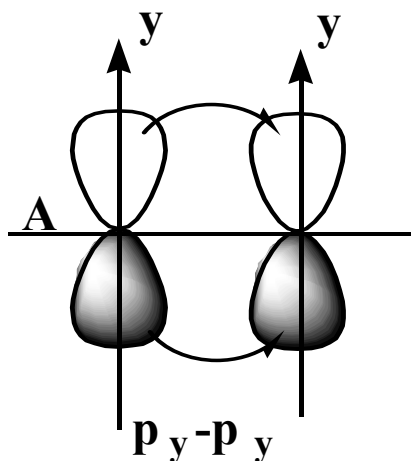


Рисунок 12.6 — Способы бокового перекрывания атомных орбиталей

При боковом перекрывании орбиталей образуется разновидность ковалентной связи, называемая  **$\pi$ -связью**. Чем сильнее перекрываются орбитали, тем прочнее КС. Вот почему  $\sigma$ -связи прочнее  $\pi$ -связей.

Если молекула состоит из трех или более атомов, то орбитали ее центрального атома, как правило, гибридизованы. Центральным считается атом с наибольшей валентностью.

**Гибридизация** — это выравнивание орбиталей атома по форме и энергии в процессе образования ковалентной связи (таблица 12.3). Гибридизация является энергетически выгодным процессом, обеспечивающим максимальное перекрывание атомных орбиталей за счет сильной вытянутости гибридной орбитали (рисунок 12.7).

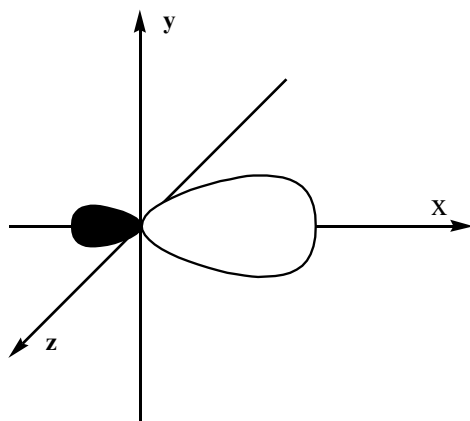


Рисунок 12.7 — Гибридная атомная орбиталь

Таблица 12.7 — Типы гибридизации

Исходные атомные орбитали	Тип гибридизации	Форма гибридных орбиталей	Геометрия молекулы	Примеры
s, p	$sp$	180°	 линейная	$\text{BeCl}_2$
s, p, p	$sp^2$	120°	 тригональная	$\text{BCl}_3$
s, p, p, p	$sp^3$	109.5°	 тетраэдрическая	$\text{CH}_4$
s, p, p, p, d	$dsp^3$	90° 120°	 тригонально-бипирамидальная	$\text{PCl}_5$
s, p, p, p, d, d	$d^2sp^3$	90° 90°	 октаэдрическая	$\text{SF}_6$

4. Ковалентная связь бывает двух типов: а) неполярная; б) полярная. **Неполярные ковалентные связи** связывают атомы одного химического элемента:  $\text{H-H}$ ,  $\text{O=O}$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Полярные связи соединяют атомы разных химических элементов:  $\text{H-Cl}$ ,  $\text{H-O-H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}$ . Полярность связи обусловлена смещением общей электронной пары в сторону более электроотрицательного атома.

Полярность связи определяется величиной дипольного момента ( $\mu$ ), который рассчитывается по уравнению (формула 12.1):

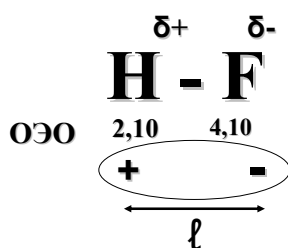
$$\mu = \ell \cdot q, \quad (12.1)$$

где

$\ell$  — расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов в молекуле;

$q$  — эффективный заряд атома в молекуле.

Простые молекулы с полярной связью являются диполями. Например, в молекуле фтористого водорода ( $\text{HF}$ ) общая электронная пара смещена к атому фтора как более электроотрицательному. В результате, атом фтора приобретает эффективный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ), а атом водорода — эффективный положительный заряд ( $\delta^+$ ).



Значения дипольных моментов и эффективных зарядов атомов простых молекул представлены в таблице 12.4.

Таблица 12.4 — Дипольные моменты и эффективные заряды атомов простых молекул

Молекула	Дипольный момент, Д	Эффективный заряд
HF	5,82	$\pm 0,77$
CO	0,11	$\pm 0,02$
HCl	1,08	$\pm 0,18$

Полярность сложных молекул зависит от их конфигурации и полярности связей. Линейные молекулы, как правило, неполярны. Например, в молекуле углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) дипольные моменты каждой связи кислород-углерод лежат на одной прямой линии и являются разнонаправленными. Их векторная сумма равна нулю, поэтому молекула  $\text{CO}_2$  неполярна (рисунок 12.8).

Дипольные моменты связей

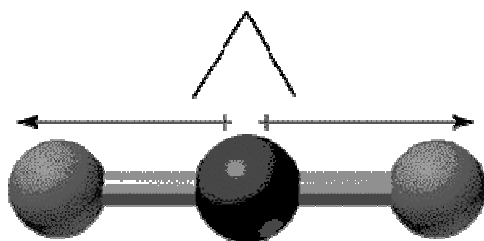


Рисунок 12.8 — Молекула  $\text{CO}_2$  неполярна вследствие линейного строения

Нелинейные молекулы, содержащие полярные связи, являются полярными. Например, молекула воды полярна, так как векторная сумма дипольных моментов связей О-Н больше нуля (рисунок 12.9).

Дипольные моменты связей

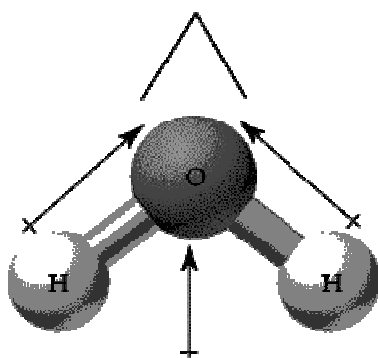


Рисунок 12.9 — Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  полярна вследствие нелинейного строения

### 12.2.2 Основные положения метода МО

1. В образовании ковалентной связи участвуют все электроны в атоме.
2. Электроны в молекулах занимают молекулярные орбитали (МО), подобно тому, как в атомах они занимают атомные орбитали (АО).
3. Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с принципом минимальной энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

Молекулярные орбитали есть результат сложения или вычитания волновых функций атомных орбиталей взаимодействующих атомов. При сложении АО образуется **связывающая МО**, энергия, которой меньше энергии исходных атомных орбиталей. При вычитании АО образуется **разрыхляющая МО**, энергия, которой больше энергии исходных атомных орбиталей (рисунок 12.10).

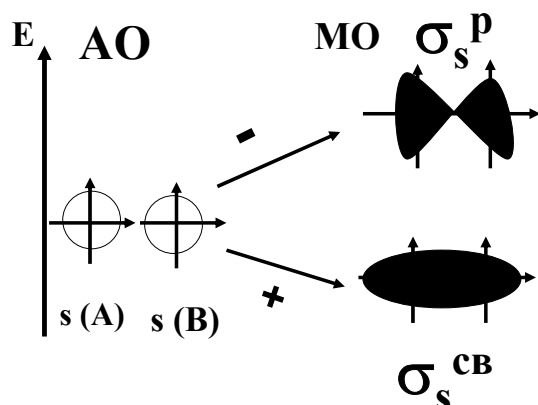


Рисунок 12.10 — Образование связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей в результате сложения и вычитания 1s атомных орбиталей

Прочность двухатомных молекул определяется кратностью связи, которая рассчитывается по уравнению (формула 12.2):

$$n = \frac{N - N'}{2}, \quad (12.2)$$

где

N — число электронов на связывающих орбиталях;

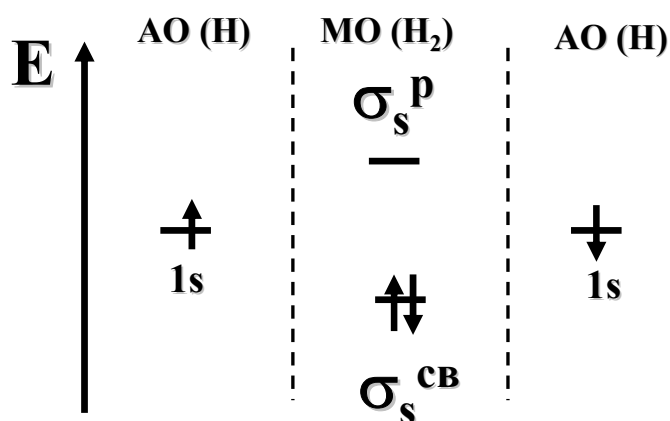
N' — число электронов на разрыхляющих орбиталях.

Молекула не образуется, если  $n = 0$ .

Метод МО позволяет определить магнитные свойства молекул. **Парамагнитные молекулы** — это молекулы, генерирующие электромагнитное поле. Они содержат неспаренные электроны на МО. **Диаманитные молекулы** — это молекулы, не генерирующие собственное электромагнитное поле. Они не содержат неспаренных электронов на МО.

Для описания молекул используются энергетические диаграммы:

### Энергетическая диаграмма молекулы $H_2$

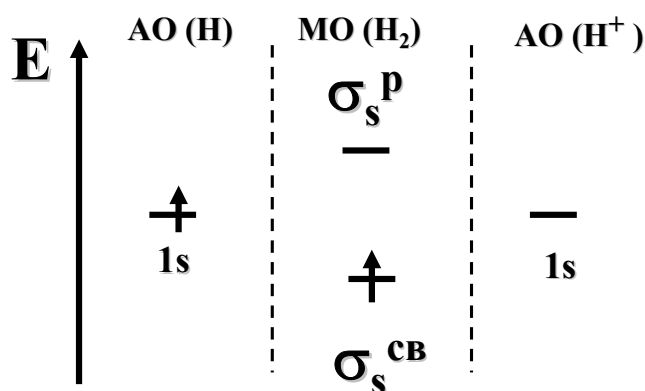


Молекула диамагнитна, так как не содержит неспаренных электронов на МО. Кратность связи равна единице:

$$n = \frac{2-0}{2} = 1$$

Образование данного молекулярного иона можно представить как результат взаимодействия атома водорода и его катиона ( $H + H^+$ ).

### Энергетическая диаграмма катиона $H_2^+$

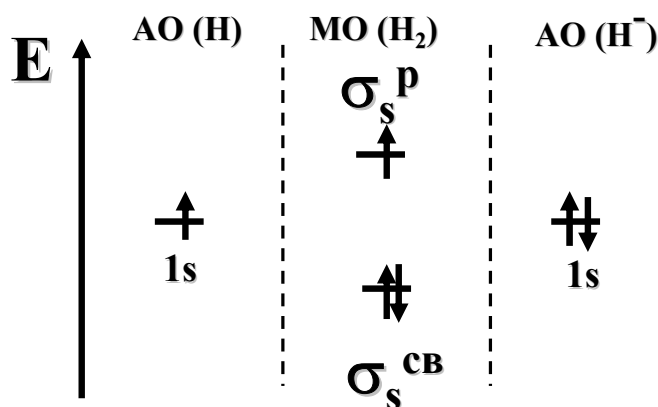


Катион парамагнитен, так как содержит неспаренный электрон на МО. Кратность связи равна  $1/2$ :

$$n = \frac{1-0}{2} = 1/2$$

Образование данного молекулярного иона можно представить как результат взаимодействия атома водорода и гидрид-иона ( $H + H^-$ ).

### Энергетическая диаграмма аниона $H_2^-$



Анион парамагнитен, так как содержит неспаренный электрон на МО. Кратность связи равна  $1/2$ :

$$n = \frac{2-1}{2} = 1/2$$

В образовании молекул, состоящих из атомов 2-го периода, участвуют молекулярные орбитали, полученные путем сложения и вычитания атомных орбиталей р-подуровня (рисунок 12.11).

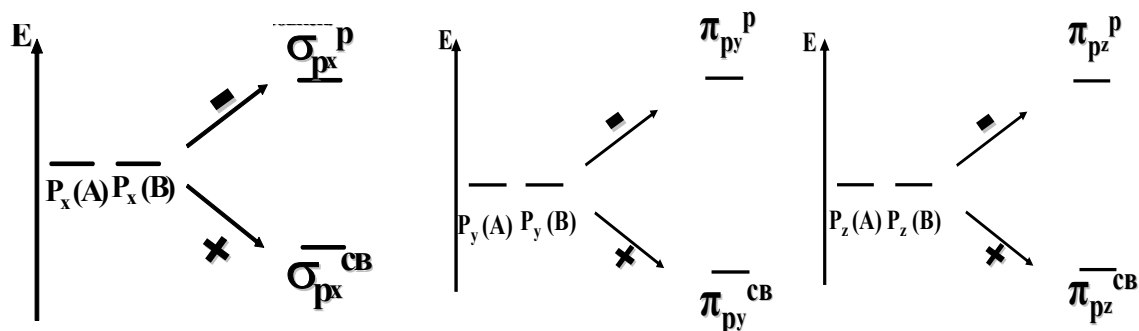
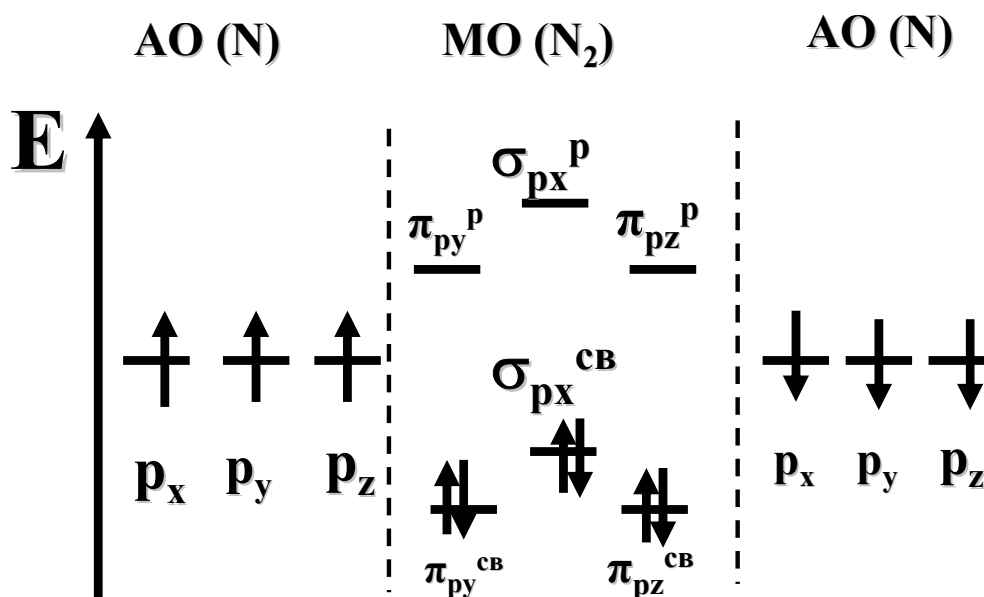


Рисунок 12.11 — Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей в результате сложения и вычитания (а)  $p_x$ , (б)  $p_y$  и (в)  $p_z$  атомных орбиталей

### Энергетическая диаграмма молекулы $N_2$



Молекула диамагнитна, так как не содержит неспаренных электронов на МО. Кратность связи равна трем:

$$n = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

### 12.3 Водородная связь

**Водородная связь** — это особый вид меж- и внутримолекулярного взаимодействия, который описывается схемой:



где

A и B — сильно электроотрицательные атомы: F, O, N, реже Cl и S.

Механизм образования водородной связи состоит в том, что поляризованный атом водорода внедряется в электронную оболочку соседнего, ковалентно с ним не связанного атома. Ввиду низкой прочности водородной связи, ее обозначают пунктиром или многоточием.

Межмолекулярная водородная связь приводит к ассоциации молекул и существенно влияет на физические свойства веществ:  $t_{\text{кип}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ , растворимость и другие. Например, температура кипения родственных соединений растет с увеличением их молярной массы. Однако, эта зависимость может нарушаться. Соединения с водородной связью имеют аномально высокие температуры кипения (рисунок 12.12).

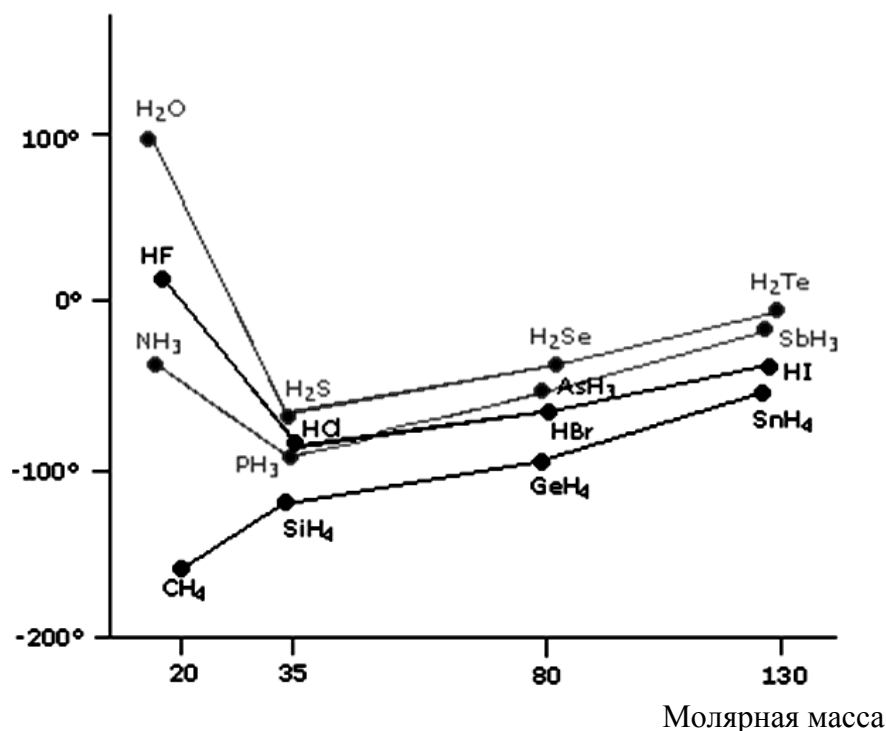


Рисунок 12.12 — Зависимость температуры кипения водородных соединений от их молярной массы

### Примеры соединений с межмолекулярной водородной связью

#### 1) Вода

Во льду молекула H<sub>2</sub>O образует четыре водородные связи, что формирует его трехмерную ажурную структуру (рисунок 12.13).



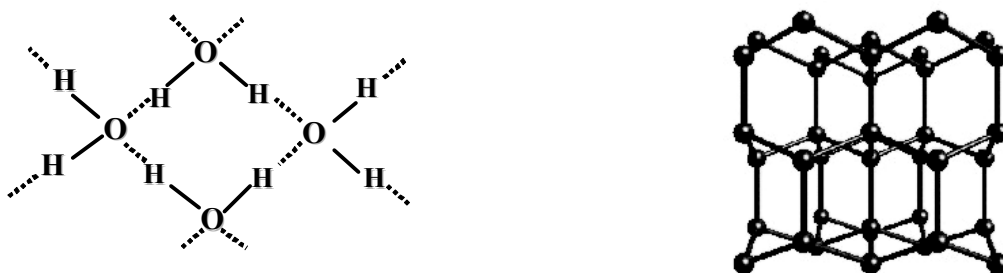
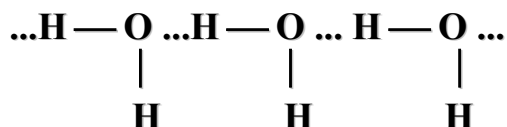


Рисунок 12.13 — Структура льда

При плавлении льда часть водородных связей разрывается (при 20 °С их сохраняется 46 %) и молекулы воды заполняют пустоты в структуре льда. С этим связана аномалия плотности воды. Плотность льда меньше плотности жидкой воды (0,92 и 1,0 г/мл соответственно). Вследствие этого в зимнее время лед закрывает поверхность водоемов и, исполняя роль теплоизолятора, сохраняет в них жизнь.

Ассоциацию молекул воды в жидкой фазе можно представить схемой:



Жидкая вода содержит как ассоциаты (кластеры), так и молекулы, не связанные водородными связями. Кластеры называют мерцающими (рисунок 12.14), т.к. среднее время их жизни составляет  $\sim 10^{-10}$  секунды.

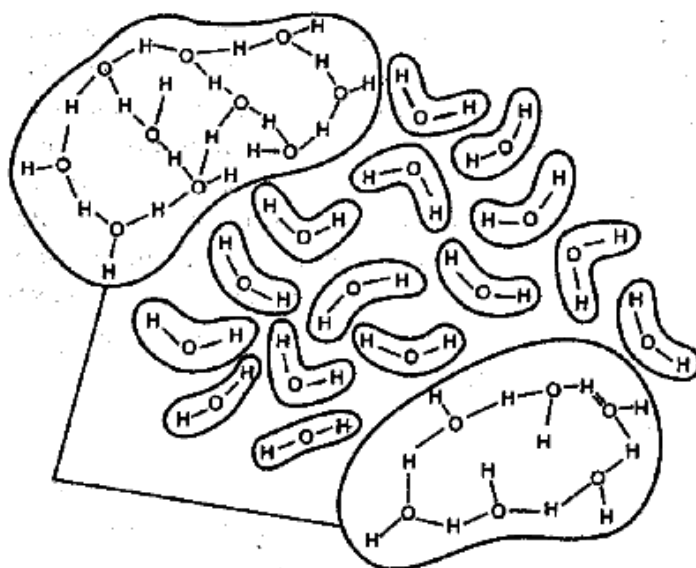
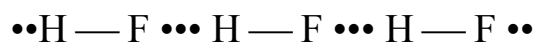
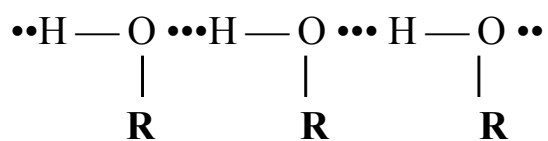


Рисунок 12.14 — Мерцающие кластеры жидкой воды

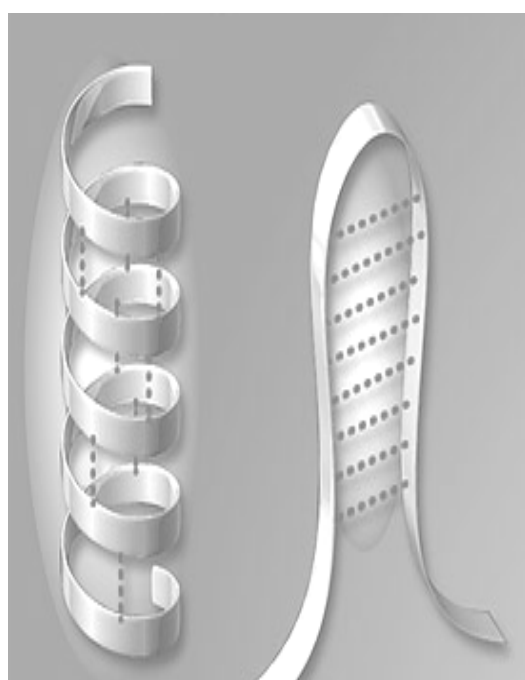
2) Фтороводородная кислота



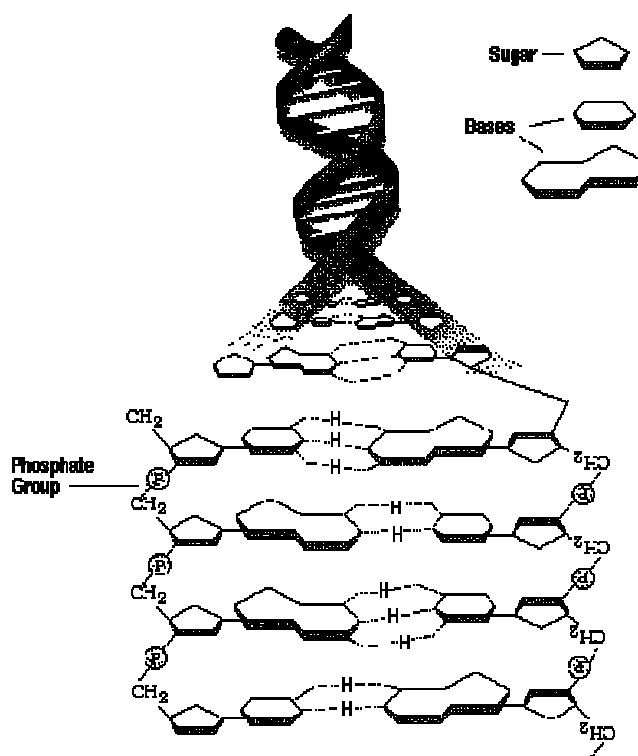
3) Спирты (R — OH)



Значение **внутримолекулярных водородных связей** заключается в том, что они участвуют в формировании пространственных структур биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов) (рисунок 12.15).



а)



б)

**Рисунок 12.15 — Внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие: а) вторичную структуру белков, б) вторичную структуру ДНК**

# ЛЕКЦИЯ 13

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

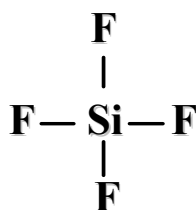
### План

- 13.1 Основные понятия химии комплексных соединений (КС).
- 13.2 Строение КС.
- 13.3 Металло-лигандное равновесие в растворах.
- 13.4 Биологическая роль КС.

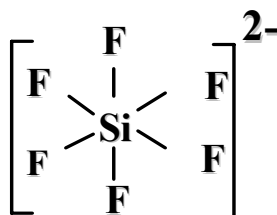
### 13.1 Основные понятия химии комплексных соединений (КС)

**Комплексными (координационными) соединениями** называют вещества, в структурных единицах которых число связей, образованных центральным атомом, превышает его высшую валентность.

Например, соединение кремния  $\text{SiF}_4$  не является комплексным, так как валентность кремния в нем равна четырем, что соответствует высшей валентности данного элемента, исходя из его положения в Периодической системе элементов.



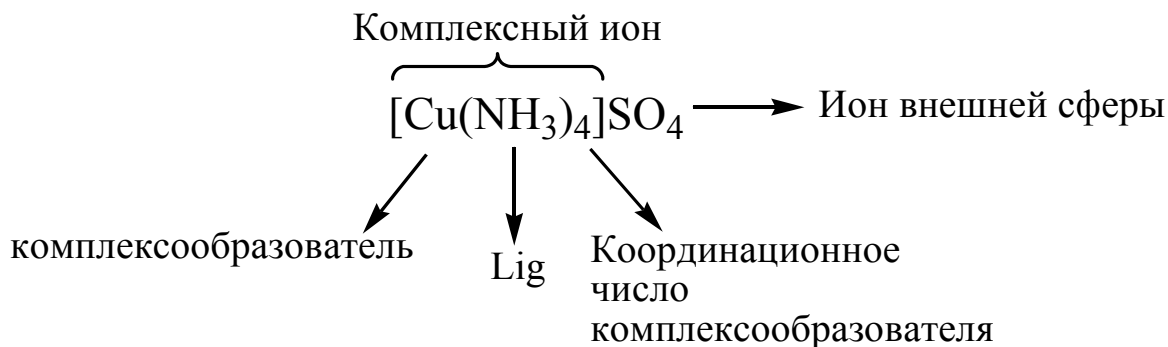
Другое соединение кремния,  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , является комплексным, так как валентность кремния в нем равна шести:



Комплексные соединения состоят из:

- комплексообразователей (металлов, реже неметаллов, таких как Si, P и др.);
- лигандов (ионов или полярных молекул);
- ионов внешней сферы (могут отсутствовать).

Например:



В природе комплексных соединений больше, чем простых. Их изучение началось около 200 лет назад. Первой теорией комплексных соединений была координационная теория А. Вернера (1893 г.).

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является его **координационное число (к.ч.)**, т. е. число связей, образованных им с лигандами. Существует взаимосвязь между степенью окисления комплексообразователя и его координационным числом:

Степень окисления Me	К.Ч.
+ 1	2
+ 2	4, 6
+ 3	4, 6
+ 4	6, 8

Важнейшей характеристикой лиганда является его **дентантность** — число связей, образованных с комплексообразователем.

### Классификация лигандов по дентантности

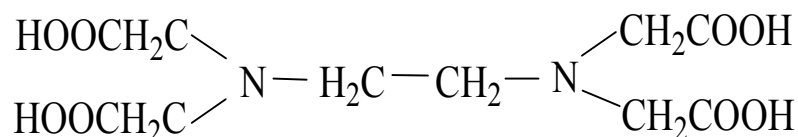
**(1) монодентантные лиганды:**

- а) анионы:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ;
- б) молекулы:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ;
- в) катионы:  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ .

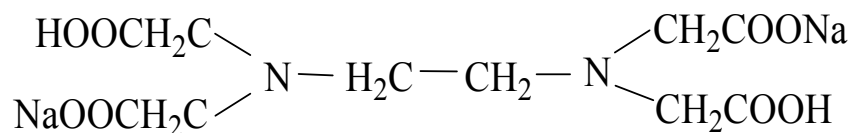
**(2) бидентантные лиганды:**

- а) анионы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ;
- б) молекулы:  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  (этилендиамин);  
 $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  (глицин)

**(3) полидентантные лиганды.** Важнейшими из них являются **комплексоны** — аминополикарбоновые кислоты и их соли. К широко используемым комплексонам относится этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА):



а также ее динатриевая соль ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), известная как Трилон Б:



Комплексоны находят применение в медицине для лечения мочекаменной болезни. Они способны растворять камни, образующиеся в почках и мочевом пузыре. Процесс растворения оксалатного камня описывается уравнением:



Комплексоны широко используются в аналитической химии. Например, **метод комплексонометрии** является одним из методов объемного анализа, в основе которого лежит реакция комплексообразования:



Метод комплексонометрии позволяет определять содержание катионов металлов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др. в растворах и биологических жидкостях.

### Классификация комплексных соединений

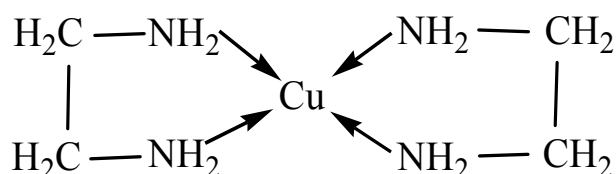
#### 1) по природе лигандов:

а) комплексы с монодентантными лигандами:

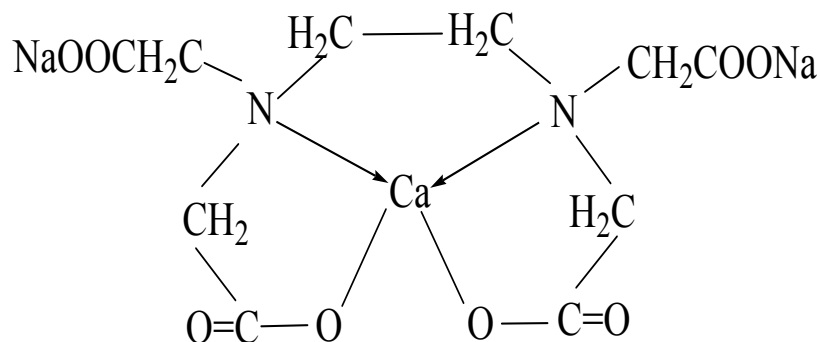
- аммиакаты  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ;
- аквакомплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ;
- гидроксокомплексы  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ;
- ацидокомплексы  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ;
- со смешанными лигандами  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

б) комплексы с би- и полидентантными лигандами. Особую группу составляют **хелатные (клешневидные) комплексы**, содержащие полидентантные лиганды, образующие замкнутые циклы.

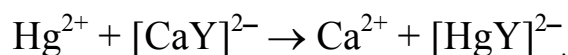
Например, комплекс меди с этилендиамином:



Наиболее устойчивыми являются **внутрикомплексные соединения**, в которых часть связей металл – лиганд образованы по обменному, а часть — по донорно-акцепторному механизму. Примером такого соединения является комплекс кальция с Трилоном Б, известный в медицине как тетагин:



Тетагин применяется в медицине как лекарственный препарат для детоксификации организма при отравлении тяжелыми металлами. Приведенное ниже уравнение описывает связывание токсичных катионов ртути в прочный комплекс, легко выводящийся из организма с мочой:



2) По скорости образования комплексов:

- а) лабильные, образующиеся с высокой скоростью;
- б) инертные, образующиеся с низкой скоростью.

### Номенклатура комплексных соединений

1. Вначале называют катионы, а затем анионы. Названия комплексных анионов заканчиваются суффиксом *-ат*.

2. В комплексном ионе сначала называют лиганды-анионы, затем лиганды-молекулы, затем лиганды-катионы: Лиганды-молекулы имеют специфические названия. Например,  $\text{NH}_3$  — аммин,  $\text{H}_2\text{O}$  — аква,  $\text{CO}$  — карбонил.

Названия лигандов-анионов заканчиваются на — о:

$\text{OH}^-$ — гидроксо	$\text{NO}_2^-$ — нитро
$\text{NO}_3^-$ — нитрато	$\text{CN}^-$ — циано
$\text{CNS}^-$ — родано	$\text{SO}_4^{2-}$ — сульфато

Катион-лиганд  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  имеет название гидразиниум.

Названия некоторых комплексообразователей зависит от того, в состав катиона или аниона они входят (таблица 13.1).

Таблица 13.1 — Название некоторых комплексообразователей

Металл	Название комплексообразователя	
	в комплексном катионе	в комплексном анионе
Fe	Железо	Феррат
Hg	Ртуть	Меркурат
Au	Золото	Аурат
Ag	Серебро	Аргентат
Cu	Медь	Купрат
Sn	Олово	Станат
Pb	Свинец	Плюмбат

3. Степень окисления комплексообразователя указывают, если у металла их несколько.

Ниже приведены названия некоторых комплексных соединений:

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  — натрий тетрагидроксоалюминат;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  — тетраамминмедь(II) сульфат;

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  — аммоний тетранитродиаминокобальтат(III);

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлородиамминплатина.

### 13.2 Строение КС

Строение комплексных соединений описывается либо в рамках метода валентных связей (метод ВС), либо с позиции теории кристаллического поля. С позиций метода ВС связи металл – лиганд являются ковалентными полярными, образованными по донорно-акцепторному механизму. Лиганды выступают в роли доноров электронных пар, а комплексообразователи — в роли их акцепторов. Схема взаимодействия металлов и лигандов представлена на рисунок 13.1.

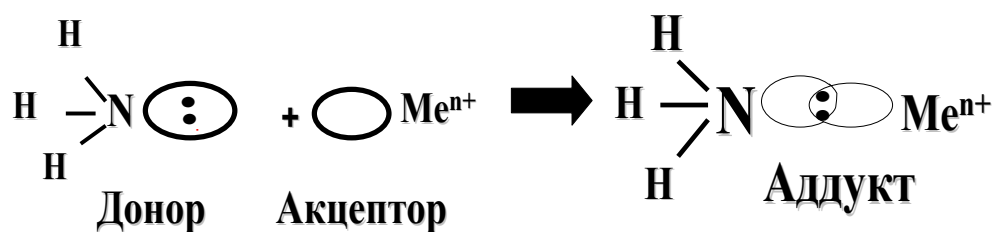
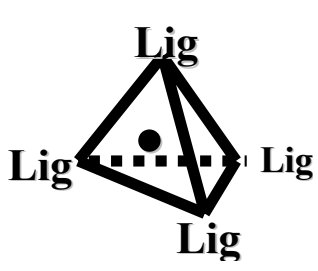
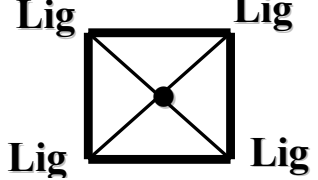
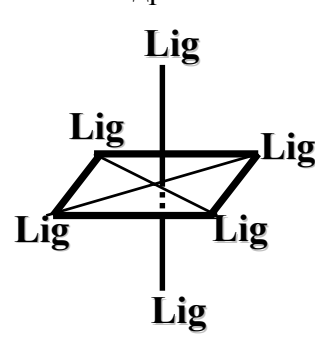


Рисунок 13.1 — Схема взаимодействия металлов и лигандов

Конфигурация комплексного иона определяется типом гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя (таблица 13.2).

Таблица 13.2 — Конфигурация комплексных ионов

Координационное число комплексообразователя	Тип гибридизации	Конфигурация комплексных ионов	Примеры
2	sp	<p><b>Lig —●— Lig</b> линейная</p>	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
4	sp <sup>3</sup>	<p>тетраэдрическая</p> 	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
	dsp <sup>2</sup>	<p>Квадратно-плоскостная</p> 	[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	<p>Октаэдрическая</p> 	[FeF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

Теория кристаллического поля исходит из того, что металлы и лиганды связаны между собой силами электростатического притяжения. Эта теория рассматривает воздействие лигандов на d-орбитали иона-комплексообразователя. Если катион металла находится в симметричном магнитном поле, его d-орбитали имеют одинаковый запас энергии (являются вырожденными). Если ион находится в октаэдрическом, тетраэдрическом или другом несимметричном поле лигандов, то происходит **расщепление его d-подуровня** (рисунки 13.2, 13.3).





Рисунок 13.2 — Расщепление d-подуровня в октаэдрическом поле

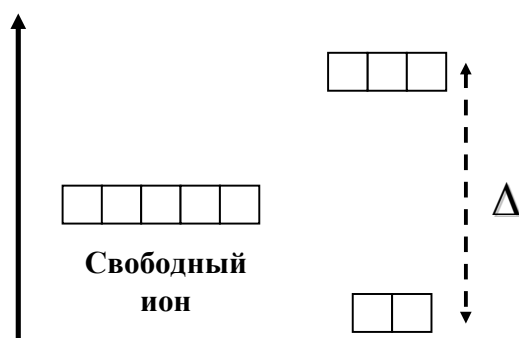


Рисунок 13.3 — Расщепление d-подуровня в тетраэдрическом поле

Величина энергии расщепления ( $\Delta$ ) зависит от конфигурации комплекса и природы лиганда.

### СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД ЛИГАНДОВ

$\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$   
 Слабые лиганды Сильные лиганды


  
 Увеличение энергии расщепления  $\Delta$

В поле слабых лигандов энергия расщепления ( $\Delta$ ) не велика, поэтому распределение электронов на d-орбиталях соответствует правилу Хунда. В поле сильных лигандов энергия расщепления ( $\Delta$ ) имеет большое значение, вследствие чего, первыми заполняются d-орбитали нижнего подуровня (распределение электронов происходит против правила Хунда).

Рассмотрим строение комплексных ионов железа  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . В обоих соединениях степень окисления железа равна +3, а его координационное число равно 6, так как железо связано с шестью монодентатными лигандами. Электронная конфигурация иона  $\text{Fe}^{3+}$  описывается формулой  $4s^0 3d^5$ .

Оба комплексных иона имеют октаэдрическую конфигурацию (таблица 13.2), что обуславливает одинаковый характер расщепления d-орбиталей. Фторид-ион ( $F^-$ ) является «слабым лигандом» ( $\Delta = 112,7$  кДж/моль), поэтому распределение электронов катиона  $Fe^{3+}$  происходит в соответствии с правилом Хунда.

Цианид-ион ( $CN^-$ ) является «сильным лигандом» ( $\Delta = 1464,8$  кДж/моль), поэтому распределение электронов катиона  $Fe^{3+}$  происходит против правила Хунда.

Ион  $[FeF_6]^{3-}$  парамагнитен, так как содержит неспаренные электроны на внешнем уровне. Такие комплексы называются высокоспиновыми. Ион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  диамагнитен, так как содержит лишь один неспаренный электрон. Такие комплексы называются низкоспиновыми (рисунок 13.4).

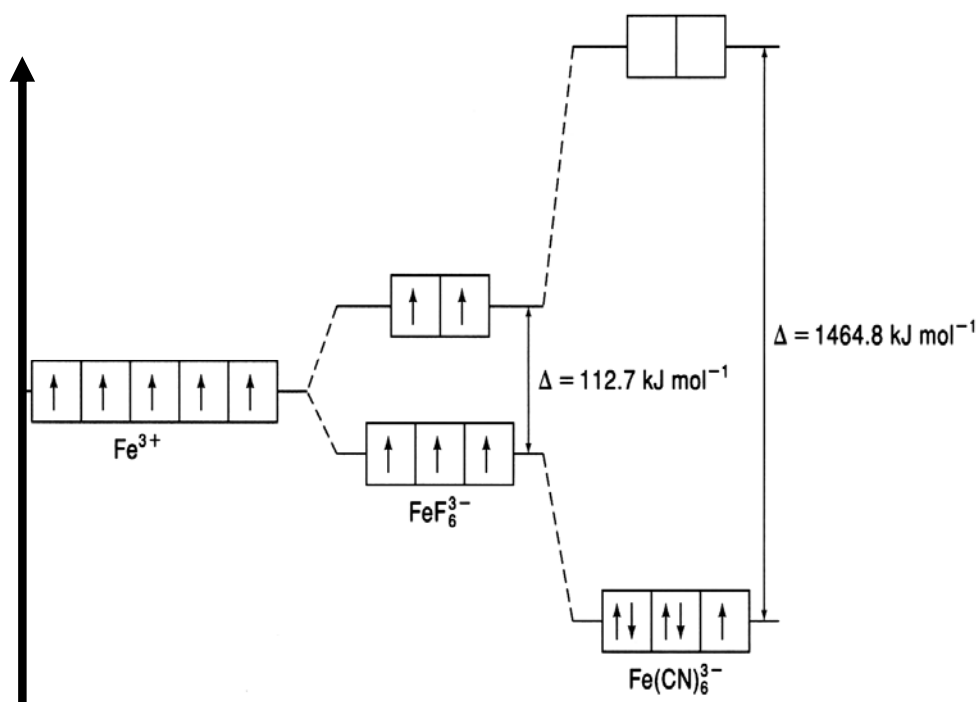


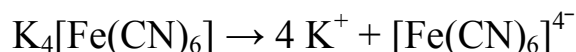
Рисунок 13.4 — Энергетические диаграммы комплексных ионов железа

### 13.3 Металло-лигандное равновесие в растворах

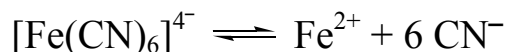
Комплексные соединения можно разделить на две группы: электролиты и неэлектролиты. Комплексы-электролиты содержат ионы внешней сферы, а у комплексов-неэлектролитов они отсутствуют.

Электролитами являются комплексные кислоты ( $H_2[PtCl_4]$ ), комплексные основания ( $[Ag(NH_3)_2]OH$ ) и комплексные соли ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ). Примером комплексного неэлектролита может служить  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ .

Рассматривая диссоциацию комплексных электролитов, различают первичную (необратимую) стадию:



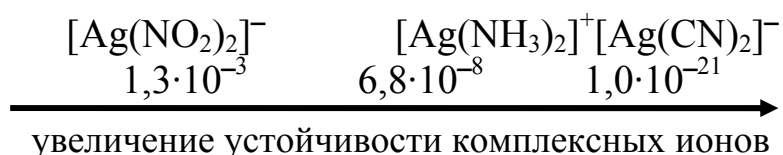
и вторичную (обратимую) диссоциацию комплексных ионов:



Константа равновесия, описывающая вторичную диссоциацию комплексов, называется константой нестойкости ( $K_H$ ). В соответствии с законом действующих масс,  $K_H$  для приведенного иона можно рассчитать следующим образом (формула 13.1):

$$K_H = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]} \quad (13.1)$$

Чем меньше  $K_H$ , тем устойчивее комплексное соединение:



Устойчивость комплексов можно охарактеризовать при помощи константы устойчивости ( $K_y$ ) (формула 13.2):

$$K_y = \frac{1}{K_H} \quad (13.2)$$

Причины устойчивости комплексных соединений кроются в их строении. Так, чем меньше ионный радиус комплексообразователя и больше его заряд, тем сильнее притяжение лигандов и устойчивее комплекс. Вот почему увеличение комплексообразующей способности металлов наблюдается в следующем ряду:

s-металлы < p-металлы < d-металлы.

d-Элементы, имеющие маленькие ионные радиусы и большие электрические заряды ионов, являются лучшими комплексообразователями.

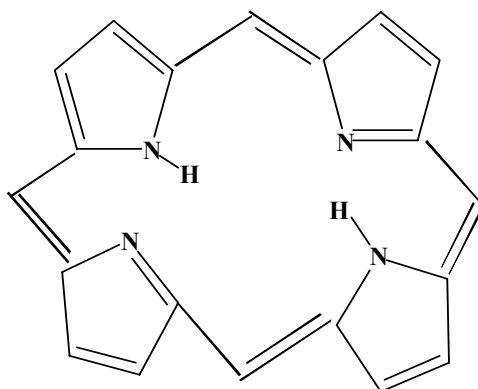
Другим фактором, влияющим на устойчивость комплексных соединений, является дентантность их лигандов. Доказано, что чем выше дентантность лиганда, тем устойчивее комплекс:

	$K_H$
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$[Co(Гли)_2]$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
$[CoY]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$

Самыми устойчивыми комплексными соединениями являются хелатные комплексы. Это явление получило название **эффекта хелатирования**.

### 13.4 Биологическая роль КС

В организме человека все металлы, кроме щелочных и, частично, щелочноземельных, находятся в виде прочных хелатных комплексов с биолигандами: белками, аминокислотами, витаминами, гормонами и другими биоактивными соединениями. Важнейшими являются комплексы с белками (рисунок 13.5). К ним относятся многочисленные металлоферменты, а так же гемоглобин (комплекс железа с порфином) и хлорофилл (комплекс магния).



**Рисунок 13.5 — Порфин — это биолиганд, входящий в состав гемоглобина, хлорофилла, цитохромов С и некоторых других биосоединений**

Сбалансированные потоки металлов и лигандов в биосистемах обуславливают **металло-лигандный гомеостаз**. Его нарушение приводит к различным заболеваниям. Например, при недостатке железа развивается анемия, при его избытке — сидероз. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) дефицит железа в организме человека является одной из наиболее серьезных проблем современности. На земном шаре от дефицита железа страдает 4–5 млрд человек (66–80 % населения Земли). Недостаток железа — один из десяти глобальных факторов риска, являющийся причиной смерти 800 тыс. человек в год.

Недостаток кальция приводит к остеопорозу, а его избыток в организме человека способствует развитию катаракты, атеросклероза, а также обызвествлению костной ткани.

Для коррекции металло-лигандного гомеостаза используются:

- комплексоны, связывающие токсичные металлы, и выводящие их из организма человека;

• комплексные соединения. Так, комплексы платины (например  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ), применяются как противоопухолевые препараты. Комплексы золота ( $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ) используются для лечения артритов и туберкулеза. Тетрацин находит широкое применение при отравлениях тяжелыми металлами.

Строение, свойства и биологическая роль КС металлов с биолигандами является объектом изучения **бионеорганической химии**, возникшей в середине 50-х годов, на стыке неорганической химии, биологии и медицины. Достижения бионеорганической химии широко внедряются в медицину.

## ЛЕКЦИЯ 14 ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### План

- 14.1 Основы биогеохимии.
- 14.2 Химия s-элементов.
- 14.3 Химия d-элементов.
- 14.4 Химия p-элементов.

#### 14.1 Основы биогеохимии

**Биогеохимия** — это наука, изучающая распределение химических элементов и их миграцию в биосфере. Основным вопросом биогеохимии является вопрос о взаимосвязи живого и неживого вещества. Становление биогеохимии как науки произошло в 30-е гг. XX в. Ее основоположником является академик В. И. Вернадский.

**Биосфера** — это единственная область Земли, занятая жизнью. Она включает в себя литосферу, гидросферу и атмосферу, состоящую из тропосферы и стратосферы. Анализируя содержание элементов в земной коре и в живых организмах, Вернадский пришел к выводу, что качественный состав этих объектов близок. Он предполагал, что в живом организме когда-нибудь будут найдены все элементы ПС, обнаруженные в неживой природе. Однако, простой взаимосвязи между содержанием элементов в живой и неживой природе не существует.

98 % земной коры составляют 8 химических элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. В живом организме преобладают 6 элементов: C, H,

O, N, P, S, на которые приходится 97,4 % массы тела. В земной коре преобладают металлы, а в живых организмах — неметаллы.

Все живые вещества образуют биомассу, причем человечество составляет лишь небольшую часть ее. В разных геосферах химические элементы распределены неравномерно (таблица 14.1).

Таблица 14.1 — Массовая доля некоторых элементов в геосферах Земли

№	Химический элемент	Гидросфера	Литосфера	Человек
1	O	85,82	47,2	62,4
2	H	10,72	0,15	9,80
3	Cl	1,89	0,045	0,15
4	Na	1,06	2,64	0,15
5	Mg	0,14	2,1	0,05

Из основных элементов биомассы только кислород и кальций широко представлены в земной коре. Такие элементы как кремний, алюминий и железо, находящиеся в земной коре в наибольших количествах, в биомассе представлены в невысоких концентрациях.

Согласно теории А. П. Виноградова, живые организмы легко накапливают те химические элементы, которые образуют газы и пары атмосферы или водорастворимые соединения с главными ионами гидросферы ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ). Например, C — макроэлемент, т. к. образуемые им оксиды CO и  $CO_2$  — газы; Si — микроэлемент, т. к.  $SiO_2$  — нерастворимое в воде твердое вещество.

**Биогенными** называются химические элементы в той или иной форме входящие в состав биомассы и выполняющие в ней определенные жизненные функции. **К важнейшим биогенным элементам относятся:**

- **6 неметаллов-органогенов: C, O, H, N, P, S;**
- **10 биометаллов (металлов жизни): Na, K, Mg, Ca (s-элементы) и Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Mo (d-элементы).**

По содержанию в биомассе химические элементы делятся на:

- **макроэлементы** (более  $10^{-2}$  %): неметаллы-органогены и Cl, а так же биометаллы, относящиеся к s-блоку;
- **микроэлементы** ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  %): биометаллы, относящиеся к d-блоку, а так же Ni, Cr, Si, B и др.;
- **ультрамикроэлементы** (менее  $10^{-5}$  %): Hg, Au и др.

Установлена взаимосвязь между содержанием элемента в организме и его положением в Периодической системе химических элементов. Например, в подгруппах сверху вниз происходит увеличение токсичности химических элементов и их соединений и, как следствие, уменьшение содержания в биомассе (таблица 14.2).

Таблица 14.2 — Наиболее токсичные металлы

IV Б	V Б	VI Б	VII Б	VIII Б			I Б	II Б
—	V*	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni*	Cu	Zn
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd*
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg*

\* Выделены металлы, признанные остротоксичными.

На токсичность химического элемента влияет степень его окисления в соединении. Чем выше степень окисления элемента, тем выше его токсичность. Так, ионы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  являются малотоксичными, а анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , содержащие  $\text{Cr}^{6+}$ , характеризуются высокой токсичностью.

А. П. Виноградов сформулировал понятие о **биогеохимической провинции**. Это часть биосферы, характеризующаяся экстремальными геохимическими условиями и определенными постоянными реакциями организмов на них (эндемические заболевания, возникновение мутантов, уродства и др.). Например, Белорусское Полесье характеризуется крайне низким содержанием йода, что приводит к массовым случаям заболевания щитовидной железы (эндемический зоб). Спектр йоддефицитных заболеваний весьма широк. Дефицит тиреоидных гормонов у плода приводит к снижению умственного развития, вплоть до кретинизма. В результате исследований выяснилось, что от йодного дефицита страдает не только мозг ребенка, но и его слух, речь, зрительная память.

Биогеохимия явилась фундаментом для современной экологической химии, изучающей вопросы, связанные с характеристикой основных химических токсикантов, методами борьбы с ними, изысканием новых экологически чистых источников энергии.

## 14.2 Химия s-элементов

Исходя из современной квантово-механической интерпретации периодической системы, классификация химических элементов производится в соответствии с их электронной конфигурацией. Она основана на характере заполнения орбиталей электронами. **В соответствии с этим принципом все элементы делятся на s-, p-, d- и f-блоки или семейства.**

Элементы с одинаковым электронным строением внешнего энергетического уровня называются **электронными аналогами**. Общность электронного строения обуславливает общность их свойств. Электронными аналогами являются элементы, относящиеся к одной подгруппе.

Элементы второго периода являются неполными электронными аналогами в своих подгруппах, так как не содержат валентных d-орбиталей.

К **s-блоку** относятся химические элементы с электронной формулой:  $ns^x$ , где  $x = 1, 2$  (таблица 14.3).

Различают  $s^1$ -элементы (**щелочные металлы** и водород) и  $s^2$ -элементы (Be, Mg, **щелочноземельные металлы** Ca, Sr, Ba, Ra и гелий) (таблица 14.4).

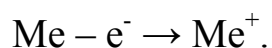
Таблица 14.3 — Физико-химические характеристики  $s^1$ -элементов

Физико-химические характеристики	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Строение внешнего слоя	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Энергия ионизации, ЭВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
Сродство к электрону, эВ	0,591	0,54	0,47	0,42	0,39	—
Относительная ЭО	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86
R, нм	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,280
$R_{\text{ион}}$ , нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	0,175
Содержание в организме, %	$10^{-4}$	0,15	0,35	$10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Содержание в коре, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,00	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	—

Таблица 14.4 — Физико-химические характеристики  $s^2$ -элементов

Физико-химические характеристики	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Строение внешнего слоя	$2S^2$	$3S^2$	$4S^2$	$5S^2$	$6S^2$	$7S^2$
Энергия ионизации, ЭВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Сродство к электрону, ЭВ	0,38	0,22	1,93	1,51	0,48	—
Относительная ЭО	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
R, нм	0,112	0,160	0,196	0,258	0,222	0,235
$R_{\text{ион}}$ , нм	0,045	0,072	0,100	0,118	0,135	0,144
Содержание в организме, %	—	0,05	1,50	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Содержание в коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,10	3,60	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Элементы s-блока — это металлы (исключение составляют H и He). Самыми активными являются щелочные металлы, легко отдающие валентный электрон и превращающиеся в устойчивые однозарядные катионы:



Их высокая металличность обусловлена большими атомными радиусами и лишь одним валентным электроном на внешнем уровне.  $s^2$ -элементы уступают им по металличности, так как имеют меньшие радиусы и большее число валентных электронов.

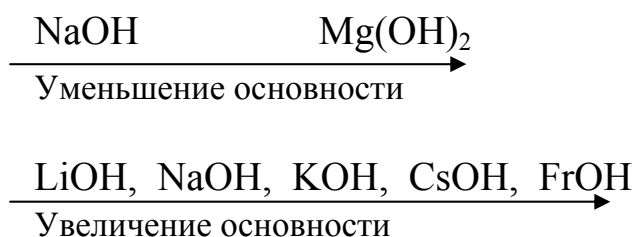
В подгруппах s-элементов сверху вниз металличность атомов усиливается, что обусловлено увеличением атомных радиусов и умень-



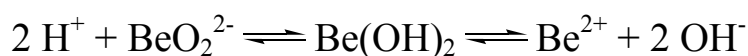
шением энергии ионизации. В своих соединениях s-металлы проявляют степени окисления +1 (щелочные) и +2 (Be, Mg и щелочноземельные металлы). К их важнейшим соединениям относятся:

- оксиды:  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$ ;
- гидроксиды:  $\text{MeOH}$  и  $\text{Me}(\text{OH})_2$ ;
- гидриды:  $\text{MeH}$  и  $\text{MeH}_2$ ;
- соли.

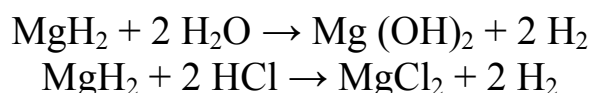
Оксиды и гидроксиды s-металлов имеют основной характер, усиливающий с ростом металличности элементов. Например:



Исключением являются  $\text{BeO}$  и  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , обладающие амфотерными свойствами. Амфотерность — это кислотно-основная двойственность. Так,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  диссоциирует как по кислотному, так и по основному типу:



Гидриды s-металлов — это твердые солеподобные вещества ионного типа, легко разлагающиеся водой и кислотами:



Особое положение среди s-элементов занимает водород. Согласно современным представлениям, водород с электронной конфигурацией  $1s^1$  нельзя отнести к какой-либо группе; его следует считать просто первым элементом периодической системы.

К важнейшим биогенным элементам s-блока, кроме H, относятся Na, K, Ca и Mg. Все они являются макроэлементами. К высокотоксичным элементам относится барий. Например, высшей летальной дозой  $\text{BaCl}_2$  является 1 г на 70 кг массы тела человека.

### 14.3 Химия d-элементов

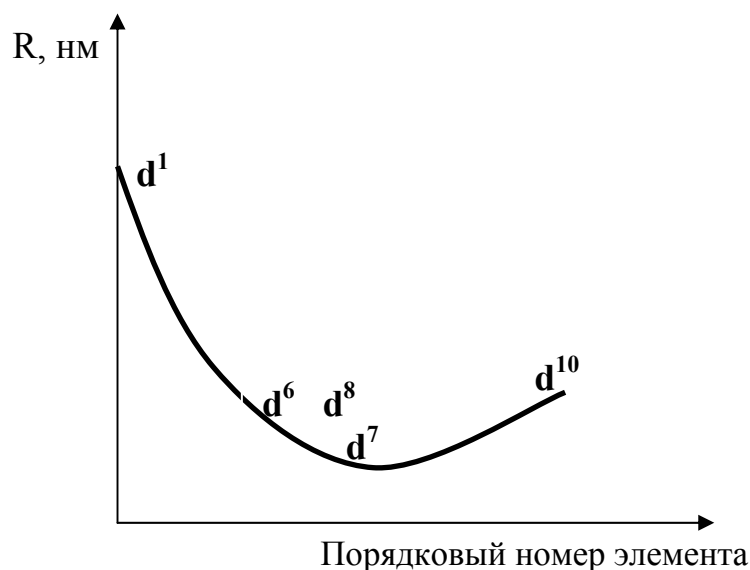
Элементами d-блока (или переходными элементами) называются элементы, атомы которых имеют электронную конфигурацию  $ns^2(n-1)d^x$ , где  $x = 1-10$ . Исключение составляют Ag, Cu, Au, Cr, Pt, Nb, Ru, Rh и

некоторые другие элементы, для которых формула валентного слоя  $ns^1(n-1)d^x$ , где  $x = 5$  или  $10$ . Такое изменение электронной конфигурации атомов связано с **электронным проскоком**. Появление электронного проскока объясняется повышенной стабильностью d-подуровня:

- а) полностью заполненного электронами ( $d^{10}$ );
- б) заполненного на половину ( $d^5$ ).

Элементы d-блока расположены в побочных подгруппах I Б–VIII Б; они являются металлами средней и низкой активности, уступая по металличности элементам s- и p-блоков.

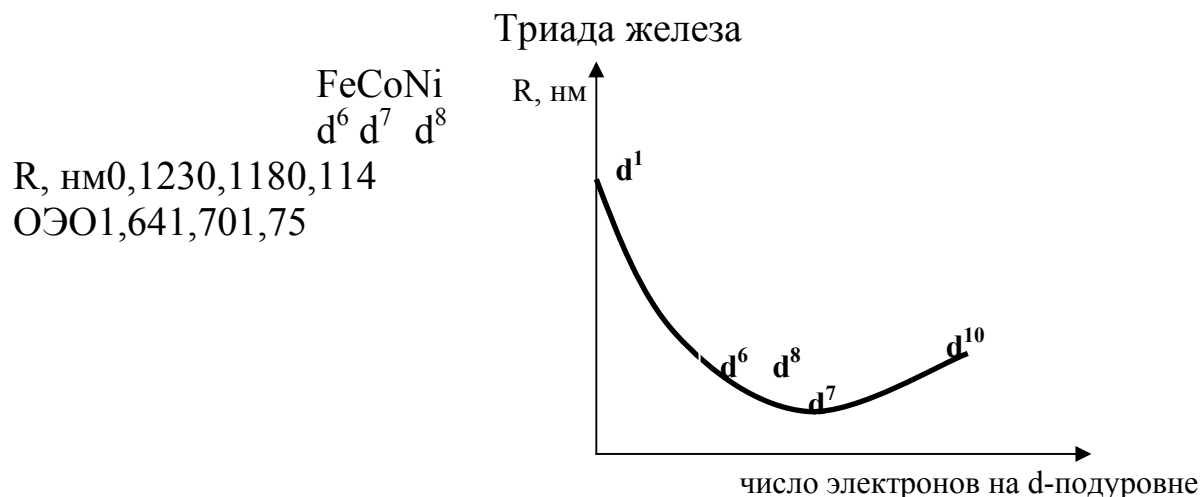
Особенностью d-элементов является **отсутствие монотонности в изменении их свойств как в подгруппах сверху вниз, так и в периодах слева направо**. Причиной этого явления является **эффект d-сжатия** (рисунок 14.1), вызванный проникновением внешних d-электронов к ядру и приводящий к уменьшению атомного радиуса. Сильнее всего эффект d-сжатия проявляется у  $d^1$ -,  $d^2$ - и  $d^3$ -элементов, он практически отсутствует у  $d^9$ - и  $d^{10}$ -элементов.



**Рисунок 14.1 — Зависимость атомных радиусов d-элементов от их порядкового номера в периоде**

Наличие эффекта d-сжатия является причиной появления триад d-элементов, относящихся к VIII Б группе. Триада железа: Fe, Co, Ni, триады платиновых металлов: Ru, Rh, Pd, а также Os, Ir, Pt.

Элементы триад имеют сходные физико-химические и биологические свойства из-за близкого значения атомных радиусов.



К важнейшим соединениям d-элементов относятся:

1) оксиды: а) основные  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и др., б) амфотерные  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в) кислотные  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ;

2) гидроксиды: а) основные  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , б) амфотерные  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , в) кислотные  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ .

3) гидриды: большинство d-элементов образуют гидриды переменного состава  $\text{TiH}_{1,7}$ ;  $\text{TiH}_{0,9}$ , а платиновые металлы образуют с водородом твердые растворы.

Для большинства d-элементов характерно многообразие степеней окисления атомов в соединениях (таблица 14.5).

Таблица 14.5 — Степени окисления d-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+4	+5	+6	+7	+6	+5	+4	+3	+2
	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+2	
	+2	+3	+4	+5	+4	+3	+2	+1	
	+1	+2	+3	+4	+3	+2	+1		
		+1	+2	+3	+2	+1			
			+1	+2	+1				

С ростом степени окисления:

а) увеличивается кислотность оксидов и гидроксидов;

б) возрастают окислительные свойства атомов и их соединений.

d-элементы являются лучшими комплексообразователями, так как для них характерны маленькие ионные радиусы и сравнительно высокие степени окисления. Самыми сильными комплексообразователями являются элементы триад. Это обусловлено эффектом d-сжатия. В биосистемах d-элементы присутствуют только в форме комплексных соединений с биолигандами.

К биогенным элементам d-блока относятся Fe, Co, Mo, Cu, Zn, Mn. Они являются микроэлементами, выполняющими в организме многочисленные функции:

- активируют ферменты;
- входят в состав гормонов и витаминов;
- участвуют в процессах кроветворения и тканевого дыхания.

#### 14.4 Химия р-элементов

К р-блоку относятся элементы с общей формулой  $ns^2np^x$ , где  $x = 1-6$ . Они расположены в III A–VIII A группах.

- элементы подгрупп бора, углерода и азота;
- пниктогены (V A группа);
- халькогены (VI A группа);
- галогены (VII A группа);
- инертные газы (VIII A группа).

10,811 2,07 5 <b>B</b> БОР $1s^2 2s^2 2p^1$ [2]	12,0107 2,50 6 <b>C</b> УГЛЕРОД $1s^2 2s^2 2p^2$ [4]	14,00674 3,07 7 <b>N</b> АЗОТ $1s^2 2s^2 2p^3$ [3]	15,9994 3,50 8 <b>O</b> КИСЛОРОД $1s^2 2s^2 2p^4$ [2]	18,9984032 4,10 9 <b>F</b> ФТОР $1s^2 2s^2 2p^5$ [1]	20,1797 4,84 10 <b>Ne</b> НЕОН $1s^2 2s^2 2p^6$ [10]
26,981538 1,47 13 <b>Al</b> АЛЮМИНИЙ [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> [3]	28,0855 1,74 14 <b>Si</b> КРЕМНИЙ [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> [4]	30,973761 2,10 15 <b>P</b> ФОСФОР [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> [3]	32,066 2,80 16 <b>S</b> СЕРА [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> [2]	35,4527 2,89 17 <b>Cl</b> КЛОР [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> [1]	39,948 3,20 18 <b>Ar</b> АРГОН [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> [10]
69,723 1,82 31 <b>Ga</b> ГАЛЛИЙ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> [3]	72,61 2,02 32 <b>Ge</b> ГЕРМАНИЙ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> [4]	74,92160 2,20 33 <b>As</b> ВЬЕЛЬМИН [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> [3]	78,96 2,40 34 <b>Se</b> СЕЛЕН [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> [2]	79,904 2,74 35 <b>Br</b> БРОМ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> [1]	83,80 2,84 36 <b>Kr</b> КРИПТОН [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> [10]
114,818 1,49 49 <b>In</b> ИНДИЙ [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> [3]	118,710 1,72 50 <b>Sn</b> ОЛОВО [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> [4]	121,760 2,10 51 <b>Sb</b> СУРЬМА [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> [3]	127,60 2,07 52 <b>Te</b> ТЕЛЛУР [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> [2]	126,90447 2,27 53 <b>I</b> ИОД [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> [1]	131,29 2,40 54 <b>Xe</b> КСЕНОН [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> [10]
204,3833 1,44 81 <b>Tl</b> ТАЛЛИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> [3]	207,2 2,10 82 <b>Pb</b> СВИНЕЦ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> [4]	208,98038 2,10 83 <b>Bi</b> ВИСМУТ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> [3]	[209] 2,10 84 <b>Po</b> ПОЛОНИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> [2]	[210] 2,10 85 <b>At</b> АСТАТ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> [1]	[222] 2,09 86 <b>Rn</b> РАДОН [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> [10]
[282] 113 <b>Uut</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>1</sup>	[285] 114 <b>Uuq</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>2</sup>		[289] 116 <b>Uuh</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>3</sup>		[293] 118 <b>Uuo</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>6</sup>

Диагональ В–Ат делит р-элементы на металлы (под диагональю) и неметаллы (над диагональю). В подгруппах сверху вниз металлические свойства р-элементов усиливаются, а неметаллические ослабевают. Об этом свидетельствует уменьшение энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности.

В периодах слева направо усиливаются неметаллические свойства и ослабевают металлические. Наиболее активными неметаллами являются галогены и халькогены.

К важнейшим соединениям р-элементов относятся:

1. Оксиды:
  - а) основные ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ );

б) амфотерные ( $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.).

в) кислотные ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  и др.).

Кроме того, неметаллы р-блока образуют несолеобразующие оксиды, имеющие высокую физиологическую активность  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ .

2. Гидроксиды:

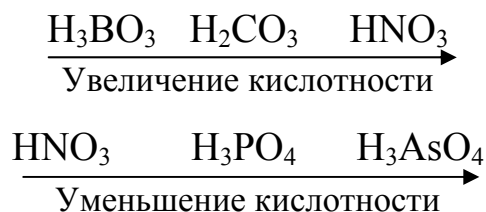
а) основные  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ;

б) амфотерные  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ;

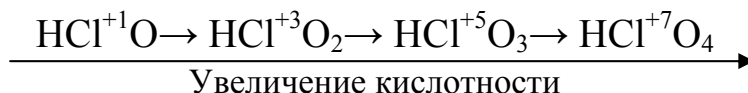
в) кислотные  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ .

3. Гидриды: гидриды р-металлов ( $\text{AlH}_3$ )<sub>x</sub>,  $\text{SnH}_2$  — это твердые кристаллические вещества, разлагаемые водой и кислотами.

С увеличением металличности атомов усиливается основность оксидов и гидроксидов, а с увеличением неметалличности — возрастает кислотность указанных соединений. Например:



Подобно d-элементам, р-элементы характеризуются многообразием степеней окисления атомов в их соединениях. С увеличением степени окисления атомов возрастает кислотность оксидов и гидроксидов элементов р-блока:



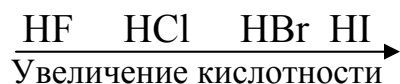
Водородные соединения р-неметаллов — газы, растворяющиеся в воде с образованием:

а) бескислородных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.);

б) оснований ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ).

Кроме того, элементы IVA-группы углерод и кремний образуют водородные соединения  $\text{CH}_4$  и  $\text{SiH}_4$  не растворимые в воде и не взаимодействующие с ней.

В подгруппах сила бескислородных кислот уменьшается с ростом активности соответствующих неметаллов:



Важнейшими биогенными элементами р-блока являются неметаллы-органогены **C, O, N, P, S**. Они, а также **Cl**, содержатся в организме человека в макро количествах.

Топография, биологическая роль и применение соединений важнейших биогенных элементов в медицине приведены в таблицах 14.6, 14.7, 14.8.

Таблица 14.6— Биогенные s-элементы

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>Н</b> <b>Водород</b>	Входит в состав углеводов, углеводов, белков, жиров, нуклеиновых кислот, воды. Наибольшая часть водорода содержится в желудочном соке в виде $\text{H}_3\text{O}^+$ , в плазме крови, лимфе, моче, в сером и белом веществе головного мозга, в почках, печени, коже, мышцах, легких, сердце	1. Содержащиеся в желудочном соке ионы $\text{H}_3\text{O}^+$ проявляют противомикробное действие, убивая многих микроорганизмов, занесенных в желудок с пищей. 2. Ионы гидроксония оказывают каталитическое действие: при их участии гидролизуются белки, полисахариды и др. биоорганические соединения. 3. Биохимические реакции организма протекают в водной среде.	10% (7 кг на 70 кг веса тела), <b>макроэлемент</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b> (3 %) — наружное антисептическое средство; <b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b> (6 %) — обесцвечивание волос; <b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b> (30%) — лечение бородавок и бородавчатой формы красного плоского лишая; <b>дистиллированная вода</b> — фармакопейный препарат; <b>тяжелая вода</b> — изучение скорости всасывания воды в человеческом организме; <b>дейтерий</b> — как метка, вводимая в различные лек. препараты для исследования их фармакинетики; <b>третий</b> — как метка для изучения метаболических реакций (механизм действия ферментов), диагностики ряда заболеваний, для определения общего количества воды в организме; <b><math>\text{NaHCO}_3</math></b> — антацидное средство
<b>Na</b> <b>Натрий</b>	Преимущественно в межклеточной жидкости. Сыворотка крови, спинномозговая жидкость, глазная жидкость, пищеварительные соки, желчь, почки, кожа, костная ткань (депонатрия), легкие, мозг	1. Ионы натрия участвуют в поддержании осмотического давления 2. Ионы натрия, входя в состав буферных систем, обеспечивают кислотно-основное равновесие организма 3. Ионы натрия влияют на работу ферментов и регулируют водного обмена	0,08 % (60 г на 70 кг веса тела), <b>макроэлемент</b> ; из этого количества 44 % натрия находится во внеклеточной жидкости и 9 % — во внутриклеточной	<b><math>\text{NaCl}</math></b> (0,85%) — физиологический раствор, изотоничный плазме крови. Плазмозамещающая жидкость при больших потерях крови, обеспоживании организма, интоксикациях, а также для растворения различных лек. препаратов; <b><math>\text{NaCl}</math></b> (3–5–10 %) — наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран;

Элемент	Ткани, с пре- имущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
		<p>(15 г натрия хлорида задерживает около 2 л воды)</p> <p>4. Участвуют в передаче нервного импульса, поддерживают в норме возбудимость мышечных клеток (<b>избыток натрия</b> вызывает депрессию, торможение ЦНС)</p> <p>5. NaCl — источник соляной кислоты в желудочном соке</p> <p>6. Ионы натрия участвуют в переносе аминокислот и сахаров через клеточную мембрану</p> <p>7. Ионы натрия и калия активируют <math>\text{Na}^+ - \text{K}^+</math> аденозинтрифосфатазу клеточных мембран, которая «выкачивает» ионы натрия из клетки и обеспечивает накопление ионов калия в клетке</p>		<p><b>NaCl</b> (2–5 %) — для промывания желудка при отравлении нитратом серебра;</p> <p><b>NaHCO<sub>3</sub></b> — «медицинская сода», нейтрализует повышенную кислотность желудочного сока — антацид, а также используется при воспалительных процессах для полосканий;</p> <p><b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O</b> — «глауберова соль», оказывает слабительное действие;</p> <p><b>NaBr</b> — успокаивающее средство;</p> <p><b>NaOH</b> (10%) — входит в состав силамина, применяемого в ортопедии;</p> <p><b>NaNO<sub>2</sub></b> — сосудорасширяющее средство при спазмах сосудов сердца и мозга;</p> <p><b>NaI</b> — препарат йода при эндемическом зобе;</p> <p><b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b> — противоядие при отравлении солями тяжелых металлов;</p> <p><b>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O</b> — наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний;</p> <p><b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa</b> — отхаркивающее средство;</p> <p><b>п-аминосалицилат натрия</b> — противотуберкулезное средство;</p> <p><b><sup>24</sup>Na</b> — радиоактивный изотоп применяют в качестве метки для определения скорости кровотока, а также для лечения некоторых форм лейкемии</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>К Калий</b>	Преимущественно внутри клеток. Печень, почки, сердце, костная ткань, мышцы, кровь, мозг	<p>1. Ионы калия влияют на чувствительность нервов и состояние мышц, участвуют в проведении нервных импульсов (избыток приводит к возбуждению ЦНС)</p> <p>2. Ионы калия обеспечивают нормальную работу сердца</p> <p>3. Ионы <math>\text{Na}^+</math> и <math>\text{K}^+</math> являются активаторами ферментов (Na-K-зависимая аденозинтрифосфатаза) и др.</p> <p>4. Участвуют в биосинтезе белка на рибосомах</p> <p>5. <math>\text{K}^+</math> образует комплексы с валиномицином, играющим важную роль в транспорте ионов калия в митохондри</p> <p>6. Блокируют всасывание цезия-137</p> <p><b>Симптомы недостатка калия:</b> судороги мышц, нарушение сердечного ритма, высокое кровяное давление</p> <p><b>Избыток калия</b> в клетках коры головного мозга вызывает возбуждение ЦНС</p>	0,23 % (160 г на 70 кг веса тела), <b>макроэлемент</b> ; из них 98 % находится внутри клетки 2% во внеклеточной жидкости	<p><b>KBr</b> — успокаивающее средство;</p> <p><b>KMnO<sub>4</sub></b> — антисептическое средство для промывания ран, полоскания рта и горла, для спринцеваний и промываний;</p> <p><b>KI</b> — как препарат йода при заболеваниях щитовидной железы;</p> <p><b>KCl</b> — при нарушении электролитного обмена в организме, а также для купирования сердечных аритмий;</p> <p><b>CH<sub>3</sub>COOK</b> — мочегонное средство;</p> <p><b>оротат калия</b> — стимулятор обменных процессов</p>
<b>Mg Магний</b>	Второй ион по содержанию внутри клеток после калия; содержится в мышечной и	1. Ионы $\text{Mg}^{2+}$ — активаторы ферментов (например, некоторые гидролазы, АТФ-азы).	0,027 %, <b>макроэлемент</b> ; внутриклеточный	<b>MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</b> — магnezия, «горькая соль», оказывает успокаивающее действие на ЦНС, в зависимости от дозы



Элемент	Ткани, с пре- имущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
	костной тканях, дентине и эма- ли зубов, под- желудочной же- лезе, почках, моз- ге, печени	2. Ионы $Mg^{2+}$ уча- ствуют в процес- сах минерализа- ции костной ткани 3. Ионы $Mg^{2+}$ , вве- денные подкожно или в кровь, вызы- вают угнетение ЦНС и приводят к нарко- тическому состоя- нию, понижению кровяного давления 4. Ионы $Mg^{2+}$ игра- ют важную роль в поддержании осмо- тического давления 5. $Mg^{2+}$ необходим для передачи нерв- ного импульса, со- кращения мышц и метаболизма угле- водов 6. Ионы $Mg^{2+}$ вхо- дят в состав хлоро- филла, без которого невозможен процесс фотосинтеза <b>Симптомы не- достатка магния:</b> повышенная раз- дражимость, стресс, судороги мышц, нарушение сер- дечного ритма		может наблюдаться седа- тивный, снотворный или наркотический эффект; магнезию применяют и как слабительное средство; <b>MgO</b> — «жженая магнезия», антацидное средство; входит в сос- тав пломбирочных мате- риалов стоматологии; <b>Mg(OH)<sub>2</sub>·4MgCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</b> — «белая магнезия», ан- тацидное средство; <b>MgSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O</b> — ад- сорбент; <b>2MgSiO<sub>3</sub>·Mg(HSiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> — талк, компонент ле- карственных формпаст, таблеток, присыпок
Са <b>Кальций</b>	99 % — костная ткань и зубная, 1 % в межклеточ- ной жидкости; <b>Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH</b> — основное мине- ральное вещество костной ткани; <b>Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F</b> — входит в состав эмали зубов	1. Кальций явля- ется строительным материалом в ор- ганизме, костях и зубах 2. Ионы кальция ста- билизируют струк- туру белков 3. Являются ак- тиваторами фер- ментов	1,5 %, <b>мак- роэлемент</b>	<b>CaCl<sub>2</sub></b> — повышает свертываемость крови; <b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O·2CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</b> — хирургический гипс применяется в стомато- логии и хирургии; <b>CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b> — исполь- зуется при аллерги- ческих заболеваниях и аллергических ослож- нениях, связанных с

Элемент	Ткани, с пре- имущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
		<p>4. Участвуют в мышечном сокращении, в передаче нервных импульсов</p> <p>5. Ионы <math>\text{Ca}^{2+}</math> участвуют в процессах свертывания крови, деления клеток</p> <p>6. Ионы <math>\text{Ca}^{2+}</math> регулируют проницаемость клеточных мембран</p> <p>7. Кальций нужен для образования молока у кормящих женщин, для осаждения казеина молока в желудке</p> <p>8. Защищает организм от накопления стронция-90</p> <p><b>Высокая концентрация <math>\text{Ca}^{2+}</math></b> в крови угнетает нервно-мышечную возбудимость поперечно-полосатой и гладкой мускулатуры, возникает опасность внезапной остановки сердца; <b>недостаток <math>\text{Ca}^{2+}</math></b> в плазме крови вызывает судороги и конвульсии, бессонницу, раздражительность, слабость костей (остеопороз, рахит у детей)</p>		<p>приемом лекарств; Радиоактивный изотоп <math>^{45}\text{Ca}</math> используется для изучения обменных процессов в организме;</p> <p><b>Глюконат, пантотонат, глицерофосфат кальция</b> — общеукрепляющие средства</p>
<p>Sr</p> <p><b>Стронций</b></p>	Костная ткань	1. Изотоп $^{90}\text{Sr}$ — радиоактивен, вызывает лучевую болезнь; поражая	$10^{-3}\%$ , <b>микро- элемент</b>	Радиоактивные изотопы $^{89}\text{Sr}$ и $^{90}\text{Sr}$ применяют в лучевой терапии при лечении костных опухолей

Элемент	Ткани, с пре- имущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
		костную ткань и костный мозг, приводит к развитию лейкемии и рака 2. Может замещать кальций в костной ткани, нарушая нормальную кальцификацию скелета и процессы кроветворения		
<b>Ва Барий</b>	Сетчатка глаза	Может замещать кальций в костной ткани, нарушая нормальную кальцификацию скелета, соединения токсичны	$10^{-5}\%$ , <b>микро- элемент</b>	<b>BaSO<sub>4</sub></b> — рентгеноконтрастное средство из-за нерастворимости в воде, кислотах, щелочах; количественное определение бария может служить <b>диагностическим тестом</b> на заболевание лейкозом, т.к. при лейкозах в эритроцитах и плазме крови содержание бария увеличивается

Таблица 14.7 — Биогенные р-элемент

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>Al</b> <b>Алюминий</b>	Сыворотка крови, легкие, печень, кости, почки, ногти, волосы, входит в структуру нервных оболочек мозга человека	1. Влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей 2. Влияет на обмен фосфора 3. Оказывает воздействие на ферментативные процессы 4. Может катализировать реакцию трансаминирования (перенос аминокруппы) <b>Избыток алюминия</b> тормозит синтез гемоглобина, т. к. блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении	$10^{-5}\%$ , <b>микроэлемент</b>	<b>KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O</b> — алюмокалиевые квасцы — обладают вяжущим, прижигающим и кровоостанавливающим действием; <b>Al(OH)<sub>3</sub></b> — адсорбирующее и обволакивающее действие, понижает кислотность желудочного сока, входит в состав комбинированного препарата «Алмагель»; <b>Al(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub></b> — Бурова жидкость (8 % р-р) — вяжущее действие; <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b> — белая глина (каолин) — в стоматологии (цемент, пломбирочный материал, штамповка коронок)
<b>C</b> <b>Углерод</b>	Входит в состав всех тканей и клеток	1. Входит в состав всех органических веществ (белков, жиров, углеводов, гормонов, витаминов и др.), является органоменом № 1 2. Углекислый газ является конечным продуктом метаболизма 3. Гидрокарбонатная буферная система играет важную роль в поддержании кислотно-основного баланса 4. CO <sub>2</sub> , попадая в кровь, образует прочное соединение с гемоглобином, при этом гемоглобин теряет свою способность переносить кислород 5. При действии угольной пыли на организм возникает профессиональное заболевание — антракоз	21,15 %, <b>макроэлемент</b>	<b>Активированный уголь</b> (карбонен) — адсорбент при отравлениях алкалоидами, солями тяжелых металлов, а также применяется в гемосорбции для очистки крови; <b>CO<sub>2</sub> в смеси с O<sub>2</sub></b> (карбоген) применяется для активизации дыхательных центров; <b>NaHCO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub></b> — антацидные средства, водный раствор пищевой соды используется для полосканий и примочек

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
N Азот	Является составной частью аминокислот, белков, витаминов, гормонов и других БАВ	1. Азот — это один из органических элементов. 2. Аммиак является одним из продуктов метаболизма. 3. В 1991 г. было обнаружено, что оксид азота (NO) является единственным газообразным гормоном, который регулирует проведение нервных импульсов, влияет на мужскую сексуальную потенцию. 4. Присутствие избытка азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни.	3,1 %, макрэлемент	<b>NH<sub>4</sub>Cl</b> — мочегонное средство; <b>катион аммония</b> повышает кислотность; <b>10% p-p аммиака</b> в воде — нашатырный спирт применяется для выведения из обморочного состояния; <b>N<sub>2</sub>O</b> — «веселящий» газ в смеси с кислородом используется как наркотическое средство; <b>Жидкий азот</b> — в косметологии; <b>Глицерин</b> — для повышения умственной активности; <b>Нитроглицерин</b> — нормализует работу сердца; <b>R-O-N=O</b> и <b>R-O-NO<sub>2</sub></b> улучшают коронарное кровообращение и применяются при ИБС и снятии приступов стенокардии; <b>NaNO<sub>2</sub></b> — сосудорасширяющее средство при спазмах сосудов сердца и мозга
P Фосфор	Костная (5 %) и зубная (17 %) ткани, в составе АТФ, белков, нуклеиновых кислот и др. активных соединений	1. Фосфор — важнейший органический элемент. 2. Играет важную роль в обмене веществ, переносе энергии (входит в состав АТФ). 3. Входит в состав фосфатной буферной системы крови Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , обеспечивающей постоянство pH крови.	0,95 %, макрэлемент	<b>АТФ</b> — при хронической коронарной недостаточности, мышечной дистрофии; <b>AlPO<sub>4</sub></b> и <b>Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> применяются в стоматологии как пломбирочный материал; <b>Кальций глицерофосфат</b> — как источник кальция для организма; <b>Фосфорорганические соединения</b> , содержащие связь C—P, являются сильными нервнопаралитическими ядами (входят в состав боевых отравляющих веществ)

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>О</b> <b>Кислород</b>	Во всех тканях и органах	<ol style="list-style-type: none"> <li>Один из важнейших органоенов</li> <li>Участвует в ОВР</li> <li>Окисление питательных веществ в энергетическом обмене</li> <li>Входит в состав воды, которая является универсальным растворителем для многих веществ</li> <li>Фагоцитарные (защитные) функции организма связаны с наличием кислорода</li> </ol>	62 %, <b>макроэлемент</b>	<p><b>O<sub>2</sub></b> применяют для дыхания при гипоксии, заболеваниях ССС, отравлениях угарным газом, синильной кислотой;</p> <p>Широко используется <b>гипербарическая оксигенация</b> — применение кислорода под повышенным давлением (кардиология, реанимация, неврология, хирургия и др.);</p> <p><b>Кислородные коктейли</b> используют для общего улучшения обменных процессов</p> <p><b>Озон (O<sub>3</sub>)</b> используется для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и очистки питьевой воды, небольшая примесь озона в воздухе благотворно действует на легочных больных</p>
<b>S</b> <b>Сера</b>	Сера входит в состав многих биомолекул — белков, АМК, гормонов (инсулина), витаминов (В <sub>1</sub> ), много серы содержится в каротине волос, костях, нервной ткани	<ol style="list-style-type: none"> <li>Сера — один из шести органоенов</li> <li>В организме сера выполняет функцию агента переноса групп и энергии</li> <li>Сульфгидрильные (тиольные) группы цистеина являются составной частью активных центров многих ферментов</li> <li>Сера превращает в действие активных радикалов на нуклеиновые кислоты и другие биомолекулы</li> <li>Эндогенная серная кислота участвует в обезвреживании ядовитых соединений, а также связывает многие чужеродные для организма соединения (ксенобиотики), образует с ними конъюгаты, в виде которых они выводятся из организма</li> </ol>	0.16%, <b>макроэлемент</b>	<p><b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O</b> — слабительное;</p> <p><b>CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O</b> и <b>ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</b> — антигепатические, вяжущие, рвотные средства;</p> <p><b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b> — противогрибковое, противовоспалительное и десенсибилизирующее средство;</p> <p><b>BaSO<sub>4</sub></b> — рентгеноконтрастное средство;</p> <p><b>MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</b> — при гипертонии, как слабительное;</p> <p><b>H<sub>2</sub>SxO<sub>6</sub></b> (x от 3 до 6) — противомикробное и противопаразитарное средство;</p> <p><b>Сера очищенная</b> — как слабительное, а также наружно в виде мазей и присыпок для лечения кожных заболеваний</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
Cl <b>Хлор</b>	Плазма крови, лимфа, спинномозговая жидкость	1. Активация ферментов 2. Обеспечение ионных потоков через клеточные мембраны 3. Участие в поддержании осмотического давления 4. Создание благоприятной среды для действия протолитических ферментов желудочного сока 5. Регуляция водно-солевого обмена 6. Хлорид-ионы в составе соляной кислоты принимают участие в процессах пищеварения и уничтожения различных болезнетворных бактерий 7. NaCl необходим для выработки соляной кислоты в желудке	0,15 %, <b>макро-элемент</b>	<b>CaOCl<sub>2</sub></b> — хлорная известь — дезинфицирующее средство; <b>HCl (8 %)</b> — при недостаточной кислотности желудочного сока в каплях и микстурах; <b>NaCl (0,9 %)</b> — изотонический раствор используется как плазмозаменитель; <b>NaCl (3-5-10%)</b> — гипертонический раствор применяется для лечения гнойных ран; <b>NaCl (2-5 %)</b> — используется для промывания желудка при отравлении солями AgNO <sub>3</sub> ; <b>KCl</b> — при калиевом истощении
Si <b>Кремний</b>	Печень, надпочечники, волосы, хрусталик, кожа, хрящи, сухожилия, радужная и роговая оболочки глаза	1) является жизненно важным для роста и развития высших животных 2) <b>при высоком содержании</b> во вдыхаемом воздухе нерастворимых соединений кремния развивается заболевание – <b>пневмокониоз</b> , а при вдыхании пыли, содержащей SiO <sub>2</sub> - <b>силикоз</b>	10 <sup>-3</sup> %, <b>микро-элемент</b>	<b>Кварцевое стекло</b> (почти чистый кремнезем) — используют для приготовления ртутно-дугowych ламп, применяют в физиотерапии, а также стерилизации операционных; <b>K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub></b> — полевой шпат, применяется в стоматологии; <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b> — каолин, применяется в стоматологии; <b>SiO<sub>2</sub></b> — используется в ортопедической практике; <b>SiC</b> — карборунд, применяется для шлифовки пломб в стоматологии; <b>3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O</b> — тальк, входит в состав паст, мазей и присыпок

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>Pb</b> <b>Свинец</b>	В составе костной ткани до 90 %	Свинец и его соединения весьма токсичны: 1. Соединения влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат 2. Способствует развитию кариеса <b>Избыток свинца</b> вызывает хроническое отравление — сатурнизм, при этом наблюдается поражение ЦНС, нарушение функции почек, ЖКТ	$10^{-6}\%$ , <b>микрорезлемент</b>	<b>Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b> — наружное вяжущее антисептическое средство (примочки); <b>PbO</b> — входит в состав свинцового пластыря, используемого при воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе; Добавки свинца используются при изготовлении одежды для медперсонала рентгенкабинетов, т. к. свинец поглощает рентгеновские и $\gamma$ -лучи
<b>Se</b> <b>Селен</b>	Печень, почки	1. Аналог серы, может замещать ее в соединениях (при больших дозах накапливается в ногтях и волосах) 2. В комплексе с какой либо кислотой входит в состав активных центров некоторых ферментов 3. Предохраняет организм от отравления ртутью и кадмием 4. В больших дозах токсичен (особенно селениты и селенаты) 5. Защищает организм от разрушающего действия органических пероксидов и водородпероксида 6. Установлен факт взаимосвязи между повышенным содержанием селена в рационе и низкой смертностью от рака, атеросклероза	$10^{-5} - 10^{-7}\%$ , <b>микрорезлемент</b>	Применяется селен в антиоксидантном комплексе с витаминами (A, C, E + Se)



Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>F</b> <b>Фтор</b>	Костная, ногти, зубы (эмаль)	<p>1. Входит в состав зубной эмали</p> <p>2. Участвует в минеральном обмене веществ при образовании твердых составных частей зубов и ткани скелета</p> <p>3. Фторидионы способствуют осаждению кальция фосфата, тем самым ускоряя процесс реминерализации (образование кристаллов)</p> <p>4. Газообразный фтор ядовит</p> <p><b>При недостатке</b> фтора возникает кариес; <b>при избытке</b> — эндемическое заболевание <b>флуороз</b>, сопровождающееся хрупкостью зубов</p>	$10^{-5}\%$ , <b>микрорезлемент</b>	<p><b>NaF</b> — входит в состав зубных паст, используется для профилактики кариеса;</p> <p><b>Фторирование питьевой воды</b> приводит к снижению заболеваемости кариесом зубов</p>
<b>Br</b> <b>Бром</b>	Железы внутренней секреции (типофиз)	<p>1. Соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников</p> <p>2. Бромид-ионы действуют успокаивающе при повышенной возбудимости, т. е. способствуют восстановлению равновесия между процессами возбуждения и торможения</p>	$10^{-5}\%$ , <b>микрорезлемент</b>	<b>NH<sub>4</sub>Br, KBr, NaBr</b> — действуют успокаивающе на ЦНС

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
I <b>Йод</b>	Щитовидная железа	<p>1. Входит в состав тироксина и трийодтиронина</p> <p>2. Йод играет важную роль в процессе обмена веществ</p> <p>3. Пары йода ядовиты, они вызывают сильное катаральное воспаление слизистой оболочки носа и глаз</p> <p><b>При недостатке</b> йода развивается эндемический зоб. Дисбаланс содержания йода в организме может вызывать бессоницу, депрессию, выпадение волос, нарушение веса, задержку умственного развития</p>		

Таблица 14.8 — Биогенные d-элементы

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<b>Cu</b> <b>Медь</b>	Мышцы, печень, мозг	<b>Относится к металлам жизни.</b> Образует хелатные комплексы с БАВ, входит в состав гемоглобина, входит в состав ряда ферментов (церулоплазмина, тирозиназы, цитохромоксидазы), катализирует реакции; металлическая медь и ее соединения токсичны; при недостатке — медь-дефицитная анемия, нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов; необходима для усвоения железа	0,0001 % <b>микро-элемент</b>	<b>0,25 % р-р CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O</b> — наружное средство при воспалении слизистых оболочек и конъюнктивитах, малые дозы этого препарата — для усиления эритропоэза при малокровии; <b>(Cu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O</b> — глазная мазь; некоторые <b>сплавы меди с серебром</b> и <b>золотом</b> применяются в стоматологии
<b>Zn</b> <b>Цинк</b>	Кости, мышцы, плазма крови, печень, эритроциты, (65 % — в мышцах, 20 % — в костях, остальное — в плазме крови, печени, эритроцитах), представительной железе	<b>Относится к металлам жизни.</b> Входит в состав более 40 металлоферментов (карбоангидразы), катализирующих гидролиз эфиров и белков. Цинк входит в состав гормона инсулина, тем самым участвует в углеводном обмене. Цинк участвует в тканевом дыхании; при вдыхании паров цинка — «металлическая лихорадка», водорастворимые соединения цинка оказывают раздражающее действие на кожу	0,0024 % <b>микро-элемент</b>	<b>ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</b> — глазные капли; <b>ZnO</b> — присыпки, мази, пасты при кожных заболеваниях; <b>цинк-инсулин</b> — препарат для лечения сахарного диабета; <b>ZnCl<sub>2</sub></b> — в стоматологии для прижигания папиллом, для лечения воспаленных слизистых оболочек

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
Mo <b>Молибден</b>	В составе ферментов	<b>Относится к металлам жизни.</b> Образует устойчивые оксокомплексы и входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос кислорода. Важная роль отводится молибдену в процессе мягкой фиксации азота воздуха. Избыток вызывает нарушение метаболизма, приводит к остеопорозу и подагре	$1.4 \cdot 10^{-5}$ % <b>микро-элемент</b>	Соединения молибдена применяются для качественного и количественного определения белка в биологических объектах.
Mn <b>Марганец</b>	Кости (43 %), печень, почки, поджелудочная железа, митохондрии, мозг	<b>Относится к металлам жизни.</b> Регулирует активность ферментов. Оказывает влияние на кровотообразование, минеральный обмен, рост, размножение, стабилизирует структуру нуклеиновых кислот. Образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами, способен замещать железо и цинк. Марганец участвует в синтезе витаминов С и В, доказано его участие в синтезе хлорофилла. Марганец принимает участие в аккумуляции и переносе энергии в организме.	$1.6 \cdot 10^{-5}$ % <b>микро-элемент</b>	<b>КМnO<sub>4</sub></b> — препарат наружного применения, обладающий противомикробными и прижигающими свойствами, используют для обезвреживания токсичных органических веществ, в экологии — для оценки загрязненности сточных вод; <b>5 % р-р КМnO<sub>4</sub></b> — кровоостанавливающее средство

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
<p>Fe <b>Железо</b></p>	<p>Гемоглобин — 70 % (кровь), миоглобин (мышцы), в составе ферментов (цитохром, каталаза, пероксидаза)</p>	<p><b>Относится к металлам жизни.</b> Активация многих каталитических процессов, транспортировка газов кровью; в больших количествах соединения железа опасны для здоровья. При недостатке железа развивается железодефицитная анемия, тканевая кислородная недостаточность, а при <b>избытке</b> — сидероз</p>	<p>0,007 % <b>микро-элемент</b></p>	<p><b>FeCl<sub>2</sub></b> и <b>FeSO<sub>4</sub></b> применяются для лечения железодефицитной анемии, а также при слабости и истощении организма используют: <b>аскорбинат железа (II)</b>, «<b>Ферроплекс</b>», «<b>Гемостимулин</b>», «<b>Гематоген</b>», <b>сироп алоэ с железом</b>; <b>FeCl<sub>3</sub></b> — прижигающее, кровоостанавливающее, дезинфицирующее средство</p>
<p>Co <b>Кобальт</b></p>	<p>В составе витамина В<sub>12</sub> (кобаламин)</p>	<p><b>Относится к металлам жизни.</b> Катализирует реакции, влияет на углеводный, жировой, белковый, минеральный обмен; витамин В<sub>12</sub> участвует в формировании эритроцитов (эритропоэз), дефицит его приводит к злокачественной анемии</p>	<p>2·10<sup>-6</sup>% <b>микро-элемент</b></p>	<p><sup>60</sup>Co — диагностика и лечение злокачественных опухолей; <b>витамин В<sub>12</sub></b> улучшает состояние больного при анемии, нервных заболеваниях</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
Ag <b>Серебро</b>	Печень, гипофиз, эритроциты, пигментная оболочка глаза	Физиологическая роль серебра в живом организме изучена недостаточно, однако известно, что серебро помогает при нервных расстройствах и потере памяти. Ионы серебра обладают антибактериальным действием. Как и все тяжелые металлы, серебро инактивирует ферменты, разрушает и свертывает белки, образуя нерастворимые альбуминаты	$10^{-6}\%$ , ультрамикрорэлемент	<b>AgNO<sub>3</sub></b> — ляпис — вяжущее и прижигающее средство, используется наружно; в стоматологии применяется для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием; <b>AgCl</b> — оказывает бактерицидное действие, используется для обработки слизистых оболочек глаза; «серебряная вода» — для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов; <b>бумага, вага, марля</b> — бактерицидный перевязочный материал, пропитанный растворами <b>AgNO<sub>3</sub></b> и <b>AgCl</b> ; <b>протаргол</b> (белковый комплекс серебра) и <b>колларгол</b> (коллоидное серебро) — используют при конъюнктивитах, инфекционных заболеваниях слизистых оболочек (носа, зева и др.)
Au <b>Золото</b>	Содержится в организме в незначительных количествах	Физиологическая роль золота в живом организме изучена недостаточно. Попадая в организм, вызывает аллергические дерматиты. Как и все тяжелые металлы, блокирует некоторые ферменты. Золото помогает активировать иммунную систему, оказывает противовоспалительное действие при ревматизме, полиартрите	$10^{-5}\%$ , микроэлемент	<b><sup>198</sup>Au</b> — лечение злокачественных опухолей некоторые сплавы с медью и серебром применяются в стоматологии; <b>30 % р-р золота кризанол и санокризин</b> — противовоспалительные средства; <b>золотые нити</b> применяются в косметологии; <b>одновалентные соединения</b> золота применяются в химиотерапии

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
Hg <b>Ртуть</b>	Печень, почки, жировая и мышечная ткань (70 %)	Соединения ртути токсичны. Содержатся в пище приводит к «болезни миномата», аглутинации эритроцитов, ингибированию ферментов. При отравлении ртутью и ее соединениями появляется металлический привкус во рту, сильное слюноотделение, головные боли, ослабление памяти	$2 \cdot 10^{-5}$ %, <b>микроэлемент</b>	<b>HgO</b> — желтая ртутная мазь — лечение кожных болезней; <b>HgCl<sub>2</sub></b> — сулема (1/1000) — дезинфекция белья, предметов ухода за больными, помещений, медицинского инструментария, но очень токсична; <b>амальгамы</b> применяются в стоматологии в качестве пломбирочного материала; <b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> как слабительное в ветеринарии; <b>Hg(OH)<sub>2</sub></b> — в коллоидном состоянии служит бактерицидным средством; ртутные термометры, ртутные манометры, ртутно-кварцевые лампы

# ЛЕКЦИЯ 15

## АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ

### План

- 15.1 Классификация твердых адсорбентов.
- 15.2 Адсорбция на твердых адсорбентах.
- 15.3 Адсорбционная терапия.
- 15.4 Хроматография.

### 15.1 Классификация твердых адсорбентов

Твердые адсорбенты — это природные или синтетические вещества с развитой внутренней или наружной поверхностью, на которой происходит адсорбция из жидкой или газообразной фазы. Развитая внутренняя поверхность имеется у пористых веществ, наружная — у веществ в порошкообразном состоянии.

Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов является их активная (удельная) поверхность ( $S_a$ ), выражаемая в  $\text{м}^2/\text{кг}$  или  $\text{м}^2/\text{г}$ . Например, активная поверхность активированного угля составляет  $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ , а активная поверхность силикагеля равняется  $465 \text{ м}^2/\text{г}$ .

### Классификация твердых адсорбентов

1. Углеродные сорбенты (например, активированный уголь).
2. Алюмосиликаты — алюминиевые соли поликремневых кислот (например, каолин (белая глина)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).
3. Цеолиты — алюмосиликаты с высоким содержанием натрия и кальция.
4. Силикагели — обезвоженный гель поликремневой кислоты  $(\text{SiO}_2)_n$ .
5. Оксиды и гидроксиды некоторых металлов (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).
6. Пищевые волокна — целлюлоза, пектин и лигнин, являющиеся важным компонентом питания человека. Пищевые волокна выполняют следующие функции в организме человека:
  - а) активируют перистальтику кишечника;
  - б) адсорбируют и выводят из организма токсичные вещества;
  - в) способствуют росту бактерий, синтезирующих витамины группы В, которые, в свою очередь, предупреждают размножение болезнетворных микроорганизмов, а также образование токсинов и канцерогенов;



г) связывают тяжелые металлы и радионуклиды в прочные хелатные комплексы, которые легко выводятся из организма.

По мнению диетологов, норма потребления пищевого волокна составляет 10–40 г/день. По сравнению с 1900 г. потребление пищевого волокна уменьшилось на 80 %, что негативно сказалось на здоровье людей. Содержание пищевого волокна в продуктах питания представлено в таблице 15.1.

Таблица 15.1 — Пищевое волокно в продуктах питания

Продукт	Масса (г) пищевого волокна на 100 г продукта
Миндаль	5,1
Яблоки	3,9
Кукуруза	3,9
Фасоль	2,2
Тыква	2,2
Капуста	1,4
Рис неочищенный	1,3


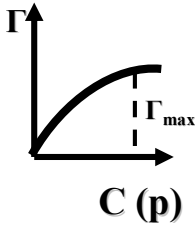
## 15.2 Адсорбция на твердых адсорбентах

К основным видам адсорбции на твердых адсорбентах относятся:

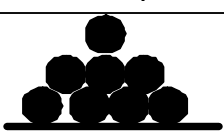
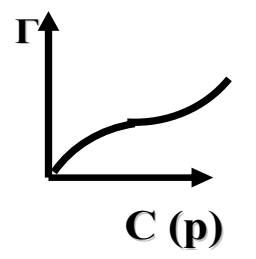
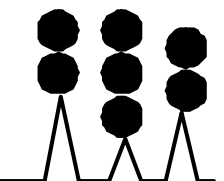
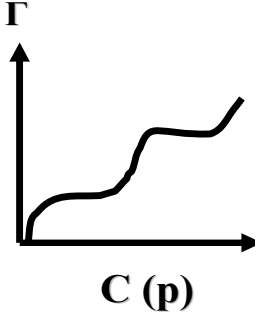
- молекулярная адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов;
- избирательная адсорбция электролитов из их растворов;
- ионообменная адсорбция.

**Молекулярной адсорбцией** называют адсорбцию неэлектролитов и слабых электролитов из жидкой или газообразной фазы твердыми адсорбентами. Единой теории молекулярной адсорбции не существует, однако имеющиеся теории позволяют удовлетворительно описать адсорбционный процесс для конкретных случаев. Краткое описание трех теорий молекулярной адсорбции представлено в таблице 15.2.

Таблица 15.2 — Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)	Неровности являются активными центрами поверхности. Один центр адсорбирует одну молекулу адсорбата. 	 C (p) C — концентрация адсорбата в растворе, p — парциальное давление адсорбата	$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times c}{1 + K \times c}$ $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times p}{1 + K \times p}$ где K — константа адсорбционного равновесия

Окончание таблицы 15.2

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915)	Поверхность однородна; ее силовое поле притягивает несколько слоев адсорбата. 		—
Теория адсорбции БЭТ (1935–1940)	Активный центр поверхности адсорбирует несколько молекул адсорбата. 		—

Для вычисления молекулярной адсорбции используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха (формула 15.1):

$$\begin{aligned} \alpha &= kc^{1/n} \\ \alpha &= kp^{1/n} \end{aligned} \quad (15.1)$$

где

- $\alpha$  — масса адсорбата на 1 грамме адсорбента;
- $p$  — равновесное давление в газовой фазе;
- $c$  — равновесная концентрация в жидкой фазе;
- $k$  — константа Фрейндлиха;
- $n$  — параметр уравнения.

Определение параметров уравнения Фрейндлиха выполняют графическим способом. Построив график в логарифмических координатах  $\lg k$  от  $\lg c$ , находят логарифм константы Фрейндлиха как отрезок, отсекаемый на оси ординат. Тангенс угла наклона соответствует величине  $1/n$  (рисунок 15.1).

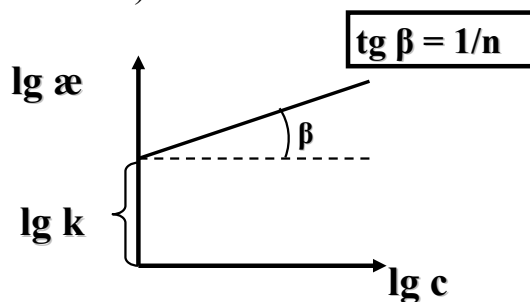


Рисунок 15.1 — Определение параметров уравнения Фрейндлиха

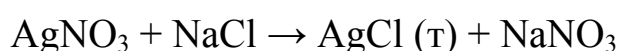
**Адсорбция электролитов из растворов** бывает двух видов:

- а) избирательная;
- б) ионоселективная.

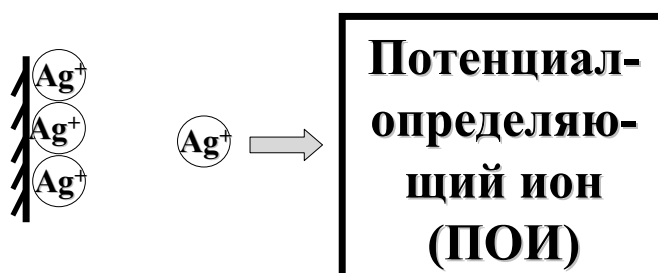
Избирательная адсорбция электролитов описывается правилами Панета-Фаянса.

**Правило 1:** на твердой поверхности адсорбируются, преимущественно, те ионы, которые входят в ее состав. Такую адсорбцию можно рассматривать как достраивание кристаллической решетки адсорбента.

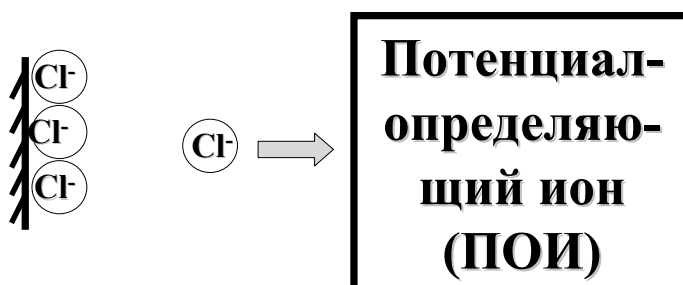
*Пример 1.* Рассмотрим адсорбцию ионов на поверхности осажденного серебра (I) хлорида, получаемого в результате реакции ионного обмена:



На поверхности осадка AgCl могут адсорбироваться как катионы серебра  $\text{Ag}^+$ , так и анионы хлора  $\text{Cl}^-$ . Если в избытке находятся ионы серебра, то именно они адсорбируются на твердой поверхности. В результате поверхность приобретает положительный электрический заряд. Ионы, достраивающие кристаллическую решетку адсорбента, называют **потенциалопределяющими ионами (ПОИ)**.

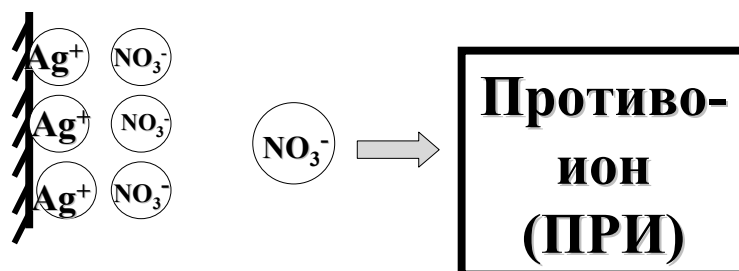


Если в избытке присутствуют ионы хлора, то они адсорбируются на поверхности раздела, придавая ей отрицательный электрический заряд:

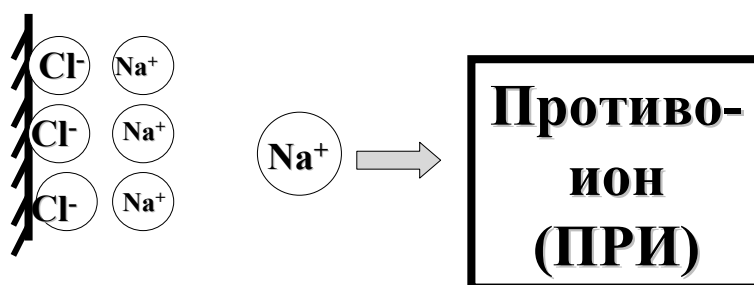


**Правило 2:** на заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака. Они называются **противоионами (ПРИ)**. В результате адсорбции ПРИ на поверхности раздела формируется двойной электрический слой.

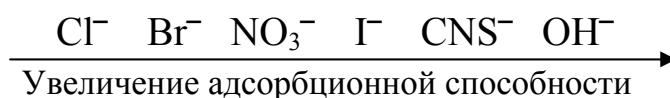
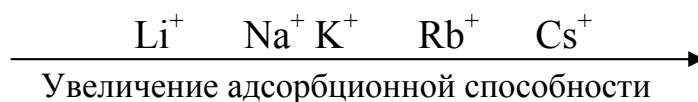
Пример 2. На положительно заряженной поверхности серебро (I) хлорида, создаваемой катионами серебра, адсорбируются нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$ :



На отрицательно заряженной поверхности, создаваемой анионами хлора, адсорбируются катионы натрия  $\text{Na}^+$ :

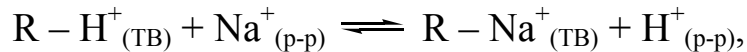


Способность ионов адсорбироваться на твердых поверхностях зависит от: а) заряда иона; чем больше заряд, тем выше адсорбционная способность; б) ионного радиуса; чем меньше радиус, тем ниже адсорбционная способность. Ионы одного знака и заряда, но различной адсорбционной способности, образуют **лиотропные ряды**:



**Ионообменная адсорбция** — это процесс, в котором твердый адсорбент и раствор обмениваются одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Сорбенты, способные к обмену ионов, называются **ионообменниками** или **ионитами**. Различают два типа ионитов: катиониты и аниониты.

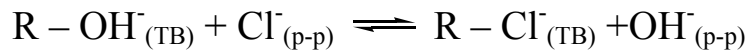
Катиониты содержат подвижные катионы водорода  $\text{H}^+$  или металлов. К ним относятся алюмосиликаты, цеолиты, силикагели, целлюлоза и другие сорбенты. Механизм действия катионитов можно представить схемой:



где

R — органическая полимерная основа ионита.

Аниониты содержат подвижные гидроксид-ионы OH<sup>-</sup>. К ним относятся основания Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> и некоторые другие сорбенты. Механизм действия анионитов можно представить схемой:



Иониты используются для обессоливания морской воды, а также для очистки сточных вод и фармакологических препаратов. В медицине они применяются для консервации крови, для беззондового определения кислотности желудочного сока, для детоксикации при отравлениях электролитами. Кроме того, аниониты используются как антацидные препараты, а катиониты применяются для лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности.

К ионному обмену способны ткани растений и животных. Карбоксильные и фосфатные группы обуславливают анионообменные свойства, аминогруппы — катионообменные свойства.

### 15.3 Адсорбционная терапия

Адсорбционная терапия — это клинический способ очистки организма от токсинов и других вредных веществ. В современной медицине твердые сорбенты применяются для проведения: гемо-, лимфо- и плазмо-сорбции, а также энтеросорбции.

**Гемо-, лимфо- и плазмосорбция** — это методы очистки крови и других биологических жидкостей от токсинов путем их пропускания через колонки с активированным углем и другими сорбентами (применяется с 60-х гг. XX в.).

**Энтеросорбция** — это метод лечения, основанный на связывании и выведении из ЖКТ токсичных веществ и аллергенов. Энтеросорбенты — это лекарственные препараты различной природы, осуществляющие связывание токсинов в ЖКТ путем адсорбции, ионного обмена и комплексообразования. Профессор Ю. М. Лопухин, внесший большой вклад в развитие адсорбционной терапии, считает, что «Будущее не за вводящей, а за выводящей медициной».

### 15.4. Хроматография

Хроматографический метод анализа (от греческого «хроматос» — цвет) разработан русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г.

М. С. Цвет установил, что зеленый пигмент растений хлорофилл состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании ее эфиром, он получил несколько окрашенных зон, что свидетельствовало о наличии в экстракте нескольких веществ. Развитие хроматографических методов анализа началось в 30-е гг., когда возникла потребность в новом методе разделения и очистки веществ, разлагающихся при нагревании.

**Хроматография** — это физико-химический метод разделения веществ, основанный на их распределении между двумя не смешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая — подвижной. Неподвижная фаза представляет собой поверхностно-активное твердое тело или жидкость, закрепленную на поверхности инертного твердого носителя. Подвижная фаза — это газ или жидкость, которые проходят через слой неподвижной фазы.

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частично адсорбируется, а адсорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется. Таким образом, хроматография — это процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Хроматографические методы анализа классифицируются либо по агрегатному состоянию фаз, либо по доминирующему механизму взаимодействия фаз (таблица 15.3).

Таблица 15.3 — Классификация по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография (ГАХ)	Жидкостно-адсорбционная хроматография (ЖАХ)
Жидкая	Распределительная газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)	Распределительная жидкостно-жидкостная хроматография (ЖЖХ)

### **Классификация хроматографических методов по доминирующему механизму**

1. Адсорбционная хроматография — это процесс разделения, основанный на различной способности веществ анализируемой смеси адсорбироваться на твердом адсорбенте. Подвижной фазой служит жидкость или газ.

2. Распределительная хроматография — это процесс разделения компонентов смеси, основан на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся жидкостях.

3. Ионообменная хроматография — это процесс, основанный на обратимом обмене ионов между раствором и ионообменником.

4. Гель-хроматография — это хроматографический метод, в котором неподвижной фазой является малоактивный материал (гель), способный удерживать молекулы вещества определенных размеров и форм, и разделять их по способности проникать в поры геля.

5. Аффинная (биоспецифическая) хроматография основана на свойстве высокомолекулярных соединений и других биологически активных соединений «узнавать» в любой смеси «свои» строго определенные вещества и взаимодействовать с ними. Так фермент «узнает» свой субстрат, антиген «узнает» антитело, гормон — «свой» рецептор.

Хроматографию широко применяют в медико-биологических исследованиях. Например, хроматографические методы используются для анализа крови на присутствие алкоголя, наркотиков и проведения допинг-контроля. Хроматографическое исследование состава липидов крови привело к пониманию проблемы атеросклероза. Указанные методы позволяют изучать возбудителей инфекционных заболеваний или гнойно-воспалительных процессов.

В настоящее время в ведущих лабораториях изучают метаболические профили биосред: крови, мочи, слюны, выдыхаемого воздуха. В одном анализе определяют несколько сотен компонентов. Профили несут в себе информацию о том, какие лекарства получал человек, и какие заболевания он перенес.

# ЛЕКЦИЯ 16

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

### План

- 16.1 Дисперсные системы и их классификация.
- 16.2 Получение и очистка коллоидных растворов.
- 16.3 Строение мицелл лиофобных золей.
- 16.4 Физические свойства золей.
- 16.5 Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция.

### 16.1 Дисперсные системы и их классификация

**Коллоидная химия** — это химия дисперсных систем.

**Дисперсными системами** называются микрогетерогенные системы, в которых микроскопические частицы дисперсной фазы равномерно распределены в дисперсионной среде (рисунок 16.1).

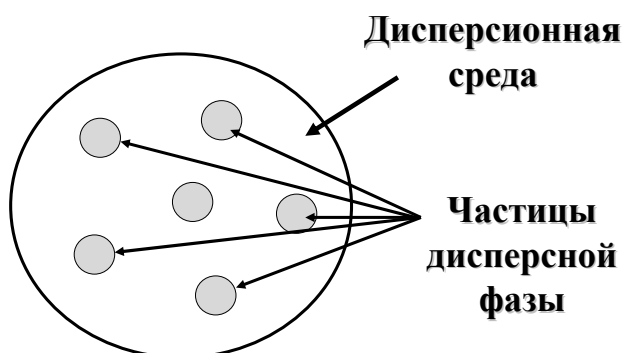


Рисунок 16.1 — Модель дисперсной системы

### Классификация дисперсных систем

**По степени дисперсности** коллоидные системы делятся на:

а) коллоидно-дисперсные ( $10^{-9} < \alpha < 10^{-7}$  м);

б) грубо-дисперсные ( $10^{-7} < \alpha < 10^{-5}$  м);

где  $\alpha$  — диаметр частицы дисперсной фазы.

**По степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды** (под их взаимодействием понимают образование сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы) различают:

а) лиофильные системы. Лيوфильными являются системы, в которых сильно выражен эффект сольватации (растворы ВМС и ПАВ). Они устойчивы; их образование протекает самопроизвольно;



б) лиофобные дисперсные системы. Лиофобными являются системы, в которых эффект сольватации отсутствуют (например, дисперсии металлов и труднорастворимых солей). Они не устойчивы, их образование протекает несамопроизвольно.

**По отсутствию или наличию межмолекулярного взаимодействия** между частицами дисперсной фазы системы подразделяются на:

а) свободнодисперсионные дисперсные системы. Свободнодисперсионные системы — это системы, в которых частицы не связаны между собой и свободно перемещаются (например, аэрозоли и лиозоли);

б) связнодисперсные дисперсные системы. Связнодисперсные системы — это системы, в которых частицы связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Как следствие, движение частиц затруднено (гели, студни).

Классификация дисперсных систем **по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды** приведена в таблице 16.1.

Таблица 16.1 — Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип системы	Примеры
Газ	Ж	Ж/Г	Туманы, облака, аэрозоли жидких лекарственных препаратов
Аэрозоли	Т	Т/Г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Жидкость	Г	Г/Ж	Жидкие пены
Лиозоли	Ж	Ж /Ж	Эмульсии: молоко, лекарственные эмульсии, кремы
	Т	Т/Ж	Коллоидные растворы (золи), суспензии
Твердое тело	Г	Г/Т	Твердые пены: хлеб, пемза, активированный уголь
Солидозоли	Ж	Ж/Т	Жемчуг, опал
	Т	Т/Т	Цветные стекла, минералы, сплавы

Согласно современным представлениям, любое твердое тело — это высокодисперсная система, так как размеры дефектов кристаллических решеток соответствуют размерам коллоидных частиц.

## 16.2 Получение и очистка коллоидных растворов

Для получения коллоидных растворов (золей) используют:

- а) метод диспергирования;
- б) метод конденсации.

**Метод диспергирования** — это дробление крупных частиц до коллоидной степени дисперсности.

Диспергирование можно осуществлять: а) механическим дроблением (шаровые, коллоидные мельницы); б) электрическим распылением в вольтовой дуге (получение золей золота, серебра, платины и других металлов); в) действием ультразвука.

Особым способом диспергирования является **метод пептизации**, то есть дробление свежеприготовленных осадков на отдельные коллоидные частицы при добавлении небольшого количества электролита-пептизатора в раствор.

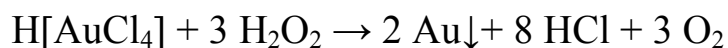
Различают адсорбционную и химическую пептизацию. При адсорбционной пептизации ионы электролита-пептизатора адсорбируются на поверхности частиц осадка, сообщая им одноименный электрический заряд и способствуя переходу во взвешенное состояние. При химической пептизации электролит-пептизатор образуется в результате химической реакции, протекающей в растворе.

Пептизация имеет большое биологическое значение. Например, рассасывание атеросклеротических бляшек, почечных и печеночных камней происходит под воздействием лекарственных препаратов, являющихся пептизаторами.

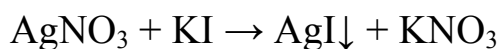
**Метод конденсации** — это соединение атомов, молекул или ионов в агрегаты коллоидной степени дисперсности. Конденсационные методы получения дисперсных систем делятся на химические и физические.

В основе **химической конденсации** лежат химические реакции, протекающие с образованием труднорастворимых соединений.

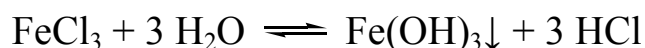
Например, получение дисперсии радиоактивного золота, применяемого для лечения онкологических заболеваний, осуществляется в результате окислительно-восстановительной реакции:



Получение протаргола (сильнодействующего антисептика) возможно в результате реакции ионного обмена:



Кроме того, многие золи образуются как продукты гидролиза солей:



Получение дисперсных систем методом **физической конденсации** выполняют: а) путем замены растворителя; б) понижением температуры или повышением давления паров и газов. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что в истинный раствор добавляют жидкость, в которой растворенное вещество практически не растворимо. При понижении температуры или повышении давления паров и газов происходит их конденсация. Так в природе образуются туманы и облака.

В организме преобладающим является конденсационный метод. Одним из немногих примеров диспергирования является эмульгирование жиров в кишечнике.

К методам очистки золь относятся:

- а) диализ и электродиализ;
- б) ультрафильтрация.

При помощи **диализа** и **электродиализа** происходит очистка золь от электролитов. Диализ основан на применении мембран, задерживающих крупные коллоидные частицы и пропускающих ионы и молекулы низкомолекулярных веществ (рисунок 16.2).

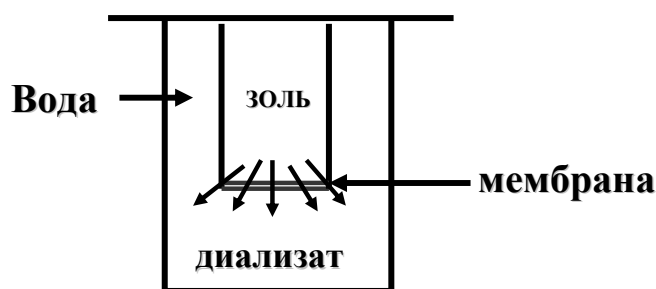


Рисунок 16.2 — Простейший диализатор

Диализ протекает медленно, но он может быть ускорен путем пропускания электрического тока через золь, подлежащий очистке. Такой процесс получил название электродиализа, а соответствующий прибор — электродиализатора (рисунок 16.3).

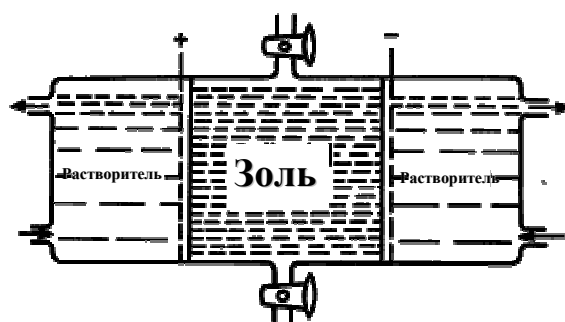


Рисунок 16.3 — Простейший электродиализатор

**Ультрафильтрация** — это отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды, осуществляемое путем продавливания золя через плотные фильтры, непроницаемые для частиц дисперсной фазы. Фильтрование обычно проводят под давлением или в вакууме. Применяя мембраны с определенной степенью пористости, можно не только разделять коллоидные частицы, но и определять их размеры. Этим методом впервые были определены размеры целого ряда вирусов и бактериофагов.

Процесс ультрафильтрации лежит в основе работы почек. Вещества с молярной массой до 10 тыс. свободно проходят через сито базальной мембраны, а с молярной массой свыше 50 тыс. — проходят только в ничтожных количествах.

Примером сочетания диализа и ультрафильтрации является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены почек при почечной недостаточности. Аппарат подключают к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором (рисунок 16.4). Благодаря большой площади мембран ( $\sim 15\,000\text{ см}^2$ ) из крови сравнительно быстро (3–4 ч) удаляются «шлаки» — продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатинин, ионы калия и др.). Данный метод лечения называется гемодиализом.

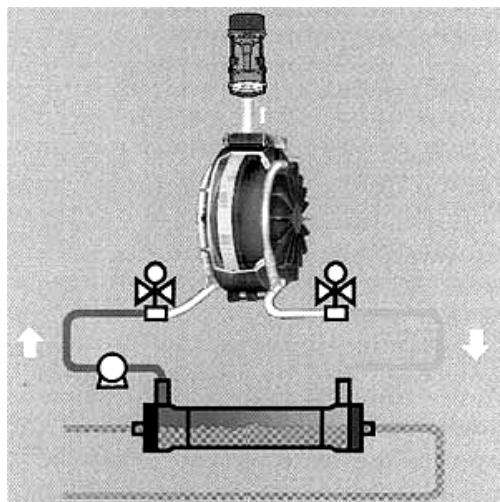


Рисунок 16.4 — Прибор «Искусственная почка»

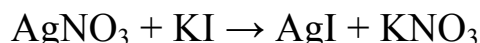
### 16.3 Строение мицелл лиофобных зольей

Согласно мицеллярной теории, золь состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости. **Мицелла** — это электронейтральная частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем ионов.

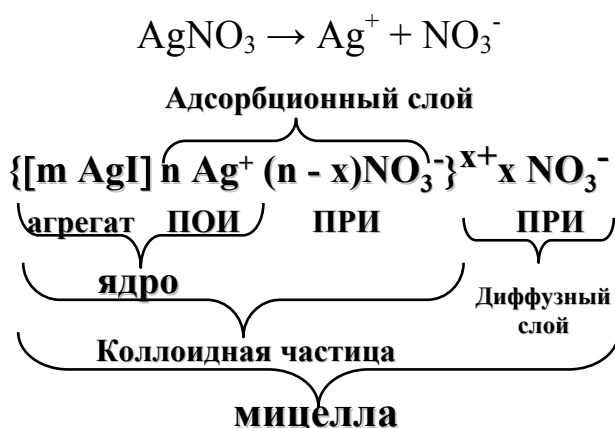
**Интермицеллярная жидкость** — это дисперсионная среда, разделяющая мицеллы.

Основу мицеллы составляют микрокристаллы трудно-растворимого вещества, называемые агрегатом. В результате избирательной адсорбции на поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита-стабилизатора.

*Пример.* Рассмотрим строение мицеллы золя AgI, образующегося в результате реакции (рисунок 16.5):



Если в избытке находится AgNO<sub>3</sub>, то именно он является стабилизатором т. к. сообщает устойчивость коллоидным частицам. Из его ионов формируется двойной электрический слой вокруг агрегата (рисунок 16.6):



**Рисунок 16.5 — Формула мицеллы AgI, стабилизированной ионами электролита AgNO<sub>3</sub>**

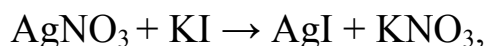
ПОИ — потенциалопределяющие ионы, адсорбирующиеся на поверхности агрегата;

ПРИ — противоионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра; они входят как в состав адсорбционного, так и в состав диффузного слоя.

Коллоидная частица (гранула) — это часть мицеллы, состоящая из агрегата и адсорбционного слоя. Заряд гранулы рассчитывают как алгебраическую сумму ионов, входящих в ее состав:

$$+n - 1(n-x) = +n - n + x = +x$$

*Пример.* Рассмотрим строение мицеллы золя AgI, образующегося в результате реакции:



протекающей при избытке KI. В данном случае электролитом-стабилизатором является KI, диссоциирующий на ионы по уравнению:



$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad (16.1)$$

где

$D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$r$  — размер частиц дисперсной системы,  $\text{м}$ ;

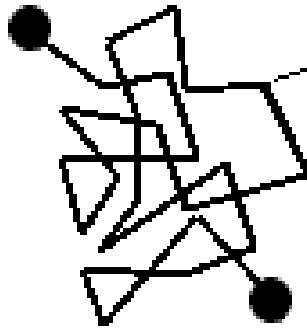
$\eta$  — вязкость дисперсионной среды,  $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ ;

$N_A$  — постоянная Авогадро, равная  $6,02\cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;

$R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,314$  Дж/моль $\cdot$ К;

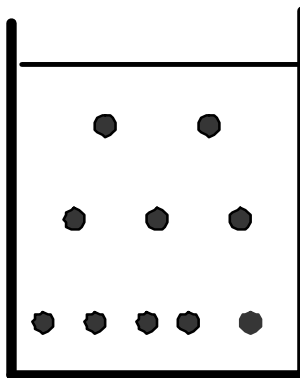
$T$  — температура, К;

$\pi = 3,141592654$ .



**Рисунок 16.7 — Траектория броуновского движения коллоидной частицы**

**Седиментация** — это оседание частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести. Седиментации противостоит броуновское движение, что приводит к установлению седиментационного равновесия. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным увеличением концентрации дисперсной фазы от верхних слоев к нижним (рисунок 16.8).



**Рисунок 16.8 — Распределение частиц дисперсной фазы в золе**

Определение скорости оседания положено в основу седиментационного анализа. Он широко используется для качественной оценки состояния эритроцитов. Определение скорости оседания эритроцитов СОЭ — важный диагностический тест.

**Электрокинетическими явлениями** называются процессы, протекающие в золях под воздействием внешнего электрического поля. К важнейшим электрокинетическим явлениям относятся электрофорез и электроосмос.

**Электрофорез** (электро... и греч. phoresis — несение) — это направленное движение коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля относительно неподвижной дисперсионной среды. Электрофорез был открыт Ф. Рейсом в 1807 г. Скорость движения частиц к электродам ( $u$ ) связана с напряженностью электрического поля ( $E$ ) уравнением Смолуховского (формула 16.2):

$$u = \xi \frac{\epsilon E}{k\pi\eta} \quad (16.2)$$

где

$u$  — скорость движения частиц дисперсной фазы, м/с;

$\eta$  — вязкость среды, Н·с/м<sup>2</sup>;

$\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$E$  — напряженностью электрического поля (градиент потенциала);

$\xi$  — электрокинетический потенциал, В;

$\pi = 3,141592654$ .

Электрофорез широко применяется в медицине и биологии, т. к. коллоидные частицы белков, бактерии и вирусы несут заряд и способны двигаться в электрическом поле к катоду или аноду с определенной скоростью. Метод применяется в медицине для диагностики и контроля за ходом болезни. Так, в электрофореграммах белков сыворотки крови при различных патологических состояниях наблюдаются резкие изменения, специфичные для каждого заболевания.

Электрофорез клеточных частиц представляет особый интерес для гематологии и иммунологии. Все клетки позвоночных животных имеют отрицательный заряд. Каждый тип клеток характеризуется вполне определенным значением электрокинетического потенциала. В 50-х гг. XX в. было обнаружено различие  $\xi$ -потенциала опухолевых клеток в зависимости от штамма и возраста клетки. Электрофорез клеток нашел применение для оценки клеточного иммунитета у онкологических больных.



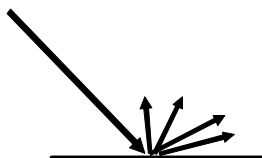
Введение лекарственных веществ методом электрофореза имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными способами их использования:

- лекарственное вещество поступает в виде ионов, что повышает его фармакологическую активность;
- образование «кожного депо» увеличивает продолжительность действия лекарственного средства;
- высокая концентрация лекарственного вещества создается непосредственно в патологическом очаге;
- не раздражается слизистая оболочка желудочно-кишечного тракта;
- обеспечивается возможность одновременного введения нескольких (с разных полюсов) лекарственных веществ.

Лекарственный электрофорез находит широкое применение при лечении заболеваний сердечнососудистой системы, в онкологической практике, при лечении туберкулеза.

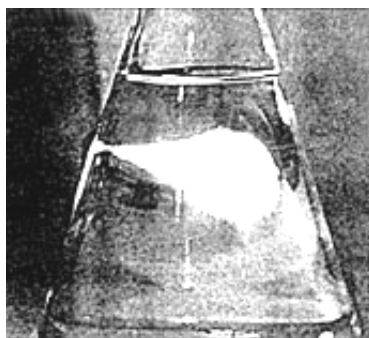
**Электроосмос** — это движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы через полупроницаемую мембрану во внешнем электрическом поле. В медицине электроосмос применяется для очистки лечебных сывороток.

**Особые оптические свойства** дисперсных систем обусловлены тем, что размеры коллоидных частиц сопоставимы с длиной волны видимого света. Это приводит к рассеянию света, проходящего через золь (рисунок 16.9).



**Рисунок 16.9.** — Рассеяние света, проходящего через золь

Если луч света направить на коллоидный раствор сбоку, то его путь будет обнаруживаться на темном фоне в виде светящегося конуса, называемого конусом Тиндаля (рисунок 16.10).



**Рисунок 16.10** — Конус Тиндаля

Основанные на эффекте Тиндаля методы определения размера и концентрации коллоидных частиц (ультрамикроскопия и нефелометрия) широко применяются в научных исследованиях и промышленной практике. Короткие волны (синяя и фиолетовая часть спектра) рассеиваются сильнее, чем длинные (желто-красная часть спектра). Этим объясняется голубой цвет неба.

### 16.5 Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция

**Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и свойств.** Различают два вида коллоидной устойчивости:

- кинетическую (седиментационную);
- агрегативную.

Причиной **кинетической устойчивости** является броуновское движение, которое противодействует оседанию частиц под действием силы тяжести.

**Агрегативная устойчивость** золей обусловлена наличием двойного электрического слоя у коллоидных частиц, что препятствует их слипанию при столкновении. Другими словами, наличие одноименных зарядов у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию друг от друга и повышению устойчивости золя. При нарушении агрегативной устойчивости золей происходит их коагуляция.

**Коагуляция** — это процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты вследствие полной или частичной потери электрических зарядов. С точки зрения термодинамика, коагуляция протекает самопроизвольно вследствие стремления системы перейти в состояние с более низкой свободной энергией.

Коагуляцию может вызывать целый ряд факторов:

- изменение температуры;
- увеличение концентрации дисперсной фазы;
- механическое воздействие;
- добавление электролитов.

Наибольшее практическое значение имеет коагуляция золей электролитами. Коагуляция электролитами протекает в живом организме, т.к. коллоидные растворы клеток находятся в соприкосновении с электролитами, содержащимися в биологических жидкостях.

Коагуляцию золей вызывают все сильные электролиты при увеличении их концентрации в растворе до некоторого значения, назы-

ваемого порогом коагуляции. **Порог коагуляции ( $\gamma$ )** — это минимальное количество электролита, которое надо добавить к 1 л золя, чтобы вызвать начало коагуляции.

Порог коагуляции рассчитывается по уравнению (формула 16.3):

$$\gamma = \frac{c \cdot V}{V_3} \quad (16.3)$$

где

$\gamma$  — порог коагуляции (моль/л);

$c$  — концентрация электролита (моль/л);

$V$  — объем раствора электролита (л);

$V_3$  — объем золя (л).

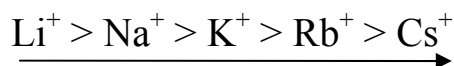
Коагулирующее действие электролитов описывается **правилом Шульце-Гарди**: коагуляцию вызывают ионы, заряд которых противоположен заряду гранулы. Коагулирующая способность тем больше, чем выше заряд иона-коагулятора.

Дерягин и Ландау показали, что порог коагуляции золя обратно пропорционален заряду иона-коагулятора, возведенному в шестую степень:

$$\gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 730 : 11 : 1$$

Правило Шульце-Гарди носит приблизительный характер, так как не учитывает влияние ионных радиусов на коагулирующую способность ионов.

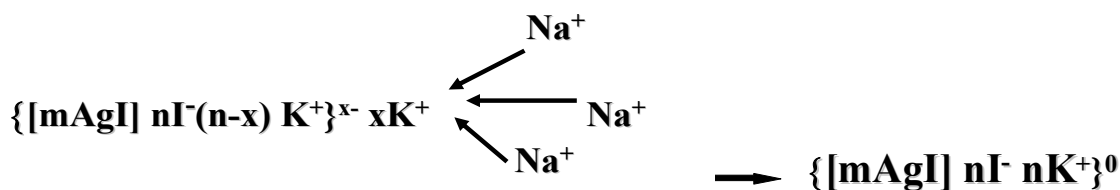
Ионы с одинаковыми зарядами, но различными ионными радиусами, образуют лиотропные ряды:



Увеличение коагулирующей способности ионов

Единой теории коагуляции зольных электролитами не существует. Чаще всего коагулирующее действие электролитов объясняют уменьшением заряда коллоидных частиц в результате сжатия диффузного слоя.

Сжатие диффузного слоя можно представить схемой:



Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени (рисунок 16.11).

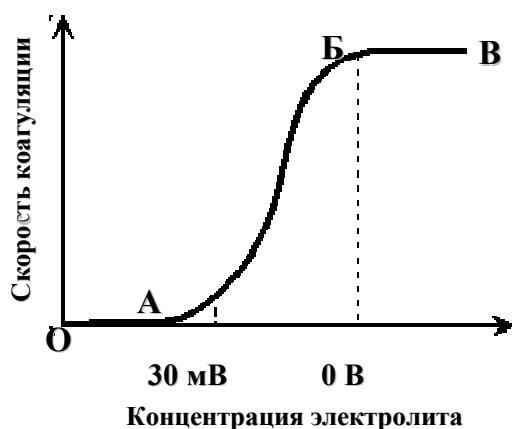


Рисунок 16.11 — Кинетическая кривая коагуляции

Отрезок ОА отвечает периоду скрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А начинается явная коагуляция, которая соответствует уменьшению  $\xi$ -потенциала коллоидных частиц до 30 мВ.

На участке БВ скорость коагуляции достигает максимального значения; этот отрезок кинетической кривой соответствует периоду быстрой коагуляции ( $\zeta$ -потенциал равен нулю).

При коагуляции золя смесью электролитов можно наблюдать:

- а) явление аддитивности — суммирование коагулирующего действия ионов;
- б) явление антагонизма — ослабление коагулирующего действия одного иона в присутствии другого;
- в) явление синергизма — усиление коагулирующего действия одного иона в присутствии другого.

При введении лекарственной смеси солей следует убедиться, что эти ионы не являются синергистами. В противном случае, препарат может инициировать вредный для организма коагуляционный процесс.

При введении в организм электролита, надо учитывать не только его концентрацию, но и заряд ионов. Так, физиологический раствор NaCl нельзя заменить изотоничным раствором  $MgCl_2$ , т.к.  $Mg^{2+}$  обладает высоким коагулирующим действием. Решение многих проблем в медицине (протезирование кровеносных сосудов и клапанов сердца) связано с проблемой коагуляции крови.

Коагуляция может происходить при смешении зелей с различными знаками заряда их частиц (взаимная коагуляция). Такой тип коагуляции применяется в санитарно-гигиенической практике при очистке воды от взвешенных коллоидных частиц.

# ЛЕКЦИЯ 17

## РАСТВОРЫ ВМС

### План

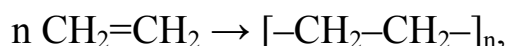
- 17.1 Общая характеристика ВМС.
- 17.2 Набухание и растворение ВМС.
- 17.3 Полиэлектролиты.
- 17.4 Коллоидная защита.

### 17.1 Общая характеристика ВМС

**Высокомолекулярными соединениями (ВМС)** называют вещества, имеющие молекулярную массу от 10 тысяч до нескольких миллионов. Длина макромолекулы в вытянутом состоянии составляет около 1 000 нм. К природным ВМС (биополимерам) относятся крахмал, целлюлоза, декстраны, нуклеиновые кислоты, белки и натуральные каучуки. Синтетические полимеры являются продуктами реакций полимеризации и поликонденсации.

#### Реакции полимеризации

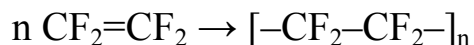
1. Получение полиэтилена, применяемого в медицине для изготовления пленок, трубок, флаконов и бутылочек, описывается уравнением:



где

$n$  — это степень полимеризации.

2. Получение тефлона, применяемого в медицине для изготовления протезов сердечного клапана и кровеносных сосудов, протекает в соответствии с уравнением:



#### Реакции поликонденсации

Найлон — продукт поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином используется для получения искусственных волокон и шовного материала в хирургии. Получение найлона описывается уравнением:



## Классификация ВМС

1. По конфигурации цепи ВМС различают:

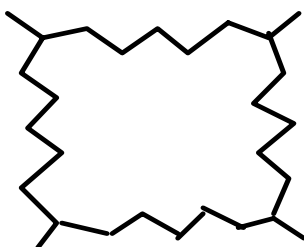
а) линейные (желатин, натуральный каучук);



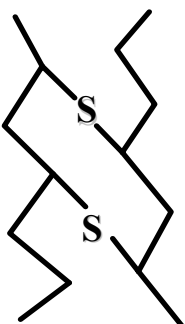
б) разветвленные (крахмал, гликоген);



в) пространственные (фенолформальдегидные смолы);



г) сшитые (резина).



2. По элементному составу ВМС различают:

а) гомоцепные ВМС, полимерные цепи которых состоят только из атомов углерода; они являются продуктами реакций полимеризации (например, тефлон);

б) гетероцепные ВМС содержащие в цепи не только углерод, но и гетероатомы (N, S и другие); их получают реакцией поликонденсации (например, нейлон).

3. По значению молярной массы ВМС различают:

а) монодисперсные ВМС, состоящие из молекул, имеющих одинаковую молярную массу (например, гемоглобин и некоторые другие белки);

б) полидисперсные ВМС, состоящие из молекул различной массы (ДНК, фибриллярные белки, каучуки). Для них рассчитывается среднеарифметическая молярная масса (формула 17.1):

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} \quad (17.1)$$

где

$M_1$  и  $M_2$  — молярные массы молекул полидисперсного полимера;  
 $n_1$  и  $n_2$  — число молекул с молярной массой  $M_1$  и  $M_2$  соответственно.

Молекулы ВМС обладают рядом **специфических свойств**, среди которых наиболее важными являются: гибкость цепей, наличие прочных межмолекулярных связей.

## 17.2 Набухание и растворение ВМС

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Истинные растворы образуются при растворении полярного полимера в полярном растворителе (белок в воде) или неполярного полимера в неполярном растворителе (каучук в бензоле).

Растворению полимеров предшествует их набухание. **Набухание ВМС** — это увеличение объема и массы полимера вследствие односторонней диффузии низкомолекулярного растворителя в высокомолекулярное вещество (рисунок 17.1). Диффузия молекул ВМС в растворитель не протекает из-за их низкой подвижности, обусловленной большой молярной массой и наличием межмолекулярных сил.

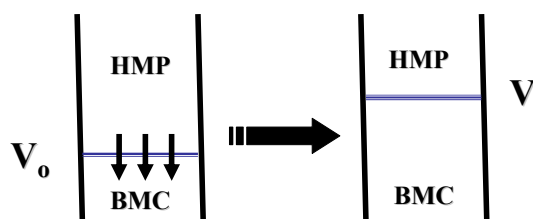


Рисунок 17.1 — Набухание полимера

Мерой набухания служит **степень набухания полимера** ( $\alpha$ ), рассчитываемая либо по изменению массы, либо по изменению объема полимера (формула 17.2, 17.3):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (17.3)$$

где

$m_0$  и  $m$  — начальная и конечная масса полимера;

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (17.4)$$

где

$V_0$  и  $V$  — начальный и конечный объем полимера.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. **Ограниченное набухание** (желатин в холодной воде) приводит к образованию геля. Гель — это состояние, являющееся промежуточным между твердым и жидким состоянием вещества. **Неограниченное набухание** (желатин в горячей воде) завершается образованием истинного раствора. На рисунке 17.2 представлены кинетические кривые ограниченного и неограниченного набухания.

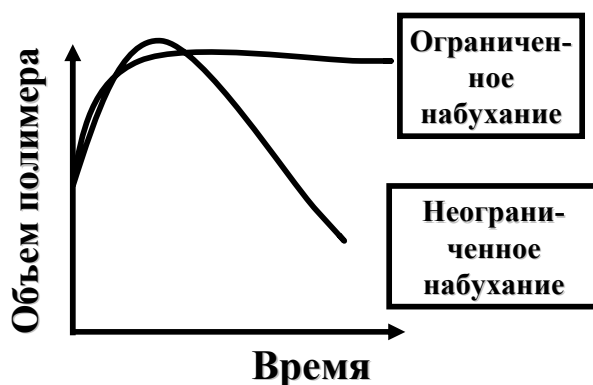


Рисунок 17.2 — Кинетические кривые набухания

На процесс набухания влияют многие факторы:

- природа ВМС и природа растворителя; их воздействие на степень набухания описывается правилом: «Подобное растворяется в подобном»;
- конфигурация цепи полимера; линейные и разветвленные ВМС набухают лучше, чем пространственные и сшитые;
- кислотность среды (только у амфотерных полиэлектролитов);
- температура: при нагревании увеличивается степень набухания, так как возрастает скорость диффузии низкомолекулярного растворителя в полимер.

В механизме физиологических процессов набухание играет большую роль: рост организма, сокращение мышц, тканевый обмен. К набуханию способны кожа, ткани мозга, стекловидное тело глаза. Степень набухания меняется при патологических процессах: ожог, воспаление, травма. Старение человека сопровождается уменьшением способности тканей организма к набуханию.



Растворы ВМС и коллоидные растворы существенно отличаются друг от друга, однако, существует и некоторая общность их свойств, обусловленная близкими значениями длины молекул полимера и диаметра коллоидных частиц золей. Сравнительная характеристика свойств растворов ВМС и золей представлена в таблице 17.1.

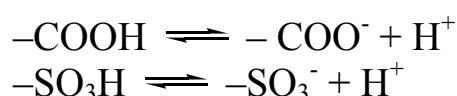
Таблица 17.1 — Сравнительная характеристика свойств растворов ВМС и золей

Растворы ВМС	Золи
Устойчивы, образуются самопроизвольно	Не устойчивы, образуются не самопроизвольно
Гомогенные	Микрогетерогенные
Концентрация 10–15 %	Концентрация менее 1 %
Устойчивость обусловлена эффектом сольватации	Устойчивость обусловлена наличием ДЭС
Набухают и могут растворяться	Не набухают и не растворяются
При боковом освещении дают размытый конус Тиндаля	Образуют четкий конус Тиндаля

### 17.3 Полиэлектролиты

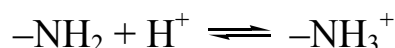
**Полиэлектролиты** — это ВМС, содержащие ионогенные группы. По характеру ионогенных групп полимеры делятся на три вида.

1. Полиэлектролиты кислотного типа содержат кислотные ионогенные группы, являющиеся донорами протонов. К ним относятся карбоксильные и сульфогруппы:

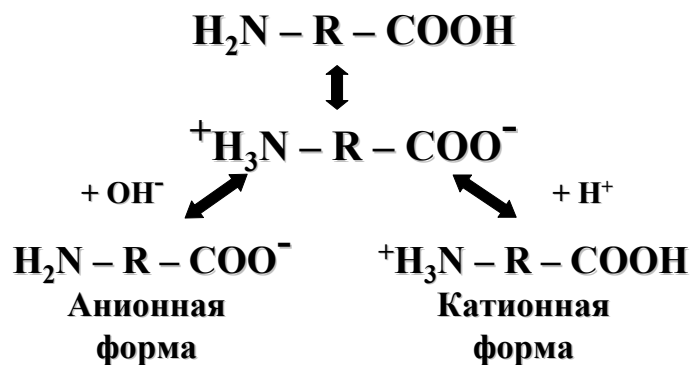


Примерами полиэлектролитов данного типа являются растворимый крахмал и гуммиарабик.

2. Полиэлектролиты основного типа содержат основные ионогенные группы, являющиеся акцепторами протонов. К ним относятся аминогруппа, присоединяющая протон и превращающаяся в катион аммония:



3. **Амфотерные полиэлектролиты (полиамфолиты)** — это ВМС, содержащие и кислотные, и основные группы. Важнейшими из них являются белки. Кислотно-основное равновесие в растворах белков можно представить схемой:



Особым состоянием белка является его изоэлектрическое состояние, в котором суммарный заряд белковой молекулы равен нулю. Упрощенно можно считать, что в изоэлектрическом состоянии белок существует в виде биполярного иона:

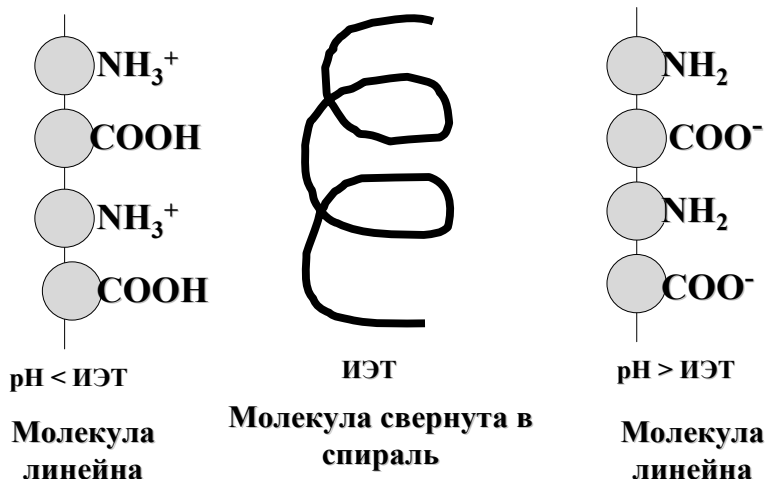


**Изоэлектрическая точка (ИЭТ или pI)** — это значение pH раствора, при котором полиамфолит находится в изоэлектрическом состоянии. Для большинства белков pI изменяется в диапазоне 4,5–6,0 (таблица 17.2).

Таблица 17.2 — Изоэлектрические точки некоторых белков

Белок	ИЭТ
Сывороточный альбумин	4,9
Гемоглобин	6,7
Рибонуклеаза	9,5
Цитохромы С	10,7

В ИЭТ белки имеют специфические свойства, что объясняется особой конфигурацией их молекул. Возможные конфигурации белковой молекулы представлены на следующей схеме:



В изоэлектрическом состоянии белковая молекула имеет конфигурацию  $\alpha$ -спирали, что соответствует ее состоянию при физиологических значениях рН. При увеличении кислотности среды ( $\text{pH} < \text{ИЭТ}$ ) молекула приобретает линейную конфигурацию вследствие отталкивания положительно заряженных катионов аммония. При увеличении щелочности среды ( $\text{pH} > \text{ИЭТ}$ ) молекула также становится линейной в результате отталкивания отрицательно заряженных карбоксилат-ионов.

### Методы экспериментального определения ИЭТ белков

1. Путем измерения степени набухания белков в растворах с различной кислотностью. В ИЭТ степень набухания белка минимальна (рисунок 17.3).

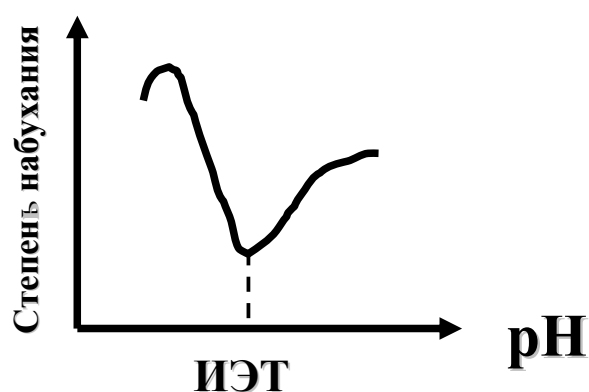


Рисунок 17.3 — Влияние кислотности среды на степень набухания полиамфолита

2. Путем измерения степени коагуляции белка в растворах с различной кислотностью. В ИЭТ степень коагуляции максимальна (рисунок 17.4).

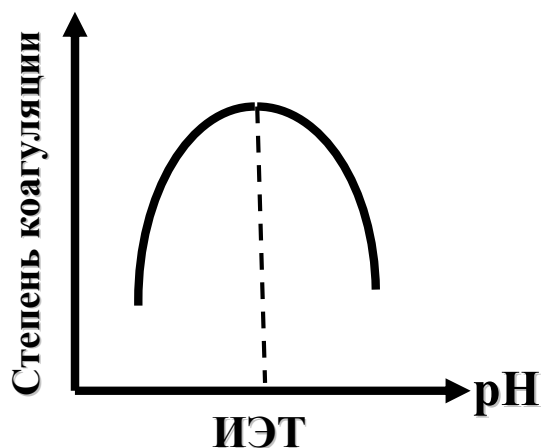


Рисунок 17.4 — Влияние кислотности среды на степень

Важнейшими факторами, вызывающими коагуляцию белка и других ВМС являются:

- добавление электролитов (высаливание);
- добавление нерастворителей — жидкостей, в которых полимер практически не растворим.

Коагулирующее действие, как электролитов, так и нерастворителей обусловлено их десольватирующим действием; они связывают молекулы растворителя, уменьшая, тем самым, плотность сольватной оболочки вокруг молекул ВМС.

**3. Путем измерения электрофоретической подвижности белков ( $u$ ) в растворах с различной кислотностью.** В ИЭТ электрофоретическая подвижность белков равна нулю, так как их молекулы электронейтральны (рисунок 17.5).

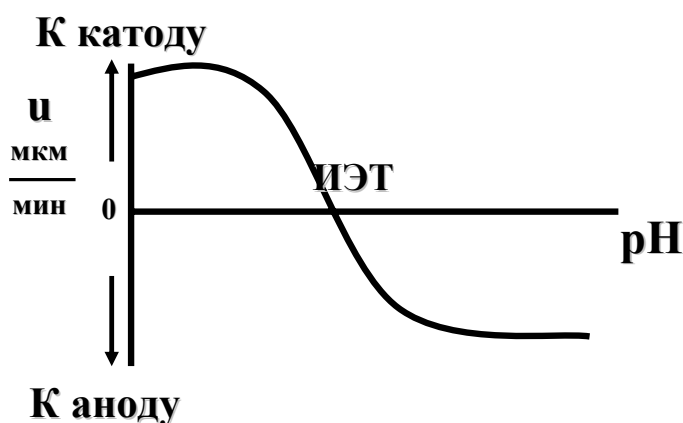


Рисунок 17.5 — Кривая электрофоретической подвижности белков и других полиамфолитов

Электрофорез используют не только для определения ИЭТ, но и для разделения смесей белков на фракции.

#### 17.4 Коллоидная защита

**Коллоидная защита** — это повышение порога коагуляции гидрофобных золь в присутствии поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений. Механизм их защитного действия состоит в том, что адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, молекулы ПАВ и ВМС превращают лиофобные системы в лиофильные. Образовавшиеся частицы становятся устойчивыми к коагуляции вследствие эффекта сольватации.

Мерой защитного действия ВМС является «золотое» число — это минимальная масса (мг) сухого полимера, необходимая для защи-

ты 10 мл золя золота от коагуляции при добавлении 1 мл 10 % раствора NaCl (таблица 17.3).

Таблица 17.3 — Золотые числа некоторых полимеров (мг)

Полимеры	Золотые числа полимеров (мг)
Желатин	0,008
Гемоглобин	0,05
Казеин	0,01
Крахмал	25

Измерение «золотого» числа спинномозговой жидкости используется как важный диагностический тест; оно существенно отличается от нормы при менингите и некоторых других заболеваниях.

Кроме «золотых», для количественной оценки защитного действия ВМС используют «рубиновые», «серебряные», «железные» и другие числа.

Коллоидная защита играет важную роль в жизнедеятельности организма. Например, белки крови стабилизируют дисперсии жиров, холестерина и малорастворимых солей кальция, предупреждая их выделение на стенках кровеносных сосудов.

При пониженной защитной функции белков возникает целый ряд заболеваний: подагра, атеросклероз, кальциноз, образование почечных и печеночных камней. Изучение коллоидной защиты имеет большое значение для понимания процессов нормального роста костной ткани, патологического отложения солей при атеросклерозе, подагре и образовании почечных и желчных камней.

Способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество газов ( $O_2$  и  $CO_2$ ) также обусловлена защитным действием белков.

В фармацевтической промышленности защитные свойства ВМС используются для получения концентрированных зольей серебра, ртути, золота и их радиоактивных изотопов. Например, лекарственный препарат колларгол — это коллоидный раствор, содержащий 70 % высокодисперсного металлического серебра, стабилизированного гидролизатами белков.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — 256 с.
2. *Общая химия* / Под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2002. — 560 с.
3. *Зеленин, К. Н.* Общая и биоорганическая химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Элби-СПб, 2003. — 711 с.
4. *Введение в химию биогенных элементов и химический анализ* / Под ред. Е. В. Барковского. — Минск: Выш. шк., 1997. — 176 с.
5. *Основы биофизической и коллоидной химии: учеб. пособие* / Е. В. Барковский [и др.]. — Минск: Выш. шк., 2009. — 413 с.

### Дополнительная

1. *Мушкамбаров, Н. Н.* Физическая коллоидная химия / Н. Н. Мушкамбаров. — М.: Высш. шк., 2001. — 226 с.
2. *Суворов, А. В.* Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Спец. лит., 1994. — 312 с.
3. *Сумм, Б. Д.* Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. — М.: Академия, 2006. — 189 с.

# СОДЕРЖАНИЕ

## ЛЕКЦИЯ 1

### **ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ..... 4**

- 1.1 Основные понятия химической термодинамики ..... 4
- 1.2 Первый закон термодинамики ..... 6
- 1.3 Термохимия ..... 7

## ЛЕКЦИЯ 2

### **ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. БИОЭНЕРГЕТИКА ..... 10**

- 2.1 Второй закон термодинамики. Энтропия ..... 10
- 2.2 Свободная энергия Гиббса ..... 13
- 2.3 Биоэнергетика ..... 16

## ЛЕКЦИЯ 3

### **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ..... 17**

- 3.1. Кинетическое и термодинамическое описание химического равновесия ..... 17
- 3.2. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье) ..... 20
- 3.3. Равновесия в биологических средах ..... 22

## ЛЕКЦИЯ 4

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ..... 25**

- 4.1 Растворы и их классификация ..... 25
- 4.2 Термодинамика растворения ..... 27
- 4.3 Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде ..... 28

## ЛЕКЦИЯ 5

### **КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ..... 32**

- 5.1 Первый закон Рауля ..... 32
- 5.2 Эбулиоскопический закон Рауля ..... 33
- 5.3 Криоскопический закон Рауля ..... 34
- 5.4 Осмос. Осмотическое давление ..... 35

## ЛЕКЦИЯ 6

### **РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... 37**

- 6.1 Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса ..... 37
- 6.2 Теории слабых и сильных электролитов ..... 39
- 6.3 Электропроводность растворов электролитов ..... 41
- 6.4 Роль электролитов в жизнедеятельности организма ..... 43

<b>ЛЕКЦИЯ 7</b>	
<b>КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ.....</b>	<b>44</b>
7.1 Кислотность водных растворов и биологических жидкостей .....	44
7.2 Буферные растворы .....	46
7.3 Буферные системы крови .....	48
<b>ЛЕКЦИЯ 8</b>	
<b>ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....</b>	<b>51</b>
8.1 Термодинамика окислительно-восстановительных реакций .....	51
8.2 Устройство и принцип действия гальванических элементов.....	55
8.3 Потенциометрические методы анализа .....	58
<b>ЛЕКЦИЯ 9</b>	
<b>ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА .....</b>	<b>62</b>
9.1 Понятие о скорости и механизме химических реакций.....	62
9.2 Кинетические уравнения простых и сложных реакций.....	65
9.3 Влияние температуры на скорость химических реакций .....	68
<b>ЛЕКЦИЯ 10</b>	
<b>КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ .....</b>	<b>71</b>
10.1 Катализ и катализаторы.....	71
10.2 Кинетика ферментативных реакций .....	73
<b>ЛЕКЦИЯ 11</b>	
<b>СТРОЕНИЕ АТОМА.....</b>	<b>76</b>
11.1 Строение ядра. Изотопы.....	76
11.2 Квантово-механическая модель электронной оболочки атома.....	78
11.3 Физико-химические характеристики атомов .....	82
<b>ЛЕКЦИЯ 12</b>	
<b>ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....</b>	<b>84</b>
12.1 Химическая связь и ее типы .....	84
12.2 Ковалентная связь .....	86
12.2.1 Основные положения метода ВС .....	86
12.2.2 Основные положения метода МО .....	91
12.3 Водородная связь .....	94
<b>ЛЕКЦИЯ 13</b>	
<b>КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....</b>	<b>98</b>
13.1 Основные понятия химии комплексных соединений (КС) .....	98
13.2 Строение КС .....	102
13.3 Металло-лигандное равновесие в растворах .....	105
13.4 Биологическая роль КС .....	107



<b>ЛЕКЦИЯ 14</b>	
<b>ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....</b>	<b>108</b>
14.1 Основы биогеохимии.....	108
14.2 Химия s-элементов.....	110
14.3 Химия d-элементов .....	112
14.4 Химия p-элементов .....	115
<b>ЛЕКЦИЯ 15</b>	
<b>АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ.....</b>	<b>135</b>
15.1 Классификация твердых адсорбентов .....	135
15.2 Адсорбция на твердых адсорбентах .....	136
15.3 Адсорбционная терапия .....	140
15.4 Хроматография.....	140
<b>ЛЕКЦИЯ 16</b>	
<b>КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ .....</b>	<b>143</b>
16.1 Дисперсные системы и их классификация.....	143
16.2 Получение и очистка коллоидных растворов .....	145
16.3 Строение мицелл лиофобных зольей .....	147
16.4 Физические свойства зольей.....	149
16.5 Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция .....	153
<b>ЛЕКЦИЯ 17</b>	
<b>РАСТВОРЫ ВМС.....</b>	<b>156</b>
17.1 Общая характеристика ВМС .....	156
17.2 Набухание и растворение ВМС .....	158
17.3 Полиэлектролиты.....	160
17.4 Коллоидная защита.....	163
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>165</b>

Учебное издание

**Лысенкова** Антонина Владимировна  
**Филиппова** Валентина Анатольевна  
**Чернышева** Людмила Викторовна

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Курс лекций для студентов 1 курса  
факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран,  
обучающихся на русском языке

**Редактор** *О. В. Кухарева*  
**Компьютерная верстка** *Ж. И. Цырыкова*

Подписано в печать 01.09.2010  
Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная 65 г/м<sup>2</sup>. Гарнитура «Таймс»  
Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 10,68. Тираж 150 экз. Заказ № 248

Издатель и полиграфическое исполнение  
Учреждение образования  
«Гомельский государственный медицинский университет»  
246000, г. Гомель, ул. Ланге, 5  
ЛИ № 02330/0549419 от 08.04.2009